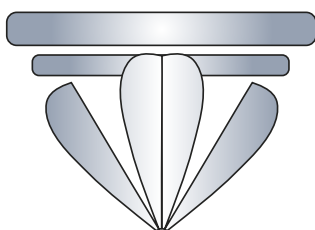
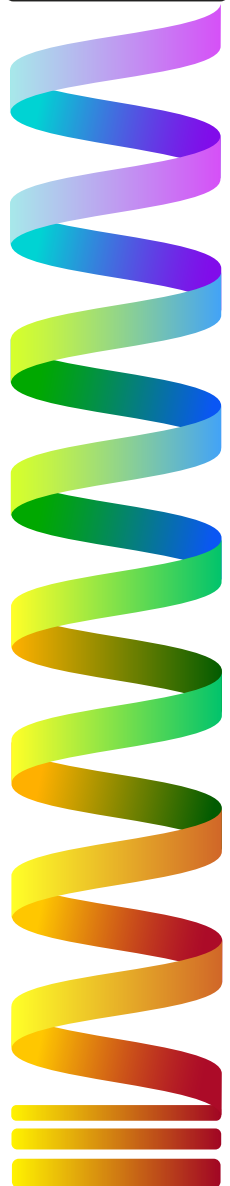
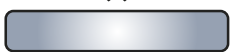
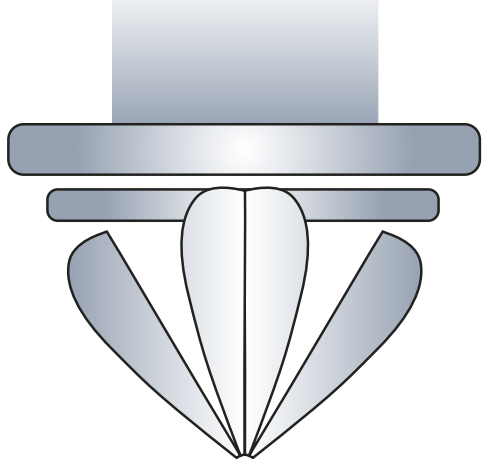


VIII Congresso I+D+i

Campus d'Alcoi

Creando Sinergias





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

VIII CONGRESO I+D+i CAMPUS DE ALCOY. CREANDO SINERGIAS

LIBRO DE RESÚMENES

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Alcoy, 14 y 15 de julio de 2021

Edita: Compobell, S.L.

ISBN: 978-84-121868-7-1

DEPÓSITO LEGAL: MU 1062-2021

IMPRESIÓN: Compobell, S.L.

Nota editorial: Este libro de resúmenes se ha realizado con las contribuciones de cada autor. Las modificaciones realizadas no han supuesto ningún cambio del contenido científico de las aportaciones.

Comité organizador

María Ángeles Bonet Aracil

Eva Bou Belda

Salvador C. Cardona Navarrete

Begoña Cantó Colomina

Jorge Jordán Núñez

Miguel Ángel Satorre Aznar

Rafael Cantó Colomina

María Fernanda López Pérez

Vicent Fombuena Borrás

Octavio Fenollar Gimeno

Comité Científico

Amparo Jordá Vilaplana

Jaime Masiá Vañó

Juan Ignacio Torregrosa López

Rosa Vercher Pérez

Juan Francisco Picó Silvestre

Miguel Ángel Sellés Cantó

Elena Pérez Bernabeu

Lucía Agud Albesa

José Ángel Maestro Cano

Bárbara Micó Vicent

Manuel Díaz-Madroñero Boluda

Modesto Pérez Sánchez

Raquel Sanchis Gisbert

Daniel García García

Antonio Molina Picó

David Hervás Marín

María Dolores Samper Madrigal.

PRÓLOGO

Este libro pretende ser un acercamiento de los diferentes grupos de investigación presentes en la Escuela Politécnica Superior de Alcoi para la creación de sinergias entre ellos, con el principal objetivo de aumentar y mejorar los resultados de investigación que se realizan.

Se reúnen las contribuciones orales y posters que se presentaron relacionadas con las investigaciones que se llevan a cabo por los diferentes grupos de investigación participantes en el VIII Congreso de I+D+i Campus de Alcoi celebrado en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (14 y 15 de julio de 2021).

ÍNDICE

CONFERENCIA PLENARIA

CP1. Procesos fotoquímicos emergentes que involucran hierro para el tratamiento de aguas residuales.

Sciscenko, Iván, Arques, Antonio, Oller, Isabel, Escudero-Oñate, Carlos3

COMUNICACIONES ORALES

CO1. Propuesta organizativa innovadora para la alta dirección de estructuras multi-divisionales en el Sector Público Local.

Baute Gutiérrez, Andrés Francisco.....13

CO2. Un acercamiento a la innovación colaborativa en el Hyperloop: el caso de Zeleros.

Trujillo-Adriá, Yolanda.....17

CO3. Aprendizaje Basado en Proyectos en las Titulaciones de Grado de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy.

Sanchís, Raquel21

CO4. Implantación de un Sistema de Seguimiento de la Formación de los MOOC.

Díaz, Pablo, Belda, Raquel, D'Angelo, Eugenio, Formica, Costantino, Dimopoulou, Nefeli, Kazantzidou, Natassa, Aristidis, Protopsaltis, Schorer, Antonia, Gavalas, Damianos, Kostas, Apostolos, Makrides, Gregoris A., Kyriou, Roula25

CO5. Práctica de Aprendizaje Profundo en la asignatura de Tecnología para Sistemas Inteligentes.

Molina-Picó, A., Jordán-Nuñez, J., Micó-Vicent, B......29

CO6. Un modelo predictivo para la producción de la vid usando variables biofísicas obtenidas por sensores remotos modis, junto a datos meteorológicos.

Salinas-González, Daniel, Balaguer-Beser, Ángel, Sobrino, José A.33

CO7. Resolución de un problema real de relocalización de los vehículos de emergencia sanitaria.

Vecina, Miguel Ángel, Villa, Fulgencia, Vallada, Eva, Karpova, Yulia.....37

CO8. Heurísticas basadas en el análisis de isócronas para el problema de la reubicación dinámica de vehículos sanitarios.

Karpova, Yulia, Villa, Fulgencia, Vallada, Eva, Vecina, Miguel Ángel.....41

CO9. Previsión de demanda eléctrica en días festivos. Utilización de DIMS para la mejora de la previsión.	
<i>Trull, Oscar, García-Díaz, J. Carlos, Peiró-Signes, Ángel.....</i>	<i>45</i>
CO10. Sobre las Matrices Totalmente No Positivas.	
<i>Cantó, Begoña, Cantó, Rafael, Urbano, Ana M.</i>	<i>49</i>
CO11. Revalorización y aprovechamiento integral de los residuos de la industria del café para el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica de alto rendimiento medioambiental.	
<i>Terroba Delicado, Enrique, Jordá Reolid, María, Sánchez Nácher, Lourdes, Montañés Muñoz, Néstor</i>	<i>53</i>
CO12 Estudio de compuestos formados por bio-HDPE con fibras naturales de residuos agroforestales de pino y PE-g-MA.	
<i>Morcillo, M.C.. J. Gómez-Caturla, J., García-SanogueraD., García-García, D.</i>	<i>57</i>
CO13. Efecto de Nanotubos de Halloysita en las propiedades Retardantes a la llama en Biopoliamida 610.	
<i>Marsset, David, Morcillo, Maria Del Carmen, Sanchez-Nacher,Lourdes, Quiles-Carrillo, Luis.....</i>	<i>61</i>
CO14. Estudio de compatibilidad entre la cascara de argán y el bioPE.	
<i>Jordá Reolid, María, Rojas Lema, Sandra Paola, Balart Gimeno, Rafael, Quiles Carrillo, Luis</i>	<i>65</i>
CO15. Caracterización mecánica de compuestos plásticos de madera (WPC) ecológicos a partir de BioHDPE y fibras naturales cortas.	
<i>Dolçà, Celia, Tejada, Ramón, Terroba, Enrique, Quiles-Carrillo, Luis</i>	<i>69</i>
CO16. Nexo Agua-Energía, visión a recursos disponibles en Ecuador. El desafío de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.	
<i>Macias-Ávila, Carlos, López-Jiménez, P. Amparo, Pérez-Sánchez, Modesto</i>	<i>73</i>
CO17. Modificación de operatividad en un sistema de distribución de agua en busca del aumento en la sostenibilidad (Las Bahamas).	
<i>Mercedes García, Angel Valentín, López-Jiménez, P. Amparo, Pérez-Sánchez, Modesto.....</i>	<i>77</i>
CO18. Aproximación de la demanda energética mediante clústeres para la evaluación de distritos de energía casi nula. Ventajas e inconvenientes.	
<i>Mendiguchia Fontes, Fernando Aitor, Quintana Gallardo, Alberto, Guillén Guillamón, Ignacio.....</i>	<i>81</i>
CO19. Raíces de avena como material de construcción: Estudio ambiental a través de un Análisis de Ciclo de Vida Comparativo.	
<i>Quintana-Gallardo, Alberto, Del Valle Rubio, Fernando, Guillén Guillamón, Ignacio, Mendiguchía Fontes, Fernando</i>	<i>85</i>

CO20. Estudio del proceso de maleinización del aceite de nuez de Brasil. <i>Perez-Nakai, Aina, Lerma-Canto, Alejandro, Ferri, Jose Miguel,</i> <i>Garcia-Garcia, Daniel, Fombuena, Vicent</i>	89
CO21. Estudio de eficiencia energética en los edificios Carbonell y Georgina Blanes bajo las medidas de seguridad ante el Covid-19. Penalete López, Eduardo Andrés, Satorre Aznar, Miguel Ángel	93
CO22. Elección de membranas para recuperación de polifenoles procedentes de los residuos de las vinazas. López Borrell, Alexis, López Pérez, María Fernanda, Lora García, Jaime, Cardona Navarrete, Salvador Cayetano, Fombuena Borrás, Vicent	97
CO23. Estudio de fabricación por inversión de fase y caracterización de una membrana de acetato de celulosa. Vallés, I., Barandarian, A., Antón, F. J., Ariza, R., Bacete, L., Fernández, G., Pérez-Nakai, A., Sempere, J., Valencia, Y.	101
CO24. Desarrollo y optimización de formulaciones de compuestos basados en PLA y aceite de chía epoxidado. Domínguez Candela, Iván, Pérez Nakai, Aina, López Pérez, María Fernanda, Lora García, Jaime, Fombuena Borrás, Vicent	105
CO25. Empleo del aceite de cáñamo maleinizado como compatibilizante en blends de PLA+TPS. Lerma-Canto, Alejandro, Domínguez-Candela, Ivan, Cardona-Navarrete, Salvador C., García-García, Daniel, Fombuena, Vicent	109
CO26. Desarrollo de nanofibras biocompatibles de almidón de arroz y almidón de hueso de mango mediante electrospinning. Gomez-Caturla, Jaume, Ivorra-Martinez, Juan, Balart, Rafael, Garcia-Garcia, Daniel.....	113
CO27. Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre el PLA Smartfill. Fuentes, Jorge Mauricio, Arrieta, Marina Patricia, Ferrándiz, Santiago	117
CO28. Mejora de la resistencia al impacto de formulaciones de ácido poliláctico mediante la mezcla y compatibilización con elastómeros termoplásticos. Tejada, Ramón, Marset, David, Montañés, Néstor, Quiles, Luis	121
CO29. Caracterización morfológica y mecánica de mezclas de biopolietileno (bioPE) con polibutileno succinato (PBS). Rojas-Lema, Sandra, Cerdá Gandía, Raúl; Balart, Rafael, Garcia-Garcia, Daniel.....	125
CO30. Adsorción y desorción de colorante reactivo mediante Halloisita. López-Rodríguez, Daniel, Micó-Vicent, Bàrbara, Bou-Belda, Eva, Jordán-Núñez, Jorge	129

CO31. Materiales híbridos: polímeros y hidrotalcita.	
López-Rodríguez, Daniel, Micó-Vicent, Bàrbara, Bou-Belda, Eva, Jordán-Núñez, Jorge	133
CO32. Solídecas de estampaciones realizadas con materiales híbridos de Hidrotalcita y colorante reactivo.	
López-Rodríguez, Daniel, Micó-Vicent, Bàrbara, Bou-Belda, Eva, Díaz-García, Pablo	137
CO33. Reciclado químico de residuos textiles de poliéster (PET).	
Gaona, Aidé, Torres, Elena, Muñoz, Miguel, Pascual, Javier	141
CO34. Servicios de Datos Industriales para el Control de Calidad en la Fabricación Inteligente.	
Sanchís, R., Andres, B., Mula, J., Poler, R.....	145
CO35. Obtención de films activos compostables de PLA con aceite esencial de Romero encapsulado en nanoestructuras porosas.	
Cerdá, Raúl, Fenollar, Octavio, Dolçà, Celia, Arrieta, Marina	149
CO36. Fabricación de stents traqueales customizables mediante técnicas de fabricación aditiva.	
Juan Ivorra-Martinez, Luis Company, Neftalí Jara Pérez-Sanchez, Teodomiro Boronat	153
CO37. Diseño de un sistema de comunicaciones en aeronaves distribuido y persistente.	
Molina Picó, Antonio, Pérez Porras, Fernando Juan, Albero Albero, Teresa	157

COMUNICACIONES EN POSTER

- P1. Estudio de análisis cualitativo-comparativo para investigar las condiciones casuales para la integración de la gestión del agua en la estrategia empresarial de las empresas.**
Diez Martínez, Inés, Peiro Signes, Angel163
- P2. Monitorización del proceso de galvanizado por inmersión en baño caliente de Zinc.**
García-Díaz, J.Carlos, Trull, Oscar, Peiró-Signes, Ángel167
- P3. Evaluación de la termografía infrarroja para la medida de la temperatura alcanzada por componentes electrónicos.**
*Santonja, Carmina, Satorre, Miguel Á.,
Luna, Ramón, Domingo, Manuel, Millán, Carlos*.....171
- P4. Revalorización de papel reciclado con borra y esparto.**
*Blasco, Ana María, Prats, Jesús, Tórriz, Eunise Marisé,
Samper, María Dolores, Ferri, José Miguel*175
- P5. Extracción y caracterización de resina floral de planta exótica para su uso como aditivo en materiales ecoeficientes.**
*De La Rosa-Ramírez, H, Ferri, José Miguel, Hernández-Fernández,
Joaquín, Lopez-Martínez, J., Samper, M.D*.....179
- P6. Composites reforzados con fibra de carbono mediante tecnología TFP.**
Domenech-Pastor, Jorge.....183
- P7. Revalorización de HDPE procedente de RSU con sepiolita.**
*Peinado López-Cepero, Francisco, Pavón, Cristina P., Rayón, Emilio,
Samper, M^a Dolores*187
- P8. Desarrollo de material biodegradable basado en PLA para su uso en mobiliario.**
*Sempere Torregrosa, Jaume, Ferri Azor, José Miguel,
García García, Daniel, Samper Madrigal, M^a Dolores*191
- P9. Influencia de la resina de colofonia en las propiedades mecánicas de plásticos biodegradables.**
*Aldas, Miguel, Pavon, Cristina, De La Rosa-Ramírez, Harrison,
Arrieta, Marina Patricia, López-Martínez, Juan*195
- P10. Mejora de la compatibilidad de mezclas biopoliméricas de PLA-PHB con derivados de resina de pino.**
*Aldas, Miguel, Pavon, Cristina, Ferri, José Miguel, De La Rosa-Ramírez, Harrison,
Samper, Ma Dolores, López-Martínez, Juan, Arrieta, Marina Patricia*199

P11. Actitudes de los alumnos de secundaria hacia la estadística. <i>Peiró-Signes, Ángel, Trull-Domínguez, Oscar, Segarra-Oña, Marival, García-Díaz, Juan Carlos</i>	203
P12. Instrumento de seguimiento y de aplicación de competencias STEAM en una asignatura de Organización de Empresas. <i>Segarra-Oña, Marival, Peiró-Signes, Ángel, De Miguel-Molina, Blanca, Santamarina-Campos, Virginia</i>	207
P13. Influencia del porcentaje de otros polímeros procedentes de la basura doméstica en la recuperación de poliestireno. <i>Peinado López-Cepero, Francisco, Fernando Aldas, Miguel, López Martínez Juan, Samper Madrigal, M^a Dolores</i>	211
P14. Nuevas fórmulas detergentes funcionales y potencialmente biodegradables. <i>Roselló, Sabina, Romero, Alicia, Pascual, Carlos</i>	215
P15. Estudio de la eficacia de activos de origen natural incluidos en la fórmula de una crema nutritiva. <i>Romero, Alicia, Guillem, Cristina, Blanes, María, Bas, Blanca</i>	219
P16. BRODER: Investigación y desarrollo de textiles inteligentes empleando tecnología de bordado. <i>Martínez, Gabriel, Ferri, Josué, Silvestre, Rocío, Martínez, Edgar</i>	223
P17. No tejidos obtenidos vía fusión (meltblown/spunbond) para aplicaciones técnicas en textiles médico-higiénico-sanitario “TECNOW”. <i>Muñoz, M., Domenech, I., Giner, S., Hernández, C., Figueroa, M</i>	227
P18. Desarrollo y fabricación de circuitos electrónicos híbridos sobre sustrato textil. <i>Ferri, Josué, Silvestre, Rocío, Martínez, Edgar</i>	231
P19. rGENERA: Reutilización de fibras de carbono para la generación de artículos textiles destinados a la fabricación decomposites termoplástico. <i>Doménech, Iván, Giner, Salvador, Pascual, Javier, Balart, Rafael A</i>	235
P20. PLABITEX - I+D para la mejora de propiedades mecánicas y térmicas de polímeros de origen bio y su aplicación en estructuras textiles. <i>Giner-Grau, S., Domenech-Martínez, I., Pascual-Bernabeu, J., Boronat- Vitoria, T</i>	239
P21. Economía Circular aplicada a residuos textiles de naturaleza termoplástica. <i>Burgada Vilaplana, Francisco, Torres Roca, Elena</i>	243

CONFERENCIA PLENARIA

Procesos fotoquímicos emergentes que involucran hierro para el tratamiento de aguas residuales

Sciscenko, Iván⁽¹⁾, Arques, Antonio⁽¹⁾, Oller, Isabel⁽²⁾, Escudero-Oñate, Carlos⁽³⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell S/N, 03801, Alcoy, España. IS: ivsci@txp.upv.es; AA: aarques@txp.upv.es*

(2) *CIEMAT-Plataforma Solar de Almería, Carretera de Senés km 4, 04200, Tabernas, España. ioller@psa.es*

(3) *Institute for Energy Technology, Instituttveien 18, 2007, Kjeller, Noruega. carlos.escudero@ife.no*

RESUMEN

Por un lado, presentamos un estudio comparativo entre la fotoquímica de la enrofloxacin (ENR) (antibiótico fluoroquinolona que se encuentra con frecuencia en los efluentes) y su complejo metálico con Fe (III) a dos pH diferentes, 3.0 y 7.0. Se realizaron irradiaciones con simuladores solares por 120 min. También se investigó el efecto del oxígeno disuelto, las especies reactivas del oxígeno (ROS) y la adición de H₂O₂. Se ha observado que para ENR libre y complejado con hierro, la degradación se debe a fotólisis directa así como también de auto-fotosensibilización. Por otro lado, aunque el complejo Fe(III)-ENR podía absorber luz hasta una extensión de longitud de onda mayor, se ha observado que era más fotoestable que el antibiótico solo en cada condición, excepto cuando estaba presente H₂O₂. Por otra parte, se compararon las degradaciones de una mezcla de fluoroquinolonas por foto-Fenton, H₂O₂/hv y fotólisis directa. Como novedad, se utilizaron matrices de fluorescencia en combinación con el análisis paralelo de factores (EEM-PARAFAC) como una posible metodología para estudiar simultáneamente la eliminación de contaminantes fluorescentes en una mezcla, así como sus subproductos detectados.

Palabras clave: EEM-PARAFAC, Fluoroquinolonas, Procesos de Oxidación Avanzada, Reacción Fenton.

INTRODUCCIÓN

La falta de agua es un hecho, y un uso más sostenible es necesario, principalmente para aquellas zonas áridas y con una demanda de agua elevada (ej. sureste de España). Las aguas provenientes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) se están utilizando para aquellos fines donde no se requiere un agua de calidad elevada (como riego, agricultura, entre otros) [1]. Nuevos estándares de calidad de aguas reutilizadas (llamadas también recuperadas) son necesarios para su uso [2].

Las fluoroquinolonas (FQ) son antibióticos de amplio espectro que se utilizan ampliamente en la medicina veterinaria y humana. En términos de popularidad, las FQs

son el tercer grupo más consumido antibióticos, representando el 17% de la participación del mercado mundial [3]. Por otro lado, estos antibióticos se excretan sin metabolizar hasta en un 70%, así como sus metabolitos podrían ser una FQ más, como es el caso del Enrofloxacin (ENR), que se excreta como Ciprofloxacino (CIP). Por lo tanto, estos medicamentos se liberan al medio ambiente desde hospitales, áreas residenciales, piscifactorías o granjas [4]. En aguas residuales, las FQs pueden fácilmente conducir a un aumento de la resistencia bacteriana, un problema serio en vistas del uso de aguas recuperadas (aguas tratadas de estaciones depuradoras de aguas residuales) o inducir efectos tóxicos en los organismos acuáticos si no se elimina adecuadamente previa descarga. Por lo tanto, deben investigarse tratamientos de degradación alternativos.

Los radicales hidroxilo (HO^*) producidos en muchos procesos de oxidación avanzada (AOPs) son conocidos agentes oxidantes universales empleados para degradar contaminantes. Sin embargo, la eliminación de estos contaminantes suele ir seguida del empleo de técnicas como espectrometría de masas, que son caras y complejas de utilizar, como se informa en la bibliografía. Por lo tanto, es necesaria la implementación de una metodología simple para obtener las principales tendencias en la formación de subproductos. Las herramientas quimiométricas que utilizan el análisis multivariable se consideran una forma atractiva de resolver este problema, ya que pueden extraer información valiosa de datos complejos en bruto. En este sentido, las matrices de fluorescencia (EEM) en combinación con el análisis de paralelo de factores (PARAFAC) están ganando impulso en aplicaciones ambientales. El algoritmo PARAFAC se emplea para la deconvolución de señales solapadas en EEM, y que pueden asociarse con familias de compuestos que portan cromóforos similares. Por esta razón, se ha empleado principalmente en la caracterización de fracciones orgánicas de muestras de agua complejas que contienen materia orgánica disuelta y también para monitorear sus cambios [5].

OBJETIVOS

Aunque se han informado muchos trabajos que estudian el proceso de foto-Fenton para la degradación de FQ, no hay ninguno que analice en profundidad el efecto de la complejación del hierro, así como de otros metales, hacia la fotólisis de FQ. Por lo tanto, presentamos un estudio comparativo entre el comportamiento fotoquímico de la Enrofloxacin (ENR) y su complejo con Fe^{3+} bajo irradiación solar simulada.

Se ha estudiado también la degradación de ENR por procesos Fenton y foto-Fenton solar en diferentes matrices de agua, como agua ultrapura, agua del grifo, agua de EDAR simulada y agua muy salina (30 g/L NaCl en agua ultra pura). Las reacciones se han realizado a un pH inicial de 2,8, 5,0 y 7,0. Se utilizó HPLC-UV / Vis para estudiar las remociones de ENR, y carbono orgánico total (TOC) para medir el grado de mineralización. EEM-PARAFAC fue utilizado para obtener más información sobre la naturaleza de los subproductos formados y su perfil de curso temporal. La hipótesis sobre los cambios moleculares de los subproductos se contrastó con los bioensayos de toxicidad. Esto mismo fue repetido para una mezcla de 3 y 5 FQs. El objetivo es demostrar que EEM-PARAFAC es una metodología complementaria factible para el estudio de degradaciones de CECs fluorescentes, evitando el uso de técnicas costosas y sofisticadas (por ejemplo, espectrometría de masas), no siempre disponibles.

RESULTADOS

Debido a la presencia de grupos cromóforos, las FQ pueden absorber luz dentro del rango de radiación solar ($\lambda > 300$ nm). Por lo tanto, el estudio de la fotólisis de estos compuestos ha sido ampliamente estudiado [6,7]. Sin embargo, hay una falta de información sobre la fotoquímica de los complejos metálicos FQ, a pesar del hecho de que estas moléculas podrían estar en el medio ambiente más probablemente interactuando con metales en lugar de estar libre.

En este trabajo, reportamos la degradación de ENR y su complejo con Fe(III). Este estudio se ha dividido en tres partes principales: 1) caracterización del complejo (Fe-ENR), 2) fotoquímica de ENR y Fe-ENR (principalmente evaluación de fotólisis directa, auto-sensibilización y efecto del O_2 disuelto) y 3) detección de fotoproductos y elucidación de la estructura, seguida de propuesta de ruta de degradación.

Para caracterizar el Fe-ENR, se determinó en primer lugar la estequiometría compleja mediante el método de variación continua. El Job Plot respectivo se determinó a pH 3,0 midiendo la señal de absorbancia del complejo de 400 a 600 nm, rango en el que la absorbancia de Fe(III) y ENR solos eran insignificantes y solo Fe-ENR podía absorber la luz. Las mediciones se realizaron en el rango de relaciones molares ENR / Fe de 1 a 6. En segundo lugar, se realizaron estudios de estabilidad del pH en el rango de 2,0 a 9,0, midiendo la concentración de hierro total en cada muestra.

Por otro lado, para la segunda parte del trabajo, las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio abierto cilíndrico con termostato (volumen total de 50 mL) a 20 °C. Para cada experimento, el reactor se cargó con 25 ml de la solución de ENR 300 μ M y con 100 μ M adicionales de Fe(III) para Fe-ENR. Se estudiaron dos pH iniciales, 3,0 y 7,0, ajustados con H_2SO_4 0.5 M y NaOH 1 M. Las irradiaciones se realizaron con un simulador solar (LOT LS0306) equipado con una lámpara de arco corto Xe de alta presión (Ushio UXL-302-O). Los experimentos se realizaron durante 120 min. Para los experimentos con peróxido de hidrógeno, se utilizaron 200 μ M de H_2O_2 . Se añadió metanol a cada muestra para detener la reacción antes del análisis por HPLC. Para las reacciones de auto-sensibilización, se utilizaron isopropanol (IPA) y NaN_3 como captadores de HO^\bullet y 1O_2 , respectivamente. Finalmente, la concentración de oxígeno en la solución se varió con el suministro de N_2 y O_2 para tener condiciones de desaireación y saturación de oxígeno, respectivamente.

Finalmente, para la determinación de fotoproductos, se realizaron experimentos de LC-MS y LC-MS / MS en un espectrómetro de masas de ultra alta resolución Bruker SolarixXR FT-ICR 9.4T utilizando una fuente de ionización por electropulverización en modo positivo, acoplado a un sistema Waters Acquity HPLC.

Fe-ENR Job Plot ha demostrado que el complejo presenta una relación ENR / Fe (III) de 3, que está de acuerdo con otros trabajos reportados que muestran un complejo octaédrico [3]. Además, Fe-ENR resultó ser estable hasta pH 7,5, mientras que la precipitación de Fe (III) se determinó a pH 9,0.

En cuanto al efecto de la irradiación de luz UV/visible, el Fe-ENR ha demostrado ser más estable que el ENR a ambos pH. A pH 3,0, se observó aproximadamente el 40% de degradación de ENR después de 120 min, mientras que solo se obtuvo el 20% para

Fe-ENR en la misma fracción de tiempo. A pH 7,0, los porcentajes respectivos fueron 80% y 50%.

El proceso de auto-sensibilización se ha evidenciado en todos los casos por la adición de IPA y NaN_3 , siendo el efecto de extinción mayor con este último, sugiriendo que el efecto del $^1\text{O}_2$ tuvo una mayor influencia que el HO^* . El $^1\text{O}_2$ se forma a partir de la reactividad del estado excitado ENR (ENR^*) con el estado fundamental del oxígeno ($^3\text{O}_2$). Sin embargo, se ha demostrado que la reacción entre ENR^* y O_2 ralentiza la cinética de eliminación, por lo que es una reacción contraproducente.

Finalmente, debido a la transición de transferencia de carga de ligando a metal (LMCT), el Fe(III) se redujo a Fe(II) observando una desintegración en la señal del complejo, así como un punto isobéptico a 515 nm, lo que indica la formación de un fotoproducto principal en el caso de Fe-ENR (Fig. 1).

Se observaron tendencias opuestas a la fotólisis directa cuando el H_2O_2 estaba presente en el sistema que inducía los procesos de Fenton y foto-Fenton. Por ejemplo, a pH 3,0 y sin irradiación, como era de esperarse, se obtuvo un 40% de eliminación de ENR cuando el hierro estaba presente, mientras que para ENR libre, no se observó degradación. Por lo tanto, solo cuando se agregó H_2O_2 , el Fe-ENR fue más reactivo que el antibiótico mismo incluso a pH 7.0 debido a la complejación del hierro.

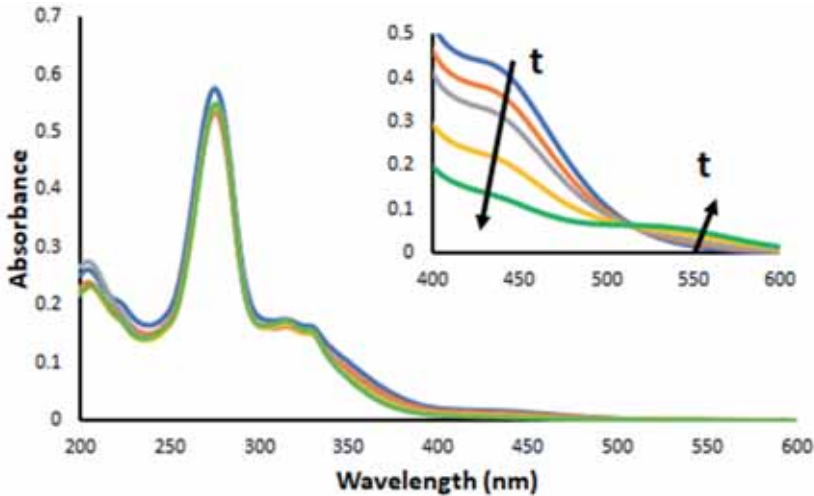


Figura 1. Cambios en el tiempo del espectro de absorbancia Fe(III)-ENR [8].

El análisis de espectrometría de masas demostró que la naturaleza de los productos de transformación depende principalmente del pH y Fe(III). En cuanto al pH, la escisión del grupo etilo del anillo de piperazina (formación de CIP) y los compuestos FQ-hidroxilados fueron los principales fotoproductos encontrados a pH 3,0, mientras que a pH 7,0, de acuerdo con un mayor porcentaje de degradación obtenido, también se observó eliminación de fluor y descarboxilación, que es de acuerdo con otros trabajos reportados [9]. Por otro lado, en el caso en el que se agregó H_2O_2 , parece estar ocurriendo un

mecanismo diferente entre ENR y Fe-ENR a ambos pH estudiados ya que se obtuvieron diferentes productos de transformación.

Por otra parte, reportamos la degradación de una mezcla de tres FQ comunes: ENR, ofloxacina (OFL) y sarafloxacina (SAR), mediante el empleo de tres procesos de degradación: luz sola y adición de H_2O_2 con y sin Fe(II). Se estudió su degradación mediante HPLC-UV/Vis y EEM-PARAFAC, y se midió su mineralización siguiendo el TOC. Se utilizó la herramienta PARAFAC empleando Matlab2018b y utilizando la interfaz gráfica de usuario EEMlab desarrollada en un trabajo anterior [10] sobre los EEM medidos a partir de muestras después de diferentes periodos de tratamiento.

Los experimentos se realizaron durante 120 min, muestreando a lo largo del tiempo, en un reactor *batch* (volumen total 500 mL) con 250 mL de solución conteniendo 8 mg/L de cada FQ disuelta en agua Milli-Q. El pH de las soluciones se ajustó con H_2SO_4 0,5 M o NaOH 1 M para producir tres valores iniciales: 2,8, 5,0 y 7,0. La irradiación se realizó en un simulador solar (Instrumento Oriol) equipado con una lámpara de arco corto Xe de alta presión (Ushio UXL-302-0). En experimentos llevados a cabo con H_2O_2 , se agregaron 125 mg/L. Finalmente, para los ensayos de foto-Fenton (solares), además del H_2O_2 previamente agregado, se utilizó una concentración inicial de 5 mg L de Fe(II).

Los resultados de HPLC de los experimentos realizados en condiciones de fotólisis directa indicaron mayores degradaciones a pH 7,0 que a condiciones ácidas (2,8 y 5,0), excepto para OFL, cuya relación de degradación fue aproximadamente del 10% después de 120 min en todos los casos. Para ENR y SAR, no se observaron diferencias significativas entre su rendimiento de degradación, alcanzando para ambos compuestos el 25% a pH 2,8 y 5,0 luego de 120 min de irradiación, mientras que el 85% se obtuvo a pH 7,0 en el mismo tiempo de tratamiento, lo que concuerda con otros trabajos reportados [11].

Cuando había H_2O_2 en la solución, se observaron diferencias significativas con la fotólisis directa en los perfiles cinéticos debido a la formación de HO^{\bullet} (por ejemplo, a pH 5,0, 80% de degradación para ENR y SAR, y 70% para OFL). Finalmente, como se esperaba, con la adición de Fe(II), las degradaciones fueron aún más rápidas debido al aumento de la generación de HO^{\bullet} a través de reacciones solares foto-Fenton (la eliminación total de los tres FQ se logró en 20 min a pH 5,0). También es importante mencionar que solo en dos casos se observaron porcentajes de mineralización significativos, que fueron aquellos en los que el foto-Fenton fue efectivo, pH 2,8 y 5,0, obteniendo 77% y 62% de disminución de TOC respectivamente después de 120 min de tratamiento. Por lo tanto, las diferencias entre la eliminación de FQ y su mineralización se pueden atribuir a la liberación de cantidades importantes de subproductos de reacción.

Aprovechando las propiedades de fluorescencia de los FQ, se midieron EEM y luego fueron analizadas mediante PARAFAC. Después de procesar los datos se obtuvo un modelo de 5 componentes (Fig. 2), donde tres de los cinco componentes encontrados (C1-C3) correspondieron a EEMs OFL, ENR y SAR respectivamente, mientras que C4 y C5 fueron asignados a subproductos. La deconvolución de la señal ha demostrado ser precisa, ya que se puede observar entre los componentes que modelan ENR y SAR donde solo hay una diferencia de 20 nm en su máximo global.

En relación a los valores de score (que son proporcionales a la intensidad de fluorescencia de cada componente en cada EEM) con el tiempo, se correlacionan con

los de HPLC. En la Fig. 3 se muestra un ejemplo, donde la cinética obtenida por HPLC se compara con la de EEM-PARAFAC después del proceso $H_2O_2/h\nu$ a pH 7,0. Se puede observar que la tendencia de remoción de cada FQ estuvo igualmente representada con ambas técnicas: OFL es la más estable, seguida de SAR y ENR. Sin embargo, a diferencia de los resultados de HPLC, con EEM-PARAFAC también se observa la formación cinética de fotoproductos (principalmente C4), obteniendo los datos solo a partir de determinaciones de espectroscopía de fluorescencia.

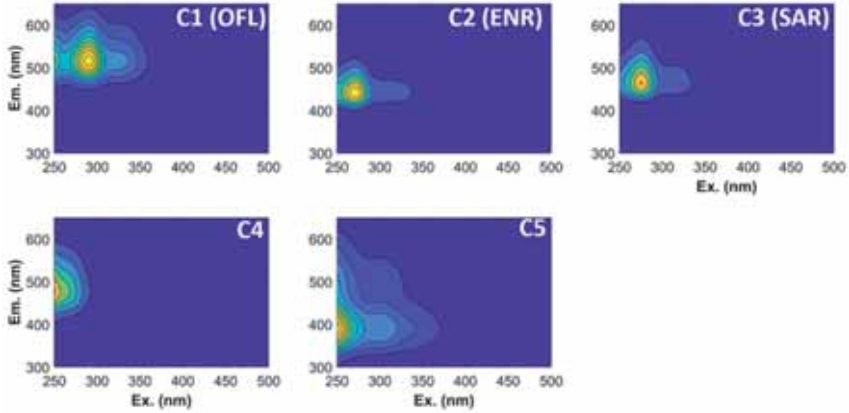


Figura 2. Modelo EEM-PARAFAC elegido [12].

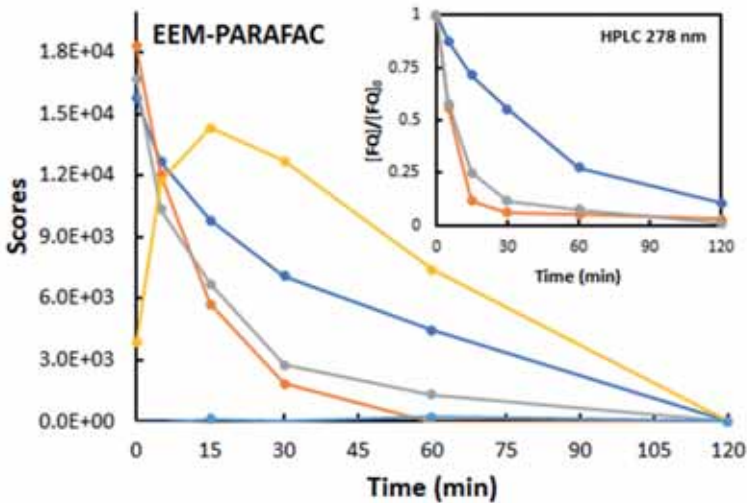


Figura 3. Cinéticas de los distintos componentes a lo largo de la reacción $H_2O_2/h\nu$ a pH 7. Inserto, los resultados de HPLC [12].

CONCLUSIONES

Se estudió la fotoquímica de ENR y Fe-ENR en diferentes condiciones proporcionando información útil sobre el efecto del metal en la fotoquímica de FQ. El complejo de hierro resultó ser más fotoestable que el antibiótico solo, por lo que los complejos FQ-metal podrían permanecer en el medio ambiente durante períodos de tiempo más largos. Solo con la adición de H₂O₂, el Fe-ENR se degradó en mayor medida a ambos pH debido al proceso (foto-)Fenton, que ha demostrado ser eficaz incluso a pH neutro, como se demostró en trabajos anteriores.

La cinética de eliminación de OFL, ENR y SAR fueron estudiadas a tres pH diferentes, 2,8, 5,0 y 7,0, dentro de tres procesos de oxidación, fotólisis directa, H₂O₂/hv y foto-Fenton. Como era de esperar, solo con el foto-Fenton, una cantidad considerable de FQ se mineralizó en condiciones casi ácidas, siendo OFL la FQ menos fotolabil. Finalmente, se ha demostrado que EEM-PARAFAC es una metodología prometedora para el monitoreo fácil y simple de tecnologías de oxidación, siendo casi inexplorada hasta ahora, permitiendo la medición individual de cada FQ en la mezcla, más la detección de subproductos de oxidación, en diferentes condiciones de funcionamiento.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención Marie Skłodowska-Curie n.o 765860.

REFERENCIAS

- [1] EPA Guidelines for water reuse. *Guidel. water reuse* **2012**.
- [2] JRC *Minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge*; 2017; ISBN 978-92-79-77176-7.
- [3] Hamad, B. The antibiotics market. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2010**, 9, 675–676, doi:10.1038/nrd3267.
- [4] Van Doorslaer, X.; Dewulf, J.; Van Langenhove, H.; Demeestere, K. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. *Sci. Total Environ.* **2014**, 500–501, 250–269, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.075.
- [5] Murphy, K.R.; Stedmon, C.A.; Graeber, D.; Bro, R. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Anal. Methods* **2013**, 5, 6557, doi:10.1039/c3ay41160e.
- [6] Ge, L.; Chen, J.; Xiaoxuan, W.; Zhang, S.; Qiao, X.; Xiyun And, C.; Qing, X. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 2400–2405, doi:10.1021/es902852v.
- [7] Zhang, Z.; Xie, X.; Yu, Z.; Cheng, H. Influence of chemical speciation on photochemical transformation of three fluoroquinolones (FQs) in water: Kinetics, mechanism, and toxicity of photolysis products. *Water Res.* **2019**, 148, 19–29, doi:10.1016/j.watres.2018.10.027.
- [8] Sciscenko, I.; Arques, A.; Varga, Z.; Bouchonnet, S.; Monfort, O.; Brigante, M.; Mailhot, G. Significant role of iron on the fate and photodegradation of enrofloxacin. *Chemosphere* **2021**, 270, 129791, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.129791.
- [9] Albini, A.; Monti, S. Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 238–250, doi:10.1039/b209220b.

- [10] Micó, P.; García-Ballesteros, S.; Mora, M.; Vicente, R.; Amat, A.M.; Arques, A. EEMlab: A graphical user-friendly interface for fluorimetry experiments based on the drEEM toolbox. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2019**, *188*, 6–13, doi:10.1016/j.chemolab.2019.03.001.
- [11] Ge, L.; Na, G.; Zhang, S.; Li, K.; Zhang, P.; Ren, H.; Yao, Z. New insights into the aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Direct photodegradation, hydroxyl-radical oxidation, and antibacterial activity changes. *Sci. Total Environ.* **2015**, *527–528*, 12–17, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.04.099.
- [12] Sciscenko, I.; Thị Mỹ Hằng, H.; Escudero-Oñate, C.; Oller, I.; Arques, A. Fluorescence Spectroscopy and Chemometrics: A Simple and Easy Way for the Monitoring of Fluoroquinolone Mixture Degradation. *ACS Omega* **2021**, *6*, 4663–4671, doi:10.1021/acsomega.0c05370.

COMUNICACIONES ORALES

Propuesta organizativa innovadora para la alta dirección de estructuras multi-divisionales en el Sector Público Local

Baute Gutiérrez, Andrés Francisco⁽¹⁾

(1) Escuela de Doctorado, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, Edificio 2E, 46022 Valencia, afbaugut@doctor.upv.es

RESUMEN

La administración pública local crea entidades para la gestión eficaz de los servicios de su competencia en la modalidad de gestión directa, transfiriendo recursos para sus operaciones corrientes y de capital. El número de entidades dependientes crece exponencialmente en proporción al estrato de población en el que despliega sus servicios y competencias. Estas estructuras organizativas guardan ciertas similitudes con las organizaciones multi-divisionales del sector privado, características del siglo XX.

Si bien, estas entidades gozaron de cierta independencia y libertad de actuación, a raíz de las crisis de las últimas décadas el legislador intensificó la vigilancia poniendo el foco sobre la sostenibilidad financiera y estabilidad presupuestaria, a la par que la sociedad exigía mayor grado de transparencia, eficacia y eficiencia en la gestión de los recursos.

Dirigir estas estructuras organizativas complejas requiere la apuesta decidida de los responsables políticos y personal directivo profesional en la búsqueda e implantación de soluciones organizativas innovadoras, testadas en el sector privado y que puedan ser extrapolables, con las oportunas adaptaciones en función de sus especificidades, al ámbito del sector público, para lograr la mejora continua y la excelencia en la gestión.

Palabras clave: Sector Público Local, organización multi-divisional, organización multidimensional, estrategia corporativa, Balanced Scorecard Methodology, Organizational Project Management, Oficina de Gestión del Portfolio Multiproyecto.

INTRODUCCIÓN

La administración pública local es, de los tres escalones de la estructura pública del Estado español, la más cercana a la ciudadanía, desarrollando buena parte de los servicios públicos que repercuten directamente en su vida cotidiana, como son: el transporte público, la cultura y ocio, el deporte, la innovación, la asistencia e integración social, las políticas de empleo, la promoción en su ámbito de los sectores productivos, como el turismo, o la gestión de los recursos hídricos y energéticos, entre otros muchos.

Para ejercer estas competencias de manera eficaz y eficiente, en la modalidad de gestión directa, la administración matriz crea y se rodea de entidades públicas o de mercado que pueden adoptar alguna de las siguientes formas jurídicas: organismos autónomos, consorcios, fundaciones, entidades públicas empresariales y sociedades mercantiles, que junto a ésta integran en el denominado Sector Público Local (SPL).

Si se analiza el sector público local atendiendo al tamaño de población en la que despliega los servicios de su competencia, se observa una relación directa entre la dimensión del sector público y el número de habitantes del municipio, con un incremento que sigue una curva exponencial de crecimiento, siendo de 22 entidades en poblaciones

en el rango de 100 mil a 500 mil habitantes, y superando la media de treinta y dos entidades dependientes en territorios con población superior al millón de habitantes.

En un primer análisis de estas estructuras organizativas del sector público local, se podría afirmar que éstas guardan ciertas similitudes con empresas del sector privado con implantación por territorios, por cuentas de clientes o por segmentación de productos, definidas por Williamson (1975) como organizaciones multi-divisionales o M-forms [1]. El concepto de organización multidivisional incluye varias subunidades semiautónomas que comparten sólo unos pocos servicios generales, como contabilidad, procesamiento de datos o adquisiciones centralizadas. Cada división está dedicada a un segmento de mercado especial y puede operar de forma relativamente autónoma [2].

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es identificar las brechas organizativas en la gestión de las estructuras multidivisionales públicas, y proponer una solución organizativa testada con éxito en el sector privado, que pudiera ser innovadora y extrapolable a las estructuras del sector público local, que permita avanzar en la mejora continua, y en la gestión de los recursos bajo criterios de eficacia, eficiencia, economía, transparencia y calidad.

RESULTADOS

Brechas organizativas

La organización multidivisional (M-forms) aumenta el número de tareas que una organización puede desarrollar simultáneamente. Pero a su vez, causa problemas de coordinación en aquellas tareas de carácter transversal que son necesarias por la interrelación de las políticas en su entorno. Esto condiciona la aplicación de políticas específicas. Este hecho se debe a la existencia de intereses propios que se inclinan hacia políticas persistentes y relaciones clientelares con grupos de interés [2].

Durante la mayor parte del siglo XX, los principios organizativos de las M-form sirvieron bien a las empresas. Sin embargo, las condiciones económicas actuales exigen cada vez más la creación y explotación de sinergias; y esto no es algo para lo que se concibió la M-form, o que pueda adaptarse fácilmente [3].

Por regla general, se adolece de una estrategia corporativa que defina un conjunto de objetivos estratégicos para alcanzar el propósito y visión de conjunto, que a su vez estén relacionados con indicadores de eficacia, eficiencia, economía, transparencia y calidad, y metas en el corto y medio plazo, y desarrollados a través de proyectos, programas y operaciones, cuyo impulso y gestión permita el cambio desde la situación actual hacia un estado futuro deseable y sostenido en el tiempo, con indicadores y metas definidos.

Tabla 1.- Liquidación del presupuestos de gasto del SPL nacional. Fuente: elaboración propia.

Gasto	Porcentaje anual de ejecución del gasto por operaciones				
	2015	2016	2017	2018	2019
Operaciones corrientes	92,4%	91,4%	91,4%	91,2%	91,4%
Operaciones de Capital	53,2%	45,8%	40,8%	39,6%	42,1%
Operaciones financieras	92,5%	93,3%	92,6%	88,0%	91,1%
Total Gastos	85,8%	84,0%	82,1%	79,8%	80,9%

En cuanto a la eficacia en la gestión de los recursos económicos, en la tabla anterior se muestra el porcentaje de ejecución del gasto por clasificación económica, en el que se aprecian bajos ratios de eficacia en operaciones de capital e inversiones reales, cuyas causas podrían deberse a una deficiente selección de proyectos atendiendo al análisis de riesgos y deficiente planificación de su financiación y uso de recursos. La escasa implantación de buenas prácticas y metodología de gestión de proyectos es otro punto de mejora a considerar en la estrategia.

Solución organizativa innovadora propuesta

Balanced Scorecard Methodology (BScM) adaptada al sector público por Kaplan (1999) y ampliada en perspectivas por Barros da Silva y Rodríguez (2004), es un marco de referencia para la planificación estratégica que a través de relaciones causa-efecto permite definir objetivos estratégicos en las seis perspectivas para alcanzar el propósito y la visión de la organización. El análisis de la literatura aporta numerosos estudios de caso de éxito aplicando BScM al sector privado, y en menor medida al sector público.

Diseñar una estrategia corporativa para el aprovechamiento de sinergias, procesos *lean*, implantación de contabilidad analítica y *benchmarking*, toma de decisiones basada en analítica de datos, gestión del conocimiento y *networking*, se antoja una tarea ineludible.

Alcanzar los objetivos estratégicos es un desafío que las organizaciones deben gestionar simultáneamente a través de un conjunto de proyectos, programas y operaciones. La adaptación a la organización del marco de referencia Organizational Project Management (OPM) dota de herramientas y permite a las organizaciones liderar el cambio cultural y la gestión sistemática de proyectos, programas y actividades que conforman el portfolio [6].



Figura 1. Combinación de marcos de referencia BScM y OPM

En la Figura 1 se representa gráficamente la combinación y relación de ambos marcos de referencia, en el que se incluye además la Oficina de Gestión del Portfolio de proyectos (PPMO), como unidad especializada en el ciclo de vida y dominios de gestión del portfolio, insertada en la estructura directiva, y que podrá desempeñar progresivamente los roles de apoyo, coordinación y control, definidos por Unger, Germünden y Aubry (2012), siendo la encargada de entregar a la organización los beneficios esperados de la estrategia corporativa y reportar a la alta dirección información relevante del desempeño de los componentes y evolución de los indicadores para, en su caso, adoptar decisiones ágiles que influyan en la estrategia.

Adicionalmente, otros modelos organizativos observados recientemente en empresas han conseguido un mayor aprovechamiento de las sinergias de grupo. En este camino, la organización multidimensional es una alternativa a las actuales M-form y organización matricial, basada explícitamente en principios de diseño que facilitan la creación de sinergias entre unidades para atender mercados cada vez más fragmentados [3].

CONCLUSIONES

La gestión responsable y profesionalizada de las estructuras organizativas complejas de una administración pública local es prioritaria para obtener el mayor rendimiento de los recursos, bajo criterios de eficacia, eficiencia, economía, transparencia y calidad de los servicios públicos. La adaptación al ámbito del sector público de estructuras organizativas, marcos de referencia, metodologías, técnicas y herramientas, que han demostrado su fiabilidad en el sector privado, puede ayudar en esta labor.

Para ello, se propone como solución organizativa innovadora la aplicación combinada de sendos marcos de referencia BScM adaptado a las organizaciones gubernamentales para el diseño de la estrategia corporativa, y OPM para lograr el cambio cultural y gestión sistemática de los componentes del Portfolio a través de una nueva unidad insertada en la estructura directiva (PPMO) que permita alcanzar los objetivos estratégicos y la entrega de los beneficios de la planificación estratégica a la organización.

Líneas futuras de investigaciones estarán orientadas a la definición de los métodos para la implantación de ambos marcos de referencia en estructuras organizativas complejas en el sector público local, el análisis y monitorización de riesgos, la medición progresiva de los indicadores claves a través de casos de estudio y la definición de un modelo de madurez como guía para el progreso en la gestión hacia la mejora continua y excelencia.

REFERENCIAS

- [1] Williamson, Oliver Eaton (1975). *Markets and hierarchies*. New York: The Free Press.
- [2] Döhler, Marian (2015). "The Bias of Structures: How Multidivisional Organizations Works in the Public Sector". *Public Organization Rev*, v. 15, n. 3, pp. 83-100. <http://dx.doi.org/10.1007/s11115-015-0329-8>
- [3] Strikwerda, Johannes; Stoelhorst, Jan Willem (2009). "The emergence and evolution of the multidimensional organization". *California Management Review*, v. 51, n. 4, p.p. 11-31. <https://doi.org/10.2307/41166503>
- [4] Kaplan, Robert (1999). "The Balanced Scorecard for Public-Sector Organizations". *Harvard Business School Publishing*.
- [5] Barros da Silva, Joao Batista; Rodríguez, Ricardo (2004). "Una nueva visión del Cuadro de Mando Integral para el sector público". *Revista iberoamericana de contabilidad de gestión*, v. 2, n. 4, p.p. 117-148.
- [6] Project Management Institute. (2018). "The standard for organizational project management (OPM)". *Project Management Institute*.
- [7] Unger, Barbara Natalie; Gemünden, Hans George; Aubry, Monique (2012). "The three roles of a project portfolio management office: Their impact on portfolio management execution and success". *International Journal of Project Management*, v. 30, n. 5, p.p. 608-620. <https://doi.org/10.1016/j.ijproman.2012.01.015>

Un acercamiento a la innovación colaborativa en el *Hyperloop*: el caso de Zeleros

Trujillo-Adria, Yolanda

Escuela de doctorado, Universidad Politécnica de Valencia, yotruad@etsid.upv.es

RESUMEN

El coche, el tren, el barco y el avión, han permitido al ser humano llegar a lugares lejanos en poco tiempo. Ésta es una de las principales razones por las que Europa está apostando fuertemente por el *Hyperloop*, ya que podría crear un territorio más cercano, con algunas de las principales ciudades de negocios y turísticas del mundo, conectadas en 30 minutos. La tecnología *Hyperloop* ha llegado para quedarse y está previsto que sea una realidad en los próximos diez años. Este proyecto se centra en el caso Zeleros, la empresa española de *Hyperloop*, con sede en Valencia. Se presentará la tecnología, así como su historia y desafíos. Posteriormente se partirá de una visión general de la empresa, así como su modelo de negocio y principales objetivos futuros, fijándonos en cómo están trabajando con otras empresas para crear todo el sistema de transporte. Se estudiará la innovación colaborativa y se verá lo importante que es la interacción entre la academia y la empresa. Se finalizará con una propuesta de cómo pueden mejorar su relación con las empresas con las que trabajan.

Palabras clave: Innovación Colaborativa, Innovación Abierta, Tecnología *Hyperloop*, Zeleros.

INTRODUCCIÓN

La tecnología *Hyperloop* podría crear un transporte seguro, con la mayor velocidad del mercado y reducir drásticamente la contaminación, en los próximos años. Este transporte consiste en una cápsula o vehículo, que viaja a través de un tubo presurizado, alcanzando velocidades de alrededor de 1000 km/h [1]. El concepto fue estudiado por muchos científicos desde hace cientos de años, como Geerlings [2] cuando habló de transporte de alta velocidad y dió el ejemplo de la tecnología Maglev, utilizando la levitación magnética para aumentar la velocidad.

Desde 2013, cuando Elon Musk presentó su *Hyperloop Alpha* whitepaper [1], muchas empresas comenzaron a desarrollar su propia tecnología *Hyperloop* en una especie de "carrera espacial" que intenta poner el *Hyperloop* en servicio lo más rápido posible. Es difícil predecir el futuro, pero el llamado "quinto sistema de transporte" es casi una realidad, ya que hace menos de un año Virgin intentó su primer viaje con personas, en un tubo de 500m [3].

Algunas otras compañías importantes de la industria aeronáutica, ferroviaria y automovilística también han mostrado su interés en esta tecnología. La estrategia común, en este momento ha sido desarrollar ellos mismos la tecnología, o empezar a

invertir en el nuevo transporte, haciendo acuerdos con las nuevas empresas o incluso empezando a construir las partes del sistema de transporte que las empresas *Hyperloop* aún no están desarrollando, ya que no tienen la tecnología, ni el conocimiento como, por ejemplo, para construir el tubo o, el sistema de sujeción.

Este proyecto se centra en las empresas europeas de *Hyperloop*, centrándose en la empresa española de *Hyperloop*, Zeleros. Como necesitan relacionarse con los otros agentes, como necesitan colaborar para fomentar la innovación y crear un camino común en Europa, para hacer del *Hyperloop* una realidad en el continente.

MÉTODOS

Las primeras etapas del desarrollo de esta investigación se basaron en una metodología cualitativa basada en diferentes estudios de caso del sistema de transporte más similar en la actualidad, los trenes de alta velocidad. Para generar un modelo teórico sobre cómo podrían relacionarse estas empresas europeas de *Hyperloop*. También se realizaron entrevistas con el CEO de Zeleros, así como con el gerente de la unidad de negocio. Finalmente, se ha desarrollado una estrategia basada en la obtención de los datos cuantitativos para contrastar empíricamente el modelo obtenido.

RESULTADOS

Durante 2015, SpaceX anunció que patrocinaría un concurso universitario para trabajar en el prototipo *Hyperloop* desde diferentes perspectivas (diseño, sistema de propulsión, velocidad, etc.). El equipo, llamado *Hyperloop* UPV, obtuvo el Top Design Concept Award y el Premio a la Excelencia Técnica del Subsistema de Propulsión/Compresión. Obtuvieron un alto reconocimiento por ser el equipo más pequeño, donde consiguieron 2 premios, con solo cinco estudiantes, y pronto se presentaron muchas oportunidades para ellos, ya que los inversores vieron el potencial de esta idea.

Zeleros fue fundada en 2016 y se describen a sí mismos en su resumen ejecutivo [4] como: *"Zeleros es una empresa de alta tecnología que diseña, desarrolla, fabrica y comercializa vehículos Hyperloop. Su tecnología única permite implementar el Hyperloop escalable al reducir drásticamente el costo por km de infraestructura, mientras que el sistema opera a niveles de presión seguros para los pasajeros"*. Actualmente, más de 150 profesionales trabajan en el desarrollo de Zeleros.

Normalización en Europa

Este podría ser el mayor reto, ya que encontrar un marco común para todas las empresas determinará cuál está actualmente mejor adaptada, es decir, cuál será la líder en la carrera *Hyperloop*. En julio de 2020, TÜV SÜD e *Hyperloop* TT publicaron directrices para el diseño, la certificación y la operación [5]. El futuro de la legislación es el futuro del *Hyperloop* en Europa. Esto significa que todas las compañías de *Hyperloop* que operan aquí tratarán de imponer sus restricciones, intentando que sea su vehículo y concepto el que mejor se adapte a las normativas.

Innovación colaborativa para el caso Zeleros

Cuando se habla de innovación colaborativa para Zeleros, se deben abordar algunas consideraciones:

- 1º – Zeleros no es sólo una *start-up*, con una tecnología disruptiva, ni simplemente un nuevo mercado. No están intentando inventar un producto innovador, sino que están intentando demostrar la viabilidad de un nuevo sistema de transporte. Por esta razón, la innovación colaborativa en Zeleros tendrá una complejidad considerable y una forma particular de aplicar la teoría.
- 2º – Zeleros es una nueva empresa, que sigue desarrollando la tecnología. Este estudio debe ser reevaluado cuando cambien las restricciones iniciales.
- 3º – Zeleros es una empresa que surgió directamente de la universidad. Esta restricción también debe considerarse como el punto de partida del negocio y la innovación colaborativa.

Marco de innovación colaborativa

En el esquema de Zeleros, la innovación colaborativa comenzó en el primer momento. Estudiantes de diferentes másteres y departamentos se reunieron para comenzar a pensar en un *Hyperloop* factible, con la única ayuda de los informes Maglev [2], los antiguos estudios sobre el tubo neumático y el informe de Elon Musk [1]. A partir de este momento, se constituyó la empresa Zeleros *Hyperloop* y entonces se produjo la colaboración, entre varios departamentos y centros de investigación de la UPV y la empresa. Después de un tiempo, descubrieron que podían crear el sistema y hacer los cálculos, pero tampoco tenían el conocimiento de los medios para construir el vehículo, ni de todo el sistema. De esta manera, con la elección de los socios adecuados, en un futuro próximo, Zeleros podrá poner en servicio el sistema de transporte, ayudándose de estas empresas para construir las partes que ellos no pueden desarrollar. Hay que entender que Zeleros innova colaborativamente de diferentes maneras, con diferentes socios y en diferentes momentos. Debido a su complejidad y singularidad, aplica distintos tipos de colaboración para sus diferentes socios. Existen dos visiones principales de la innovación colaborativa de la empresa:

- Innovación colaborativa del vehículo: Zeleros está creando el vehículo, pero presumiblemente, se construirá en otra empresa, ya que los diferentes sistemas de comunicación y otras piezas serán desarrollados por sus proveedores.
- Innovación colaborativa del sistema de transporte: Entendiendo a Zeleros como el proveedor de vehículos, varias empresas diseñarán conjuntamente el sistema de transporte, para luego venderlo como un sistema completo a diferentes gobiernos. Este es un enfoque completamente diferente al primero.

Estudiando el modelo en términos de niveles de desarrollo tecnológica (TRL):

- El primer paso se centrará en la investigación tecnológica fundamental, aquí se pueden encontrar dos tipos diferentes de colaboración para este caso: Departamentos universitarios e institutos de investigación.
 - Al mismo tiempo, se comporta, junto a sus competidores, como un consorcio (no se crea legalmente así, pero se actúa como si lo fueran), ya que han

comenzado a presionar al gobierno de la UE para establecer un marco normativo.

- Cuando se desarrolla la viabilidad y la demostración, donde actualmente podemos encontrar a Zeleros, comienza la colaboración con los proveedores.

CONCLUSION

Durante este trabajo, se encontró un punto de mejora, pues las empresas no están trabajando colaborativamente para encontrar la mejor manera de hacer realidad el *Hyperloop*. Como no había una tecnología clara, ni un diseño definido y el trabajo de Musk era tan abierto, las diversas compañías han encontrado diferentes maneras de abordar el problema. Este es un viejo problema para la industria ferroviaria y debería haber sido obligatorio obtener esta experiencia y haberla aplicado al *Hyperloop*. En lugar de esto, el reglamento en la UE está teniendo lugar ahora. Demasiado tarde, ya que todas las empresas ya tienen sus prototipos con diferentes enfoques de sistema. Al mismo tiempo, mientras se ha estudiado la empresa Zeleros y su modelo de negocio, se puede ver que tiene algunos temas urgentes que abordar. Ya están definiendo a sus socios de innovación en su estrategia, pero no están creando las herramientas para un correcto intercambio de innovación. Necesitan tener estos conceptos claros, como por qué necesitan colaborar y cómo quieren hacerlo (especialmente en la gestión de propiedad intelectual y patentes). Una vez que saben cómo quieren relacionarse con las diferentes partes interesadas, deben abordar su estrategia. Es decir, crear una estrategia diferente para cada uno de los socios. Destacando el tipo de asociación que necesitan y desean, y los acuerdos de propiedad intelectual que tendrán. Teniendo esta estrategia preparada, entonces deben crear una cultura de empresa sólida con el fin de desarrollar su identidad. Son una empresa muy joven, entonces, al asociarse con empresas establecidas, necesitarán tener su estrategia y cultura claras. Si no es así, habrá posibilidad de perder su camino o incluso su identidad, que los ha posicionado donde están ahora. Siguiendo estos pasos estarán preparados para encontrar asociaciones adecuadas, incluso entre diferentes empresas europeas de *Hyperloop*, que puedan fomentar la estrategia europea sobre el desarrollo del nuevo sistema de transporte.

REFERENCIAS

- [1] Musk, Elon (2013). *Hyperloop Alpha*
https://www.tesla.com/sites/default/files/blog_images/hyperloop-alpha.pdf.
- [2] Geerlings, Harry (1998). "The rise and fall of new technologies: Maglev as technological substitution". *Transportation Planning and Technology*, pp. 263-286.
- [3] The Guardian (2020). *First passengers travel in Virgin's levitating hyperloop pod system*
<https://www.theguardian.com/technology/2020/nov/09/first-passengers-travel-in-virgins-levitating-hyperloop-pod-system>.
- [4] Zeleros (2019). "Executive Summary". *Zeleros Hyperloop*.
- [5] Gkoumas, Konstantinos; Christou, Michails (2020) "A Triple-Helix Approach for the Assessment of Hyperloop Potential in Europe" *Sustainability*, pp. 12, 7868.

Aprendizaje Basado en Proyectos en las Titulaciones de Grado de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Sanchis, Raquel⁽¹⁾

(1) Departamento de Organización de Empresas. Escuela Politécnica Superior de Alcoy. Universitat Politècnica de València. Plaza Ferrándiz y Carbonell nº2, 03801 Alcoy (Alicante) e-mail: rsanchis@cigip.upv.es

RESUMEN

La metodología activa de Aprendizaje Basado en Proyectos (ABP) mejora la motivación, el rendimiento académico, la comunicación efectiva y las habilidades de resolución de problemas de los estudiantes. Para aprovechar estos beneficios y promover la colaboración y coordinación entre asignaturas, desde la Escuela Politécnica Superior de Alcoy de la Universitat Politècnica de València se ha apostado por la incorporación del ABP en los últimos cursos de Grado a través de un proyecto de innovación y mejora educativa. El objetivo de este artículo es describir dicho proyecto junto con los resultados obtenidos.

Palabras clave: Aprendizaje Basado en Proyectos, Grados, EPSA, Alcoy, UPV

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje basado en proyectos (ABP) es un enfoque pedagógico constructivista que tiene como objetivo generar un aprendizaje profundo pues se basa en la búsqueda y la indagación para abordar cuestiones y preguntas que reales y relevantes para la temática que se está estudiando [1]. El ABP utiliza proyectos como metodología de enseñanza sistemática e involucra a los estudiantes en el aprendizaje de competencias y habilidades a través de trabajos de investigación y preguntas originales. En este tipo de metodología son los estudiantes los que desempeñan un papel central en los procesos de diseño, resolución de problemas y toma de decisiones. De esta forma, el ABP permite a los estudiantes trabajar con autonomía.

PROYECTO DE INNOVACIÓN Y MEJORA EDUCATIVA DE INCORPORACIÓN DE ABP

El Proyecto de Innovación y Mejora Educativa (PIME) Institucional: “Incorporación del ABP en las titulaciones de Grado de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA)” de la Universitat Politècnica de València (UPV) tiene por objetivo desarrollar la formación basada en competencias, a través de la implementación de metodologías que fomentan el aprendizaje activo del alumno, por medio del método de ABP en los últimos cursos de las titulaciones de grado de la EPSA. El Campus de Alcoy de la UPV consta actualmente con 6 Grados: (i) Ingeniería en Diseño Industrial y Desarrollo de Productos (GIDIDP); (ii) Ingeniería Informática (GII); (iii) Administración y Dirección de Empresas (GADE); Ingeniería Eléctrica; Ingeniería Química (GIQ); e Ingeniería Mecánica (GIM); así como dos dobles grados de Gestión Turística y ADE; ADE e Informática. Y por tanto

dichas titulaciones han sido las que han implementado la metodología ABP en diversas asignaturas. El proyecto, con una duración de 2 años, se encuentra al final de la segunda anualidad. La Tabla 1 muestra las actividades y los resultados obtenidos durante los cursos académicos 2019-2020 y 2020-2021.

Tabla 1. Actividades y resultados desarrollados en el marco del PIME.

Año	Actividades	Resultados
2019-2020	Identificar materias de tercero y cuarto curso de grados de la EPSA para implementar ABP.	Propuesta de materias, asignaturas y profesores implicados.
	Identificar las necesidades formativas del profesorado implicado en las materias anteriores.	Plan de formación y asesoramiento.
	Diseñar los diferentes modelos ABP dependiendo de las características específicas de cada Grado	10 modelos ABP definidos.
	Diseñar un plan de seguimiento donde se definirán las evidencias que permitan conocer el impacto en el aprendizaje del alumno	Cuestionarios de satisfacción del alumnado.
20-21	Implementar los modelos en cada titulación	10 modelos implementados.
	Evaluar los resultados de los proyectos obtenidos en cada titulación	Cuestionarios para profesorado, <i>focus groups</i> y entrevistas.

Entre las actividades destacar que se identificaron las asignaturas de tercer y cuarto curso de cada uno de los grados que eran candidatas a integrarse en el/los modelos ABP para generar grupos de trabajo de profesores con el fin de abordar estos cambios metodológicos. Asimismo, se era consciente del reto que suponía esta iniciativa, por lo que se diseñó un plan de formación focalizado en la metodología ABP, para dar soporte al profesorado en la definición y/o implementación de los modelos ABP. De forma paralela, se realizó un seguimiento periódico para tener retroalimentación y resolver posibles problemas que pudieran surgir, como por ejemplo la gestión de la docencia en época de pandemia. Finalmente, se está realizando una evaluación sistemática de los resultados e impacto en el aprendizaje de los alumnos.

En un principio, se consideró que tendría más probabilidades de éxito empezar con asignaturas de cuarto curso ya que existía un menor número de alumnos implicados en cada asignatura, y las temáticas eran más específicas, lo que permitiría encontrar mayores sinergias entre profesores y asignaturas, para, posteriormente, transferir esta iniciativa a otros cursos y asignaturas o titulaciones de máster. Sin embargo, finalmente y dependiendo de la titulación, hay grados en los que han participado también asignaturas de primer y segundo curso, ya que sentaban las bases de conocimiento para el desarrollo del modelo ABP en terco y cuarto.

Asimismo destacar que, muchas asignaturas ya utilizaban la metodología ABP de forma individual, pero pocas eran las asignaturas que colaboraban de manera transversal y colaborativa en el desarrollo de un proyecto que tuviese que ser gestionado y resuelto por los alumnos. La definición de los diferentes modelos ABP ha requerido un gran esfuerzo en la identificación de asignaturas susceptibles a implementar este tipo de metodología, en el análisis de los contenidos de las diferentes asignaturas involucradas, en el estudio de sus complementariedades y sinergias, así como en la identificación de los conocimientos previos necesarios para la realización de las actividades predecesoras del proyecto dentro y entre asignaturas junto con la secuencia y duración de cada una de las actividades y los métodos de evaluación. Para cada una de las fases del proyecto que los estudiantes deben desarrollar, se ha estudiado en detalle qué conocimientos precisan y en qué nivel de dominio, así como las entradas y salidas de cada una de las actividades para que el modelo ABP fuera concordante a sus objetivos formativos. Durante el curso 2019-2020 se definieron 12 modelos ABP colaborativos y transversales, de los cuales durante el curso 2020-2021, y pese a la pandemia, se

implementaron 10 de ellos. La Tabla 2 muestra por cada titulación, los diferentes modelos ABP que actualmente están siendo implementados, junto con el número de asignaturas (NA) que participan en cada uno de ellos, el número de profesores (NP) y alumnos (NAL) involucrados en cada modelo ABP. Asimismo, también se muestran diferentes referencias (R) con información adicional acerca de cada uno de los modelos ABP desarrollados. Aunque una de las premisas iniciales fue tan solo participaran asignaturas de los últimos dos cursos, en algunos modelos ABP, debido a sus características específicas, también han participado asignaturas de otros cursos.

Tabla 2. Modelos ABP definidos por cada titulación.

Grado	#	Modelo ABP	NA	NP	NAL	R
GIDIDP	1	Proyecto de Diseño de un producto	9	9	160	
GII	2	Proyecto de Programación y Estructuras de datos y algoritmos	2	3	94	
	3	Proyecto de Ingeniería del software en contextos de negocio	4	4	69	[2]
	4	Proyecto de Videojuegos	2	2	18	[3]
GADE	5	Proyecto de Asesoría y Finanzas	2	2	7	[4]
GIM	6	Proyecto de Ingeniería de Proyectos	5	4	129	[5]
	7	Proyecto de Diseño e Ingeniería de Vehículos	4	4	29	[7]
	8	Proyecto de diseño y cálculo de un depósito a presión con Solid Works con materiales compuestos	3	3	19	[8]
	9	Proyecto de Diseño y Fabricación de Máquinas y Prototipos	3	4	125	[9]
GIQ	10	Diseño de una columna de adsorción para la eliminación de colorantes en aguas residuales en la industria textil	21	16	66	[10]
Total			55	51	716	

La situación actual caracterizada por la pandemia provocada por el COVID-19 ha obligado a muchas universidades a adaptar la docencia a un modelo híbrido en el que se combina la modalidad de docencia presencial con docencia virtual. La implementación de los diferentes modelos ABP se ha realizado en este contexto tan extraordinario que se ha dado a nivel mundial. Es por ello que algunas de las actividades que estaban planificadas y que fueron definidas durante el curso 2019-2020 se han tenido que adaptar para poder ser llevadas a cabo en esta situación. El GII es en el que menor impacto ha tenido la pandemia, ya que al ser proyectos relacionados con el desarrollo de aplicaciones informáticas, videojuegos, etc. su adaptación al contexto virtual no ha resultado excesivamente compleja. En grados como por ejemplo GIM o GIQ, el impacto de la pandemia ha sido mucho mayor, ya que actividades como por ejemplo la fabricación de prototipos o la realización de ensayos químicos que requerían presencialidad han tenido que ser adaptadas al contexto virtual y, en algunas ocasiones, se ha tenido que rediseñar completamente la actividad que estaba prevista inicialmente.

CONCLUSIONES

El ABP es una metodología activa centrada en el aprendizaje que presenta numerosos beneficios pues mejora la motivación, el rendimiento académico, la comunicación efectiva y las habilidades de resolución de problemas de los estudiantes. Para aprovechar estos beneficios y promover la colaboración y coordinación entre asignaturas, el presente PIME tiene como objetivo incorporar la metodología ABP en los

últimos cursos de 5, de los 6 Grados que se imparten en la EPSA, mediante la definición e implementación de 10 modelos ABP de diferente naturaleza dependiendo de la titulación y que abarca un total 55 asignaturas con más de 50 docentes y beneficiando a más de 700 alumnos [11].

AGRADECIMIENTOS

La autora quiere agradecer al Vicerrectorado de Recursos Digitales y Documentación y el Vicerrectorado de Estudios, Calidad y Acreditación bajo la Convocatoria de Aprendizaje + Enseñanza (Convocatoria de Aprendizaje + Enseñanza (A+D2019)) y el Proyecto: PIME-A-157 por la financiación. Del mismo modo, desean también agradecer el apoyo del Instituto de Ciencias de la Educación de la Universitat Politècnica de València, la Comisión de Evaluación y Seguimiento de Proyectos de Innovación y Mejora Educativa (CESPIME) y a la Escuela Politécnica Superior de Alcoi.

REFERENCIAS

- [1] Markham, T. (2012). *Project Based Learning: Design and Coaching Guide: Expert Tools for Innovation and Inquiry for K-12 Educators*. HeartIQ Press.
- [2] Esparza Peidro, J., Golf Laville, E. J., Izquierdo-Doménech, J. J., Tomas Miquel, J. V., & Sanchis, R. (2020). "Definition of Project-Based Learning Models in the Computer Engineering Degree". *EDULEARN Proceedings*, p.p. 3966-3972.
- [3] Linares-Pellicer, J., Orta-López, J., Salavert-Torres, J., Segura Flor, M. J., Silvestre Cerdà, J. A., & Sanchis, R. (2020). "Towards Inter-Subject Project-Based Learning in Programming-Related Courses at Computer Science Studies". *EDULEARN Proceedings*, p.p.3973-3978.
- [4] Capó-Vicedo, J., Benito, A., Montava, S., & Sanchis, R. (2021). "Project-Based Learning in Financials Advice". *EDULEARN Proceedings*.
- [5] Pérez-Sánchez, M., Díaz-Madroñero Boluda, F. M., Mula, J., & Sanchis, R. (2020). "The Sustainable Development Goals (SDGs) Applied to Higher Education. A Project Based Learning Proposal Integrated with the SDGs in Bachelor Degrees at the Campus Alcoi (UPV)". *EDULEARN Proceedings*, p.p. 3997-4005.
- [6] Pérez-Sánchez, M., & Sanchis, R. (2021). "Sustainable Development Goals Integrated in Project-Based Learning in the Mechanical Engineering Degree". *Proceedings of INTED2021*, p.p. 7480 – 7487.
- [7] Garcia-Garcia, D., Montanes, N., Quiles-Carrillo, L., Ivorra-Martinez, J., & Sanchis, R. (2021). "Implementation of the Project Based Learning Methodology in the "Materials. Design and Restyling" Subject". *Proceedings of INTED2021*, p.p. 9883– 9891.
- [8] Balart, R., Montanes, N., Quiles-Carrillo, L., Jordá-Gisbert, S., Sanchis-Gomis, H. C., & Sanchis, R. (2020). "Model Design and Calculation with Polymeric and Composite Materials through Project-Based Learning". *EDULEARN Proceedings*, p.p. 3979-3986.
- [9] Montava-Jorda, S., Colomer Romero, V., Martínez Sanz, A.V., Reig Pérez, M.J., & López Esteve, F. (2021). "Implementation of Project-Based Learning at a Multidisciplinary Level of the Specialization in Design and Manufacture of Machines and Prototypes in the Degree of Mechanical Engineering". *EDULEARN Proceedings*.
- [10] Carbonell, C., Cardona, S.C., Domínguez, I., Fombuena, V., López-Pérez, M.F., Lora, J., & Sanchis, R. (2021). "Project-Based Learning as a Coordination Methodology between Subjects in a Chemical Engineering Degree". *Proceedings of INTED2021*, p.p. 5965 – 5974.
- [11] Sanchis, R., Mula, J., Cantó Colomina, B., García-Sanoguera, D., & Torregrosa López, J. I. (2020). "Incorporación del aprendizaje basado en proyectos en las titulaciones de grado del Campus de Alcoi de la Universitat Politècnica de València". En *IN-RED 2020: VI Congreso de Innovación Educativa y Docencia en Red*, p.p. 366-376).

Implantación de un Sistema de Seguimiento de la Formación de los MOOC

Díaz, Pablo ⁽¹⁾, **Belda, Raquel** ⁽²⁾, **D'Angelo, Eugenio** ⁽³⁾, **Formica, Costantino** ⁽⁴⁾, **Dimopoulou, Nefeli** ⁽⁵⁾, **Kazantzidou, Natassa** ⁽⁶⁾, **Aristidis, Protopsaltis** ⁽⁷⁾, **Schorer, Antonia** ⁽⁸⁾, **Gavalas, Damianos** ⁽⁹⁾, **Kostas, Apostolos** ⁽¹⁰⁾, **Makrides, Gregoris A.** ⁽¹¹⁾, **Kyrillou, Roula** ⁽¹²⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de València-Campus de Alcoy (Spain), pdiazga@txp.upv.es*

(2) *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de València-Campus de Alcoy (Spain), rabelan@txp.upv.es*

(3) *Department of Law and Economics, Pegaso Online University (Italy), eugenio.dangelo@unipegaso.it*

(4) *Department of Law and Economics, Pegaso Online University (Italy), costantino.formica@unipegaso.it*

(5) *European Project Manager, IDEC SA (Greece), nefeli@idec.gr*

(6) *European Project Manager, IDEC SA (Greece), natassa@idec.gr*

(7) *Friedrich-Alexander-Universität (Germany), Aristidis.Protopsaltis@ili.fau.de*

(8) *Friedrich-Alexander-Universität (Germany), antonia.schorer@ili.fau.de*

(9) *Department of Product and Systems Design Engineering, University of Aegean (Greece), dgavalas@aegean.gr*

(10) *Department of Primary Education, University of Aegean (Greece), apkostas@aegean.gr*

(11) *European Association Erasmus Coordinators (Cyprus), makrides.g@eaecnet.com*

(12) *European Association Erasmus Coordinators (Cyprus), kyrillou.r@eaecnet.com*

RESUMEN

En los últimos años, el sistema educativo ha sufrido una importante transformación para adaptarse a las nuevas circunstancias, evolucionando hacia un aprendizaje en línea. Esta evolución se ha reflejado en un considerable crecimiento de los MOOC y cursos online ofertados por diferentes proveedores en plataformas digitales.

El proyecto ASTRE tiene como objetivo desarrollar un sistema de seguimiento de los alumnos de MOOC e integrarlo dentro del sistema de gestión de calidad de las asociaciones proveedoras de MOOC y docencia online.

Con una etapa inicial de recopilación de datos e información, mediante la realización de encuestas y entrevistas a proveedores de MOOC y cursos online, se ha definido la situación actual del seguimiento de los alumnos por parte de los proveedores de estos cursos. Los datos indican un escaso seguimiento de los alumnos y del impacto de la formación en su desarrollo profesional; así como, una insuficiente explotación de esta retroalimentación como oportunidad de mejora de la calidad de los cursos ofertados. Partiendo de esta base, se ha elaborado una encuesta como herramienta central del sistema de seguimiento planteado y se ha lanzado a un determinado número de egresados de MOOC en una prueba piloto.

Palabras clave: encuesta, egresado, calidad, enseñanza, cursos aprendizaje electrónico, online.

INTRODUCCIÓN

Los cursos MOOC (*Massive Online Open Courses*) son cursos abiertos, masivos y en línea, con un alcance global pensado para utilizar internet como principal medio de comunicación [1]. En los últimos años, Europa ha sido testigo de una rápida y masiva expansión del *e-learning*. Un número cada vez mayor de adultos sigue cursos de aprendizaje electrónico y MOOC, con diferentes motivaciones [2].

El proyecto ASTRE tiene como objetivo desarrollar un sistema de seguimiento para los alumnos de MOOC. En el proyecto participan 6 socios que representan a cinco países de la UE: España, Alemania, Grecia, Chipre e Italia. Los socios son cuatro universidades (FAU-Friedrich-Alexander-Universität, PEGASO-Universidad en línea de Pegaso, UAEGEAN- Universidad del Egeo y UPV-Universitat Politècnica de València), la Asociación Europea de Coordinador Erasmus de Chipre (EAEC) y una empresa dedicada a la promoción del aprendizaje permanente y electrónico (IDEC) [3].

El proyecto ASTRE está dividido en dos paquetes de trabajo. El primero se basa en el desarrollo del sistema de seguimiento, que se establecerá como un mecanismo de seguimiento permanente y se integrará en los sistemas existentes de gestión de calidad de las organizaciones proveedoras de docencia online y/o MOOC. El segundo paquete consiste en desarrollar una guía metodológica para los proveedores de MOOC que deseen implementar el sistema de seguimiento con sus propios recursos y proporcionará paso a paso orientación metodológica.

OBJETIVOS

Los objetivos del proyecto son:

- Desarrollar un sistema de seguimiento para los estudiantes de MOOC.
- Realizar una prueba piloto del sistema de seguimiento.
- Apoyar a los proveedores de docencia online o MOOC a establecer el mecanismo de seguimiento e integrarlo en su sistema de aseguramiento de calidad.

El establecimiento de un sistema de seguimiento de los graduados es un gran activo para el sistema de gestión de calidad de los proveedores de MOOC y aprendizaje online. Los resultados obtenidos con el sistema de seguimiento permitirán la identificación de las fortalezas y las debilidades de la actividad formativa evaluada. Todo ello, con la finalidad de aumentar la satisfacción del egresado que requiere mejorar sus competencias, conocimientos y habilidades; es decir, una actualización y capacitación profesional que le permita adaptarse y responder a las nuevas demandas del mercado laboral y de la sociedad.

RESULTADOS

En la primera etapa del proyecto, se arrancó con un estudio del contexto transnacional con el objetivo de analizar la situación de los cursos masivos abiertos en línea en los países implicados, identificar los principales proveedores de MOOC, analizar sus necesidades de seguimiento de sus alumnos e identificar ejemplos de actividades de seguimiento.

Para las encuestas a los proveedores de MOOC, se diseñó un cuestionario para identificar las necesidades de los proveedores. La encuesta se lanzó a través de la

herramienta EUSurvey. Cada socio envió el enlace a sus contactos y a las direcciones obtenidas de la investigación documental y se dio un periodo de 20 días para obtener respuestas. El objetivo de la encuesta era alcanzar al menos 200 proveedores y un mínimo de 40 respuestas de al menos 10 países diferentes.

Se recibieron 59 respuestas válidas de 27 países diferentes de todo el mundo. De estas respuestas, 40 de países de la UE, incluidos los países del consorcio, y 19 de países de fuera de la UE. Posteriormente, se realizaron 9 entrevistas en profundidad a proveedores de MOOC. En la encuesta se realizaron preguntas sobre años de experiencia de los proveedores en cursos MOOC, tipo de cursos ofertados, duración, oferta de certificado de asistencia, ratio de abandono, oferta de programa de asesoramiento profesional a los alumnos, realización de seguimiento de los alumnos y de su desarrollo profesional, entre otras.

Los resultados obtenidos de las encuestas y entrevistas fueron analizados estadísticamente. Cabe destacar:

- El 45% de los cursos ofertados no superan las 4 semanas de duración, mientras que alrededor del 18% superan las 10 semanas. Alrededor del 45% de los encuestados ofrece un certificado de asistencia o una acreditación de los conocimientos.
- Las principales razones/motivaciones de los alumnos para asistir al MOOC es el desarrollo profesional, seguido por la certificación-enriquecimiento del CV y desarrollar competencias y perfeccionamiento personal.
- Sólo el 32% de los proveedores encuestados realiza un seguimiento de los alumnos y sólo el 26,67% hace un seguimiento del desarrollo profesional de los graduados. De este seguimiento, solo el 15% de los sistemas de seguimiento realizados por los proveedores obtiene una respuesta superior al 50% de los encuestados.
- De los proveedores que realiza seguimiento, sólo el 23,33% considera la información aportada por el sistema de seguimiento; y sólo el 15% de los proveedores admite analizar y utilizar los datos para la extracción de nuevos conocimientos.
- Sobre el método empleado para el seguimiento de los graduados, la mayoría utilizan el mail, seguido por la encuesta en línea y las redes sociales, entre otras opciones.

De las 9 entrevistas en profundidad que se realizaron, se obtuvieron conclusiones muy similares a las de la encuesta. Casi todos los entrevistados confirmaron la falta de un sistema de seguimiento detallado y bien desarrollado. Además, las entrevistas también reforzaron la conclusión de la encuesta, que la principal razón por la que los alumnos asisten a un curso online o un MOOC es para mejorar sus perspectivas profesionales, ya sea encontrando empleo o mejorando su CV. Por lo tanto, un sistema de seguimiento de estas características debería ser de gran valor para todos los proveedores.

Tras las conclusiones de la fase de investigación documental realizada, el proyecto entró en la etapa del desarrollo de un sistema de seguimiento. Para ello, se establecieron los objetivos cognitivos pertinentes y los indicadores necesarios; se prepararon las preguntas del cuestionario, acorde a los indicadores seleccionados; se determinó el plan de muestreo; se decidió la configuración de datos y un procedimiento de análisis de resultados; se describió un mecanismo de incentivo para los encuestados; se decidió la vía para llegar al grupo muestra de estudiantes; se concretó la herramienta para lanzar la encuesta; se estableció la información adecuada para divulgar interna y externamente los resultados obtenidos; se concretaron los recursos a utilizar en el proceso; y se concretó la medición del tiempo.

Para el desarrollo y el envío de la encuesta del sistema de seguimiento se han utilizado las aplicaciones Google Forms y EUSurvey. Google Forms es una herramienta que permite recopilar información de los usuarios a través de una encuesta o test personalizado. EUSurvey es un sistema de gestión de encuestas en línea de la Comisión Europea, para crear y publicar formularios. En la prueba piloto, actualmente en marcha, la encuesta ha sido lanzada por cuatro proveedores de MOOC o docencia online (UPV, ILI FAU, UAEgean y Pegaso). Los objetivos de esta prueba piloto son el envío de la encuesta a un total de 8000 graduados (2000 egresados por país), con el objetivo de obtener una tasa de respuesta del 30%, 2400 respuestas (600 respuestas por país).

CONCLUSIONES

La investigación documental pone de manifiesto el diferente nivel de desarrollo de la implantación de los MOOC y cursos online en los países europeos. Existe una gran oferta de cursos por parte de las universidades, aunque es destacable el hecho de que algunas organizaciones también ofrecen algunos cursos MOOC. Además, se confirma que la motivación de los estudiantes para estudiar un MOOC es el desarrollo profesional, seguido por el desarrollo de habilidades y competencias. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto que los proveedores de MOOC no comprueban si este objetivo se consigue con los egresados que han realizado el curso.

Con la implantación de este sistema de seguimiento de la formación recibida por los egresados, se desea conocer el impacto que la formación ha tenido en alumnos con diferentes motivaciones y diferentes grados de compromiso en lo referente a:

- Acceso, mantenimiento o mejora del empleo de los egresados.
- La mejora de la cualificación de los graduados y, en consecuencia, la mejora de la competitividad de las empresas.
- La adecuación de las acciones formativas a las necesidades del mercado laboral y la eficiencia de los recursos económicos y medios empleados.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto ASTRE ha recibido financiación de la Agencia Nacional Española Erasmus + de la Unión Europea bajo el acuerdo de subvención nº 2019-1-ES01-KA204-065644. Las opiniones, resultados y conclusiones o recomendaciones expresadas en este documento son las de los autores y no reflejan necesariamente la opinión de la Unión Europea.

REFERENCIAS

- [1] Guerrero, Catalina (2015). "UMUMOOC Una propuesta de indicadores de calidad pedagógica para la realización de cursos MOOC". *Campus Virtuales*, v. 4, n. 2, p.p. 70-76.
- [2] Protosaltis, Aristidis; Schorer, Antonia; Gavalas, Damianos; Kostas, Apostolos; Makrides, Gregoris; Kyriou, Roula; Dimopoulou, Nefeli; Kazantzidou, Natassa; D'Angelo, Eugenio; Formica, Costantino; Díaz, Pablo; Gisbert, Jaime (2021). "Tracking, a necessity to improve online learning". En: *INTED2021*, p.p. 7082-7088.
- [3] Automatic System for TRacking E-Learners. *ASTRE*. [https:// trackingelearners.eu/](https://trackingelearners.eu/).

Práctica de Aprendizaje Profundo en la Asignatura de Tecnología para Sistemas Inteligentes

A. Molina-Picó⁽¹⁾, J. Jordán-Nuñez⁽²⁾, B. Micó-Vicent⁽²⁾

*(1) Departamento de Informática de Sistemas y Computadores,
Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: antoniomolina@disca.upv.es*

*(2) Departamento de Ingeniería Gráfica, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: jorjornu@upv.es*

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de una práctica llevada a cabo por los alumnos de la asignatura Tecnología para Sistemas Inteligentes, impartida en el Grado de Ingeniería Informática (Universitat Politècnica de València, Campus d'Alcoi). La práctica desarrolla una aplicación de reconocimiento de voz en el que un sistema Arduino se entrena para que pueda discriminar entre unos pocos comandos y actuar en consecuencia. Los alumnos tienen que grabar los ficheros con su propia voz para entrenar el modelo y compartir entre ellos las muestras con la intención de mantener una base de datos lo suficientemente representativa.

Palabras clave: Aprendizaje Profundo, TinyML, Arduino

INTRODUCCIÓN

Cada vez existen más dispositivos en el mercado que aplican algoritmos de Inteligencia Artificial sin que realmente seamos conscientes de las virtudes y riesgos que suponen. Los asistentes de voz son un claro ejemplo de este tipo de aplicaciones [1]. Todas las grandes tecnológicas han apostado por ofrecer su versión: Amazon ha desarrollado a Alexa, Microsoft a Cortana, Apple a Siri y Google a Google Assistant. Todos estos dispositivos que aplican reconocimiento de voz, ejecutan los algoritmos en la nube: envían el streaming de audio con la petición y reproducen la respuesta recibida por los servidores. Esta forma de operar hace que tengan que permanecer continuamente en escucha, pudiendo generar problemas serios de privacidad en caso de que sean hackeados. Para solucionar esta limitación, TinyML [2] permite ejecutar algoritmos de reconocimiento de voz en dispositivos que no consumen prácticamente nada y que sean estos los que tras reconocer algún comando activen a otro equipo de mayor consumo que ya sea el encargado de enviar la petición a la nube. El dispositivo que se utiliza para llevar a cabo esta práctica se llama Arduino Nano BLE 33 [3] y se trata de una placa de circuito impreso de bajo coste, bajo consumo y con una gran capacidad sensorial. En esta práctica se pretende que el alumno programe el equipo Arduino de tal manera que sea capaz de reconocer varios comandos y actuar en consecuencia: si la palabra sintetizada y reconocida es “verde”, el equipo debe proceder a encender un led de color verde. Si la palabra es “rojo”, se debe activar el led de ese color y si es “apágate”, debe desactivarlos todos. La actuación sobre los leds no conlleva ninguna complejidad, pero abre un abanico de posibilidades en cuanto a posibles integraciones con motores u otro tipo de actuadores. Para conseguir este objetivo, es necesario recorrer todas las fases del proceso de Aprendizaje Profundo, desde la captación de muestras de audio, pasando por el entrenamiento y generación del modelo, hasta llegar a la ejecución final del modelo en el dispositivo [4]. La fase de captación de muestras de voz se plantea

como un trabajo colaborativo con todo el grupo de la clase para partir de una cantidad de muestras suficiente y variada para entrenar el modelo.

OBJETIVOS

Esta práctica tiene dos objetivos conceptuales en los que el alumno debe afianzar los conocimientos teóricos adquiridos (1 y 2) y dos objetivos procedimentales que pretenden que el alumno sepa aplicar la metodología correcta ante una aplicación de inteligencia artificial de este estilo (3 y 4). Integrar todas las etapas necesarias en el proceso de ML en una aplicación real de reconocimiento de voz. Evaluar el modelo de predicción generado citando términos estadísticos como la matriz de confusión, el parámetro de pérdidas o la probabilidad de aciertos. Combinar el uso en cascada de varias herramientas software en el que los resultados generados por una de ellas se utilizan como entrada de otra. Conocer herramientas colaborativas existentes como Google Collab o Edge Impulse que permiten ejecutar código en servidores remotos mucho más potentes que los equipos personales.

DESARROLLO DE LA PRÁCTICA

Los alumnos de la asignatura que vayan a realizar la práctica necesitan disponer de un guion en el que se vayan listando todos los pasos que tienen que ir aplicando. Esta memoria se le debe facilitar al alumno con anterioridad a la práctica y recomendar una lectura previa. Se trata sin duda alguna de un ejercicio complejo, en el que principalmente se pide al alumno que vaya realizando todas y cada una de las tareas establecidas de manera ordenada. Se deben ejecutar diferentes fases.

La primera tarea que deben abordar los alumnos es la de recopilar las muestras necesarias para entrenar el modelo de aprendizaje. Estas muestras de audio deben ser grabadas de manera individual, pero compartidas por todo el grupo de clase. Aun así, es conveniente tener presente que la mayoría de alumnos comparten el mismo género y perfil sociodemográfico, y que si se ejecuta el algoritmo con un perfil muy distinto, es probable que el algoritmo no sea capaz de discriminar correctamente. Todos los ficheros de audio deben compartir las mismas características en cuanto a duración (1 segundo) y frecuencia de muestreo (16 kHz). El número de muestras que se aconseja crear a cada alumno es de 20 elementos para cada palabra: *rojo*, *verde* y *apágate*.

La fase de preprocesado es necesaria en la mayoría de aplicaciones de aprendizaje automático. Cuando se procesan imágenes es casi inevitable aplicar alguna conversión, modificar la resolución de la imagen o modificar parámetros como el contraste o el brillo. Pues en esta práctica también es necesario realizar un preprocesado de los ficheros de audio capturados que nos permitan preparar las muestras para el modelo de aprendizaje. En una primera fase de preprocesado se van a añadir distintos sonidos de fondo a las muestras para que el algoritmo pueda ser discriminantes en entornos con barullo o interferencias. En una segunda fase se balancea el número de muestras y finalmente se separan en dos conjuntos: entrenamiento y testeo. La separación en estos grupos se realiza con una ratio 80/20, es decir, el 80% de las muestras se van a utilizar para entrenar el modelo y el 20% restante para testearlo. El programa en python que ejecuta esta fase de preprocesado se le proporciona al alumno, de manera que éste solo debe analizar detalladamente cada línea de código y realizar una pequeña adaptación en algunas variables para que la ejecución sea correcta.

Para generar el modelo vamos a utilizar una plataforma online del estilo de Google Colab, llamada Edge Impulse. Este servicio web basado en TinyML permite generar

modelos de aprendizaje automático de una manera muy intuitiva para que sean ejecutados en dispositivos de bajo consumo. El alumno debe importar los datos en la plataforma, y se le plantea al alumno dos formas para hacerlo: una forma manual o ejecutando un pequeño programa que lo hace de manera automática. Seguidamente se debe diseñar el modelo de aprendizaje, en el que el alumno debe elegir entre una serie de opciones los mecanismos tanto para el bloque de procesado (la plataforma recomienda aplicar los Coeficientes Cepstrales en las Frecuencias de Mel [5]), como para el propio bloque de aprendizaje (se recomienda aplicar una Red Neuronal Convolutiva).

El siguiente paso consiste en entrenar el modelo que va mostrando los resultados parciales en cada simulación. Finalmente, en la fase de ejecución, el alumno debe seleccionar el dispositivo en el que va a ejecutar el modelo (Arduino Nano BLE 33 en este caso) y automáticamente se genera un fichero comprimido que el alumno debe descargar.

La librería exportada en Edge Impulse debe abrirse con la aplicación Arduino y realizar unos pequeños ajustes respecto a la presentación de los resultados. La aplicación debe obtener los resultados de predicción y actuar consecuentemente sobre el led verde o rojo, según el comando recibido.

RESULTADOS

Los resultados proporcionados al realizar el entrenamiento del modelo son un buen indicador de la bondad del modelo. Estos resultados se representan en algunos parámetros de salida como las pérdidas (*loss*), que indica cómo de alejados están las predicciones de los valores reales, o la precisión (*accuracy*) que indica la probabilidad existente que una nueva muestra se clasifique correctamente. Además de estos parámetros, los resultados del modelo también se representan gráficamente mediante la matriz de confusión (Tabla 1) y la distribución de las muestras clasificadas correcta e incorrectamente (Figura 1).

Tabla 1. Matriz de confusión obtenida al aplicar el conjunto de test sobre el modelo. Las filas corresponden a las etiquetas reales y las columnas representan las predicciones.

	ambiente	desconocido	rojo	apágate	verde
_ambiente	98.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0%
_desconocido	3.6%	74.7%	3.1%	16.5%	2.1%
rojo	0%	1.0%	99.0%	0%	0%
apágate	2.1%	5.2%	0%	92.7%	0%
verde	0%	1.0%	0.5%	0%	98.4%

Es destacable que los valores de clasificación correcta en los comandos “rojo” y “verde” es muy elevado. Es muy probable que la razón sea porque el grupo de palabras que se clasifican como “_desconocido” son palabras de habla inglesa muy diferentes a las palabras en cuestión. Esta diferencia es más notable con la palabra “rojo” y puede que sea por esta misma razón: el fonema *erre* vibrante con el que empieza la palabra es poco común en lengua inglesa. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los resultados estadísticos obtenidos son teóricos y que, en la ejecución final, es posible que nuestro modelo no se comporte tan bien como se espera. La razón de este comportamiento podría ser porque las muestras de entrenamiento no son tan representativas como debería, pero también podría deberse a diferencias significativas entre el micrófono con el que se han tomado las muestras de entrenamiento y el

micrófono del Arduino en el que se ejecuta el programa final. Para mejorar estos resultados, el alumno puede ajustar de manera experimental el umbral de sensibilidad y establecer las actuaciones sobre los leds con valores inferiores de predicción, aunque esto pueda ocasionar la aparición de algún falso positivo.

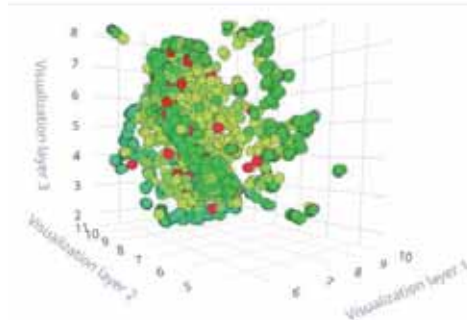


Figura 1. Distribución de los datos de entrenamiento clasificados por la red neuronal. En verde se representan las muestras clasificadas correctamente y en rojo las clasificadas erróneamente

CONCLUSIONES

En este artículo se ha propuesto una práctica de Aprendizaje Profundo a los alumnos en la asignatura de Tecnologías para Sistemas Inteligentes del Grado de Ingeniería Informática. Desde un punto de vista académico, se trata de un ejercicio completo en el que el alumno atraviesa por todo el proceso necesario para llevar a cabo una aplicación de reconocimiento de voz, desde la obtención de muestras de audio hasta la ejecución final en una pequeña placa de circuito impreso. No es objetivo de esta práctica que el alumno recuerde parámetros propios de la red neuronal utilizada o el algoritmo de procesamiento utilizado, pero sí que tenga una visión global de todos los pasos necesarios para desarrollar una aplicación de aprendizaje profundo y que conozca que es algo que hoy en día puede aplicarse en un dispositivo de muy bajo coste.

Desde un punto de vista docente, el retorno que esta experiencia ha supuesto para la asignatura ha sido enteramente gratificante: el hecho de que se trata de una práctica en la que el alumno obtiene resultados tangibles y que además puede compartir con sus compañeros o su familia, ha sido muy motivante. Además, los alumnos han tenido que compartir su trabajo con el objetivo de mejorar el comportamiento de la aplicación porque sencillamente el timbre vocal de cada persona es diferente.

REFERENCIAS

- [1] Rivero Santana, Claudia Raquel (2020). "Plataforma para la integración de asistentes de voz en dispositivos de intercomunicación de terminales de vivienda." Universitat Politècnica de València.
- [2] Warden, Pete (2019). *TINYML : machine learning with tensorflow on arduino, and ultra-low power micro-controllers*, First edition. Beijing: O'Reilly.
- [3] Kurniawan, Agus. (2021). *IoT Projects with Arduino Nano 33 BLE Sense Step-By-Step Projects for Beginners*, 1st ed. Berkeley, CA: Apress. doi: 10.1007/978-1-4842-6458-4.
- [4] Ketkar, Nikhil (2017). *Deep learning with Python : a hands-on introduction*, 1st ed. 2017. Apress. doi: 10.1007/978-1-4842-2766-4.
- [5] Aguirre Martín, Fabián (2017). "Desarrollo y análisis de clasificadores de señales de audio." Universitat Politècnica de València.

Un modelo predictivo para la producción de la vid usando variables biofísicas obtenidas por sensores remotos modis y datos meteorológicos

Salinas-González, Daniel ⁽¹⁾, **Balaguer-Beser, Ángel** ⁽²⁾, **Sobrino, José A.** ⁽³⁾

(1) Laboratorio de Procesamiento de Imagen, Universidad de Valencia, Grupo Unidad de Cambio Global, Email: daniel.salinas@uv.es

(2) Dpto. de Matemática Aplicada, Universitat Politècnica de València, Grupo de Cartografía Geoambiental y Teledetección, Email: abalague@mat.upv.es

(3) Dpto. de Física de la Tierra y Termodinámica, Universitat de València, Grupo Unidad de Cambio Global, Email: jose.sobrino@uv.es

RESUMEN

La vid es uno de los principales productos de Castilla-La Mancha, ya que representa un 18% de su actividad agropecuaria. En este trabajo se ha realizado un análisis predictivo de la producción de la vid destinada a la producción de mosto, a partir del estudio y análisis de variables atmosféricas de la estación meteorológica SIAR y variables biofísicas como los índices NDVI y EVI extraídas del producto MOD13A2 del satélite MODIS Terra. Se han calculado modelos de regresión lineal múltiple capaces de predecir la producción anual de la vid usando su relación con las series temporales de dichas variables atmosféricas y biofísicas. Para ello se han usado datos de producción anual de la vid desde el año 2002 hasta 2020 en una explotación vinícola ubicada en la provincia de Cuenca (España). En el método propuesto se ha usado un modelo predictivo de producción con variables explicativas anuales y modelos predictivos que usan variables independientes calculadas a escala mensual. Como resultado se han obtenido modelos capaces de explicar un 60.4% (con predictores anuales) y un 94% (con predictores mensuales) de la producción anual de la vid. También se ha aplicado el método de análisis discriminante para obtener una clasificación de años en diferentes categorías de producción, alcanzando un porcentaje de datos bien clasificados del 68.5% en la clasificación de la producción anual con variables explicativas anuales y del 100% en la clasificación de dicha producción usando los modelos con variables explicativas obtenidas para los meses de abril o junio.

Palabras clave: Predicción, análisis predictivo, teledetección, producción vid, variables meteorológicas, variables biofísicas, sensores remotos.

INTRODUCCIÓN

En la última década, se han incorporado de manera progresiva el uso de nuevas herramientas tecnológicas en la agricultura, lo que ha ocasionado una actualización en metodologías y aplicaciones. Es el caso del uso de la teledetección para la extracción de distintos índices como el NVDI y el EVI, la clasificación automática de cultivos o el uso de los Sistemas de Información Geográfica (SIG) para la creación de cartografía temática para la gestión y análisis de cultivos.

Todo esto conlleva la aparición de nuevos desarrollos en el contexto tecnológico que han permitido grandes avances en la agricultura, así como en los métodos y usos que se hacen de éstos en dicho sector. En este trabajo se pretende avanzar en estas nuevas tecnologías aplicadas a la agricultura, en concreto a la producción de la vid.

Las últimas décadas se han caracterizado por una gran variación interanual de la producción de la vid. Estas variaciones impredecibles en la producción de la vid son una gran amenaza para las agencias gubernamentales y la industria del vino. Distintos trabajos se centran en realizar predicciones sobre la calidad del vino a partir de distintos factores ya sean biológicos o químicos. En [1] se dan indicios de la relación que estos tienen en la producción, pero no profundizan en la implementación de un modelo predictivo en la producción de la vid. Cunha et al. [2] desarrollaron un modelo de pronóstico para estimar la variación anual en el rendimiento de la vid para las principales regiones vinícolas de Portugal. Dicho método se basa en el uso de series temporales del índice NDVI obtenidas por el sensor de vegetación, a bordo del satélite SPOT durante los años 1998-2008. Este modelo de pronóstico explicó entre un 77% y 88% de la variabilidad interanual del rendimiento de la vid, con una desviación del 2.9% y 7.1%. Trabajos como el modelado predictivo basado en polen de la producción del vino, se centraron en crear modelos de pronóstico del vino, alcanzando en [3] una precisión del 81%.

Dado que la vid se rige en un crecimiento en el cual pasa por distintas etapas fenológicas críticas, es lógico pensar que la producción anual está directamente relacionada con éstas, por lo que datos obtenidos a partir de teledetección, pueden proporcionar información detallada sobre el desarrollo de la vid, que es útil para la gestión de viñedos. Se han utilizado productos de reflectancia superficial Landsat de 2013 y 2014 para mapear el NDVI y el LAI, para cuantificar la correlación entre los mapas de rendimiento de la uva y series de tiempo interpoladas de NDVI y LAI, alcanzando correlaciones máximas de 0.8 durante la temporada de crecimiento [4]. Además, se han desarrollado métodos para la predicción diaria de la producción de la vid estacional, basados en condiciones meteorológicas favorables. Fraga y Santos [5] desarrollaron el modelo PGP basado en analizar las relaciones entre las condiciones meteorológicas históricas diarias y la producción de la vid. También se han creado métodos de predicciones estacionales junto con modelos empíricos de producción de vino que pueden jugar un papel fundamental en la gestión a corto y medio plazo de viñedos y bodegas, alcanzando una estimación correcta de aproximadamente $\frac{3}{4}$ [6].

A diferencia de estos métodos, el modelo propuesto en este trabajo busca crear modelos predictivos mediante el uso de variables atmosféricas, variables biofísicas y datos de producción desde el año 2002-2020. Para esto se hace uso de series temporales de las distintas variables atmosféricas y biofísicas, las cuales se calculan en función de los distintos periodos de desarrollo de la vid. En el método propuesto se crea un modelo predictivo de producción anual con variables explicativas anuales y modelos predictivos de producción anual con variables explicativas mensuales, basados en regresión múltiple. Como resultado se han obtenido modelos capaces de explicar un 60.4% de la producción anual (para el modelo con predictores anuales) y un 94% (para los modelos con predictores mensuales). También se ha aplicado el método de análisis discriminante para clasificar años en categorías de nivel de producción, alcanzando un porcentaje de datos correctamente clasificados del 68.5% para el modelo con predictores anuales y un porcentaje del 100%, para el modelo de que usa variables explicativas calculadas en abril y junio, por lo que estos dos meses son fundamentales para explicar la producción anual.

METODOLOGÍA

En este trabajo se ha usado el método de mínimos cuadrados ordinarios en la regresión lineal múltiple, con una selección de paso a paso hacia atrás, para la creación de modelos predictivos de la producción anual de la vid. Como variables independientes se

han considerado diferentes variables atmosféricas descargadas del SIAR (Sistema de Información Agroclimática para el Regadío) y dos variables biofísicas extraídas del producto MOD13A2 para la extracción de índices: el índice NDVI (índice de vegetación de diferencia normalizada) y el EVI (índice de vegetación mejorado) del satélite MODIS Terra. Los modelos se han calibrado con datos de producción anual de la vid desde el año 2002-2020, en una explotación vinícola de la provincia de Cuenca (España). Además de crear un modelo anual a partir de variables explicativas anuales, también se ha creado un modelo predictivo usando variables independientes obtenidas en diferentes etapas fenológicas de la vid. Dichas variables se han usado también para efectuar una clasificación de años de producción mediante un análisis discriminante.

RESULTADOS

La base del presente trabajo se fundamenta en la idea de que las variables atmosféricas junto con las variables biofísicas y la aplicación de técnicas de análisis predictivo pueden llegar a dar predicciones de producción lo más parecidas a la realidad, a partir de la creación de modelos predictivos.

MODELO PREDICTIVO DE REGRESIÓN A PARTIR DE VARIABLES EXPLICATIVAS ANUALES

Para obtener el modelo predictivo por el método de regresión múltiple, se hizo uso del procedimiento de ajuste de selección de paso a paso hacia atrás, con el cual se obtuvieron las siguientes variables predictoras, Hrmin, HS, ETo, calculadas con datos anuales. Con este enfoque obtuvimos el siguiente modelo:

$$\text{Producción} = 4201.59 - 28.9893 * Hrmin - 154.254 * HS - 378.238 * ETo$$

El modelo alcanzó una R² ajustada de 60.4%, que es un porcentaje bastante alto de predicción ya que estamos tratando con pocos datos y valores medios anuales.

MODELO PREDICTIVO DE REGRESIÓN A PARTIR DE VARIABLES EXPLICATIVAS MENSUALES

Para mejorar el modelo propuesto debemos hacer uso del segundo enfoque, es decir, vamos a crear un modelo predictivo de producción anual con variables explicativas mensuales. Hemos visto el primer enfoque basado en un modelo predictivo a partir de variables explicativas anuales funciona bastante bien, pero el objetivo principal del presente trabajo es crear un modelo predictivo capaz de predecir un porcentaje mayor del 90% y clasificar cerca del 100% de las muestras.

Para esto hacemos uso del algoritmo de regresión múltiple y el procedimiento de ajuste de selección de paso a paso hacia atrás. Como podemos ver en la tabla 1, los meses que cuentan con mayor poder predictivo y que además incluyen las variables atmosféricas y biofísicas, son el mes de abril con un 93.97%, junio con un 82.12%, julio con un 71.37% y agosto con un 67%. Con menores porcentajes y suficientes para tener valores predictivos significativos están el mes de octubre 52.31%, diciembre 56.88 %, marzo con 54,04% y septiembre con un 62.63%.

ANÁLISIS DISCRIMINANTE

Los resultados del análisis discriminante muestran resultados parecidos a los modelos de regresión. Los meses más relevantes en el análisis predictivo son el mes de abril y junio con una clasificación del 100%. Ya habíamos visto que la R² ajustada de los modelos de regresión daba porcentajes bastante altos en estos meses además de ser valores donde intervienen las variables atmosféricas y biofísicas, con un 93,97% para el mes de abril y un 82,12% para el mes de junio

Meses	Modelo Predictivo	R ² Ajustado
Otubre	Producción = 779.191 - 111.737 * HS + 174.008 * ET _o	52.31 %
Noviembre	-----	0.00 %
Diciembre	Producción = 655.348 + 57.5803 * TMA ₁ - 84.8274 * tma - 127.546 * HS	56.88 %
Enero	-----	0.00 %
Febrero	Producción = 862.041 + 41.7403 * RS - 135.065 * HS	30.92 %
Marzo	Producción = -1867.2 + 192.394 * TMA ₁ - 86.1131 * tma + 275.656 * V - 503.503 * ET _o - 649.158 * NDVI + 1.798 * P _{Acu}	54.04 %
Abril	Producción = -43.6754 - 156.685 * Tm + 96.6428 * TMA ₁ + 203.651 * tma - 23.7741 * Hrmin + 92.3431 * RS + 198.507 * V - 561.926 * ET _o - 876.053 * NDVI	93.97 %
Mayo	Producción = 490.952 - 110.084 * V	20.27 %
Junio	Producción = -466.738 + 278.985 * Tm - 214.493 * TMA ₁ - 48.5334 * tma + 16.5368 * Hrmax - 34.238 * Hrmin + 34.986 * RS + 7327.21 * NDVI - 8899.23 * EVI + 3.59 * P _{Acu}	82.12 %
Julio	Producción = -417.395 - 227.143 * V + 152.063 * ET _o + 1480.36 * EVI	71.37 %
Agosto	Producción = 421.33 + 44.12 * tma - 14.7094 * Hrmin - 28.21 * RS + 942.57 * NDVI	67%
Septiembre	Producción = 2039.27 - 7.22 * Hrmin - 152.96 * HS	62.63%

Figura 1. Modelos de predicción extraídos del análisis predictivo mensual.

CONCLUSIONES

Se ha determinado la relación de las variables atmosféricas, las variables biofísicas y los datos de producción con el ciclo vegetativo de la vid, alcanzando valores de R² ajustada mayores del 90% en los modelos de predicción de la vid y un porcentaje de clasificación del 100% de los años, usando variables explicativas calculadas en los meses más representativos de dicho ciclo. Estos resultados son alentadores de cara a la toma de decisiones, optimización y reducción de costes en la producción de la vid.

REFERENCIAS

- [1] Pawel Pohl (2007). "What do metals tell us about wine?". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, n. 9, pp. 941-949, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- [2] Cunha; M, Marçal; A, Silva; L (2010). "Very early prediction of wine yield based on satellite data from Vegetation". *International Journal of Remote Sensing*, vol. 31, n. 12, pp. 3125-3142, <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01431160903154382>
- [3] Cunha; M, Ribeiro; H, Abreu; I (2016). "Pollen-based predictive modelling of wine production: application to an arid región". *European Journal of Agronomy*, vol. 73, n. 1, pp. 42-54, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S11610301153004>
- [4] Sun; L, Gao; F, Anderson; M, C, Kustas; W, P, Alsina; M, M, Sanchez; L (2017). "Daily mapping of 30 m LAI and NDVI for grape yield prediction in california vineyards". *RemoteSensing*, vol. 9, n.4, pp. 317, <http://dx.doi.org/10.3390/rs9040317>
- [5] Fraga; HA, Santos; JA (2017). "Daily prediction of seasonal grapevine production in the Douro wine region based on favourable meteorological conditions". *Australian Journal of Grape and Wine Research*, vol. 23, n. 2, pp.153-304, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/ajgw.12278>
- [6] Santos, A.J. Ceglar, A. Toreti, A. Prodhomme, C. (2020). "Performance of seasonal forecasts of Douro and Port wine production" *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 291, n.1.

Resolución de un problema real de relocalización de los vehículos de emergencia sanitaria

Vecina, Miguel Ángel, Villa, Fulgencia, Vallada, Eva, Karpova, Yulia

*Grupo de Sistemas de Optimización Aplicada, Instituto Tecnológico de Informática,
Ciudad Politécnica de la Innovación, Edificio 8G, Acc. B.*

Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46021, Valencia, España

mivegar2@gmail.com yukarkry@posgrado.upv.es [mfuvilju@eio.upv.es](mailto:mfvilju@eio.upv.es)

evallada@eio.upv.es

RESUMEN

La rápida intervención de los Soportes Vitales Avanzados (SVA) y de los Soportes Vitales Básicos (SVB) cuando surge alguna emergencia es de vital importancia en el bienestar de la ciudadanía. Actualmente, estos Vehículos de Emergencia Sanitaria (VES) se encuentran ubicados, en la provincia de Valencia, en ciertas bases logísticas según el criterio de los responsables del Sistema de Emergencias Sanitarias (SES). Sin embargo, no se consigue cubrir a toda la población de la provincia en los tiempos máximos de 12 y de 15 minutos estipulados (según se trate de SVA o de SVB, respectivamente). Es por ello que, realizando un modelo de cubrimiento máximo, se hace una relocalización estática de las bases de los VES para minimizar la cantidad de población sin cubrir en la provincia. Gracias al modelo propuesto, se disminuyen los tiempos de respuesta, consiguiendo reducir el defecto de cubrimiento total de la población de la provincia en más de la mitad con respecto a la actual distribución.

Palabras clave: localización, isócrona, ambulancia, solapamiento, emergencias

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, toda persona está expuesta a sufrir un accidente o una enfermedad súbita que puede amenazar su vida o su estado de salud, por lo que es fundamental promover un adecuado modelo de atención prehospitalaria (APH). La APH en la Comunidad Valenciana está regulada y gestionada por la Conselleria de Sanitat Universal i Salut Pública a través de la Subdirección General de Actividad Asistencial en el Servicio de Atención Sanitaria a Urgencias y Emergencias (SASUE). En el nivel provincial, se encuentran los Sistemas o Servicios de Emergencias Sanitarias (SES). Este trabajo se centra en la localización estática de los Vehículos de Emergencia Sanitarios (VES) en la provincia de Valencia y, más concretamente, en las actividades de respuesta de emergencias, por lo que los vehículos de interés son los SAMU o Soportes Vitales Avanzados (SVA) y los Soportes Vitales Básicos (SVB). Una buena gestión en cuanto a la localización de los VES puede reportar importantes ventajas como mejorar los tiempos de respuesta y un mejor aprovechamiento de los recursos, lo que se traduce en un ahorro de desembolsos al no tener que comprar nuevas unidades de VES.

Se ha desarrollado una herramienta para la ayuda de toma de decisiones que hace que un proceso sea más eficiente, sea más racional, y que haya una mejor utilización de los recursos escasos, como pueden ser las ambulancias en general.

En la provincia de Valencia se cuentan con un total de 20 SAMU y 47 SVB, y éstos se encuentran localizados en unas determinadas bases (que suelen ser, generalmente, centros de salud u hospitales). Gracias a los modelos matemáticos propuestos y al software utilizado, se van a redistribuir estas bases para cubrir en un tiempo máximo de 12 minutos para los SAMU (ya que se encargan de un tipo de emergencias más graves) y de 15 minutos para los SVB a la máxima población posible, intentando minimizar el defecto de cubrimiento, es decir, la población que se queda sin cubrir dentro de los tiempos máximos establecidos.

Para conocer la población cubierta en esos tiempos dados, se dibujarán unas isócronas, que se definen como el área o polígono definido por un conjunto de puntos a los cuales se tarda el mismo tiempo en llegar desde un origen común. De esta manera, se calcularán las matrices de población cubierta para ambos tiempos máximos y se dividirá la provincia en departamentos sanitarios, para poder trabajar con una unidad de referencia más asequible que el total de la provincia. En total se tendrán 11 departamentos de salud, 158 posibles bases donde ubicar los VES, 20 SAMU y 47 SVB.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es conseguir cubrir al máximo de personas posibles de la provincia en un tiempo menor o igual a los definidos mediante la relocalización de estos VES en otras bases (o en las mismas si fueran la mejor opción). Para ello, se realizan varios modelos de cubrimiento máximo que tienen en cuenta las diferentes características del problema (limitación de vehículos, número de personas a las que das cubrimiento en esos tiempos máximos, tipos de vehículos de los que disponemos, etc.) implementados en Excel.

Finalmente, la herramienta es capaz de ofrecerte la mejor localización de los VES para cualquier cantidad de vehículos de los que dispongas. Lo que se pretende es ayudar al SES a la toma de decisiones de una manera rápida y sencilla ante cualquier imprevisto, ya que hay veces en las que un VES no está disponible durante un día entero y la zona que éste cubría queda descubierta, por lo que hay que realizar una reubicación de dichos vehículos para poder seguir dando servicio a todos los ciudadanos cumpliendo los tiempos máximos estipulados.

RESULTADOS

A continuación se expone el último de los modelos matemáticos creados, ya que es el que mejores resultados consiguió al haber ido añadiendo restricciones (para mejorarlos) a los anteriores.

$$\text{Min } \sum_{i=1}^m D_i \tag{1}$$

s.a.

$$\sum_{j=1}^n (x_j^A * h_{ij} + x_j^B * h_{ij}) + D_i - E_i = h_i ; \forall i \in M; \tag{2}$$

$$\sum_{j=1}^n x_j^A = P^A \tag{3}$$

$$\sum_{j=1}^n x_j^B = P^B \tag{4}$$

$$x_j^A + x_j^B \leq 1, \quad \forall j \in N \quad (5)$$

$$\sum_{j=1}^{N_i} x_j^A \geq 1, \quad \forall i \in M \quad (6)$$

$$\sum_{j \in K_s} (x_j^A + x_j^B) \leq 1, \quad \forall k_s \in K, \quad \text{siendo } s = \{1, 2, \dots, v\} \quad (7)$$

$$\sum_{j \in L_s} (x_j^A + x_j^B) \leq 2, \quad \forall l_s \in L, \quad \text{siendo } s = \{1, 2, \dots, w\} \quad (8)$$

$$\sum_{j=1}^{N_i} x_j^B \leq 10, \quad \forall i \in M \quad (9)$$

$$x_j^A \in \{0, 1\}; \quad \forall j \in N; \quad (10)$$

$$x_j^B \in \{0, 1\}; \quad \forall j \in N; \quad (11)$$

$$D_i, E_i \geq 0 \quad (12)$$

La función objetivo (1) minimiza el conjunto de la población que queda sin cubrir en toda la provincia de Valencia. La restricción (2) impone para cada departamento el cubrimiento de su población con los SVA y los SVB. Las restricciones (3) y (4) aseguran que el número de SVA y de SVB sea igual a un número dado, respectivamente. Los valores de P^A y de P^B serán 20 y 47, respectivamente. Se realizan estas restricciones porque se quieren aprovechar el máximo de recursos de los que se disponen. La restricción (5) impone que en una misma base no puede haber un SVA y un SVB al mismo tiempo. La restricción (6) obliga a que en cada departamento haya, como mínimo, un SVA. La restricción (7) indica que no puede haber más de un VES en bases que se solapan y cuya población sea pequeña ya que, al haber menos población, la probabilidad de que surja una emergencia será menor. La restricción (8) implica que en el conjunto de isócronas que se solapan en zonas de mucha población, se pueden colocar, como mucho, 2 VES, debido a que el sobrecubrimiento en este caso será beneficioso. La restricción (9) obliga a colocar 10 SVB como máximo en cada departamento. Las restricciones (10) y (11) imponen que las variables de decisión sean binarias. Por último, la restricción (12) implica que ambas variables sean no negativas. Para más detalles se puede consultar el texto completo en el siguiente enlace: <https://riUNET.upv.es/handle/10251/152244>

En la tabla 1, se presentan los resultados numéricos del modelo final obtenido en comparación con el modelo actual propuesto por el SEM.

La primera columna representa los 11 departamentos de salud que existen en la provincia de Valencia. La segunda columna representa el porcentaje de población que no se puede cubrir para los tiempos máximos estipulados de 12 y 15 minutos (según el tipo de VES) y para las infraestructuras actuales de la provincia. La segunda columna expresa el porcentaje de población que queda sin cubrir con el modelo que hay actualmente y con el modelo propuesto en el TFG. Las dos últimas columnas representan el número de vehículos de Soporte Vital Avanzado (SVA) y de Soporte Vital Básico (SVB) que se colocan en cada departamento.

Se puede ver en la Tabla 1 como, gracias al modelo matemático propuesto, se consigue disminuir el defecto de cubrimiento total de la provincia en más de la mitad con respecto a la actual distribución. Si se realiza la comparación por departamentos sanitarios, se puede ver que, gracias al modelo implementado, son tan solo dos el número de departamentos sanitarios que no consiguen cubrir el máximo posible de su población. Sin embargo, se consigue mejorar en ambos casos el defecto de cubrimiento con respecto a la solución actual propuesta por el SES. Es decir, se ha conseguido mejorar

el defecto de cubrimiento de toda la provincia con el mismo número de vehículos de emergencia sanitarios mediante una más adecuada distribución de los mismos.

Tabla 1. Comparativa de los resultados obtenidos con la solución actual con respecto a la obtenida por el modelo final construido

Dpto. salud	D_{i_min} (%)	D_i (%)		SVA (uds.)		SVB (uds.)	
		S. actual	M. Final	S. actual	M. Final	S. actual	M. Final
Requena	6,4	12,1	10,0	2	2	3	2
Xàtiva	2,7	8,8	2,7	2	3	6	10
Arnau - Lliria	0,8	3,3	1,4	2	2	7	5
Gandía	0,8	0,8	0,8	2	1	5	4
Hospital General	0,2	0,2	0,2	2	2	3	5
Manises	0,0	0,0	0,0	2	2	6	4
Sagunto	0,0	0,0	0,0	1	1	3	3
La Malvarrosa	0,0	0,0	0,0	2	2	4	6
Doctor Peset	0,0	0,0	0,0	0	1	2	0
La Fe	0,0	0,0	0,0	3	2	3	3
La Ribera	0,0	0,5	0,0	2	2	5	5
TOTAL	0,5	1,5	0,7	20	20	47	47

CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha expuesto la importancia que tiene una buena gestión de la atención prehospitalaria para la ciudadanía, y la relevancia de los SES (tanto a nivel autonómico como a nivel provincial) en lo que conlleva a la rapidez con la que se atiende a los pacientes cuando surge cualquier incidencia grave.

Además, se han podido observar claramente las limitaciones que surgen en la provincia de Valencia atendiendo al cubrimiento de la población, y se ha podido comprobar que no es posible conseguir un cubrimiento total de la provincia para los tiempos estipulados de 12 y 15 minutos con los recursos y las posibles bases donde ubicarlos disponibles.

Por otra parte, se han desarrollado modelos matemáticos con el objetivo de mejorar la solución que ofrece el servicio actualmente, minimizando la población que queda sin cubrir en toda la provincia. Se ha comprobado cómo una adecuada introducción de las restricciones conlleva a un mejor funcionamiento de estos modelos. En el último modelo construido, se ha conseguido mejorar el defecto o población sin cubrir respecto al que hay actualmente en casi un 50%. Es decir, con el modelo implementado, se ha logrado alcanzar el objetivo deseado, por lo que el modelo ha sido satisfactorio. Estos modelos son capaces de ofrecer soluciones en un tiempo muy corto, lo que resulta importantísimo para ayudar a los responsables del SES en la toma de decisiones y así ayudar a responder mejor a las necesidades del servicio y a la realidad del mismo.

Agradecimientos: Este trabajo forma parte del proyecto presentado a la Agencia Valenciana de Innovación (AVI) en la convocatoria de 2021 titulado *iREVES* (innovación en Reubicación de Vehículos de Emergencias Sanitarias): una herramienta inteligente de decisión. Cabe mencionar también a todos los responsables del SASUE por facilitar toda la información necesaria y estar dispuestos a ofrecer su ayuda en todo momento.

Heurísticas basadas en el análisis de isócronas para el problema de la reubicación dinámica de vehículos sanitarios

Karpova, Yulia⁽¹⁾, Villa, Fulgencia⁽¹⁾, Vallada, Eva⁽¹⁾, Vecina, Miguel Ángel⁽¹⁾

(1) Grupo de Sistemas de Optimización Aplicada, Instituto Tecnológico de Informática, Ciudad Politécnica de la Innovación, edificio 8G, Acc. B.

Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46021, Valencia, España

yukarkry@posgrado.upv.es, mfuvilju@eio.upv.es, evallada@eio.upv.es,

mivegar2@gmail.com

RESUMEN

El principal objetivo de los Servicios de Emergencias Sanitarias prehospitalarias es proporcionar una atención médica en el menor tiempo posible para evitar la muerte y/o disminuir las secuelas de un trauma. Es esencial ubicar estratégicamente las bases de los vehículos de emergencias, pero aun en el caso de contar con la ubicación óptima de los mismos, a medida que estos se mueven para atender emergencias, algunas zonas podrían quedarse sin cobertura, siendo difícil mantener un nivel de servicio adecuado. Con un mayor número de vehículos se podría resolver este problema, pero es una opción costosa y poco eficiente. Una solución alternativa sería reubicar los vehículos disponibles para alcanzar la mayor cobertura posible. En este trabajo se aborda el problema de reubicación dinámica de ambulancias en tiempo real, mediante el diseño y desarrollo de herramientas heurísticas. Se resuelve un caso real, del Servicio de Emergencias Sanitarias de la provincia de Valencia.

Palabras clave: Ambulancias, Reubicación, Heurísticas, Isócronas

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas ha habido muchos avances en la resolución del problema de reubicación de vehículos de emergencias sanitarias. Los primeros modelos estáticos han evolucionado en los modelos dinámicos, que han ido incorporando tanto la complejidad como el realismo del proceso de gestión de las ambulancias. Actualmente hay un amplio abanico de modelos de reubicación, pero una de las clasificaciones más genéricas los separa en modelos de *reubicación multi-período* (según los cambios que se producen en la demanda en diferentes periodos del día o de la semana) y modelos de *reubicación dinámica* [1], que captan los cambios que se producen en el estado del sistema debido a la variación del número de ambulancias disponibles, que disminuye cuando algún vehículo se desplaza para atender una emergencia y aumenta cuando una ambulancia finaliza un servicio.

En este trabajo se desarrolla una serie de algoritmos heurísticos para la reubicación dinámica de los vehículos en tiempo real, que se basan en la definición de las condiciones idóneas para la reubicación de las ambulancias. Se utiliza una herramienta, proporcionada por el complemento Openrouteservice del software de georreferenciación de acceso libre QGIS Desktop 3.12.2, llamada isócrona, que es el área que abarca todos los puntos que pueden ser alcanzados dentro de un tiempo dado desde un determinado punto [2].

Se considera la reubicación de los 10 vehículos Alfas (Soporte Vital Avanzado), que operan en la ciudad de Valencia y alrededores y la localización de cuyas bases está marcada con una estrella en la Figura 1a (una de las bases alberga 2 ambulancias). Desde cada base se cubre una cierta población en un radio de tiempo de trayecto determinado. En este caso consideramos un tiempo de trayecto de 7 minutos. La Figura 1a muestra la cobertura inicial, cuando todas las ambulancias se encuentran en sus bases.



(a) Cobertura inicial

(b) Ejemplo de un Escenario

Figura 1. Ubicación de los Alfas y cobertura proporcionada

Cada vez que una ambulancia finaliza un servicio, se comprueba la existencia de una zona importante sin cobertura, a la que denominamos Escenario, es decir, una combinación de bases que se han quedado sin ambulancias. Se evalúa la posibilidad de reubicar la ambulancia que ha terminado el servicio para cubrir este Escenario en vez de volver a su base habitual. Por ejemplo, en la Figura 1b se observa un Escenario, donde se marca con una elipse la zona que se ha quedado sin cobertura. Para determinar los Escenarios se realiza un análisis de solapamientos de isócronas.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio es desarrollar herramientas que sirvan de apoyo a los responsables de gestión de los Servicios de Emergencias Sanitarias en la reubicación dinámica de los vehículos sanitarios en tiempo real.

Los objetivos secundarios de este trabajo son los siguientes:

1. Analizar modelos existentes de la reubicación dinámica de ambulancias y definir los puntos clave para la definición de la técnica heurística propuesta.
2. Evaluar el desempeño o eficacia de las técnicas propuestas considerando: el número de llamadas con tiempo de respuesta $T < 10$ min, la media de retrasos y la carga de trabajo de cada ambulancia.

RESULTADOS

En base a los datos históricos, se generan 125 instancias de 5 tipos diferentes: de 30, 40, 50, 60 y 80 emergencias para un período de tiempo de 12 horas (720 min). Las instancias de 80 emergencias son instancias de control, que representan un sistema

saturado. Para simular la localización de las emergencias se utiliza la herramienta de generación de puntos aleatorios dentro de los polígonos del software QGIS. En vez de considerar los términos municipales enteros, se determina la zona de posible demanda, es decir, el área, donde la probabilidad de que surja una emergencia es mayor. Esta zona de posible demanda se compone del tejido urbano continuo, tejido urbano discontinuo, zonas industriales y/o comerciales, instalaciones deportivas y recreativas, zonas verdes urbanas y carreteras. Se generan los puntos aleatorios en la zona de posible demanda en función de la población de los municipios / barrios (la ciudad de Valencia se ha dividido en barrios), dado que a mayor población hay más probabilidad de surgir una emergencia. El momento de llegada de las llamadas (entre 1 y 720) y la duración de la asistencia in situ (entre 15 y 30 min) se generan de modo aleatorio, dado que no se dispone de los datos para modelizar la demanda.

Se evalúan 4 algoritmos de reubicación propuestos, comparando sus resultados con los del algoritmo sin reubicación (SIN):

- CON1 contempla 5 Escenarios, tiempo máximo de reubicación de 12 min y a la base desde la que se va a cubrir un Escenario se procura enviar su ambulancia habitual.
- CON2 contempla 4 Escenarios, tiempo máximo de reubicación de 10 min y a la base desde la que se va a cubrir un Escenario se procura enviar su ambulancia habitual.
- CON3 contempla 5 Escenarios, tiempo máximo de reubicación de 12 min y a la base desde la que se va a cubrir un Escenario se procura enviar la ambulancia más cercana.
- CON4 contempla 4 Escenarios, tiempo máximo de reubicación de 10 min y a la base desde la que se va a cubrir un Escenario se procura enviar la ambulancia más cercana.

Todos los algoritmos han sido programados en Python 3.7.

La Figura 2 muestra el porcentaje de llamadas con tiempo de respuesta dentro de 10 minutos para cada algoritmo respecto al algoritmo sin reubicación. Los cuatro algoritmos de reubicación muestran un comportamiento mejor que el algoritmo sin reubicación para las instancias de 40, 50, 60 y, especialmente, 80 emergencias, mientras que para las instancias de 30 emergencias se obtiene mayor número de llamadas atendidas dentro del límite de 10 minutos con el algoritmo sin reubicación. En cifras generales, la reubicación es más efectiva en las instancias más grandes, con mayor carga de trabajo. Respecto a la media de retrasos, según la Figura 3, los mejores datos se obtienen con el algoritmo CON4 prácticamente para todo tipo de instancias (la media más baja). Llama atención el aumento de la media de retrasos en las instancias de 80 emergencias. Este salto es bastante obvio: a mayor carga de trabajo, mayor retraso. Pero se ve muy claro que, si no se realiza la reubicación de las ambulancias, el retraso es todavía mayor. Por último, la reubicación de los vehículos sanitarios es una forma de favorecer al equilibrio en el volumen de trabajo de diferentes ambulancias.

Dado que la reubicación únicamente se realiza al finalizar un servicio, el número de desplazamientos en cada instancia es el mismo que en un modelo sin reubicación. La diferencia está en que, en vez de dirigirse a su base, las ambulancias se desplazan a otras bases. Por lo tanto, la solución propuesta es bastante equilibrada, porque no estresa el sistema con numerosos cambios y no eleva demasiado los costes intangibles (molestias que sufre el personal en un ambiente de trabajo ya de por sí estresante).

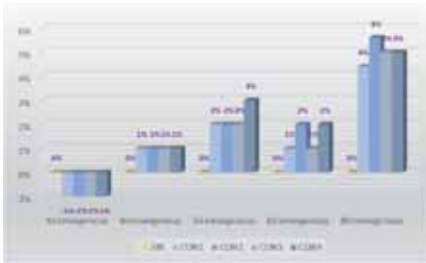


Figura 2. Variación porcentual en el N.º de llamadas atendidas dentro de 10 min respecto al algoritmo SIN

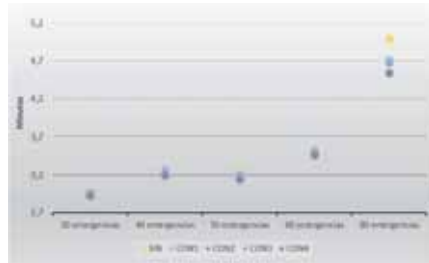


Figura 3. Media de retrasos (min)

CONCLUSIONES

En este trabajo, motivado por la necesidad de reducción del tiempo de respuesta a las emergencias, se desarrollan algoritmos heurísticos que pueden ayudar a los servicios de atención prehospitalaria en la reubicación dinámica de ambulancias en tiempo real.

Se afronta la resolución de un problema real, del Servicio de Emergencias Sanitarias de la provincia de Valencia, que no se había abordado anteriormente en la Comunitat Valenciana, en la que se han aplicado tanto conocimientos y herramientas estadísticas, como los de la investigación operativa.

Los resultados del estudio muestran que la reubicación favorece a la disminución del tiempo de respuesta y al equilibrio en la carga de trabajo de diferentes ambulancias. En la investigación futura se pretende corroborar estos resultados con el análisis más exhaustivo de los datos históricos y con la modelización de la demanda de los servicios de emergencias. Se contempla la posibilidad de modificar o desarrollar otros algoritmos de reubicación a partir de los resultados de los análisis futuros.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto presentado a la Agencia Valenciana de Innovación (AVI) en la convocatoria de 2021 titulado *iREVES* (innovación en Reubicación de Vehículos de Emergencias Sanitarias): una herramienta inteligente de decisión. Especial agradecimiento al Servicio de Atención Sanitaria a Urgencias y Emergencias de la Comunitat Valenciana por los datos de emergencias proporcionados.

REFERENCIAS

- [1] van Barneveld, Thijje; Jagtenberg, Caroline; Bhulai, Sandjai; van der Mei, Rob (2018). "Real-time ambulance relocation: Assessing real-time redeployment strategies for ambulance relocation". *Socio-Economic Planning Sciences*, v. 62, p.p. 129–142. <https://doi.org/10.1016/j.seps.2017.11.001>
- [2] Lam, Sean Shao Wei; *et al.* (2015). "Dynamic ambulance reallocation for the reduction of ambulance response times using system status management". *The American Journal of Emergency Medicine*, v. 33, n. 2, p.p. 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.ajem.2014.10.044>

Previsión de demanda eléctrica en días festivos. Utilización de DIMS para la mejora de la previsión

Trull, Oscar⁽¹⁾, García-Díaz, J. Carlos⁽¹⁾, Peiró-Signes, Ángel⁽²⁾

(1) *Dep. Estadística e Inv. Op. Apl. Y Calidad, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera S/N, E-46022 Valencia, España, otrull@eio.upv.es, juagardi@eio.upv.es*

(2) *Dep. en Organización de Empresas, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera S/N, E-46022 Valencia, España, anpisig@omp.upv.es*

RESUMEN

El correcto funcionamiento del sistema eléctrico español se basa en la posibilidad de realizar previsiones acertadas de la demanda eléctrica futura. Los operadores del sistema de transmisión como Red Eléctrica de España utilizan una gran cantidad de recursos para realizar dichas previsiones. En concreto, los días festivos suponen un reto fundamental para esta compañía. La previsión para estas situaciones no sigue un patrón estable y los modelos no son capaces de reproducir fielmente la demanda en esta situación. Los estudios actuales están encaminados a crear nuevos modelos que incluyan la predicción en estas situaciones especiales.

En este artículo presentamos un modelo de previsión basado en los modelos múltiple-estacionales de Holt–Winters con estacionalidades móviles de intervalo discreto (DIMS) aplicado a la demanda eléctrica horaria en España, y los resultados obtenidos.

Palabras clave: predicción, demanda, eléctrica, DIMS.

INTRODUCCIÓN

El sistema eléctrico español está dividido en dos grandes bloques de mercado: el mayorista y el minorista. El minorista engloba a las comercializadoras que venden la energía a los consumidores finales, mientras que el mercado mayorista está formado por las productoras, distribuidoras, el operador único del transporte y comercializadoras del mercado mayoritario. Los precios, la producción, planificación y programación de unidades productivas se realiza en el mercado mayorista en base a un dato importante: la demanda prevista para las próximas horas, días o semanas. Esta responsabilidad tan importante recae en el operador del sistema de transporte (TSO), que en España es Red Eléctrica de España (REE). El mercado utiliza las previsiones dadas por REE para el casamiento de los precios de la energía: los productores ofertan una producción de energía a un precio para cada hora, y los comercializadores ofertan compra de energía a un precio cada hora. El mercado casa la información estableciendo los precios de la energía y las unidades de producción. Cualquier desajuste producido entre la energía planificada y la realmente consumida supone enormes pérdidas para todos los entes del mercado. Hong [1] estima que una mejora del error de predicción en un 1% puede suponer hasta \$1,5M.

La metodología utilizada por REE para realizar previsiones de demanda eléctrica tiene de media un error del 2%. Sin embargo, ante situaciones especiales como días festivos, este error puede incrementarse hasta valores situados por encima del 10%. El resultado de este incremento es la existencia un interés creciente por parte de las TSO para mejorar la eficacia de las previsiones para estas situaciones en concreto. En este

artículo, presentamos un método de predicción basado en la utilización de los modelos múltiple estacionales de Holt–Winters en la que se incluyen estacionalidades móviles de intervalo discreto (DIMS) con las que la predicción en días especiales mejora sustancialmente, reduciendo el error a valores inferiores al 5%.

ESTADO DEL ARTE

Si se analiza la demanda eléctrica horaria en el periodo entre el 7 de octubre y 22 de octubre del 2012. Se aprecia como el patrón habitual de demanda no se cumple en el día 12 de octubre, fiesta de la Hispanidad (marcado en rojo). Los modelos de previsión reproducen los patrones habidos en el pasado, los valores observados, e intentan reproducir ese mismo patrón. Cuando aparece una anomalía, como un día festivo, el modelo no es capaz de reproducirlo. Un día festivo es uno de esos casos. Para realizar predicciones en esas fechas, se recurre por norma habitual a la utilización de modificadores externos al modelo, como variables binarias en los modelos ARIMAX o en los modelos de regresión. Esta técnica también se utiliza en los modelos de inteligencia artificial utilizados para la demanda eléctrica.

Los modelos de Holt–Winters se caracterizan por ser sencillos, además de resultar muy efectivos en las previsiones para aquellas series que muestran una marcada estacionalidad [2]. La inclusión de múltiples estacionalidades en estos modelos permite capturar los efectos producidos por patrones intra–diarios, intra–semanales e intra–anuales [3]. Con la introducción de estacionalidades discretas (DIMS) es posible además modelizar aquellos eventos especiales de corta duración que se presentan de forma esporádica [4,5]. La utilización de los DIMS permite introducir dentro del propio modelo nuevas estacionalidades de forma discreta que se integran en el modelo, permitiendo capturar las características de los eventos especiales, incluyendo los días festivos y los puentes.

METODOLOGÍA

Para modelizar este evento especial se utilizan las ecuaciones mostradas en el apéndice A de [5] y su aplicación a la demanda eléctrica horaria en España comprendida en el periodo entre el 1 de enero de 2013 y el 1 de enero de 2018 (ambos inclusive). Se han considerado dos estacionalidades (estacionalidad intra–diaria y estacionalidad intra–semanal). La estacionalidad intra–anual no se utiliza porque no contribuye a la mejora de los resultados. Los parámetros de suavizado asociados son $\delta^{(24)}$ y $\delta^{(168)}$. Para la modelización de los días festivos se han incluido DIMS para las pascuas de cada año, con longitud 120 horas, y parámetro $\delta_D^{(Pascua)}$, otro DIMS para los festivos con parámetro $\delta_D^{(festivos)}$ y puentes nacionales, cuyo parámetro sería $\delta_D^{(puentes)}$. Los días utilizados se muestran en la Tabla 1, aunque se puede recurrir al calendario laboral y utilizar los días festivos nacionales. Sin embargo, los días festivos que se produjeron en fin de semana no se han considerado. Su inclusión supondría duplicar el efecto producido por la estacionalidad asociada a los días festivos y por tanto las previsiones resultarían erróneas [5]. Del mismo modo, dos festivos que pudieran solaparse no han sido tenidos en cuenta, únicamente uno. El periodo se ha dividido en dos conjuntos, el de ajuste (hasta 31-12-2016) y el de validación (todo el 2017).

Tabla 1. Días festivos incluidos en el modelo.

Año	1-Ene	6-Ene	1-May	15-Ago	12-Oct	1-Nov	6-Dic	8-Dic	25-Dic
2013	X		X	X					X
2014	X	X	X	X				X	X
2015	X	X	X		X			X	X
2016	X	X		X	X	X	X	X	
2017		X	X	X	X	X	X	X	X
2018	X								

Para obtener los parámetros α , γ , $\delta^{(i)}$ y $\delta_d^{(h)}$ se ha utilizado el conjunto de ajuste, optimizando estos valores mediante algoritmos de minimización de un problema no lineal. El cálculo de los periodos en los que los DIMS deben estar definidos (t_h^*) se realiza de forma recurrente en cada aparición de un nuevo festivo (o puente en su caso), así como también el índice de recurrencia s_h^* que en cada aparición debe recalcularse. Una vez realizado el ajuste, la validación se ha realizado mediante previsiones a 24 horas en el conjunto de validación. Se realizan previsiones de 24 horas que se comparan con los datos reales.

RESULTADOS

Para comprobar la eficacia de los modelos propuestos, se ha realizado previsiones de 24 horas a lo largo de todo el 2017, incluyendo los festivos mencionados en la Tabla 1. Como indicador se ha utilizado el error medio porcentual absoluto (MAPE), y cuyos resultados se muestran en la Figura 1. En esta figura se puede observar como los valores de MAPE incrementan a medida que se incrementa el horizonte de previsión, pero que los valores alcanzados en días festivos alcanzan el 4.5%. Los días de puente han sido también modelizados y el MAPE alcanzado en esos días roza el 3.5%. El MAPE alcanzado en los días laborables está por debajo del 2%. Si no se hubieran introducido estas estacionalidades discretas, los valores mostrados por los modelos generales hubieran alcanzado valores por encima del 10% [5]. Estos resultados muestran que la inclusión de estacionalidades discretas ha conseguido reducir drásticamente el error cometido en las previsiones, y que la utilización de DIMS no está sujeta únicamente a periodos largos de tiempo, como en [4], sino que su utilización en eventos de corta duración, de 24 horas, es también posible y recomendable.

CONCLUSIONES

En este artículo hemos mostrado como modelizar los días festivos utilizando estacionalidades móviles de intervalo discreto (DIMS) para realizar previsiones de demanda eléctrica en España. Los modelos utilizados de forma general reducen su eficacia de previsión hasta alcanzar MAPES de 10%. La utilización de los DIMS permite la mejora sustancial de la previsión de demanda eléctrica, sobre todo en situaciones especiales como los festivos, donde los modelos tradicionales necesitan de modificadores externos para poder realizar sus previsiones. La aplicación llevada a cabo con la demanda eléctrica en España ha mostrado como el MAPE alcanzado se mantiene por debajo del 5%.

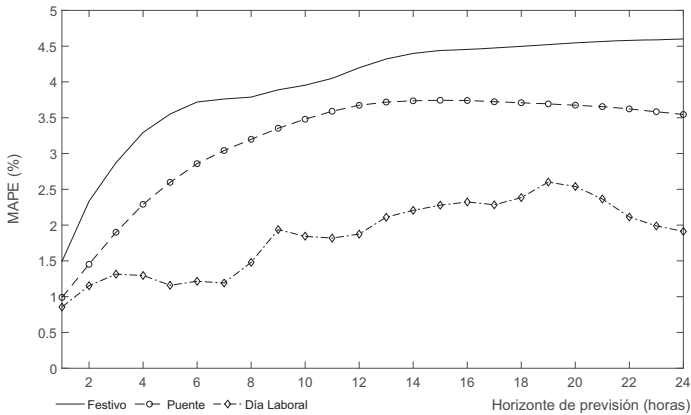


Figura 1. Precisión de las previsiones a 24 horas obtenidas con el modelo.

Este proceso tiene la posibilidad de extenderse también a la utilización de festivos regionales, pero en tal caso, debería ser considerable su efecto como para que se pudiera reflejar en la serie de demanda eléctrica. Su aplicación a días de huelga ya se ha probado siendo igualmente eficaz. La limitación que existe con la utilización de los DIMS es que los patrones a predecir deben ser modelizables mediante una estacionalidad, así eventos puntuales que no respondan a un patrón pueden difícilmente encontrar un DIMS que se adapte. Los trabajos que siguen a esta aplicación van dirigidos a utilizar la inteligencia artificial para poder realizar previsiones más certeras, y poder encontrar patrones similares que permitan su modelización como DIMS.

REFERENCIAS

- [1] Hong, Tao (2015). "Crystal Ball Lessons in Predictive Analytics". *EnergyBiz Mag*, v. 12, n. 2, p.p. 35–37.
- [2] Taylor, James W.; de Menezes, Lilian M.; McSharry, Patrick E. (2006). "A comparison of univariate methods for forecasting electricity demand up to a day ahead". *International Journal of Forecasting*, v. 22, n. 1, p.p. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijforecast.2005.06.006>
- [3] García-Díaz, J. Carlos; Trull, Oscar (2016). "Competitive Models for the Spanish Short-Term Electricity Demand Forecasting". *Time Series Analysis and Forecasting*, p.p. 217–231. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28725-6_17
- [4] Trull, Oscar; García-Díaz, J. Carlos; Troncoso, Alicia (2019). "Application of Discrete-Interval Moving Seasonalities to Spanish Electricity Demand Forecasting during Easter". *Energies*, v. 12, n. 6. p.p. 1083. <https://doi.org/10.3390/en12061083>
- [5] Trull, Oscar; García-Díaz, J. Carlos; Troncoso, Alicia (2021). "One-day-ahead electricity demand forecasting in holidays using discrete-interval moving seasonalities". *Energy*, v. 231, p.p. 120966. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120966>

Sobre las Matrices Totalmente No Positivas

Cantó, Begoña⁽¹⁾, Cantó, Rafael⁽¹⁾, Urbano, Ana M.⁽¹⁾

(1) Instituto de Matemática Multidisciplinar. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera s/n 46022 Valencia. e-mail: {bcanto,rcanto,amurbano}@mat.upv.es

RESUMEN

En este trabajo presentamos un procedimiento para construir un tipo de matrices llamadas totalmente no positivas, estudiar sus propiedades y obtener las relaciones que tienen con otra clase de matrices llamadas totalmente no negativas.

Palabras clave: Álgebra lineal, matrices totalmente no positivas, factorización LU.

INTRODUCCIÓN

Las matrices aparecen de forma natural en diferentes disciplinas tales como Geometría, Estadística, Economía, Informática, Física, Robótica, etc. Si se clasifica una matriz respecto al signo de sus menores, aparecen estas clases: matrices totalmente no positivas, t.n.p. (totalmente negativas, t.n.) si todos sus menores son no positivos (negativos); matrices parcialmente negativas, llamadas N-matrices, si todos sus menores principales son negativos; matrices no negativas, TN (matrices positivas, TP) si todos sus menores son todos no negativos (positivos). Existen muchos trabajos relacionados con estas clases de matrices, ya que las matrices t.n.p. y t.n. son generalizaciones de las N-matrices que se utilizan en el estudio de modelos económicos [1,2]; y las matrices TN y TP cuentan con muchas aplicaciones en las áreas de Estadística, Sistemas mecánicos, Análisis real y complejo, Biología, Teoría de la aproximación, Diseño geométrico asistido por ordenador, Combinatoria, Economía, ...

El cálculo del signo de cada uno de los posibles menores que se pueden obtener en una matriz, desde orden 1 hasta el valor de su determinante, no es una tarea sencilla. Por ello, resulta importante conocer diferentes caracterizaciones de estas clases de matrices y así poder asegurar en que clase se encuentra una matriz sin necesidad de calcularlo. Para ello se aplican los métodos de eliminación de Gauss y de Neville que nos permiten obtener factorizaciones de tipo LDU, sus propiedades y también su forma canónica de Jordan (véase, entre otros, los siguientes trabajos y sus referencias [3,4,5,6]). Otro problema a considerar es la construcción de matrices que pertenezcan a estas clases y así resolver las cuestiones abiertas que las relacionan entre sí, como, por ejemplo, si dada una matriz TN es posible obtenerla como producto de dos matrices t.n.p. Para resolver este problema, en este trabajo presentamos un procedimiento que construye matrices t.n.p. basándose en un proceso presentado en [7] para obtener matrices TN.

DEFINICIONES Y PROPIEDADES

Antes de abordar el problema, recordamos las siguientes definiciones y propiedades. Llamamos $A = (a_{ij})$ a una matriz de orden n con coeficientes reales. A lo largo de este trabajo distinguimos dos tipos de matrices t.n.p. que definimos a continuación.

Definición 1. Si $a_{11} < 0$, entonces A se denomina matriz t.n.p. de tipo I. Por otra parte, si $a_{11} = 0$, pero $a_{12} < 0$ y $a_{21} < 0$, entonces A es una matriz t.n.p. de tipo II.

Recordamos que el rango de una matriz A , $rg(A)$, es el orden del mayor menor no nulo obtenido en la matriz A , y su rango principal, $p\text{-}rg(A)$, es el orden del mayor menor principal no nulo de A .

Definición 2. Una terna de enteros positivos (n, r, p) se llama terna $(1, i_2, \dots, i_p)$ -negativamente realizable de tipo I (tipo II) si existe una matriz t.n.p. de tipo I (tipo II) $A = (a_{ij})$ de orden n con $rg(A) = r$, $p\text{-}rg(A) = p$, $\{1, i_2, \dots, i_p\}$ ($i_2 = 2$) como su secuencia de los primeros p -índices de A .

Si una matriz A satisface las condiciones de la Definición 2, entonces se dice que A es una matriz asociada a la terna (n, r, p) $(1, i_2, \dots, i_p)$ -negativamente realizable de tipo I (tipo II).

En este trabajo se obtiene un procedimiento para calcular una matriz escalonada superior por bloques usando matrices escalonadas inferior por bloques. Por ello, recordamos las siguientes definiciones.

Definición 3. Una matriz es una matriz escalonada superior si la primera entrada no nula en cada fila (llamada pivote) está a la derecha del pivote de la fila anterior y todas las filas nulas están en la parte inferior de la matriz.

Definición 4. Una matriz es una matriz escalonada superior por bloques si cada bloque no nulo, empezando desde la izquierda, está a la derecha del pivote de los bloques no nulos posteriores.

Definición 5. Una matriz es escalonada inferior (escalonada inferior por bloques) si su transpuesta es una matriz escalonada superior (escalonada superior por bloques).

CÁLCULO DE MATRICES TOTALMENTE NO POSITIVAS

En este apartado vamos a obtener un procedimiento para calcular una matriz TN escalonada superior por bloques U de orden n , con $rg(U) = r$, $p\text{-}rg(U) = p$, y la secuencia de sus primeros p -índices dada por $(1, i_2, \dots, i_p)$.

A continuación, utilizaremos resultados conocidos sobre las matrices t.n.p con el fin de estudiar las condiciones que deben cumplirse para que el producto de matrices $A = LDU$ sea una matriz t.n.p. de tipo I (tipo II) asociada a la terna (n, r, p) $(1, i_2, \dots, i_p)$ -negativamente realizable, siendo L una matriz TN de orden n invertible y triangular inferior para las matrices t.n.p. de tipo I (una matriz triangular inferior por bloques para las matrices t.n.p. de tipo II), D una matriz diagonal e invertible, y U la matriz TN escalonada superior por bloques que hemos obtenido previamente. En los procedimientos utilizaremos la notación de MatLab para definir las matrices.

Procedimiento 1. Dada una terna de números enteros positivos (n, r, p) , se construye una matriz TN escalonada superior por bloques $U = (u_{ij})$ de orden n con $rg(U) = r$, $p\text{-}rg(U) = p$ y la secuencia de sus primeros p -índices dada por $(1, i_2, \dots, i_p)$.

(1.a) Se obtiene el número de primeros p -índices consecutivos que llamamos s .

(2.a) Si $s = p$, $U = \text{tril}(\text{ones}(n, n))$, en el caso en que n coincida con el valor del último p -índice, ó $U = [\text{tril}(\text{ones}(s, n)); \text{zeros}(n-s, n)]$, en el caso en que no sean coincidentes.

(2.b) Si $s \neq p$, la matriz U se obtiene a partir de dos bloques, $U = [U_1 \ U_2]^T$, de esta forma:

(2.b.1) El primer bloque, U_1 , es una matriz $U_1 = \text{tril}(\text{ones}(s, n))$.

(2.b.2) El segundo bloque, U_2 , se obtiene con el producto de las siguientes matrices:

- Una matriz escalonada superior por bloques, V , formada por filas no nulas (cuyos elementos no nulos son 1) y por filas nulas.

- Una matriz, G , que es producto de la matriz identidad por diversas matrices inversas de matrices bidiagonales. Estas matrices bidiagonales tienen unos en la diagonal y el resto de elementos no nulos tienen valor -1.

Tanto las filas no nulas de la matriz V , como las filas que contienen el valor -1 de la matriz G , corresponden a las que contienen los p -índices y a las usadas para conseguir el rango de la matriz.

Procedimiento 2. A partir del Procedimiento 1, se construyen las matrices t.n.p. de tipo I, producto de la matriz U con las matrices L y D definidas al inicio de esta sección, con:

(2.a) $L_1 = \text{tril}(\text{ones}(n, n))$.

(2.b) $D_1 = \text{diag}([-d_1, 1, \dots, 1])$ con el coeficiente $d_1 > 0$.

La matriz resultante es $A_1 = L_1 D_1 U$.

Procedimiento 3. A partir del Procedimiento 1, se construyen las matrices t.n.p. de tipo II, producto de la matriz U con las matrices L y D definidas al inicio de esta sección, con:

(3.a) $L_2 = [[0 \ 1 \ ; \ 1 \ 0] \ \text{zeros}(2, n-2); \ \text{ones}(n-2, 1) \ -\text{ones}(n-2, 1) \ \text{tril}(\text{ones}(n-2, n-2))]$.

(3.b) $D_2 = \text{diag}([-d_1, -1, 1, \dots, 1])$ con el coeficiente $d_1 > 0$.

La matriz resultante es $A_2 = L_2 D_2 U$.

En los procedimientos 2 y 3 el coeficiente d_1 debe verificar lo siguiente,

$$d_1 \geq \sum_{j=2}^{i_p} u_{jn}.$$

Con estas matrices podemos asegurar los siguientes resultados.

Proposición 1. Sea $A_1 = L_1 D_1 U$ una matriz obtenida utilizando los Procedimientos 1 y 2, entonces A_1 es una matriz t.n.p. de tipo I asociada a la terna (n, r, p) $(1, i_2, \dots, i_p)$ -negativamente realizable.

Proposición 2. Sea $A_2 = L_2 D_2 U$ una matriz obtenida utilizando los Procedimientos 1 y 3, entonces A_2 es una matriz t.n.p. de tipo II asociada a la terna (n, r, p) $(1, i_2, \dots, i_p)$ -negativamente realizable.

Con el fin de clarificar los procedimientos se muestra el siguiente ejemplo.

Ejemplo 1. Calcular una matriz t.n.p. de tipo I y una matriz t.n.p. de tipo II, asociadas a la terna $(6, 4, 3)$ -negativamente realizable y siendo $(1, 2, 5)$ sus primeros 3-índices.

Por el Procedimiento 1 se obtiene la matriz $U = G * V$,

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Por el Procedimiento 2, se construyen las matrices

$$L_1 = \text{tril}(\text{ones}(6, 6)), D_1 = \text{diag}([-6, 1, 1, 1, 1, 1]), d_1 \geq 1 + 1 + 2 + 2 = 6.$$

Por el Procedimiento 3, se construyen las matrices

$$L_2 = [[0 \ 1; \ 1 \ 0] \ \text{zeros}(2,4); \ \text{ones}(4,1) \ -\text{ones}(4,1) \ \text{tril}(\text{ones}(4, 4))],$$

$$D_2 = \text{diag}([-7, -1, 1, 1, 1, 1]), d_1 \geq 1 + 1 + 2 + 2 = 6.$$

Finalmente, obtenemos $A_1 = L_1 D_1 U$, la matriz t.n.p. de tipo I y $A_2 = L_2 D_2 U$, la matriz t.n.p. de tipo II.

$$A_1 = \begin{pmatrix} -6 & -6 & -6 & -6 & -6 & -6 \\ -6 & -5 & -5 & -5 & -5 & -5 \\ -6 & -5 & -5 & -5 & -4 & -4 \\ -6 & -5 & -5 & -5 & -3 & -2 \\ -6 & -5 & -5 & -5 & -2 & 0 \\ -6 & -5 & -5 & -5 & -2 & 0 \end{pmatrix} \text{ y } A_2 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -7 & -7 & -7 & -7 & -7 & -7 \\ -7 & -6 & -6 & -6 & -5 & -5 \\ -7 & -6 & -6 & -6 & -4 & -3 \\ -7 & -6 & -6 & -6 & -3 & -1 \\ -7 & -6 & -6 & -6 & -3 & -1 \end{pmatrix}.$$

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MTM2017-85669-P-AR.

REFERENCIAS

- [1] Bapat, R.B.; Raghavan, T.E.S. (1997). "Nonnegative Matrices and Applications". Cambridge University Press, New York.
- [2] Parthasarathy, T. (1990). "N-matrices". *Linear Algebra Appl.*, v. 139, pp. 89-102.
- [3] Cantó, R.; Koev, P.; Ricarte, B.; Urbano, A.M. (2008). "LDU-factorization of Nonsingular Totally Nonpositive Matrices". *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, v. 30, pp. 777-782.
- [4] Cantó, R.; Peláez, M.J.; Urbano, A.M. (2016). "On the characterization of totally nonpositive matrices". *SeMA Journal*, v. 73, pp. 347-368.
- [5] Cantó, B.; Cantó, R.; Urbano, A.M. (2021). "Irreducible totally nonnegative matrices with a prescribed Jordan structure". *Linear Algebra Appl.*, v. 609, pp. 129-151.
- [6] Fallat, S.M.; Johnson, C.R. (2021). "Totally Nonnegative Matrices". Princeton Ser. Appl. Math. Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey.
- [7] Cantó, R.; Urbano, A.M. (2018). "On the maximum rank of totally nonnegative matrices". *Linear Algebra Appl.*, v. 551, pp. 125-146.

Revalorización y aprovechamiento integral de los residuos de la industria del café para el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica de alto rendimiento medioambiental

Terroba Delicado, Enrique ⁽¹⁾; Jordá Reolid, María ⁽¹⁾; Sánchez Nácher, Lourdes ⁽¹⁾; Montañés Muñoz, Néstor ⁽¹⁾

(1) Instituto de tecnología de materiales, departamento de ingeniería mecánica y de materiales, Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España: enterde@epsa.upv.es; majorreo@alumni.upv.es; lsanchez@mcm.upv.es; nesmonmu@upvnet.upv.es

RESUMEN

El presente proyecto se focaliza en el desarrollo de biomateriales con una matriz polimérica de alto rendimiento medioambiental junto con residuos de la industria cafetera, buscando así la revalorización de los mismos. Las muestras se han formado mediante distintos porcentajes de residuo de café (de 0 a 30%). A su vez, para garantizar una mejora en la unión entre la matriz polimérica y el propio residuo, se ha añadido un compatibilizante en función con el porcentaje de café añadido a las mezclas. Para comprobar la capacidad antioxidante de dichos biocompuestos, se ha realizado un ensayo de caracterización para comprobar el tiempo de degradación, para así poder buscar un ámbito de aplicación para los mismos. Una vez finalizado el ensayo, se ha procedido al estudio de los resultados, los cuales han servido para obtener las conclusiones determinadas.

Palabras clave: residuo de café, BioHDPE, biocompuestos, revalorización de residuos, capacidad antioxidante

INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe una elevada presión social y política cuyo fin es reducir la contaminación derivada de las actividades industriales. Dicha situación se ha visto potencialmente acentuada en el sector alimenticio, debido al gran volumen de residuos generados [1,2]. La industria del café no es ajena a esta presión, por lo tanto, debido a la elevada cantidad de residuos que genera, se han llevado a cabo una serie de estudios para comprobar la viabilidad de revalorización de dichos residuos [3]. Por ello, es necesario centrarse en la explotación y el aprovechamiento de los posos de café usado (SCG) y la piel plateada del café (CS), principales residuos de la industria cafetera, para valorizar dichos materiales y disminuir su impacto medioambiental [4,5]. Una de las soluciones propuestas para conseguir la valorización de estos residuos ha sido el empleo de los mismos en la fabricación de combustibles y el aprovechamiento energético [3,6,7].

Existen subproductos de la fruta del café, así como el procesamiento de frijoles, también pueden considerarse ingredientes funcionales potenciales para la industria alimentaria. Además, a parte de estos últimos, los granos de café están compuestos de

la cáscara y la pulpa. Estos dos componentes conforman casi un 45% de un grano de café, y son los principales subproductos de la agroindustria del café, ya que son conocidos por ser unos materiales con gran importancia, principalmente en la extracción de la cafeína y los polifenoles. Por otro lado, las cáscaras y pieles de café también se comercializan mundialmente como cultivos y productos ganaderos [8,9].

En cuanto a la piel plateada del café, se ha estudiado para el empleo como ingrediente rico en fibra dietética gracias a sus buenas propiedades antioxidantes. Además, el residuo procedente de la industria del café, contiene aceites, polisacáridos y lignina, entre otros, los cuáles son capaces de ofrecer otro tipo de propiedades interesantes [10,11].

Los SCG se han estudiado principalmente por sus actividades antioxidantes. Estos antioxidantes se han asociado con beneficios para la salud. También destaca el empleo de estos residuos como fillers o cargas en matrices poliméricas para el desarrollo de materiales biodegradables de alto rendimiento medioambiental.

En cuanto al polímero empleado, se ha escogido el bio-polietileno de alta densidad, el cual se trata de un polímero de base biológica, conocido como polietileno "verde". El BioHDPE tiene similares propiedades físicas que el polietileno de alta densidad, por lo que destaca por una buena resistencia mecánica, elevada ductilidad y buena resistencia al agua. Hay que tener en cuenta que la incorporación de residuos naturales en una matriz polimérica provoca una serie de problemas debido a la naturaleza de los dos componentes. La falta de compatibilidad entre el residuo de origen natural (el café en este caso) y algunos polímeros, especialmente los termoplásticos, es debida a la naturaleza hidrofílica del residuo y a la naturaleza hidrofóbica de la matriz polimérica. Dicha característica suele provocar una falta de adhesión entre las fibras y el polímero, lo que puede conllevar a unas malas propiedades mecánicas. Por ello, se ha decidido agregarle un compatibilizante, en este caso se trata del anhídrido maleico injertado con polietileno o PE-g-MA, para intentar solucionar el problema de la mala unión entre la matriz polimérica y las partículas del residuo de café.

OBJETIVOS

El principal objetivo de este proyecto es el desarrollo de biocompuestos con un alto rendimiento medioambiental, mediante la utilización de cargas obtenidas de residuos procedentes de la industria del café, con el objetivo revalorizar dichos residuos de forma sostenible con el medio ambiente. De esta manera, se obtienen biomateriales que también lo sean, al mismo tiempo que se intentan mejorar las propiedades del material base, en este caso, el bio-polietileno de alta densidad. Para ello, se procede a la investigación y caracterización de los biocompuestos obtenidos en función de su capacidad antioxidante.

RESULTADOS

Una vez planteado el ámbito investigador de dicho proyecto se procede al análisis de los materiales empleados. Primero, se procede al micronizado del residuo de café, ya que para poder extruir y posteriormente inyectar el polímero con la carga, ésta última debe estar en un tamaño diminuto para lograr unas mezclas óptimas. De esta manera, el residuo obtenido de la industria cafetera, se transforma a lo que conocemos como café micronizado. Seguidamente se obtienen las 5 mezclas resultantes, formadas por bio-polietileno de alta densidad con 0-5-10-20-30% de residuo de café y el compatibilizante (PE-g-MA). Con las muestras ya preparadas, se realizó ensayo de calorimetría

diferencial de barrido (DSC) en una atmósfera con oxígeno (no inerte) para reproducir el proceso de inyección y analizar los resultados. La Tabla 1 muestra el tiempo de degradación de las muestras manteniendo la temperatura a 210°C. Con los resultados obtenidos tras realizar el estudio de la capacidad antioxidante, se puede comprobar que la incorporación del café mejora la estabilidad térmica del BioHDPE.

Tabla 1. Datos de las curvas isotérmicas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

Muestra	Tiempo de degradación (min)
BioHDPE	4
BioHDPE/5%Café/PE-g-MA	8
BioHDPE/10%Café/PE-g-MA	11
BioHDPE/20%Café/PE-g-MA	20
BioHDPE/30%Café/PE-g-MA	26

En dicha tabla, se pueden observar los resultados de las curvas isotérmicas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido. Este ensayo pretende determinar el tiempo de degradación de cada una de las muestras una vez alcanzan los 210°C establecidos inicialmente. Como se puede observar en dicha tabla, el bio-polietileno de alta densidad virgen, inicia la degradación oxidativa en tan solo 4 minutos. Este ensayo se asemeja mucho a un posible proceso de inyección. Por el contrario, cuando se procede a la incorporación de café a las mezclas se consigue incrementar el tiempo de degradación. De esta manera se amplía el abanico de procesabilidad de las propias muestras. En resultados numéricos, se observa un valor de tiempo de degradación de 8 minutos con el 5% de carga. Con un 10% de residuo añadido a la muestra se consigue un tiempo de degradación de 11 minutos, aumentando hasta los 20 minutos con un 20%. Por último, se ha logrado alcanzar el valor de 26 minutos cuando el porcentaje de carga en la muestra es de un 30%. Este notable aumento del tiempo de degradación es debido a una serie de componentes que forman parte del residuo de café añadido a las muestras. Estos componentes son elementos fenólicos, los cuales están contribuyendo a unas buenas propiedades térmicas y de liberación. Estos elementos son los principales responsables de que el tiempo de degradación de las muestras con residuo de café, aumente, debido a su elevada capacidad antioxidante. Desde el punto de vista económico, la adición del residuo de café a la matriz polimérica, permite una gran reducción en coste de la mezcla resultante. Esto es debido a que la carga añadida, al tratarse de un residuo, se puede adquirir a coste 0.

CONCLUSIONES

Finalmente, tras obtener y analizar los resultados obtenidos se pueden obtener unas conclusiones finales. En términos generales, se puede afirmar que la adición de café a la muestra de BioHDPE puro, mejora de manera muy positiva las propiedades antioxidantes del compuesto. Este hecho demuestra con efectividad, que, las partículas antioxidantes del café, son capaces de disminuir notablemente la degradación oxidativa de las muestras. Este aumento se ve mejorado conforme se va aumentando el porcentaje de café en los compuestos. A su vez, se puede observar como el café es capaz de aportar unas propiedades superiores incluso a compuestos fenólicos naturales, especialmente en términos antioxidantes. De esta manera, se consigue revalorizar un material destinado a desaparecer, como el residuo de café, pudiéndose inyectar e incluso

procesar, obteniendo, además, un biocompuesto con propiedades interesantes, que lo harían apto para su uso en distintos sectores de la industria, como el sector alimenticio. Como, por ejemplo, la aplicación de estos materiales podría ir destinada a envases activos con propiedades antioxidantes y materiales naturales, para así reducir el empleo de aditivos para conservar los productos alimenticios. Además, hay que añadir una reducción en coste importante debido a la utilización de un residuo como carga, poniendo en manifiesto la importancia del principio de la economía circular en dicha investigación, aprovechando los desechos industriales para nuevas aplicaciones en la industria actual. Por lo tanto, no solo se logra que el residuo de café añadido a las muestras sea revalorizado tras mezclarlo con una matriz polimérica; si no, que también se ha conseguido mejorar notablemente las propiedades antioxidantes de un polímero, en este caso el bio-polietileno de alta densidad virgen.

REFERENCIAS

- [1] Arun, K.B.; Madhavan, A.; Sindhu, R.; Binod, P.; Pandey, A.; Sirohi, R. (2020). "Remodeling agro-industrial and food wastes into value-added bioactives and biopolymers". v.154, n., pp..
- [2] Peshev, D.; Mitev, D.; Peeva, L.; Peev, G. (2018). "Valorization of spent coffee grounds - a new approach". v., n. 192, pp. 271-277
- [3] Rivera, X.C.S.; Gallego-Schmid, A.; Najdanovic-Visak, V.; Azapagic, A. (2020). "Life cycle environmental sustainability of valorisation routes for spent coffee grounds: From waste to resources". v.157, n., pp..
- [4] Iriundo-DeHond, A.; Iriundo-DeHond, M.; Del Castillo, M.D. (2020). "Applications of compounds from coffee processing by-products". v.157, n.9, pp.1.
- [5] Battista, F.; Zanzoni, S.; Strazzera, G.; Andreoli, M.; Bolzonella, D. (2020). "The cascade biorefinery approach for the valorization of the spent coffee grounds". v.157, n., pp. 1203-1211.
- [6] Espuelas, S.; Marcelino, S.; Echeverria, A.M.; Castillo, J.M.D. (2020). "Low energy spent coffee grounds briquetting with organic binders for biomass fuel manufacturing". v.278, n., pp..
- [7] Atabani, A.E.; Al-Rubaye, O.K. (2020). "Valorization of spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, ft-ir, tga, dsc, and nmr characterizations". v., n., pp..
- [8] Arauzo, P.J.; Lucian, M.; Du, L.; Olszewski, M.P.; Fiori, L.; Kruse, A. (2020). "Improving the recovery of phenolic compounds from spent coffee grounds by using hydrothermal delignification coupled with ultrasound assisted extraction". v.139, n., pp..
- [9] Sant'Anna, V.; Biondo, E.; Kolchinski, E.M.; Schroetter da Silva, L.F.; Folmer
- [10] Correa, A.P.; Bach, E.; Brandelli, A. (2017). "Total polyphenols, antioxidant, antimicrobial and allelopathic activities of spent coffee ground aqueous extract". v.8, n., pp. 439-442.
- [11] Vieira Cubas, A.L.; Machado, M.M.; Bianchet, R.T.; da Costa Hermann, K.A.; Bork, J.A.; Debacher, N.A.; Lins, E.F.; Maraschin, M.; Coelho, D.S.; Siegel Moecke, E.H. (2020). "Oil extraction from spent coffee grounds assisted by non-thermal plasma". v.250, n., pp..
- [12] Chien, H.-W.; Kuo, C.-J.; Kao, L.-H.; Lin, G.-Y.; Chen, P.-Y. (2019). "Polysaccharidic spent coffee grounds for silver nanoparticle immobilization as a green and highly efficient biocide". v.140, n., pp. 168-176.

Estudio de compuestos formados por bio-HDPE con fibras naturales de residuos agroforestales de pino y PE-g-MA

M.C. Morcillo⁽¹⁾ J. Gómez-Caturla⁽¹⁾ D. García-Sanoguera⁽¹⁾ D. García-García⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se han obtenido y analizado materiales compuestos respetuosos con el medio ambiente a partir de una matriz polimérica (bioHDPE) y diferentes fibras vegetales de residuos agroforestales de pino, concretamente la pinocha. Para mejorar la interacción entre las fibras y la matriz se introdujo un copolímero como el PE-g-MA para mejorar las propiedades finales de los compuestos verdes. A partir de las muestras obtenidas, estas fueron sometidas a ensayos mecánicos y morfológicos. El primero de ellos mediante esfuerzos axiales a tracción, impacto y dureza; y el segundo para observar la superficie y comportamiento del material.

INTRODUCCIÓN

La producción mundial de plásticos actualmente es de alrededor de 300 millones de toneladas al año; verificando la gran cantidad de desechos que genera la industria del plástico. En este contexto, los polímeros de base biológica pueden reducir con éxito el uso de recursos fósiles mediante el uso de biomasa o recursos renovables, reduciendo en gran medida la cantidad de huella de carbono. [1] El polietileno de alta densidad (HDPE) es uno de los plásticos comerciales más utilizados del mundo, siendo el bio-HDPE una buena solución para reducir al máximo los problemas derivados de la utilización de recursos fósiles, ya que se produce por polimerización de adición de etileno obtenido por deshidratación catalítica de bioetanol. El bio-HDPE tiene las mismas propiedades físicas que su homólogo petroquímico, es decir, el polietileno de alta densidad (HDPE), que muestra buena resistencia mecánica, alta ductilidad y resistencia al agua. En 2018, los polietilenos de base biológica representaron aproximadamente el 9,5% de la capacidad de producción mundial de bioplásticos, alcanzando cerca de 200.000 toneladas / año. Normalmente, las piezas moldeadas por inyección de bio-HDPE pueden destinarse a la fabricación tanto de piezas de plástico rígido, como embalajes y films flexibles. Por otro lado, las cargas naturales se han utilizado desde hace mucho con el objeto de disminuir el coste del material, en la mayoría de los casos en porcentajes limitados sin afectar de forma significativa a las prestaciones del material compuesto. Es habitual el intentar introducir el máximo porcentaje de carga para reducir su coste al máximo.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Toma, análisis y preparación de las muestras

Se parte de bio-HDPE de calidad SHA7260, suministrado en forma de gránulos por FkuR Kunststoff GmbH (Willich, Alemania) y fabricado por Braskem (Sao Paulo, Brasil).

Este material conseguido mediante la conversión de etanol a etileno por un proceso de deshidratación, tiene una densidad de $0,955 \text{ g cm}^{-3}$ y un índice de fluidez de $20 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($190 \text{ }^\circ\text{C} / 21,2 \text{ N}$). Se añadió el anhídrido maleico PE-g-MA con número CAS 9006-26-2 y valores de fluidez de $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($190 \text{ }^\circ\text{C} / 21,2 \text{ N}$). Se trata un compuesto orgánico obtenido por oxidación de benceno u otros compuestos aromáticos. Este fue suministrado por Sigma-Aldrich SA (Madrid, España). Finalmente, la pinocha se obtuvo de *Pinus Halepensis*, una especie arbórea de la región mediterránea. Como uso predominante, su madera se usa para la producción de celulosa.

El bio-HDPE y las fibras se secaron a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas para eliminar cualquier humedad residual y se introdujeron en la tolva principal de una extrusora de doble husillo co-giratorias de 25 mm de diámetro con una relación longitud / diámetro de 24. El proceso se llevó a cabo a 20 rpm con un perfil de temperaturas de $140\text{-}145\text{-}150\text{-}155 \text{ }^\circ\text{C}$. Los diferentes composites se extruyeron a través de una matriz redonda para producir hebras y, posteriormente, se granularon usando una unidad de cuchilla de aire. La tabla siguiente muestra las composiciones.

Tabla 1. Resumen de compuestos de contenido en peso (%) de bio-HDPE y polvo de piña.

Code	BioHDPE (wt.%)	Pine Cone (wt.%)	PE-g-MA (phr)
BioHDPE	100	0	0
BioHDPE/5PC	95	5	0
BioHDPE/5PC /PE-g-MA	95	5	2
BioHDPE/10PC /PE-g-MA	90	10	2
BioHDPE/20PC /PE-g-MA	80	20	2

Posteriormente, los gránulos se inyectaron mediante un equipo Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España). El perfil de temperaturas fue de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ en tolva, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $155 \text{ }^\circ\text{C}$ y $160 \text{ }^\circ\text{C}$ en boquilla de inyección.

Ensayos mecánicos

Para obtener las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de tracción en una máquina de ensayo universal ELIB 50 de S.A.E. Ibertest (Madrid, España) utilizando muestras moldeadas por inyección de medidas $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, según indica la norma ISO 527-1: 2012. Se utilizó una celda de carga de 5 kN a una velocidad de $5 \text{ mm} / \text{min}$. La dureza Shore se midió en un durómetro 676-D de J. Bot Instruments (Barcelona, España), utilizando la escala D, sobre muestras moldeadas por inyección de tamaño $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, según ISO 868: 2003. También se estudió la tenacidad en muestras rectangulares moldeadas por inyección con dimensiones de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ mediante el ensayo de impacto Charpy con péndulo 1 J de Metrotec SA (San Sebastián, España) en muestras con entalla, siguiendo las especificaciones detalladas en la norma ISO 179-1: 2010. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, es decir, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, y se analizaron al menos 6 muestras de cada material y promediando sus valores.

Ensayos morfológicos

La morfología de las superficies de fractura de los compuestos obtenida de las pruebas de impacto, se observó mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) en un microscopio ZEISS ULTRA 55 de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido). Antes

de colocar las muestras en la cámara de vacío, las muestras se pulverizaron con una aleación de oro y paladio en un modelo SC7620 de revestimiento por pulverización catódica EMITECH de Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, Reino Unido). Se aplicó un voltaje de aceleración de 2 kV. [2]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos mecánicos

La caracterización mecánica de los compuestos moldeados por inyección de bio-HDPE y fibras de residuos agroforestales proporcionan información relevante en cuanto a las propiedades y las posibles aplicaciones de estos compuestos. Las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos realizados se muestran en la Figura 1. En particular, se pueden apreciar los valores de resistencia máxima y alargamiento hasta conseguir llegar a la rotura de los compuestos de BioHDPE con fibras de pinocha, compatibilizadas con el copolímero PE-g-MA.

Las propiedades obtenidas muestran la capacidad de resistencia que tiene cada compuesto para soportar un esfuerzo axial a tracción hasta conseguir la rotura y su elongación de las probetas de los distintos compuestos verdes de bio-HDPE con fibras naturales compatibilizadas con el copolímero PE-g-MA. Los compuestos están formados por BioHDPE virgen, BioHDPE +5% pinocha, BioHDPE + 5% pinocha + 2% PegMA, BioHDPE + 10% pinocha + 2% PegMA y BioHDPE + 20% pinocha + 2% PegMA.

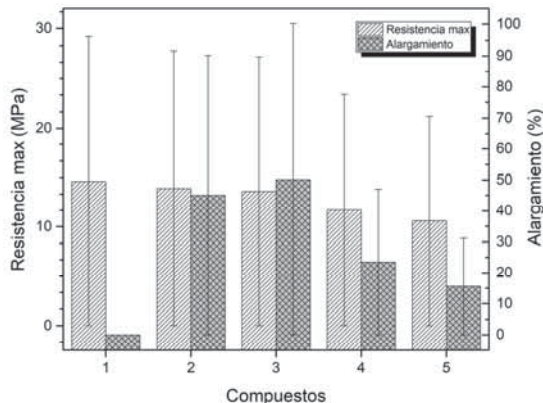


Figura 1. Resultados de ensayo a tracción.

En el gráfico anterior se observa una leve tendencia a la pérdida de alargamiento en proporción al aumento porcentual de fibras naturales de pinocha. Esto se traduce a conseguir ser menos dúctil y más rígido. Este concepto de rigidez se encuentra relacionado con la capacidad que presenta el material en absorber energía, siendo el bio-HDPE virgen el material más resistente y con mayor capacidad absorbente de energía dentro de la gama de compuestos estudiados. Cabe destacar un pico de alargamiento en el tercer compuesto. Esto es debido a la aparición porcentual de anhídrido maleico, consiguiendo una mayor relación entre la matriz y las fibras, y obtener así un comportamiento más elástico a tracción. Las muestras tienen menor capacidad de resistencia ante la fuerza ejercida a tracción. Y con esto, una pérdida de elasticidad a medida que se aumenta el % de fibras de pinocha, lo cual se observa reflejado con una tendencia ascendente del módulo de Young.

Ensayos morfológicos

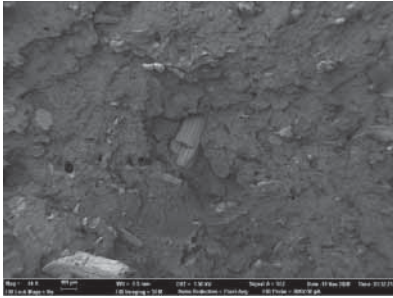


Figura 2. Resultados morfológicos.

El análisis morfológico de las superficies de fractura por impacto de las muestras ensayadas a 100 aumentos, véase la Figura 2, pone de manifiesto una dispersión homogénea de partículas fibrosas. Este tipo de estructura es debido a la falta de miscibilidad entre el bio-HDPE, que actúa como fase matriz y en las fibras de pinocha que actúa como fase dispersa [3]. En varios puntos de la superficie, se pueden apreciar huecos correspondientes al arranque de las fibras durante la rotura de la muestra por impacto, justificando la disminución de propiedades mecánicas con el aumento porcentual de fibras en la muestra.

CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación se centra en compuestos a base de materiales amigables con el medio ambiente, de matriz polimérica bio-HDPE con fibras naturales de pinocha. Fueron fabricados mediante extrusión e inyección hasta obtener las muestras a analizar. Para mejorar la relación e interacción entre ambos materiales, se añadió un compatibilizador, concretamente el anhídrido maleico, variado su porcentaje en peso entre los distintos compuestos. Se ha comprobado que los distintos compuestos producen una disminución de resistencia y elasticidad de forma proporcional al aumento de fibras naturales. Esto queda representado en el gráfico correspondiente a la Figura 1. El material virgen difiere de los compuestos por ser más resistente a cualquier fuerza ejercida sobre él, y por ello, pérdida de propiedades mecánicas. El material pasa a ser más frágil, formando grietas y por tanto, la rotura más temprana a menores tensiones del mismo. Debido a la falta de miscibilidad entre los materiales, se consigue mejorar las propiedades dúctiles, pero no las resistentes. Esto proporciona la aparición de una estructura bifásica, siendo el bio-HDPE la fase matriz y las fibras la fase dispersa.

REFERENCIAS

- [1] Liminana, P., Quiles-Carrillo, L., Boronat, T., Balart, R., & Montanes, N. (2018). "The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly(butylene succinate (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO)". *Materials*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/ma11112179>
- [2] Marset, D., Dolza, C., Boronat, T., Montanes, N., Balart, R., Sanchez-Nacher, L., & Quiles-Carrillo, L. (2020). "Injection-Molded parts of partially biobased polyamide 610 and biobased halloysite nanotubes". *Polymers*, 12(7), 1–15. <https://doi.org/10.3390/polym12071503>
- [3] Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Garcia-Garcia, D., Carbonell-Verdu, A., Balart, R., & Torres-Giner, S. (2018). "Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour". *Composites Part B: Engineering*, 147(February), 76–85. [tps://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.017](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.017)

Efecto de Nanotubos de Halloysita en las propiedades Retardantes a la Llama en Biopoliamida 610

Marset, David⁽¹⁾, Morcillo, Maria Del Carmen, Sanchez-Nacher, Lourdes⁽²⁾, Quiles-Carrillo, Luis⁽²⁾

(1) *Asociación de Investigación de la Industria Textil (AITEX), Plaza Emilio Sala 1, 03801 Alcoy, España*

(2) *Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España*

RESUMEN

El principal objetivo del trabajo es el análisis de nanotubos de halloysita (HNTs) de relleno como retardante de llama natural en biopoliamida 610 (PA610). Los HNT son arcillas naturales con forma de nanotubos. La incorporación de los HNT en la matriz PA610 conduce a una reducción tanto de la densidad óptica como a una reducción significativa del número de gases tóxicos emitidos durante la combustión. Esta mejora en las propiedades contra incendios es relevante en aplicaciones donde se requiere seguridad contra incendios. En cuanto a los resultados del cono calorimétrico, la incorporación de 30% de HNT consiguió una reducción significativa en cuanto a los valores máximos obtenidos de la tasa de liberación de calor (HRR) y modificando directamente la forma de la curva característica. Esta mejora en el calor liberado ha producido un retraso en la transferencia de masa de los productos de descomposición volátiles. Sin embargo, en relación al tiempo de ignición de las muestras (TTI), la incorporación de HNTs reduce el tiempo de inicio de ignición. Los resultados indican que es posible obtener formulaciones poliméricas con un alto contenido renovable como PA610, y un relleno inorgánico natural en forma de nanotubo, es decir, HNT, con buenas propiedades ignífugas.

Palabras clave: PA610; nanotubos de halloysita, nanocompuestos, retardantes a la llama.

INTRODUCCIÓN

La actual conciencia social sobre los problemas medioambientales derivados del uso de polímeros y aditivos no renovables está generando un gran cambio en la industria. Además, los gobiernos comienzan a preocuparse por este problema y están comenzando a desarrollar una legislación que favorezca la protección del medio ambiente y el uso de materiales que reduzcan el impacto nocivo sobre la naturaleza [1,2]. En particular, se ha realizado un gran esfuerzo en las últimas décadas para desarrollar y utilizar nuevos materiales y aditivos que sean biodegradables y posean propiedades sostenibles, así como una huella de carbono reducida al reducir los gases de efecto invernadero durante su producción [3-6]

La obtención de poliamidas de base biológica (bio-PA) que se comporten de manera similar a PA6 y PA66 en cuanto a rigidez, y de manera similar a PA12 en cuanto a flexibilidad, es cada vez más importante por cuestiones económicas y ecológicas [7].

Dentro de la industria de los polímeros, la poliamida 6 (PA6) es un polímero de ingeniería de gran relevancia, que encuentra aplicabilidad en ciertas áreas donde se requieren altas propiedades ignífugas y retardantes del fuego. El desarrollo de aditivos retardadores de llama que sean atractivos desde un punto de vista ecológico se ha

convertido en el centro de muchos esfuerzos. En particular, los retardantes de llama sin halógenos basados en fuentes renovables han suscitado un gran interés. Muchos de estos son aditivos a base de fósforo, como el hipofosfito de aluminio (AIHP), con muy buenos resultados para mezclas considerando polímeros sostenibles como el ácido poliláctico o el alcohol polivinílico, y otros como PA6. Otros elementos que están teniendo gran aplicación como retardantes libres de halógenos son el polifosfato de amonio (APP) o el trióxido de antimonio, con gran aplicación en la actualidad en las poliolefinas. En otros casos, se han utilizado aditivos retardadores de llama que contienen elementos distintos del fósforo, como grafito expandido, nanoarcillas y nanosilicatos u óxidos de grafito. En este contexto, la búsqueda de este tipo de aditivos más naturales ha encontrado elementos como los nanotubos de halloysita (HNT).

Las mezclas que contienen nanotubos de halloysita (HNT) presentan un gran potencial en la generación de materiales poliméricos retardadores del fuego naturales que se distinguen por su alta sostenibilidad y baja emisión de gases y humos tóxicos durante la combustión. Normalmente, una de las principales desventajas de los nanorrellenos es la baja dispersión que presentan dentro de una matriz polimérica, afectando directamente tanto las propiedades mecánicas como las retardantes de llama. Sin embargo, cabe resaltar que debido a su estructura polar, los HNT pueden dispersarse eficazmente en diferentes poliamidas. En el presente estudio se analizará el comportamiento al fuego de formulaciones de HNT y PA610 en diferentes proporciones mediante las técnicas del Cono Calorimétrico y el Índice Límite de Oxígeno.

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

- Estudiar el efecto de los nanotubos de Halloysita como retardante de llama.
- Determinar el ratio polímero/aditivo con mejores prestaciones ignífugas.

RESULTADOS

Prueba de Cono Calorimétrico (CCT)

La prueba de cono calorimétrico (CCT) proporciona una gran cantidad de información sobre el comportamiento al fuego del material en estudio cuando se expone a una fuente de radiación variable. El CCT se basa en el principio de consumo de oxígeno, simulando la combustión de polímeros en situaciones reales de incendio, demostrando gran utilidad en estudios de investigación y permitiendo el desarrollo de nuevos materiales con excelentes propiedades ignífugas.

Para la realización de este ensayo hemos sometido las muestras a una radiación vertical de 50 kW/m². Al mismo tiempo se inserta un electrodo que genera una chispa durante el ensayo. Mediante este ensayo podemos medir la tasa de liberación de calor de la muestra, el consumo de los principales gases de combustión (oxígeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono) durante las combustiones, la generación de humo, la pérdida de masa de la muestra y la duración de la inflamación o inflamaciones de la muestra durante el test.

A continuación detallaremos los resultados obtenidos para algunas de las propiedades que se obtienen en el ensayo del cono calorimétrico.

En relación al tiempo de ignición de las muestras (TTI), la incorporación de halloysita reduce el tiempo de inicio de ignición en unos 25 s en todos los casos estudiados (Figura 1).

Además, en la Figura 2 se muestran los resultados del Flame Retardancy Index (FRI) que muestra una comparación entre el polímero puro y el composite retardante a la llama. Se aprecia una reducción del índice considerable al incorporar los nanotubos de halloysita.

$$FRI = \frac{\left[THR \cdot \frac{pHRR}{TTI}\right]_{polímero\ puro}}{\left[THR \cdot \frac{pHRR}{TTI}\right]_{Composite}}$$

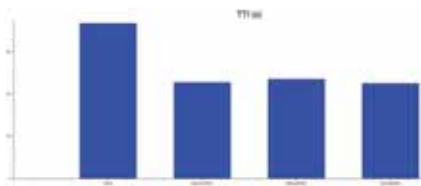


Figura 1. Tiempo de inicio de llama (TTI) obtenido en el ensayo del CCT.

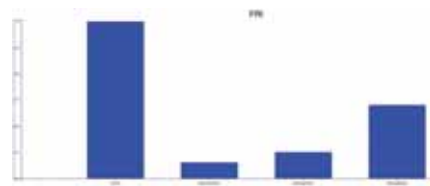


Figura 2. Índice FRI obtenido en el ensayo del CCT.

Índice límite de oxígeno (LOI)

Esta prueba se define como el porcentaje mínimo de oxígeno necesario en una mezcla para mantener la combustión de la muestra después de la ignición. Mediante éste método podemos variar la concentración de oxígeno que llega a la muestra analizada para establecer cual es la cantidad mínima en volumen necesaria para que se produzca una inflamación sostenida de la muestra. Las pruebas de LOI se utilizan ampliamente para evaluar las propiedades ignífugas de los materiales, especialmente para el cribado de formulaciones de polímeros ignífugas.

La media de los resultados obtenidos para el PA610 sin HNT se sitúa en el 27,2%. Este valor es relativamente alto para este tipo de polímero. Otros autores han reportado valores cercanos al 20-25% para PA6, verificando la buena aplicación que este tipo de biopoliamida puede tener desde el punto de vista de la inflamabilidad. La inclusión de HNTs significa una leve disminución en los valores de LOI, situándose en 26% para una carga de 30% de HNT. Esto significa que el aumento de halloysita en la poliamida facilita la combustión del material en condiciones de baja concentración de oxígeno. A pesar de este hecho, las variaciones en los resultados numéricos no suponen un cambio considerable dejando de lado la facilidad de ignición del compuesto. En todos los casos, el valor del índice límite de oxígeno obtenido se sitúa por encima del 21% correspondiendo a la concentración atmosférica.

CONCLUSIONES

Este trabajo muestra que la incorporación de nanocargas con propiedades retardantes del fuego, como los HNT, se puede utilizar eficazmente como nuevos elementos de refuerzo en piezas de PA610 parcialmente biobasadas preparadas mediante procesos

industriales convencionales para materiales termoplásticos, como el moldeo por inyección.

Observando las muestras antes y después de la combustión, se aprecia que la incorporación de los nanotubos de halloysita dentro de la matriz polimérica cambia el comportamiento al fuego de la poliamida. La poliamida, sin aditivos, durante la combustión se comporta como un material que funde. Esto implica que una vez iniciada la inflamación de la muestra es difícilmente extingible por sí sola; en cambio, al incorporar la carga de halloysita, la mezcla forma una capa superficial de material carbonizado, el cual actúa como barrera que frena la combustión del material sin que llegue a consumirse por completo. De ésta manera podemos llegar a obtener un material polimérico capaz de autoextinguirse.

Esta mejora en las propiedades contra el fuego es muy relevante en muchas aplicaciones donde la seguridad contra incendios es crucial.

En trabajos posteriores se propone realizar otros ensayos complementarios de caracterización al fuego como la bomba calorimétrica para determinar el poder calorífico de combustión y la opacidad y toxicidad de humo generado. También se analizarán los ensayos térmicos, mecánicos y termo-mecánicos de las mezclas obtenidas para determinar el efecto de la halloysita dentro de la matriz polimérica desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del material. Otra vía de investigación prevista consiste en realizar el mismo estudio cambiando el aditivo empleado por grafito expandido, el cual puede actuar como retardante a la llama mediante el proceso de intumescencia.

REFERENCIAS

- [1] Ivorra-Martinez, J.; Mañogil, J.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. (2020). "Development and Characterization of Sustainable Composites from Bacterial Polyester Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and Almond Shell Flour by Reactive Extrusion with Oligomers of Lactic Acid". *Polymers*, v.12, n. 5, pp. 1097. <https://doi.org/10.3390/polym12051097>
- [2] Agüero, A.; Morcillo, M.C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. (2019). "Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding". *Polymers*, v.11, n. 12, pp. 1908. <https://doi.org/10.3390/polym11121908>
- [3] España, J.; Samper, M.; Fages, E.; Sánchez-Nácher, L.; Balart, R. (2013). "Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices". *Polymer composites*, v.34, n. 3, pp. 376-381. <https://doi.org/10.1002/pc.22421>
- [4] Garcia, D.; Balart, R.; Sanchez, L.; Lopez, J. (2007). "Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation". *Polymer Engineering & Science*, v.47, n. 6, pp. 789-796. <https://doi.org/10.1002/pen.20755>
- [5] Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. (2018). "Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil". *Materials & Design*, v.140, n., pp. 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.031>
- [6] Juárez, D.; Ferrand, S.; Fenollar, O.; Fombuena, V.; Balart, R. (2011). "Improvement of thermal inertia of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) polymers by addition of microencapsulated phase change materials (PCMs)". *European Polymer Journal*, v.47, n. 2, pp. 153-161. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.004>
- [7] Winnacker, M.; Rieger, B. (2016). "Biobased polyamides: recent advances in basic and applied research". *Macromolecular rapid communications*, v.37, n. 17, pp. 1391-1413. <https://doi.org/10.1002/marc.201600181>

Estudio de compatibilidad entre la cascara de argán y el bioPE

Jordá Reolid, María⁽¹⁾, Rojas Lema, Sandra Paola ⁽¹⁾, Balart Gimeno, Rafael⁽¹⁾,
Quiles Carrillo, Luis⁽¹⁾

(1) *Universitat Politècnica de Valencia. Escola Politècnica Superior d'Alcoi (UPV-EPISA)*

RESUMEN

El presente trabajo, se centra en mostrar las formulaciones obtenidas a partir de cascara de argán micronizada (MAS) como carga y polietileno de alta densidad procedente de la caña de azúcar (bioPE) como matriz polimérica. El principal objetivo de utilizar cascara de argán micronizada es minimizar un residuo generado a partir del fruto del argán, altamente utilizado en la industria cosmética por el alto contenido oleico con gran poder antioxidante de sus aceites. Por otro lado, se utiliza bioPE para la obtención de un material compuesto con gran contenido renovable, por lo tanto, se obtiene un material compuesto altamente sostenible y respetuoso en el medioambiente.

Se ha estudiado la compatibilidad entre la cascara de argán y el bioPE, la cual es mejorada con la utilización de diferentes compatibilizantes. Concretamente se han utilizado como compatibilizantes polietileno con injerto de anhídrido maleico (PE-g-MA), aceite de linaza maleinizado (MLO) y nanotubos de haloisita (HNT). Par la obtención de las diferentes formulaciones se han utilizado los procesos de extrusión e inyección. Posteriormente estas formulaciones se han caracterizado utilizando las técnicas de impacto tipo Charpy y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

Palabras clave: cascara de argán, bio-polietileno, compatibilidad, FESEM, impacto Charpy.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha ido incrementando la alta preocupación por los problemas ambientales que generan el gran uso de plásticos de origen petroquímico. Por este motivo, cada vez más, se está trabajando en la utilización de biopolímeros que puedan sustituir los polímeros de origen petroquímico y que en algunos casos también sean biodegradable, pudiendo ser eliminados en condiciones de compostaje. Algunos de estos tienen propiedades homologas a la de los que proceden del petróleo, por lo que facilita su substitución, no obstante, el mayor inconveniente es su elevado precio [1]. Por este motivo, para reducir costes en los procesos productivos, es frecuente la obtención de mezclas con cargas naturales, procedentes de residuos agrícolas como pueden ser pieles de diferentes frutas o hortalizas, como pueden ser la cascara de almendra, la piel de la naranja, la piel de la granada, o la cascara de argán [2-4]. Con la utilización de estos residuos agroalimentarios se está trabajando en uno de los principios de la economía circular de cero residuos, ya que se le está dando un valor a un residuo que, hasta el momento, solo se usa en parte, en alimentación animal [5].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Los materiales que se han utilizado en este estudio son los siguientes:

- Residuos de cacara de Argán (MAS) suministrado por Micronizados vegetales. S.L. (Benamejío(Codoba), España)
- Polietileno de alta densidad procedente de la caña de azucar (bio-PE) suministrado por FKUR Kunststoff GmbH (Willich, Alemania)
- Compatibilizantes:
 - Polietileno con injerto de anhídrido maleico (PE-g-MA)
 - Aceite de linaza maleinizado (MLO)
 - Nanotubos de haloisita (NTH) suministrado por Sigma Aldrich (Madrid, España)

Preparación de las muestras

Se han preparado un total de 5 formulaciones, las cuales se componen en todos los casos de bioPE y de cascara de argán micronizada y el compatibilizante PE-g-MA, a excepción de la primera que se quiere estudiar el comportamiento del bioPE virgen. Como se ha dicho la primera formulación es el PE virgen, la segunda se le añade la cascara de argán y el compatibilizante PE-g-MA, la tercera formulación es igual que la segunda, pero se le ha añadido en HNT en una proporción de 7.5 phr, la cuarta es igual que la tercera, pero en este caso se le ha añadido MLO en la misma proporción que los HNT, por último, la quinta formulación es igual que la segunda, añadiendo en este caso HNT y MLO en una proporción de 3.5 phr, cada uno. En la Tabla 1 se muestra un resumen de las composiciones de cada formulación.

Tabla 1 Resumen de la Composición de las diferentes formulaciones, según su contenido en peso de bioPE/MAS y diferentes compatibilizantes

Muestra	bioPE (%)	PE-g-MA (%)	MAS (%)	HNTs (phr)	MLO (phr)
bioPE	100	0	0	0	0
bioPE/PE-g-MA/MAS	67	3	30	0	0
bioPE/PE-g-MA/MAS/HNT	67	3	30	7.5	0
bioPE/PE-g-MA/MAS/MLO	67	3	30	0	7.5
bioPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO	67	3	30	3.5	3.5

Para la obtención de las diferentes formulaciones primero se secan los materiales a excepción del MLO a 40°C durante 48h en el desecador MDEO (Barcelona, Spain). Posteriormente se realiza una premezcla en una bolsa tipo zip y seguidamente se extruyen las diferentes mezclas en la extrusora de doble husillo corrotante de Contruccion Mecánicas Dupra, S.L (Alicante, España) con un perfil de temperaturas (desde la alimentación hasta la boquilla) de 140-145-150-155 °C. Posteriormente, se tritura el material a la salida de la extrusora y se inyecta con la inyectora Mateu & Solé Meteor 270/75 (Barcelona, España), con el siguiente perfil de temperaturas: 135–140–150–160 °C, con una fuerza de cierre de 75 toneladas, un tiempo de llenado del molde de 1segundo y 10 segundos de enfriamiento.

Ensayos de caracterización

Las probetas inyectadas se caracterizan mediante el ensayo de impacto tipo Charpy, según la norma ISO 179-1:2010, usando probetas de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ con entalla usando el péndulo de 1J de Metrotec SA (San Sebastián, España).

La rotura del impacto Charpy es analizada por microscopía electrónica de barrido de transmisión de campo (FESEM), para observar la compatibilidad entre la matriz y la carga. El ensayo se lleva a cabo con el microscopio ZEISS ULTRA 55 de Oxford Instruments (Abigdon, R., utilizando un voltaje de 2 kV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos tras el ensayo de impacto Charpy:

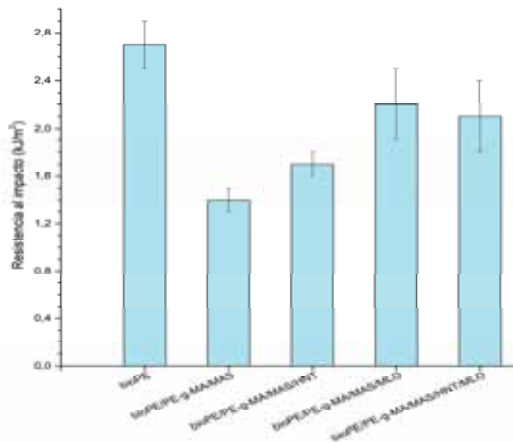


Figura 1. Gráfico resistencia al impacto Charpy diferentes formulaciones estudiadas

En esta figura se puede observar que tras la adición de la cascara de argán junto con el compatibilizante PE-g-MA se ve disminuida la resistencia al impacto desde un valor de $2,7 \text{ kJ/m}^2$ hasta un valor de $1,4 \text{ kJ/m}^2$, esto es debido a que la cascara de argán aporta rigidez al polímero por la heterogeneidad entre ambos materiales. Con la adición de NHT a la mezcla la resistencia al impacto aumenta en $0,3 \text{ kJ/m}^2$. Este aumento puede deberse a que los nanotubos de haloisita mejoran la dispersión de la cascara de argán en la matriz, incrementando la interacción entre matriz y carga y mejorando el comportamiento mecánico de la mezcla. Cuando se usa MLO en vez de los nanotubos de haloisita la energía de impacto se ve incrementada hasta unos valores de $2,1 \text{ kJ/m}^2$. Esto es debido al gran efecto plastificante que tiene el aceite MLO que incrementa la interacción entre la cascara de argán y la matriz de bioPE, actuando como compatibilizante. Cuando se usan en la mezcla tanto los NHT como el MLO, no se ven variaciones en la resistencia al impacto de la mezcla, por lo que se ve destacado el efecto compatibilizante del aceite MLO.

En la Figura 2 se muestran las microscopías de las superficies de fractura de cada una de las formulaciones. En la parte b de la figura se puede observar que la cascara de argán tiene una buena afinidad con la matriz de bioPE, ya que no se generan grandes huecos entre la carga y la matriz. Esto es debido a al efecto del agente compatibilizante PE-g-MA, presente en cada una de las formulaciones. En la figura 2c se puede ver que

la matriz polimérica envuelve en mayor medida las partículas de cascara de argán que se encuentran en la superficie de la fractura, creando una especie de red envolvente. Por último, en las partes d y e de la figura 2, que corresponden a las fracturas de las formulaciones con MLO, se puede observar una fractura de tipo dúctil, ya que aparecen unos hilos, que son parte de la matriz que se alarga durante el impacto manteniendo unido en parte la carga al resto de matriz polimérica.

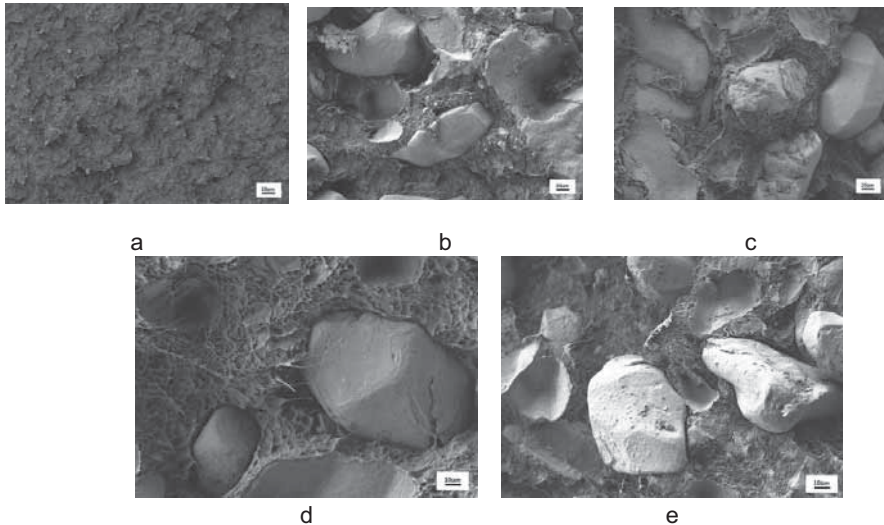


Figura 2. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) a 500X de las superficies de las fractura, probetas impacto: a) bioPE, b) bioPE/PE-g-MA/MAS, c) bioPE/PE-g-MA/MAS/HNT, d) bioPE/PE-g-MA/MAS/MLO, e) bioPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO

REFERENCIAS

- [1] Tahir, Noor, et al. (2017). "Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption." *International Journal of Biological Macromolecules* 94: 210-220.
- [2] Quiles-Carrillo, Luis, et al. (2018). "On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour." *Polymer International* 67.10: 1341-1351.
- [3] Pirayesh, Hamidreza, and Abolghasem Khazaeian (2012). "Using almond (*Prunus amygdalus* L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite." *Composites Part B: Engineering* 43.3: 1475-1479.
- [4] Essabir, Hamid, et al. (2015). "Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles." *Journal of Bionic Engineering* 12.1: 129-141.
- [5] Garcia, David, et al. (2007). "Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation." *Polymer Engineering & Science* 47.6: 789-796.

Caracterización mecánica de compuestos plásticos de madera (WPC) ecológicos a partir de BioHDPE y fibras naturales cortas

Celia⁽¹⁾, Tejada, Ramón⁽²⁾, Terroba, Enrique⁽²⁾, Quiles-Carrillo, Luis⁽²⁾

(1) Instituto Tecnológico Textil (AITEX) (Plaza Emilio Sala, 1, 03801 Alcoy, España. cdolza@aitex.es (CD))

(2) Instituto Tecnológico de los Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV) (Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España. rateol@epsa.upv.es (RT); enterde@epsa.upv.es(ET); luiquic1@epsa.upv.es (L.Q.-C))

RESUMEN

Se procesaron composites de plástico y madera (WPC), respetuosos con el medio ambiente, compuestos por polietileno de alta densidad de base biológica (BioHDPE) como matriz polimérica y fibras cortas de cáñamo, lino y yute, como refuerzos naturales. Se añadió anhídrido maleico de injerto de polietileno (PE-g-MA) a dos partes por cien de resina al WPC durante el proceso de extrusión para reducir la falta de compatibilidad entre las fibras lignocelulósicas y la matriz de polímero no polar. Los resultados revelaron una mejora notable de las propiedades mecánicas en los composites de BioHDPE con fibras naturales y PE-g-MA respecto al BioHDPE puro. En particular, la fibra de cáñamo aumentó drásticamente el módulo de Young y la resistencia al impacto del BioHDPE.

Palabras clave: BioHDPE; compuestos ecológicos; fibras naturales cortas; propiedades mecánicas; compuestos verdes.

INTRODUCCIÓN

La preocupación por el cambio climático y el medio ambiente hacen que la industria avance hacia el uso de materiales más respetuosos con el medio ambiente. El creciente uso de biopolímeros (biopolímeros de base biológica o biodegradables derivados del petróleo) ha revelado una clara contribución a la disminución de la huella de carbono, en comparación con los polímeros plásticos no biodegradables derivados del petróleo. El polietileno de base bio (Bio-HDPE), también conocido como polietileno verde, es una buena solución para reducir los problemas derivado del uso de recursos fósiles. Esta poliolefina verde se produce por polimerización de etileno, obtenido a partir de la deshidratación catalítica de bioetanol [1]. Junto con el uso de nuevos polímeros a partir de recursos renovables, el interés en los plásticos reforzados con fibras naturales (NFRP) [2] y los compuestos de madera y plástico (WPC) ha aumentado notablemente.

En los últimos años, los residuos naturales se han utilizado ampliamente como cargas / refuerzos en compuestos poliméricos. El lino ha sido una de las plantas más utilizadas en la industria durante décadas. Esta fibra destaca por su alto contenido de celulosa (~78%) [3] y la desorientación de sus microfibras de celulosa. Esas características proporcionan al lino una excelente respuesta mecánica en comparación con otras fibras vegetales. Por otro lado, el cáñamo contiene aproximadamente un 61% de celulosa, un 24% de hemicelulosa, un 10% de lignina y un 3% de extractos [4]. Por último, las fibras de yute están ganando cada vez más atención como fibras lignocelulósicas, contiene celulosa (45-72%), hemicelulosa (13,6-21%), lignina (12-26%) y pectina 0,2% [5].

Sin embargo, la incorporación de fibras vegetales (elementos altamente polares) en una matriz polimérica (normalmente no polar) representa un desafío, porque su diferencia en el comportamiento polar las hace incompatibles. Esta falta de compatibilidad se debe a la dificultad de ambos elementos para formar enlaces químicos entre ellos, lo que suele producir una falta de adherencia entre las fibras incrustadas y la matriz polimérica circundante que, a su vez, conduce a malas propiedades mecánicas. Por lo tanto, para obtener buenas propiedades mecánicas, este problema de compatibilidad debe resolverse y se requieren altas interacciones fibra-polímero. Los copolímeros pueden contribuir positivamente a este fin, presentan una doble funcionalidad que puede interactuar tanto con la matriz polimérica como con el refuerzo de fibras naturales. Uno de los copolímeros más utilizados en plásticos reforzados con fibras naturales es el polietileno injertado con anhídrido maleico (PE-g-MA). La doble funcionalidad de este copolímero permite la interacción entre el polímero hidrofóbico y las cadenas de PE del PE-g-MA, mientras que el anhídrido maleico injertado (MA) puede interactuar, o incluso reaccionar, con los grupos hidroxilo de la celulosa, lo que conduce a un efecto compatibilizante [21].

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es caracterizar las propiedades mecánicas de materiales procesados por inyección-moldeo, que simulan a la madera mediante el uso de una matriz polimérica basada en BioHDPE y diferentes fibras de origen vegetal como el lino, cáñamo y yute.

RESULTADOS

La caracterización mecánica de los compuestos de Bio-HDPE y diferentes fibras naturales proporciona información relevante sobre propiedades y las posibles aplicaciones de estos materiales. Las propiedades mecánicas se obtuvieron mediante ensayos de tracción en una máquina de ensayo universal ELIB 50 de S.A.E. Ibertest (Madrid, España) utilizando muestras moldeadas por inyección en forma de hueso de perro según lo indicado por la norma ISO 527-1: 2012. Se utilizó una celda de carga de 5 kN y la velocidad se fijó en 20 mm/min.

Se estudió el módulo de tracción (E), la resistencia máxima a la tracción (σ_{max}) y el alargamiento a la rotura (ϵ_b) de los composites de BioHDPE-fibra natural con fibras de cáñamo, lino y yute, compatibilizadas con PE-g-MA.

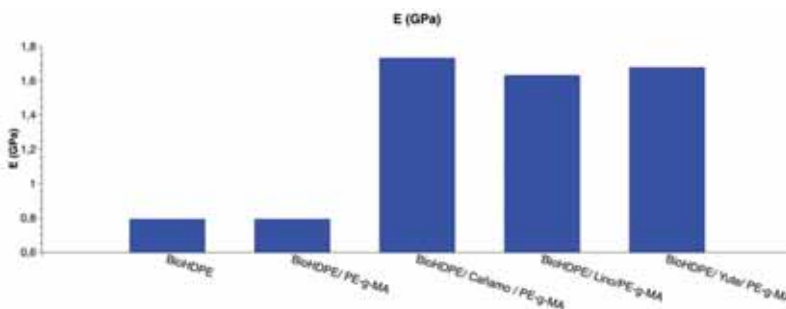


Figura 1. Módulo de tracción (E) de los composites de BioHDPE-fibras naturales.

El BioHDPE muestra valores típicos para E de 0,790 GPa y σ_{\max} de 14,5 MPa, como muchos otros HDPE, el alargamiento a la rotura es extremadamente alto, de hecho, el material no se rompió durante el ensayo. Estos valores son indicativos de un material con media-baja rigidez, pero gran ductilidad. La adición de PE-g-MA en la matriz de BioHDPE no cambia de manera notable las propiedades generales.

La incorporación de diferentes fibras vegetales a la mezcla BioHDPE / PE-g-MA, aporta datos muy relevantes para la aplicación industrial de estos materiales. La adición de un 20% en peso de fibras de cáñamo aumenta el módulo E hasta 1,730 GPa, lo que revela un aumento del 118% con respecto al BioHDPE puro.

La adición de un relleno no reforzante en una matriz de polímero, normalmente conduce a una menor resistencia a la tracción debido a una mala interacción polímero-relleno. Sin embargo, la resistencia máxima a la tracción de los compuestos BioHDPE con fibra de cáñamo no disminuye, de hecho, aumenta ligeramente hasta los 15,5 MPa, verificando así el efecto reforzante que aportan las fibras de cáñamo. Se reportaron resultados similares para compuestos de LDPE y 30% de fibra de cáñamo tratada, obteniendo un aumento tanto en el módulo como en la resistencia de 151% y 36%, respectivamente [7]. Como era de esperar, la continuidad de la matriz se reduce por la presencia de las fibras de cáñamo incrustadas que, a su vez, disminuyen la cohesión general y, por lo tanto, el alargamiento a la rotura se reduce al 3,4%. Mazzanti y col. [8], observó una gran reducción en el alargamiento a la rotura en compuestos de PLA con fibra de cáñamo, incluso con un contenido de fibra más bajo.

Con respecto a los composites de BioHDPE con fibra de lino, las propiedades de tracción son similares a las obtenidas en los composites con fibra de cáñamo. El módulo de Young aumenta hasta 1,630 GPa, y la resistencia máxima a la tracción aumenta aún más hasta 16,7 MPa. De forma similar, el alargamiento a la rotura se reduce drásticamente hasta un 2,8%. Esta disminución podría deberse a la naturaleza, longitud y tamaño de la fibra de lino, que es la más pequeña de las tres fibras naturales utilizadas en este trabajo.

Finalmente, la incorporación de fibras de yute a la matriz de BioHDPE, también aporta interesantes propiedades de tracción. Si bien el módulo de tracción es similar al obtenido en los compuestos de lino y cáñamo, los compuestos de fibra de yute BioHDPE exhiben la mayor resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura de todas las formulaciones estudiadas, con un valor de 18,6 MPa y 4,4%, respectivamente. Estos valores están muy relacionados con el tamaño y la forma de las fibras.

Por otra parte, se estudió la dureza Shore mediante un durómetro 676-D de J. Bot Instruments (Barcelona, España), utilizando la escala D, según ISO 868: 2003. También se estudió la tenacidad mediante el ensayo de impacto Charpy con un péndulo 1-J de Metrotec SA (San Sebastián, España) en muestras dentadas (0,25 mm radio v-notch), siguiendo las especificaciones de ISO 179-1: 2010.

En general, la adición de fibras naturales al BioHDPE proporciona una mayor dureza Shore D de 56.0 (BioHDPE) a 59,4; 61,6 y 60,2 para los compuestos de cáñamo, lino y yute, respectivamente. Este aumento está directamente relacionado con la dureza intrínseca de las fibras lignocelulósicas, siendo la fibra de lino la de mayor dureza.

El BioHDPE puro es un material muy dúctil con una resistencia al impacto relativamente alta 2,7 kJ/m², incluso en muestras con muescas. Cabe señalar que la resistencia al impacto está directamente relacionada con dos parámetros mecánicos: la tensión soportada y la deformación antes de la rotura. La adición de las tres fibras a la matriz de BioHDPE proporciona un claro aumento en la absorción de energía de impacto, con valores que oscilan entre 3 y 4 kJ/m². El cáñamo como fibra de refuerzo mejora la

resistencia al impacto en un 44% con respecto al BioHDPE puro. Esta mejora está estrechamente relacionada con la capacidad de estas fibras para transferir cargas longitudinalmente, esto se basa en la teoría de la resistencia a la fractura. Cuando estos compuestos de BioHDPE se someten a condiciones de impacto, se producen numerosas microgrietas en las primeras etapas del impacto. Luego, las fibras se estiran a lo largo de estas microgrietas, deteniendo así su crecimiento. Como se ha mencionado anteriormente, debido a que las fibras de lino son más cortas, los compuestos BioHDPE con fibras de lino ofrecen la menor energía absorbida por el impacto.

CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que los composites plásticos de madera (WPC) funcionales con alto contenido renovable, a base de BioHDPE y fibras cortas naturales, tienen buenas propiedades mecánicas, destacando la rigidez y dureza mejoradas respecto al BioHDPE puro y además buena compatibilidad gracias a la adición de PE-g-MA. Este tipo de compuestos ecológicos favorecen un enfoque respetuoso con el medio ambiente hacia la producción de materiales y apoyan el concepto de economía circular.

REFERENCIAS

- [1] Chen, G., Li, S., Jiao, F., & Yuan, Q. (2007). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors. *Catalysis Today*, 125(1–2), 111–119.
- [2] Dahy, H. (2017). Biocomposite materials based on annual natural fibres and biopolymers – Design, fabrication and customized applications in architecture. *Construction and Building Materials*, 147, 212–220.
- [3] Correia, F., Roy, D. N., & Goel, K. (2001). Chemistry and delignification kinetics of Canadian industrial hemp. *Journal of wood chemistry and technology*, 21(2), 97–111.
- [4] Mortazavi, S. M., & Kamali Moghaddam, M. (2010). An analysis of structure and properties of a natural cellulosic fiber (Leafiran). *Fibers and Polymers*, 11(6), 877–882
- [5] Nourbakhsh, A., & Ashori, A. (2009). Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled high-density polyethylene. *Journal of Composite Materials*, 43(8), 877–883.
- [6] Chimeni, D. Y., Toupe, J. L., Dubois, C., & Rodrigue, D. (2016). Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene (LMDPE) composites. *Composite Interfaces*, 23(5), 405–421.
- [7] Chimeni, D. Y., Toupe, J. L., Dubois, C., & Rodrigue, D. (2016). Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene (LMDPE) composites. *Composite Interfaces*, 23(5), 405–421.
- [8] Mazzanti, V., Pariente, R., Bonanno, A., Ruiz de Ballesteros, O., Mollica, F., & Filippone, G. (2019). Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fibers morphology in a PLA/hemp model system. *Composites Science and Technology*, 180, 51–59.

Nexo Agua-Energía, visión a recursos disponibles en Ecuador. El desafío de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

Macias-Ávila, Carlos ⁽¹⁾, López-Jiménez, P. Amparo ⁽²⁾, Pérez-Sánchez, Modesto ⁽³⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, España, carmaav@posgrado.upv.es*

(2) *Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, España, palopez@upv.es*

(3) *Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, España, mopesan1@upv.es*

RESUMEN

El agua y la energía son unos de los recursos más importantes para el desarrollo de la sociedad. El Ecuador es un país rico en recursos hídricos, con una cantidad de agua disponible de 432.000 hm³/año y destaca a nivel mundial como ejemplo por la construcción de varios proyectos hidroeléctricos. El 64,87% de la energía producida es renovable, siendo hidráulica un 62,51%, correspondiente a una potencia efectiva de 5.041 MW. El recurso disponible y la infraestructura hidroeléctrica permite la exportación de 60,76 GWh de energía a Colombia y Perú generando ingresos económicos. Uno de los proyectos hidroeléctricos más relevantes es Coca Codo Sinclair de 1500 MW de potencia, logrando reducir 3,45 millones de toneladas por año de emisiones de CO₂. Actualmente, existe un plan maestro 2018-2027 que busca garantizar el servicio de energía con inversiones de alrededor de 12.679 millones de dólares. El nexo agua-energía es de gran interés por su importancia dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), que buscan mejorar la calidad de vida de las personas. Sin embargo, en el país no se cumplen totalmente los objetivos, ya que aún hay zonas donde no existe la continuidad y calidad del servicio de agua potable.

Palabras clave: agua, energía, hidroeléctrica, hidráulica, renovable.

INTRODUCCIÓN

El nexo agua-energía es un sistema complejo que intercala dos de los sistemas más grandes que impactan la condición humana. Gran parte de nuestra civilización actual proviene de nuestra necesidad de agua y energía [1]. El aumento de la población incrementa la demanda de agua y la producción de energía. En zonas de alto estrés hídrico no se logra satisfacer la demanda, optando como solución técnicas de alto consumo energético como la desalinización de agua de mar. El incremento de temperaturas por el cambio climático origina un mayor consumo de energía para climatización, volviéndose más susceptible el nexo agua-energía al cambio climático.

La disponibilidad de energía es el pilar para el progreso social y económico de una sociedad. El agua resulta clave para el desarrollo de las infraestructuras energéticas. La energía tiene una importancia primordial para la gestión y el desarrollo de los recursos hídricos. Las infraestructuras del agua dependen por completo de la energía a lo largo de su cadena de valor, desde el bombeo, transporte, purificación, distribución y los usos económicos a la población, la gestión y el tratamiento de las aguas [2].

El Ecuador es un país rico en recursos hídricos. Según el Consejo Nacional de Recursos Hídricos, existe a nivel nacional una escorrentía media total de 432000 hm³ por año, con una escorrentía específica de 1600 mm/año muy superior a la media mundial que es del

orden de 300 mm/año, que supone 43500 m³ por habitante al año, igualmente superior a la media mundial de 10800 m³ [3].

OBJETIVOS

El objetivo de esta comunicación es conocer el nexo agua-energía en Ecuador, realizando un breve análisis a los sistemas de distribución de agua y de energía eléctrica del país.

RESULTADOS

El uso de electricidad por parte del sector es principalmente para la extracción (40%), transporte (25%) y tratamiento (20%) del agua, lo que representa alrededor del 4% de la producción mundial de electricidad. Se espera que el consumo de energía en el sector del agua se duplique hasta 2040. Incrementar la eficiencia del uso del agua y reducir el consumo innecesario y la pérdida de agua redundan en un menor uso de energía. Se ha estimado que el sector del agua en todo el mundo podría reducir su consumo de energía en un 15% hasta 2040 [4].

La Organización de las Naciones Unidas (ONU) a través de los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible busca mejorar la calidad de vida de las personas. El objetivo 7 [5] indica que la energía se está volviendo más sostenible y ampliamente disponible. El acceso a la electricidad en los países más pobres ha comenzado a acelerarse, la eficiencia energética continúa mejorando y la energía renovable está logrando resultados excelentes en el sector eléctrico. En todo el mundo, una de cada tres personas no tiene acceso a agua potable salubre y dos de cada cinco personas no disponen de una instalación básica destinada a lavarse las manos.

Ecuador está ubicado en la costa noroccidental de América del Sur, posee un área de 256.370km² [6]. Está conformado por 79 cuencas que nacen en los Andes, drenan hacia el océano Pacífico y la región oriental del país.

El 82% de los ecuatorianos tienen acceso al agua potable de manera constante y libre de contaminación de acuerdo a los indicadores de los ODS. La zona urbana tiene un acceso del 94% y la zona rural 58%. El 90% de los Gobiernos Autónomos Descentralizados (GAD's) de cada municipio se encargan de la gestión del agua. El agua de la capital Quito es la única con sello de calidad INEN 1108 que establece requisitos de calidad de agua y la primera que demuestra el cumplimiento completo de la norma, alcanza un 100% en cada uno de los 69 parámetros de control siendo el más alto promedio de calidad con 99,96%. El resto de las ciudades solamente el 74% cumplen los requisitos de calidad [7].

La continuidad del servicio en Ecuador dependiendo de la región varía desde 15 a 23 horas. La ciudad de Quito se destaca con un índice de continuidad del servicio del 99%, es decir, 23 horas con 45 minutos de servicio permanente en promedio. El tiempo restante corresponde a suspensiones por mantenimiento o por reparaciones de imprevistas como roturas de tuberías en diferentes partes de la ciudad. Ecuador es el país que más agua consume o desperdicia en todo Latinoamérica, consumiendo alrededor de 237 litros al día superando en un 40% al promedio de la región [8].

En Ecuador, los usos consuntivos como el riego, el uso doméstico y el industrial suman la cantidad de 22500 hm³/año, de los cuales, según la CNRH el 81,1% lo absorbe el

riego, mientras que el uso doméstico es de 12,3%, el industrial de 6,3% y a otros usos corresponde el 0,3% [3].

En Ecuador se prioriza la generación de energía eléctrica a través de energías renovables, principalmente la hidroeléctrica. Los retos sobre el cambio de la matriz energética en el país ya son una realidad. Actualmente el 64,87% de la energía eléctrica producida es a través de energía renovable, siendo hidráulica un 62,51%, mientras que el total de energía no renovable es un 35,13%. Ecuador exporta energía a países vecinos, a Perú 60,76 GWh y a Colombia 1.569 GWh, siendo estas exportaciones un total del 6% de la energía disponible en los sistemas de distribución [9]. La Tabla 1 se muestra el número de centrales eléctricas construidas con su potencia efectiva.

Tabla 1. Número de centrales y potencia efectiva con fuentes de energía renovable.

Tipo de producción	Número de centrales	Potencia efectiva (MW)
Hidráulica	71	5.041
Biomasa, Eólica, Solar, Biogas.	42	191
Total	113	5.232

El potencial aprovechado por hidroeléctricas es 5.041 MW de potencia efectiva en 71 centrales hidroeléctricas. Con ello, el porcentaje del potencial económicamente factible aprovechado es del 23,05%; y el porcentaje del potencial económicamente factible por aprovechar asciende al 76,95% [10]. La siguiente figura muestra las hidroeléctricas más importantes construidas en el Ecuador y sus valores de potencia en MW.

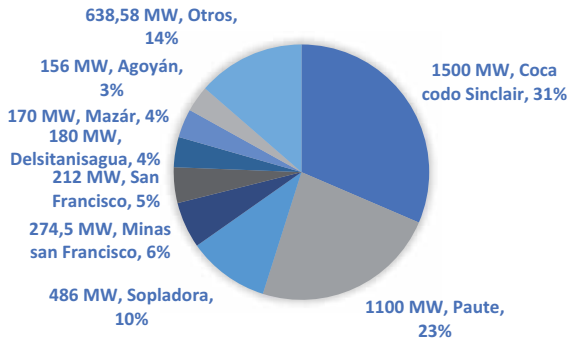


Figura. 1. Porcentajes de potencias efectivas aportadas por hidroeléctricas en Ecuador.

El proyecto más ambicioso y emblemático del país es Coca Codo Sinclair de 1500 MW de potencia. Inició su construcción en julio de 2010. Esta obra aprovecha el potencial del río Coca que presenta una curva con un desnivel de 620m con un caudal medio anual de 287 m³/s. Este proyecto busca autonomía energética, reemplazando la generación térmica, reduciendo emisiones de 3.45 millones de Ton/año de CO₂, sustituyendo la importación de energía y creando 7.739 puestos de empleo directo [11].

En la actualidad existe un Plan Maestro de Electricidad 2018-2027 que busca garantizar el servicio de energía eléctrica en el país y considera un monto global de inversiones de 12679 millones de dólares, que corresponden a las actividades de generación, transmisión y distribución. Actualmente, Ecuador es un referente mundial, figurando como quinto en seguridad energética según un informe de la Universidad de Vancouver, y destacándose por sus esfuerzos en materia de la construcción de sus proyectos hidroeléctricos.

CONCLUSIONES

Ecuador es capaz de producir y exportar energía eléctrica por el valioso recurso de agua disponible y la infraestructura que posee. Las hidroeléctricas construidas logran producir 5.041 MW de potencia efectiva, siendo parte del 64,87% de la energía renovable generada y aportando a la reducción de emisiones de CO₂. A pesar de la cantidad de agua existente y de los esfuerzos que realizan las autoridades locales, aún no se logra cumplir con los ODS en cuanto a la continuidad y la calidad del sistema de agua potable. Ecuador sigue apostando a la inversión en el nexo agua-energía para mejorar su infraestructura hidroeléctrica y producir recursos económicos, convirtiéndose así en un referente a nivel mundial en producción de energía renovable.

REFERENCIAS

- [1] Snyder, Seth W.; (2019). "Editorial: Water-Energy Nexus: A new journal to address a global challenge." *Water-Energy Nexus*. vol. 2, no. 1. pp. A1–A2, doi: 10.1016/j.wen.2020.03.001.
- [2] "Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de Naciones Unidas (ONU-DAES). Decenio Internacional para la Acción 'El agua, fuente de vida' 2005-2015. Área temática: Agua y energía." https://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/water_and_energy.shtml
- [3] Fontaine, Guillaume; and Iván Narváez Quiñónez; (2008). "GEO Ecuador 2008: Informe sobre el estado del medio ambiente." no. May 2014. p. 192, doi: 10.13140/2.1.2153.3120.
- [4] "United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO). Disponibilidad de agua, infraestructura y ecosistemas - UNESCO Biblioteca Digital," *Agua y cambio climático 2020*. https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000373062_spa
- [5] "Organización de Naciones Unidas. Energía – Desarrollo Sostenible. Objetivo 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna." <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- [6] "Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. Ecuador en breve | El PNUD en Ecuador." <https://www.ec.undp.org/content/ecuador/es/home/countryinfo.html>
- [7] "Quito lidera el cumplimiento de los ODS en cobertura y calidad del agua potable | iAgua." <https://www.iagua.es/noticias/epmaps-agua-quito/quito-lidera-cumplimiento-ods-cobertura-y-calidad-agua-potable>
- [8] Massón, Alejandra; "Ecuador, el país de mayor consumo de agua en la Región." <https://www.diariolosandes.com.ec/ecuador-el-pais-de-mayor-consumo-de-agua-en-la-region/>
- [9] "Balance Nacional de Energía Eléctrica – Agencia de regulación y control de electricidad (ARCONEL)." <https://www.regulacionelectrica.gob.ec/balance-nacional/>
- [10] "Plan Maestro de la Electricidad. Expansión de la generación. Ministerio de Energía y Recursos Renovables." <https://www.recursoyenergia.gob.ec/wp-content/uploads/2020/01/4.-EXPANSION-DE-LA-GENERACION.pdf>
- [11] "Corporación Eléctrica del Ecuador. CELEC EP - Proyectos Hidráulicos." <https://www.celec.gob.ec/index.php/generacion/hidraulicos>

Modificación de operatividad en un sistema de distribución de agua en busca del aumento en la sostenibilidad (Las Bahamas)

Mercedes García, Angel Valentín⁽¹⁾, López-Jiménez, P. Amparo⁽²⁾, Pérez-Sánchez, Modesto⁽³⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España*

(2) *Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España*

(3) *Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España*

RESUMEN

En los últimos años debido a una realidad palpable como es el cambio climático, los seres humanos buscamos enfatizar en el cuidado del medio ambiente y la preservación de los recursos naturales. Por lo que, en la mayoría de los casos, el avance tecnológico busca conseguir un estilo de vida más sostenible. El mundo del agua no queda atrás, al tener que utilizar equipos demandantes de energía y conociendo la existencia de desperdicio energético, los ingenieros hidráulicos buscamos la manera de reducir el requerimiento energético de las redes y, al mismo tiempo el aprovechar de la posibilidad de recuperar energía de los sistemas de distribución de agua de manera presurizada. Este documento trata sobre una modificación realizada en una red suministro de agua potable y, a su vez, como al realizar dichos cambios se logra conseguir disminuir valores como son: el volumen consumido, requerimiento energético, emisión de gases de efecto invernadero, entre otros. Por último, se plantea la utilización de indicadores de sostenibilidad que faciliten la obtención de resultados comparables con distintas redes sin importar tamaño y/o topología de estas.

Palabras clave: Sostenibilidad; Redes de agua; Emisión de gases con efecto invernadero; Reducción de requerimiento energético.

INTRODUCCION

El soporte y la razón del cambio para todas las formas de vida, es la energía. La variabilidad del consumo de energía presentó cambios significativos en los últimos años debido al crecimiento exponencial de la población humana [1]. Hace algunas décadas, el nexo agua-energía se centró en la producción de energía a través de centrales hidroeléctricas; varios estudios recientes crearon una nueva perspectiva sobre el binomio agua-energía. Asimismo, estos nuevos puntos de vista muestran a las instalaciones de agua como consumidoras de energía [2].

Al mismo tiempo, el cambio climático, como producto del calentamiento global, creó un desafío para el desarrollo social y económico de diferentes naciones. Uno de los recursos más afectados es el agua, cuya disponibilidad ha disminuido y, la extracción de esta es cada vez más compleja. Como resultado, ha surgido una fuerza para buscar fuentes alternativas para obtener agua energéticamente de manera más consuntiva [3]. El agua se extrae del subsuelo y se realiza la desalinización con ósmosis inversa, procesos que son cada vez más populares. Ambos métodos requieren grandes estaciones de bombeo para lograr valores de alta presión y un gran flujo de agua, ya que ambos determinan la potencia que necesita todo el equipo [4].

El agua y la energía tienen una estrecha relación debido a las alteraciones existentes en el ciclo hidrológico natural, para satisfacer las necesidades del ser humano [3]. El ciclo del agua alterado debe tener sostenibilidad en todo su sistema de transporte (económico, ecológico, social y físico),

lo que significa que debe satisfacer las demandas actuales y futuras sin una degradación significativa [4].

De la misma forma, los organismos internacionales muestran en sus informes la existencia de una gran presión para gestionar los recursos hídricos de forma más eficiente. Esta presión aumenta en proporción al crecimiento de la población humana. En la actualidad, se ha determinado que más del 40% de los humanos tienen deficiencias en el suministro de agua [5]. En esta línea, los gobiernos están publicando diferentes programas internacionales y nacionales con el fin de promover la renovación de las antiguas instalaciones, las cuales tienen una baja eficiencia, así como el diseño que considera una política hídrica sostenible [6]. Estas políticas son centradas en el desarrollo de estrategias que puedan adaptarse a la escasez de agua y la variabilidad climática [7].

Para aumentar la eficiencia del suministro de agua, las redes de transporte se han desarrollado de manera presurizada, pero esto, a su vez, tiene un mayor requerimiento energético [8]. La energía aportada por los equipos de bombeo aguas arriba de la red, en un sistema de distribución de agua, que opera de forma presurizada, para abastecer la demanda agraria, se ve afectada en función de las fluctuaciones en la demanda de los cultivos [9]. Estas alteraciones en el funcionamiento de los equipos de bombeo podrían generar momentos en los que las tuberías presenten sobrepresión; por lo tanto, se deben implementar equipos o elementos capaces de controlar estos eventos. Desde el punto de vista energético, los sistemas de bombeo hidráulico son de mayor importancia que las redes operadas por gravedad. Conocer las diferentes características de uso para el riego tiende a incrementar la eficiencia del consumo energético [10].

OBJETIVOS

El objetivo principal de esta comunicación es mostrar maneras de medir la sostenibilidad de las redes de agua en función de indicadores propuestos en este documento. De igual forma, muestra como los valores obtenidos en el análisis de las redes de distribución de agua presurizada pueden variar al aplicar técnicas que provocan la reducción del consumo energético por equipos de bombeos utilizados para suplir la demanda del sistema. Asimismo, este trabajo busca demostrar cómo los indicadores de sostenibilidad propuestos son útiles no solo en sistemas como el expuesto, si no también, en cualquier tipo de red presurizada creando así, la habilidad de comparar el estado de diferentes redes independientemente de la tipología de esta.

CASO DE ESTUDIO

El presente trabajo muestra el análisis del consumo energético de una red de distribución de agua potable en las Bahamas, la cual se encarga de suplir la demanda de 200 habitantes permanentes y una población flotante promedio diario de 4000 personas. También esta red es utilizada para suministrar la demanda de riego a toda la isla, con una superficie de 2 km².

La producción de agua es obtenida mediante una estación de osmosis inversa, la cual, tiene una capacidad de producir 305m³/día de agua fresca. En función de los datos obtenidos por distintos contadores de agua se estima que el consumo promedio diario de agua potable es de 250 m³/día.

La red analizada, posee una longitud total de tubería de PE de 10 km con diámetros que varían entre 100 mm y 25 mm. De igual forma, la dinámica del flujo es creado con una estación de bombeo de 3 bombas trabajando de forma paralela cada una con una potencia de 5.6 kW. Cabe resaltar que todo el sistema es por impulsión y que no existen puntos y/o estructuras que provoquen que la red funcione como un sistema de gravedad.

RESULTADOS

La utilización de los indicadores antes mencionados para el análisis de la sostenibilidad de las redes se enfoca en la comparación entre distintos momentos de operatividad de un mismo sistema. En principio se exponen los valores obtenidos cuando la red está funcionando con el sistema inicial de operatividad (SIO) y, al mismo tiempo, los resultados del análisis de un sistema modificado de operatividad (SMO). El sistema de distribución por bombeo de agua potable se le implemento un cambio en su estación de bombeo al haber instalado variadores de frecuencia en las distintas bombas, enfocados en garantizar que cada una de las bombas, esté trabajando en el mejor punto de eficiencia posible. Los resultados obtenidos de estos análisis son los siguientes:

Tabla 2. Resultado de análisis de red presurizada con operatividad inicial (SIO) vs operatividad modificada (SMO)

	SIO	SMO
Volumen diario de consumo (m ³)	304.83	246.05
Consumo energético (kWh/a)	13,516.95	11,010.50
Emisión de GEI (KgCO ₂ eqv/a)	440,920.0	359,160.00
Costo energético (USD/a)	\$88,184.00	\$71,832.00
Energía consumida per cápita (kWh/a)	3.22	2.62
Emisión de GEI per cápita (KgCO ₂ eqv/a)	104.98	85.51
Costo energético per cápita (USD/a)	\$ 21.00	\$17.10

En la **Tabla 2** se muestra los resultados obtenidos del análisis de la red de distribución de agua potable con el sistema inicial de operatividad versus el sistema modificado de operación. También, se puede apreciar que al colocar variador de frecuencia en 2 de las 3 bombas que componen el equipo de bombeo se logra disminuir el volumen de agua consumido por 56 m³/día. De igual manera el consumo energético y las emisiones de CO₂ equivalente se vieron disminuidas al modificar el sistema en 2,506 kWh/año y 81,700 CO₂eqv, respectivamente.

De igual forma, al disminuir los parámetros analizados en este estudio de manera global al realizar una modificación en la operación de la red, los indicadores per cápita redujeron debido a que el análisis se realiza con función de una cantidad de habitantes constante.

CONCLUSIONES

Al realizar una modificación en la operatividad de la red, no solamente se consigue mejorar el sistema, sino que también, los parámetros medioambientales muestran mejoría en los valores obtenidos. De igual manera, en este estudio se pudo determinar que al instalar elementos que provoquen un funcionamiento eficiente en el equipo de bombeo el volumen de agua consumido diariamente se disminuyó en un 19%. El costo energético relacionado con el uso del agua exhibe una reducción de 3 USD/año por cada usuario de dicha red.

Estos indicadores, habilitan al analista a comparar redes de abastecimiento de agua presurizada de distintas tipologías y tamaños, alcanzando así, una mayor posibilidad de comparaciones y, a su vez, ampliar el alcance de las tecnologías de mejora de sostenibilidad de distintos acueductos. Las posibilidades de la utilización de indicadores

de sostenibilidad, incluso en redes de poco tamaño, en la gestión de las redes está alineada con las estrategias actuales para conseguir implementar los Objetivos de Desarrollo Sostenible a cualquier escala.

REFERENCIAS

- [1] *La relación entre el agua y la energía | iAgua*. (n.d.). Retrieved July 19, 2020, from <https://www.iagua.es/noticias/h2orizon/relacion-agua-y-energia>.
- [2] Cabrera, E., Pardo, M. A., Cobacho, R., & Cabrera, E. (2010). "Energy audit of water networks". *Journal of Water Resources Planning and Management*, 136(6), 669–677. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)WR.1943-5452.0000077](https://doi.org/10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.0000077)
- [3] Murgui Mezquita, M. (2010). "Estimación del consumo de energía ligado al uso del agua en la ciudad de Valencia". *Ingeniería Del Agua*, 17(3). <https://doi.org/10.4995/ia.2010.2980>
- [4] McMahon, G. (1998). "Sustainability criteria for water resource systems". *American Society of Civil Engineers - Task Committee Reports*, 396–398. [https://doi.org/10.1016/s0301-4207\(00\)00047-7](https://doi.org/10.1016/s0301-4207(00)00047-7)
- [5] *El agua en la agricultura*. (n.d.). Retrieved July 19, (2020), from <https://www.bancomundial.org/es/topic/water-in-agriculture#1>.
- [6] *Agricultural Policies in OECD Countries 2007*. (2007). OECD. https://doi.org/10.1787/agr_oecd-2007-en
- [7] Bakker, K., & Cook, C. (2011). "Water governance in Canada: Innovation and fragmentation". *International Journal of Water Resources Development*, 27(2), 275–289. <https://doi.org/10.1080/07900627.2011.564969>
- [8] Fernández García, I., Rodríguez Díaz, J. A., Camacho Poyato, E., & Montesinos, P. (2013). "Optimal Operation of Pressurized Irrigation Networks with Several Supply Sources". *Water Resources Management*, 27(8), 2855–2869. <https://doi.org/10.1007/s11269-013-0319-y>
- [9] Daccache, A., Lamaddalena, N., & Fratino, U. (2010). "On-demand pressurized water distribution system impacts on sprinkler network design and performance". *Irrigation Science*, 28(4), 331–339. <https://doi.org/10.1007/s00271-009-0195-7>
- [10] Romero, L., Pérez-Sánchez, M., & López Jiménez, P. A. (2017). "Improvement of sustainability indicators when traditional water management changes: a case study in Alicante (Spain)". *AIMS Environmental Science*, 4(3), 502-522. <https://doi.org/10.3934/environsci.2017.3.502>

Aproximación de la demanda energética mediante clústeres para la evaluación de distritos de energía casi nula. Ventajas e inconvenientes.

Mendiguchia Fontes, Fernando Aitor⁽¹⁾, Quintana Gallardo, Alberto⁽¹⁾, Guillén Guillamón, Ignacio⁽¹⁾

(1) Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València.

RESUMEN

La publicación de las Estrategias a largo plazo para la Rehabilitación Energética en el Sector de la Edificación en España (ERESEE) y sus informes de apoyo, nos dotan a los técnicos de las herramientas y estrategias para poder abordar la problemática de la rehabilitación energética. Estos son pasos necesarios para la consecución de los diferentes compromisos adquiridos a nivel internacional.

La creación de distritos de energía casi nula dentro de las grandes ciudades se ha vuelto una prioridad dentro de la unión europea. Distritos de energía casi nula que buscan materializarse mediante la rehabilitación de todas las unidades o mediante un equilibrio de actuaciones sobre determinadas unidades que lo compongan. En este contexto, resulta imperativo el análisis de los diferentes edificios que componen los distritos. No obstante, por los métodos de cálculo y simulación convencionales, estas tareas se prolongarían excesivamente esto nos obliga a recurrir a métodos que simplificados.

En este estudio se construye una herramienta de cálculo simplificado conforme a las metodologías de los documentos de apoyo del ERESEE. El objetivo es analizar la brecha entre estos resultados y los resultados obtenidos con una herramienta de simulación completa, como DesingBuilder cuyo motor de cálculo es el Energy Plus. Además, de las potenciales aportaciones a la optimización de la metodología.

Palabras clave: ERESEE, Rehabilitación energética, Distritos de energía casi nula, Métodos de simulación simplificada

INTRODUCCIÓN

El 50% del consumo de energía dentro la unión europea es destinado a la calefacción y refrigeración, del cual el 80% resulta consumida por los edificios. Resulta evidente que, para la consecución de los objetivos planteados es necesario y prioritario la rehabilitación energética, aplicando este concepto primero antes de plantear el despliegue masivo de energías renovables [1]. La apuesta de la unión europea por la rehabilitación energética se ve reflejada en el Pacto Verde Europeo y en el cual la acuñada Renovation Wave tiene un protagonismo especial, destinando miles de millones de euros a este fin. Este mismo año, 2020, se han publicado el primer plan de ayudas a la rehabilitación energética de edificios en España, el PREE, dirigido por el IDAE [2].

Esta “Renovation Wave”, ha llevado a la necesidad, por un lado, de conocer con exactitud la demanda energética de los inmuebles y, por otro lado, la cuantificación o prioridad del reparto de las ayudas. Dicha necesidad no está resuelta, dado que los tiempos de análisis de los métodos simulación convencionales resultan inviables. Por ello nace la necesidad de explorar vías simplificadas de cálculo que puedan leer datos simples de catastro. Un buen ejemplo de estas herramientas de aproximación al

consumo energético es la promovida por la Xunta de Galicia, MOVIGA (Modelización de viviendas en Galicia), la cual mediante un método simplificado calcula el consumo aproximado, los potenciales ahorros y el coste de la reforma [3]. España este mismo año, 2021, publico el ERESE 2020 [4]. Cuyos documentos de apoyo nos dan la pista para construir métodos simplificados de evaluación y calculo, mediante la clasificación e identificación de los clústeres tipológicos, por año de construcción y localización geográfica.

METODOLOGÍA

Aplicando los criterios de clasificación por clúster que pone en práctica el ERESEE y la metodológica de cálculo desarrollada por Helena Coch y Rafael Serra [5] y en el trabajo de apoyo al ERESEE 2, Aproximación a la demanda energética residencial para calefacción en España [6]. Se construye una hoja de cálculo, con una matriz de hasta 18.000 resultados donde introducir las características de cualquier edificio, pudiendo obtener como resultado la demanda energética de cualquier edificio. Para la verificación de los resultados y comprobación de la aproximación a la demanda que se realiza en el ERESEE, se selecciona una tipología que, para su fecha de construcción, reúna similares características constructivas en diferentes zonas del país. Resulta ser la tipología a la cual pertenecen los edificios de vivienda pública construidos entre los años 1950 y 1960. Como modelo tipo de comparación se utiliza la “illa perdida” en el distrito de Algirós, en Valencia. Simulando dicho caso de estudio, en diferentes localidades, tanto con el software de DesingBuilder como con el cálculo simplificado. El siguiente paso, consiste en la evaluación de un conjunto de edificios para observa las desviaciones individuales y colectivas e identificar las ventajas e inconvenientes del calculo simplificado en la evaluación de distritos de energía casi nula.

RESULTADOS

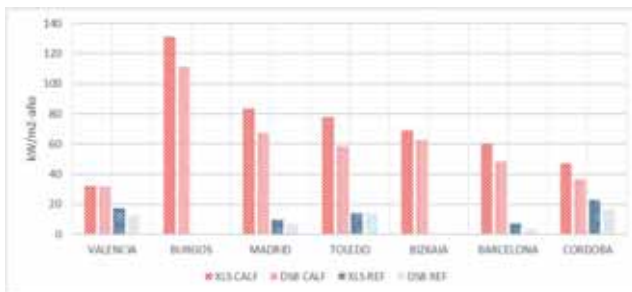


Figura 1. Resultados método simplificado vs Desingbuilder para el caso de estudio

Resultados de la demanda energética entre la metodología simplificada y DesingBuilder para la tipología de la “illa perdida” situada en varias localidades. Figura 2

Para el caso de la “illa perdida” evaluado en varias provincias, figura 3, podemos observar una desviación “tipo” en la demanda de calefacción, entorno al 16 % de sobre estimación por parte del modelo simplificado. Siendo Valencia, la ubicación con menos desviación, un 2%, y Toledo la que más desviación, un 25%. Podríamos achacar el resultado a un problema de contorno del modelo y el caso de estudio, cuya ubicación real es Valencia.

Respecto a la demanda de refrigeración se observa una mayor desviación, entorno al 27% de sobreestimación, siendo Toledo la ubicación de menos desviación, un 2%, y Barcelona la de más desviación, un 48%. Los métodos simplificados suelen fallar notablemente en la evaluación de la refrigeración y cómo podemos ver, este no es una excepción. No obstante, queda patente que la demanda de refrigeración no es especialmente representativa en el global del consumo de un edificio, siempre que no esté dentro de un clima A de invierno y 1,2,3 de verano.

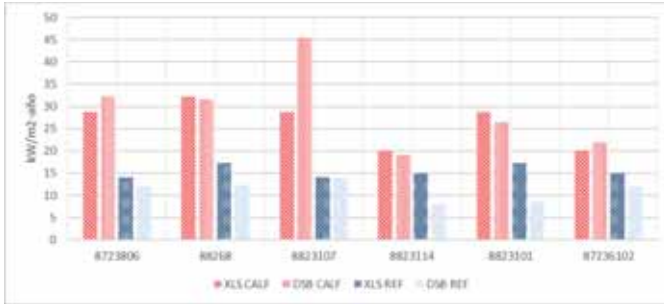


Figura 2. Resultados método simplificado vs Desingbuilder por casos individuales

Siguiendo la metodología, la figura 4 muestra los resultados de la demanda energética entre la metodología simplificada y DesingBuilder individualmente para varias tipologías del barrio de Algirós en Valencia.

Con la selección de casos del distrito de Algirós se busca observar la desviación dada la singularidad de cualquier edificación. En la demanda de calefacción se observa una desviación entorno al 16%, que se reduciría al 7%, si no contáramos con la anomalía de la tipología 8823107. La singularidad del 8823107 radica en que se trata de un edificio bajo entre edificios altos, por lo que no tiene un adecuado soleamiento en invierno y, por tanto, su demanda de calefacción es muy superior a la estimación del método simplificado.

Respecto a los resultados de refrigeración observamos una desviación similar a la observada en análisis por provincias, un 27%, con hasta dos tipologías que superan el 40% de desviación. De nuevo, se muestra la debilidad del modelo simplificado en la estimación de la demanda de refrigeración

A continuación, en la figura 5, se muestran los resultados de la demanda energética entre la metodología simplificada y DesingBuilder en conjunto de varias tipologías del barrio de Algirós en Valencia. Donde podemos observar que, en conjunto la desviación de la demanda es escasa, con una sobreestimación del 3% por parte del método simplificado.

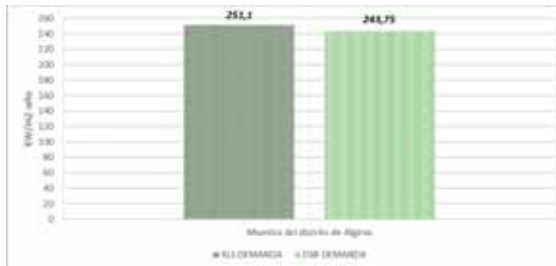


Figura 3. Resultados método simplificado vs Desingbuilder en conjunto

CONCLUSIONES

- El cálculo de demanda de refrigeración requiere de un estudio más específico donde se analicen las variables que hacen flaquear el método simplificado. Aunque se observa una desviación proporcional en todos los casos.
- Dada la singularidad de los edificios es complicado que cualquier método simplificado pueda ser 100% fiable frente a métodos de simulación completa.
- Con las desviaciones observadas podemos afirmar que a la metodología aplicada en los ERESEE resulta útil y válida para una aproximación de la demanda de calefacción.
- Aunque la desviación individual puede alcanzar un 14% en calefacción y un 50 % en refrigeración, sumando el error promedio acumulado de la singularidad del edificio y su localización, de manera individual, en los análisis colectivos la desviación se reduce hasta el 3%. Por tanto, el uso de metodologías simplificadas para la evaluación de distritos de energía casi nula sí puede ser una aproximación adecuada y significativa frente a la realización de simulaciones pormenorizadas edificio a edificio.
- Los métodos simplificados pueden leer inputs simples como los que puede darnos catastro, por lo que pueden representar una herramienta inmediata de análisis energético. Un indicador clave previo a una intervención más precisa.

REFERENCIAS

- [1] Europeo, E. L. Parlamento; *et al.*; (2018). "Directiva (UE) 2018/844 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 2010/31/UE relativa a la eficiencia energética de los edificios y la Directiva 2012/27/UE relativa a la eficiencia energética." *AIS Ars Iuris Salmant.* vol. 6, no. 2. pp. 253–254.
- [2] "programa-pree-rehabilitacion-energetica-de @ www.idae.es." [Online]. Available: <https://www.idae.es/ayudas-y-financiacion/para-la-rehabilitacion-de-edificios/programa-pree-rehabilitacion-energetica-de>
- [3] "c985b369fd28b76d1c18a084704f5fd48e01e066 @ mapas.xunta.gal." [Online]. Available: <http://mapas.xunta.gal/visores/moviga/>
- [4] Government of Spain; (2020). "ERESEE 2020. Update of the long-term Strategy for Energy Rehabilitation in the Building Sector in Spain." p. 376, [Online]. Available: <https://www.mitma.es/el-ministerio/planes-estrategicos/estrategia-a-largo-plazo-para-la-rehabilitacion-energetica-en-el-sector-de-la-edificacion-en-espana>
- [5] Serra Florensa, Rafael; *Arquitectura y energía natural*. Barcelona: Edicions UPC.
- [6] Arcas-Abella, Joaquim; Anna Pagès-Ramon; Andrea Romero Gutiérrez; and Ander Bilbao Figueru; "(2) Aproximación a la demanda energética residencial para calefacción en España."

Raíces de avena como material de construcción: Estudio ambiental a través de un Análisis de Ciclo de Vida Comparativo

Quintana-Gallardo, Alberto⁽¹⁾, Del Valle Rubio, Fernando⁽²⁾, Guillén Guillamón, Ignacio⁽³⁾, Mendiguchía Fontes, Fernando⁽⁴⁾

(1) Centro de Tecnologías Físicas (CFTAMA), Universitat Politècnica de València, alquigal@upv.es

(2) Escuela Superior de Ingeniería de la Edificación, Universitat Politècnica de València, fdelvallerubio@gmail.com

(3) Centro de Tecnologías Físicas (CFTAMA), Universitat Politècnica de València, iguillen@fis.upv.es

(4) Centro de Tecnologías Físicas (CFTAMA), Universitat Politècnica de València, f.mendiguchia.fontes@gmail.com

RESUMEN

El sector de la construcción es uno de los sectores productivos que más impacto genera al medio ambiente. Es por ello por lo que se encuentra enmarcado tanto de manera implícita como explícita en varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas. Para conseguir bajar ese impacto es necesario entre otras cosas desarrollar nuevos materiales constructivos respetuosos con el medio ambiente. Mediante la metodología del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es posible comparar los impactos ambientales de distintos sistemas constructivos. Esto permite utilizar la perspectiva ambiental como un factor más de la fase de proyecto de un edificio. En este estudio se ha aplicado la metodología ACV para comparar los impactos ambientales del colchón radicular, un nuevo material aislante de origen chileno basado en raíces de avena, con los generados por materiales convencionales, lana mineral y poliestireno expandido. La comparación se ha realizado tanto de los materiales de manera separada como del efecto que su uso tiene dentro de un sistema de fachada. Los resultados, obtenidos a través del método Environmental Footprint (EF), indican que el colchón radicular reduce los impactos ambientales en todas las categorías estudiadas. La diferencia encontrada es menor cuando el material se estudia dentro del propio sistema constructivo, alrededor de un 10% en emisiones de gases de efecto invernadero. Esto se debe a la gran influencia que el resto de materiales tienen en el resultado.

Palabras clave: Análisis de Ciclo de Vida; Construcción sostenible; materiales de base biológica; desarrollo sostenible

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de maneras de conseguir ciudades y edificios respetuosos con el medio ambiente se encuentra en el punto de mira tanto de instituciones nacionales como supranacionales [1]. Los dos principales focos de interés en materia de sostenibilidad dentro del sector de la construcción son los materiales y el uso energético. El consumo de energía en edificios representa el 40% de las emisiones de gases de efecto invernadero en el mundo [2]. Este alarmante dato hace que en numerosas ocasiones se reste valor a la importancia que tiene el uso de materiales. Sin embargo, existen que datos que demuestran la necesidad actuar también al respecto de ellos. En materia de residuos, el 50% de todos los materiales extraídos en la UE se destinan a la construcción. En cuanto emisiones de gases de efecto invernadero, uno de los casos

más relevantes es el del cemento, cuyo proceso de fabricación genera un 8% del total de gases de efecto invernadero a nivel mundial [3]. Otros factores, tales como la transformación y degradación del paisaje debido a canteras y otros centros de producción, son más difíciles de cuantificar, pero no por ello son menos importantes. La solución a este problema es utilizar materiales y métodos que permitan una construcción más respetuosa con nuestro entorno.

Encontrar maneras de evaluar aquello que resulta beneficioso ha sido tema de controversia durante décadas. No fue hasta el año 1963, cuando comenzaron a aparecer las primeras metodologías que acabarían llegando a ser lo que hoy conocemos como Análisis de Ciclo de Vida (ACV) [4]. Definido por la ISO 14040, el ACV consiste en el análisis pormenorizado de los procesos que forman parte de cualquier actividad humana y la asignación a cada uno de ellos de los efectos sobre el medio ambiente que hayan resultado de su desarrollo. Estos efectos, obtenidos in situ en los centros de producción o a través de bases de datos ambientales, deben ser rigurosos y fiables para dotar de veracidad al estudio. A través de esto es posible discernir de manera objetiva los efectos que determinada actividad humana supondrá de manera local y global en distintas categorías de impacto.

OBJETIVOS

El presente estudio consta de dos objetivos principales:

- Ejemplificar a través de un caso de estudio como la metodología del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) puede utilizarse como una herramienta para la toma de decisiones en la etapa de diseño de un producto y también en la etapa de proyecto de un edificio.
- Determinar de manera comparativa a través de un ACV la diferencia en términos medioambientales entre el colchón radicular, la lana de roca y el poliestireno expandido.

METODOLOGÍA

Tal como se ha mencionado en la introducción, la metodología desarrollada en el presente estudio es el Análisis de Ciclo de Vida. Esta metodología se basa en el estudio pormenorizado de cada uno de los impactos ambientales que tienen lugar en el ciclo de vida de una actividad humana. En el caso de los edificios y productos de construcción, estas fases se encuentran descritas en la norma europea EN 15804. En este estudio únicamente se consideran las fases pertenecientes a la etapa de producto (A1-A3). Los estudios que solo tienen en cuenta la fase de producto son llamados ACV de la cuna a la puerta. Es decir, desde el momento en que se extraen las materias primas hasta que el producto acabado sale por la puerta de la planta de manufactura. El resto de las fases son también altamente relevantes como objeto de estudio, sin embargo, se consideran fuera del estudio de este. El inventario de ciclo de vida se ha llevado a cabo mediante el software Simapro 9.1, considerado uno de los programas de referencia para la realización de este tipo de estudios. Los datos del colchón radicular han sido obtenidos de la propia empresa que desarrolla el producto. El resto de los datos se han extraído de la base de datos Ecoinvent 3.6. Esta base de datos está creada por la organización sin ánimo de lucro Ecoinvent. Cada una de sus entradas pasa por un riguroso sistema de revisión por pares antes de ser incluida en la base de datos [5]. El inventario de materiales y procesos que se han tenido cuenta para la elaboración del ACV del colchón radicular están descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Inventario colchón radicular

	Cantidad	Unidades
Semillas de avena	2.5	g
Serrín	1.155	kg
Agua	2	L
Papel de kraft	0.13	kg
Transporte camión Euro 6	0.012	tkm

Con el objetivo de determinar el efecto medioambiental que tiene cambiar el material aislante en el contexto de una fachada, se ha realizado el ACV de una fachada adaptada a la climatología de Chile. La fachada consta de una capa de mortero de cemento de 2cm, un ladrillo panal de 14 cm, una cámara de aire de 2 cm, 5 centímetros de aislamiento y placas de yeso laminado de 15 mm.

RESULTADOS

La tabla 2 muestra los resultados del ACV comparativo entre los materiales estudiados. Como se puede ver en dicha tabla, los impactos medioambientales del colchón radicular son menores en cada una de las categorías de impacto. Destacan los resultados de Cambio climático en los que el colchón radicular emite 0.08 kg de CO₂ eq. frente a los 6.79 de la lana mineral y los 8.72 del poliestireno expandido.

Tabla 2. Resultados de impacto mediante el método Environmental Footprint v3

Categoría de impacto	Unidad	m² colchón radicular	m² lana mineral	m² poliestireno
Cambio climático	kg CO ₂ eq	0.08	6.79	8.72
Agotamiento ozono	kg CFC11 eq	-1.96E-09	4.41E-07	2.21E-07
Radiación ionizante	kBq U-235 eq	0.0023	0.0278	0.0193
Formación de ozono fotoquímico	kg NMVOC eq	0.0001	0.0344	0.0437
Partículas	disease inc.	1.46E-08	3.50E-07	2.75E-07
Toxicidad no cancerígena	CTUh	2.99E-09	8.27E-08	3.15E-08
Toxicidad cancerígena	CTUh	9.06E-11	3.64E-08	1.95E-09
Acidificación	mol H+ eq	0.0006	0.0574	0.0337
Eutrofización de agua dulce	kg P eq	8.27E-06	2.78E-04	2.74E-04
Eutrofización marina	kg N eq	0.0001	0.0057	0.0054
Eutrofización terrestre	mol N eq	0.0009	0.1015	0.0594
Ecotoxicidad, agua dulce	CTUe	13.71	173.21	53.66
Uso de terreno	Pt	-77.11	23.38	31.35
Consumo de agua	m ³ depriv.	0.34	1.48	5.42
Uso de recursos fósiles	MJ	1.03	82.85	173.53
Uso de recursos minerales	kg Sb eq	1.58E-05	4.22E-05	3.44E-06

La figura 1 muestra las emisiones de carbono que resultan de la fachada propuesta según el material elegido como aislante térmico. Como se puede ver, la diferencia entre tipologías es mucho menor debido a la mayor cantidad de otros materiales.

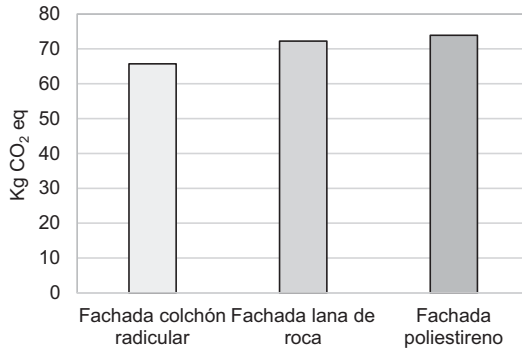


Figura 1. Emisiones de CO₂ eq. de fachadas con distintos materiales aislantes

CONCLUSIONES

Tras completar el presente estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- El colchón radicular constituye una alternativa sostenible y eficiente a soluciones convencionales tales como la lana mineral y el poliestireno.
- El uso de este tipo de materiales resulta especialmente interesante cuando se tiene en cuenta dentro de una perspectiva local. Es decir, aprovechando dichas raíces dentro del contexto del cultivo de la avena.
- El Análisis de Ciclo de Vida es una metodología que puede ser de gran ayuda para tomar decisiones objetivas sobre aspectos ambientales en fase de proyecto tanto de edificios como de productos y servicios.

REFERENCIAS

- [1] “The European Green Deal,” *European Commission*. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en (accessed Mar. 22, 2021).
- [2] Baldassarri, Catia; Karen Allacker; Francesca Reale; Valentina Castellani; and Serenella Sala; (2017). *Consumer Footprint: Basket of Products indicator on Housing*. doi: [10.2760/05316](https://doi.org/10.2760/05316).
- [3] Andrew, Robbie M.; (2017). “Global CO₂ emissions from cement production.” *Earth Syst. Sci. Data Discuss*. pp. 1–52, doi: [10.5194/essd-2017-77](https://doi.org/10.5194/essd-2017-77).
- [4] Džidić, Sanin; “Fire Resistance of the Straw Bale Walls,” in *5th Internation Conference. Contemporary achievements in civil engineering 21. April 2017. Subotica, SERBIA*, pp. 423–432. [Online]. Available: <http://www.icnirs.org/index.php/overview/history-icnirs>
- [5] Pascual-González, Janire; Gonzalo Guillén-Gosálbez; Josep M. Mateo-Sanz; and Laureano Jiménez-Esteller; (2016). “Statistical analysis of the ecoinvent database to uncover relationships between life cycle impact assessment metrics.” *J. Clean. Prod.* vol. 112. pp. 359–368, doi: [10.1016/j.jclepro.2015.05.129](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.129).

Estudio del proceso de maleinización del aceite de nuez de Brasil

Perez-Nakai, Aina⁽¹⁾, Lerma-Canto, Alejandro⁽¹⁾, Ferri, Jose Miguel⁽¹⁾,
García-García, Daniel⁽¹⁾, Fombuena, Vicent⁽¹⁾

(1) Instituto Tecnológico de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València, Campus d'Alcoi, Plaça Ferrándiz i Carbonell, 03801 Alcoi, Alacant.

aipeña@epsa.upv.es, allercan@epsa.upv.es, joferaz@upvnet.upv.es,
dagarga4@epsa.upv.es, vifombor@upv.es

RESUMEN

Los aceites vegetales modificados químicamente mediante maleinización son una opción sostenible para aplicaciones en la ingeniería, por ejemplo, como aditivos en el sector de los polímeros, ya sea como compatibilizante o como plastificante. En el presente estudio, la maleinización se lleva a cabo sobre el aceite de nuez de Brasil. Al analizar este aceite, se observó una cantidad considerable de ácidos grasos insaturados, por lo que tiene un alto potencial para la introducción de los grupos anhídricos en los dobles enlaces que componen su estructura. El objetivo es, por tanto, estudiar el comportamiento de este aceite con la incorporación del anhídrido maleico en diferentes ratios molares. Para ello, se analizaron algunos parámetros como el índice de yodo (IV) o el índice de acidez (IA) con el fin de determinar el rendimiento de la reacción llevada a cabo. En cuanto a la metodología aplicada, en el presente trabajo se estableció una velocidad de agitación y un rango de temperatura constantes para cada ratio, en base a la bibliografía encontrada.

Palabras clave: Maleinización, aceite de nuez de Brasil, ácidos grasos, insaturaciones, anhídrido maleico, índice de yodo, índice de acidez.

INTRODUCCIÓN

La producción de aceites vegetales se ha incrementado en los últimos años a consecuencia de la demanda de buscar alternativas ecológicas a los compuestos petroquímicos [1]. Químicamente, los aceites vegetales están compuestos por triglicéridos y un pequeño porcentaje de ácidos grasos libres. Desde el punto de vista ingenieril, estos aceites son poco reactivos. No obstante, las insaturaciones presentes en los triglicéridos pueden ser modificadas químicamente mediante procesos como la maleinización, epoxidación, acrilación o hidroxilación, dando lugar a nuevas estructuras que incrementan la compatibilidad de los aceites con los polímeros.

La maleinización se produce en una sola etapa a temperaturas cercanas a 200 °C, en un tiempo de 3 horas, incorporando el anhídrido maleico (AM) de manera escalonada [2]. Las reacciones que se producen son de tipo Diels-Alder (dienos conjugados), esterificaciones (alcoholes) y reacciones “ene” (compuestos con hidrógenos alílicos) [3].

Para conocer si se ha producido la reacción de manera adecuada se utiliza el método conocido como índice de acidez (IA). Éste, es un parámetro químico de suma importancia ya que determina la calidad del aceite en función de la cantidad de ácidos grasos libres, resultado del deterioro hidrolítico. Este valor se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) que se necesitan para neutralizar los ácidos

presentes en 1 g de aceite. También, se puede emplear otro método conocido como índice de yodo (IV), el cual permite conocer la cantidad de dobles enlaces presentes en los ácidos grasos. Este valor, que se define como la cantidad de yodo en gramos que reaccionan con los dobles enlaces en 100 g de aceite, es también importante ya que permite conocer y evaluar la eficiencia de los parámetros empleados durante la maleinización (ratio, temperatura, velocidad de agitación, tiempo, etc).

OBJETIVOS

El principal objetivo del presente trabajo de investigación es la optimización de un proceso de maleinización de un aceite obtenido de la nuez de Brasil (*Bertholletia excelsa*), mediante la variación del ratio molar de anhídrido maleico empleado. El aceite maleinizado podrá ser empleado como compatibilizante o plastificante en el sector de la industria polimérica.

METODOLOGÍA EMPLEADA

Materiales empleados

La nuez de Brasil utilizada se adquirió de “FrutoSeco” (Alicante, España). Su aceite fue extraído por prensado en frío con una extrusora modelo “DL-ZYJ05” adquirida de “Nanchang Dulong Industrial Co., Ltd”. Su composición química está constituida por diversos ácidos grasos, estando entre sus principales el ácido palmítico (16.5%), ácido esteárico (10.5%), ácido oléico (34.5%) y ácido linoleico (37%).

Maleinización del aceite de nuez de Brasil

Para llevar a cabo la maleinización del aceite de nuez de Brasil (ANB), se ha empleado un matraz redondo de tres cuellos con una capacidad de 500 mL. En el cuello central del matraz se colocó un agitador a una velocidad constante de 300 rpm, en el segundo cuello un termómetro digital para controlar la temperatura durante el proceso y, el tercero, se dejó libre para introducir el AM en tres etapas. Estas tres etapas están determinadas por las temperaturas empleadas que corresponden a 180 °C, 200 °C y 220 °C. Cada rango de temperatura se mantuvo durante una 1 hora y, para calentar y mantener las temperaturas, se utilizó una manta térmica de calentamiento. Así mismo, en cada etapa, se introdujo 1/3 de la cantidad de anhídrido maleico correspondiente al ratio empleado en cada proceso de maleinización. Las muestras a analizar se extrajeron cada 30 minutos para estudiar la evolución del proceso.

En cuanto al ratio de AM respecto al aceite, aunque generalmente, a mayor ratio, mayor es la maleinización que se obtiene, un ratio excesivo puede reducir el rendimiento y ser contraproducente. Además, en bibliografía existe cierta discrepancia a la hora de definir un ratio óptimo. Por ejemplo, Cabonell-Verdu y col. [4] emplearon un ratio de 2.4:1, mientras que Mazo y col. [3] utilizaron el ratio 1:1, obteniendo en ambos casos buenos resultados. Por ello, en el presente trabajo, se estudia el comportamiento del aceite de nuez de Brasil con diferentes ratios de AM respecto al aceite. Los ratios que se van a analizar son los correspondientes a 1.2:1, 2.4:1 y 3.1:1

Obtención del índice de yodo (IV) e índice de acidez (IA)

Para determinar el IV y el IA, se emplean las metodologías indicadas en las normas UNE-EN ISO 3961 y UNE-EN ISO 660 respectivamente.

RESULTADOS

Índice de yodo (IV) del ANB y de los ANB maleinizados.

En la Tabla 1 y Figura 1 (izquierda) se observan la evolución del IV respecto a cada ratio empleado. La tendencia que sigue es la de obtener un menor IV a mayor ratio de AM empleado. Esta tendencia es debida a un mayor anclaje del AM en las insaturaciones del aceite, dando lugar a un menor número de dobles enlaces disponibles. En el caso del ratio 2.4 y 3.1 molar de AM respecto al aceite, se obtienen valores similares (48.5 y 50.3 $\text{l}_2 \text{g} \cdot 100 \text{g}^{-1}$ aceite respectivamente). Esta tendencia del IV a estabilizarse podría indicar que el ANB no permite mayor conversión que un 50 % en relación al aceite sin maleinizar y que, en torno a 2.4:1 se encontraría el valor óptimo de ratio. Una mayor conversión de dobles enlaces podría generar procesos de prepolimerización de las cadenas moleculares de los triglicéridos, solidificando el aceite a causa de los procesos de reticulación y limitando su utilización a nivel industrial.

Índice de acidez (IA) del ANB y de los ANB maleinizados.

En la Figura 1 (derecha) se muestra de manera comparativa la evolución del IA en función del tiempo de maleinización para los diferentes ratios empleados. Por otro lado, en la Tabla 1 se resumen los valores de IA obtenidos para cada caso. En general, en los tres ratios se observa un incremento progresivo conforme aumenta la temperatura, dándose un incremento significativo desde la primera hora a 180 °C. Esta tendencia se mantiene tras dos y tres horas, (200 °C y 220 °C). Los valores aumentan considerablemente desde 74.1 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ con el ratio 1.2:1 a 133.3 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ con el 3.1:1. A temperaturas cercanas a 200 °C, se favorece la reacción “ene”, en la que el anhídrido maleico puede unirse fácilmente a una posición alílica del ácido graso insaturado [5]. Comparativamente, en el caso del ratio 1.2:1, el valor del IA no aumenta en gran medida mientras que, con los otros dos ratios, se aumenta considerablemente, sobre todo a partir de los 200 °C. Por otro lado, al igual que sucede en el IV, se observa casi un solapamiento de la evolución del IA de las muestras de aceite maleinizado con los ratios 2.4:1 y 3.1:1. Además, el valor de IA obtenido de estos tras la estabilización a 220°C es muy similar, en torno a 130 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$. Por lo que se confirma que el a partir de un ratio aproximado a 2.4:1 no se consigue optimizar más la maleinización del aceite de nuez de Brasil.

Tabla 1. Valores del IV y la conversión, así como el IA del aceite de nuez de Brasil sin maleinizar y maleinizado.

	IV ($\text{l}_2 \text{g} \cdot 100 \text{gr}^{-1}$ aceite)	Conversión(%)	IA ($\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$)
Aceite sin maleinizar	102.6	-	0.2
Maleinizado con ratio 1.2:1	68.2	33.5	74.1
Maleinizado con ratio 2.4:1	52.8	48.5	131.0
Maleinizado con ratio 3.1:1	51.0	50.3	133.3

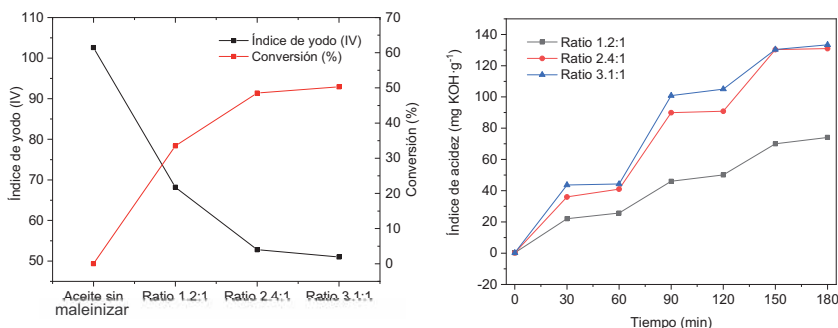


Figura 1. Representación gráfica de los valores de IV y conversión (izquierda) y IA del aceite de nuez de Brasil (derecha).

CONCLUSIÓN

El presente estudio lleva a cabo con éxito la optimización de un proceso de maleinización de un ANB en función de los diferentes ratios de AM empleados. Una vez analizados los resultados se obtiene un IA de 133 mg KOH·g⁻¹ para un ratio de 2.4:1, valor muy similar a uno de los pocos aceites vegetales maleinizados disponibles en el mercado actual, como es el de linaza, que posee un IA en torno a 105-130 mg KOH·g⁻¹. En cuanto al ratio óptimo para la maleinización de este aceite, se estima que se encuentra en torno a 2.4:1, obteniendo una conversión de los dobles enlaces de hasta casi el 50%.

REFERENCIAS

- [1] Gandini, Alessandro; Martins, Talita (2015). *Polymers from Plant Oils*. Lugar de publicación: Shawbury, United Kingdom. Editado por: Smithers Rapra, p.p. 180. ISBN: 978 1 90903 090 9
- [2] Boga, Karteeq; Gaddam, Sashivinay Kumar; Chepuri, Ramakishan Rao; Palanisamy, Aruna (2019). "Development of biobased polyurethane-imides from maleinized cottonseed oil and castor oil". *Polymers for Advanced Technologies* v. 30, n. 11, p.p. 2742-2749. <https://doi.org/10.1002/pat.4705>
- [3] Mazo, Paula; Estenoz, Diana; Sponton, Marisa; Rios, Luis (2012). "Kinetics of the transesterification of castor oil with maleic anhydride using conventional and microwave heating". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 89, n. 7, p.p. 1355-1361. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2020-3>
- [4] Carbonell-Verdu, Alfredo; Garcia-Garcia, Daniel; Dominici, Franco; Torre, Luigi; Sanchez-Nacher, Lourdes; Balart, Rafael (2017). "PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil". *European Polymer Journal*, v. 91, p.p. 248-259. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.013>
- [5] Eren, Tarik; Küsefoğlu, Selim H.; Wool, Richard (2003). "Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols". *Journal of applied polymer science* v. 90, n. 1, p.p. 197-202. <https://doi.org/10.1002/app.12631>

Estudio de Eficiencia Energética a los Edificios Carbonell y Georgina Blanes bajo las Medidas de Seguridad ante el Covid-19

Pernaleté López, Eduardo Andrés⁽¹⁾, Satorre Aznar, Miguel Ángel⁽¹⁾

(1) Departamento de Física Aplicada, Universitat Politècnica de València

RESUMEN

El objetivo del presente proyecto es analizar la eficiencia energética de los edificios Carbonell y Georgina Blanes de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, los cuales, estando bajo un régimen de medidas de bioseguridad contra el Covid-19, presentan valores y resultados que serán comparados con su situación previa a la pandemia. La metodología empleada consiste en la toma de datos generales y específicos de los inmuebles para su introducción en el programa oficial CE3X para la certificación de eficiencia energética, agregando a su vez un estudio termográfico en diferentes espacios dentro de los mismos. En base a los datos adquiridos y las mediciones realizadas sobre los edificios y sus instalaciones, los resultados se interpretan de acuerdo con su contexto actual y se ofrecen propuestas claras y concretas para la mejora de las instalaciones de las edificaciones, el aumento de la eficiencia energética y/o el bienestar de las personas que trabajan en ellos, así como el medio ambiente.

INTRODUCCIÓN

Un edificio, tal como se define en las principales instituciones y en nuestra sociedad, normalmente presenta una determinada demanda de energía, de acuerdo con su actividad, geografía y características constructivas. Los consumos de calefacción, refrigeración, agua caliente sanitaria, ventilación e iluminación indican principalmente la demanda energética de un edificio, pero también a su vez la eficiencia del mismo. Según el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), la eficiencia energética de un edificio se determina a través del consumo de energía necesaria para satisfacer la demanda energética anual del edificio bajo condiciones normales de funcionamiento y ocupación.

Los indicadores principales y complementarios de eficiencia energética expresan el comportamiento energético del edificio y describen las características que permitirán establecer recomendaciones para la mejora de dicho comportamiento. En base a su superficie útil y condiciones climáticas anuales, estos indicadores marcarán los valores correspondientes al mantenimiento de las condiciones de confort térmico, lumínico y calidad del aire. Los indicadores principales de eficiencia energética (anuales) son:

- Emisiones de dióxido de carbono (CO₂);
- Consumo de energía primaria no renovable.

Los indicadores complementarios de eficiencia energética son:

- Demanda energética de calefacción;
- Demanda energética de refrigeración;
- Consumo de energía primaria no renovable desagregada por servicios;

- Emisiones de CO₂ desagregada por servicios;
- Emisiones de CO₂ desagregada por consumo eléctrico y otros combustibles.

Teniendo en cuenta que este sector cubre el 30 % del consumo de energía nacional, la actuación sobre la mejora de la eficiencia energética en los edificios puede alcanzar logros significativos para la administración de los recursos energéticos del país. Sin embargo, desde mediados del 2020 las medidas de seguridad en edificios y espacios cerrados para combatir la ola de contagios del Covid-19 han afectado la eficiencia energética de los mismos. Durante este invierno, con las instalaciones de climatización a pleno funcionamiento, los edificios cuentan ahora con una cantidad considerable de ventanas abiertas para obtener una mayor ventilación con el propósito de evitar contagios dentro de sus espacios. Consecuentemente, esto resulta en un aumento del consumo de energía y menor preservación de esta en el edificio.

OBJETIVOS

Se pretende evaluar la eficiencia energética de algunos espacios de los edificios Carbonell y Georgina Blanes, siguiendo las pautas para la certificación energética, pertenecientes a la Escuela Politécnica Superior de Alcoi (EPSA) de la Universitat Politècnica de València (UPV); estudiar los consumos de energía, las características constructivas y las capacidades de los equipos de climatización y agua caliente sanitaria de estos edificios; obtener resultados que puedan compararse con su funcionamiento previo a la pandemia del Covid-19; y proponer soluciones para mejorar la eficiencia energética de los edificios estudiados.

RESULTADOS

Comienza el estudio detallando su posición geográfica y el contexto de su situación. Para esto, se buscan las coordenadas de los edificios a través de la plataforma de Google Maps y también se estudia y se documenta, por medio de fotos y de manera presencial, la fachada de los edificios junto al estado de sus alrededores. Por otro lado, la información sobre las características externas, internas y constructivas de los edificios también es relevante. La parte externa señala la superficie y características de la fachada, los muros y las ventanas. La parte interna busca describir la superficie útil y su distribución entre baños, salones, laboratorios, entre otros. Por último, las características constructivas representan a todas aquellas que formen parte del funcionamiento y condiciones del edificio, es decir, instalaciones de climatización, ventilación, iluminación y agua, así como también las características de la envolvente térmica y los puentes térmicos existentes. Todos estos datos se han obtenido a través de una solicitud al profesor Juan Francisco Picó del Departamento de Composición Arquitectónica de la EPSA, a la Subdirección de Infraestructuras y al Servicio de Infraestructuras de la Universitat de los planos de los edificios Carbonell y Georgina Blanes. Además, se ha realizado una visita a las instalaciones operativas de los edificios y se han recolectado los datos correspondientes a las máquinas de climatización y agua caliente.

Como acto siguiente, se introducen los datos obtenidos en el programa CE3X para obtener el certificado de eficiencia energética de los edificios. Este programa recoge todos los datos para realizar los cálculos y estimaciones correspondientes que darán resultado a una calificación energética.

El siguiente procedimiento es el estudio termográfico de los espacios en los edificios. Este consiste en la captación de imágenes termográficas de un espacio de muestra de cada edificio, el aula C2A2 de Carbonell y el gimnasio de Georgina Blanes. Las muestras tomadas se clasifican en dos: bajo condiciones normales y bajo medidas de seguridad ante el Covid-19. El estudio se ha llevado a cabo en los meses de invierno del curso 20-21. Los resultados obtenidos demuestran las diferencias de temperaturas existentes entre las muestras y ayudan a determinar la cantidad de energía que se fuga y que se debe producir para tratar de mantener los espacios a una temperatura de comodidad para los usuarios, comprendidas entre 21 °C y 23 °C en invierno y entre 23 °C y 25 °C en verano, según el Reglamento de Instalaciones Térmicas en Edificios (RITE, 2013).

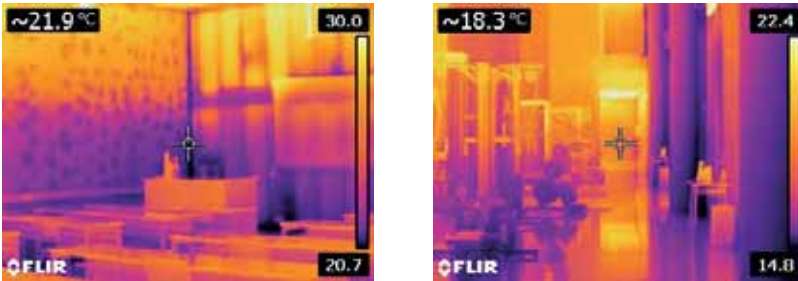


Figura 1. (Izq.) Captura termográfica del aula C2A2. (Der.) Captura termográfica del gimnasio.

Junto al paso anterior, se ha solicitado al servicio de infraestructuras de la Universidad los datos sobre los consumos desde 2019 hasta 2021 de gas y electricidad de los edificios Carbonell y Georgina Blanes. Estos indican los consumos de meses antes y durante la pandemia para así estudiar la diferencia de valores presente. Se ha obtenido que los consumos de los meses en funcionamiento normal antes de establecer las medidas de seguridad eran menores que durante los meses de funcionamiento con medidas de seguridad debidas a la pandemia, a excepción de los primeros meses del 2021 cuando la Escuela estaba cerrada por el régimen de medidas de la Comunidad Valenciana. La figura 2 presenta una muestra de los meses que presentan información antes y después de la pandemia, se ha tomado así ya que estos presentan condiciones ambientales similares a sus homólogos en los tres años estudiados.

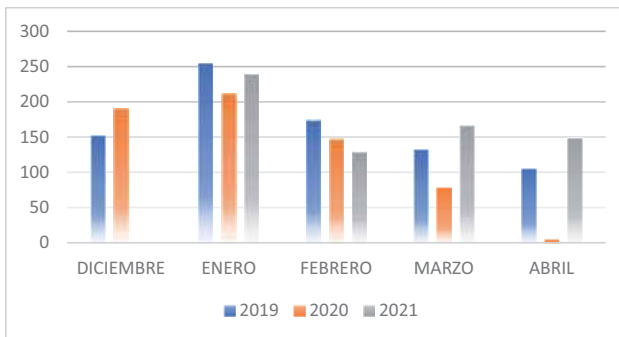


Figura 2. Suma de consumos de gas de los edificios Carbonell y Georgina Blanes (kW·h).

CONCLUSIONES

Tomando en cuenta la certificación energética resultante con la información y los datos recogidos y también, la prevención de contagios y enfermedades dentro de las instalaciones, se han notado ciertas necesidades en los edificios, como las bajas contribuciones energéticas, la desequilibrada distribución de la energía, la fuga de la misma por el mal aislamiento y la considerablemente alta estanqueidad del aire. En base a esto, se han tomado las siguientes propuestas para la mejora del funcionamiento de los edificios:

Establecer un puesto de carga 100 % renovable a través de energía solar fotovoltaica para autosostener la recarga de vehículos eléctricos de miembros de la universidad; instalar termostatos y repartidores de costes con el fin de entender mejor la temperatura de diferentes espacios de los edificios en tiempo real y poder discriminar los espacios que requieren algún refuerzo en calefacción y los que reciben un exceso; mejorar el aislamiento térmico de otras áreas para evitar las fugas de energía y así aumentar el rendimiento de las máquinas de climatización en las instalaciones; mejorar y automatizar el sistema de ventilación para reducir la estanqueidad del aire dentro de los edificios y evitar que se comparta el mismo aire en casos de emergencia de contagio. Estas soluciones aumentarán los recursos de contribuciones energéticas, optimizarán la generación y distribución de la energía térmica en los edificios. Al mismo tiempo, ayudarán a resguardar el calor durante el invierno y el frío durante el verano, y evitar la estanqueidad del aire.

En conclusión, la eficiencia energética es un reto sustancial para la transición energética, y resulta más arduo para edificios terciarios en comparación con los hogares. Las calificaciones de eficiencia energética han arrojado resultados coherentes e interesantes para analizar sus posibles mejoras. Al comparar esto con el nuevo funcionamiento de los edificios bajo el régimen de bioseguridad, se detalla la deficiencia energética que esto genera. Finalmente, englobando toda la información expresada anteriormente, se proponen una serie de soluciones que podrían mejorar la eficiencia energética entre un 5 y 10 %.

REFERENCIAS

- [1] IDAE, 2021. *Código Técnico de la Edificación | Idae*. [online] Idae.es. <https://www.idae.es/tecnologias/eficiencia-energetica/edificacion/codigo-tecnico-de-la-edificacion>
- [2] Barrero, A., 2013. *Breve historia del certificado de eficiencia energética - Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias*. Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias <https://www.energiyas-renovables.com/ahorro/breve-historia-del-certificado-de-eficiencia-energetica-20130604>
- [3] Duque, L., 2021. *¿Cómo está afectado el Covid-19 a la eficiencia energética de edificios?*. [online] Facility Management and Services. https://www.facilitymanagementservices.es/servicios-de-fm-y-fs/energia-y-sostenibilidad/como-esta-afectado-el-covid-19-a-la-eficiencia-energetica-de-los-edificios_20210528.html
- [4] Certificados Energéticos, 2021. *RD 390/2021 que deroga al RD 235/2013 que regula procedimiento básico para la certificación de la eficiencia energética de los edificios*. [online] Certificadosenergeticos.com. <https://www.certificadosenergeticos.com/rd-390-2021-eficiencia-energetica-edificios>

Elección de membranas para recuperación de polifenoles procedentes de los residuos de las vinazas

López Borrell, Alexis⁽¹⁾, López Pérez, María Fernanda⁽¹⁾, Lora García, Jaime⁽¹⁾, Cardona Navarrete, Salvador Cayetano⁽¹⁾, Fombuena Borrás, Vicent⁽¹⁾

(1) Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante) e-mail: allobor1@epsa.upv.es

RESUMEN

En el siguiente trabajo se ha tratado de recuperar polifenoles procedentes de los residuos de las vinazas derivados del proceso productivo de la elaboración de vinos. Con este hecho se pretende revalorizar un residuo, ya que los polifenoles tienen un alto valor añadido en la industria alimentaria y la industria cosmética por su poder antioxidante, creando de esta manera una economía circular y dando un segundo uso a estos residuos.

Para la separación de estos residuos se ha hecho un estudio con membranas poliméricas de nanofiltración y ósmosis inversa con ánimo de elegir aquella que mejor se adapte a las necesidades del proceso observando el rechazo que ofrece cada una de ellas a una disolución de 1 g/L de tirosol como compuesto fenólico de referencia. En los diferentes ensayos realizados durante el trabajo se ha observado que la membrana de nanofiltración NF90-4040 a una presión de 10 bar y una temperatura de alimento de 20 °C ha ofrecido el mejor rechazo al tirosol seguido de la membrana de ósmosis inversa de baja presión ESPA1-2540.

Palabras clave: Nanofiltración, polifenoles, tirosol, revalorización, economía circular, recuperación.

INTRODUCCIÓN

La industria de elaboración de vinos tiene un amplio mercado mundial, ya que en 2018 la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) recopiló una producción de 292 millones de hectolitros. Esta producción destaca en el marco europeo, ya que los principales productores a nivel mundial son Italia, Francia y España. En el último año del que se disponen datos, España generó un volumen de 44,4 millones de hectolitros. Este gran volumen de producción da lugar a una generación de residuos puede llegar a causar un gran impacto ambiental debido a su alto contenido en compuestos fenólicos. Estos compuestos fenólicos son esencialmente taninos y presentan una difícil degradación de la materia orgánica pero su carácter dual les proporciona un alto poder antioxidante [1,2]. Este poder antioxidante tiene una gran relevancia entre la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. Este hecho nos lleva a pensar en revalorizar estos residuos entorno a una idea de economía circular reduciendo sustancialmente la carga orgánica presente en estos residuos. Para la separación de estos componentes de interés se han realizado diversos estudios y un campo que ha ganado notoriedad durante este periodo de tiempo ha sido la implementación de procesos de membrana poliméricas de nanofiltración y ósmosis inversa de baja presión [3,4].

El objetivo del presente trabajo consiste en comparar las membranas seleccionadas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) de baja presión en relación con el rechazo del compuesto fenólico, con el fin de seleccionar aquella membrana que mejores prestaciones aporte. Para realizar estos estudios se pretende comparar los modelos de membrana NF90-4040, NF245-3838/30-FF, NF270-2540 y ESPA1-2540 cambiando las condiciones de operación de presión transmembranal aplicada, velocidad tangencial del fluido y temperatura de la disolución alimento.

MATERIALES Y MÉTODOS

La planta piloto para los ensayos realizados dispone de un depósito de alimentación (3 L) con capacidad de refrigerar o calentar la disolución alimento fijando el punto de consigna. Dispone de una bomba de alimentación al proceso con capacidad de suministrar una presión de 5 a 40 bar y la posibilidad de cambiar el caudal de alimentación a la planta piloto con ayuda de un variador de frecuencia. Se ha empleado un módulo de membranas de acero inoxidable para los distintos ensayos realizados con un área de 98,7 cm². Para cambiar las variables de operación y llevar un seguimiento de estas se dispone de un termopar para medir la temperatura de la disolución alimento, un caudalímetro para medir los caudales y 2 manómetros que permiten determinar la presión a la entrada y salida del módulo de membranas.

Los ensayos se han realizado de manera que se puedan cambiar las variables de operación y poder determinar cambios significativos, por lo que la presión transmembranal se ha cambiado en los valores de 5, 10 y 15 bar. El caudal de alimentación a la planta se puede variar en el rango de 5 a 9 L/min. La velocidad tangencial se ha cambiado en el rango de 0,65 a 1,05 m/s y la temperatura del alimento se ha cambiado de 15 a 30 °C en incrementos de 5 °C para cada ensayo. De esta manera en cada uno de los experimentos se han analizado las muestras obtenidas en el colector de permeado del módulo de membranas y se ha determinado la concentración de tirosol en el permeado determinando así el rechazo de cada modelo de membranas estudiado. Para la determinación de la concentración de tirosol se ha empleado el método colorimétrico empleando un espectrofotómetro que pueda medir en el rango de UV/Visible a la longitud de onda de 765 nm, donde presenta un máximo de absorbancia. Siguiendo la metodología descrita en el método de Folin-Ciocalteu, que utiliza molibdato de sodio y tungstato sódico para reaccionar con los compuestos fenólicos en la banda de pH básica dando una coloración azulada en presencia de estos compuestos. De esta manera se puede obtener el rechazo ofrecido por las membranas [5]. Para determinar la densidad de flujo de permeado recogido en el colector de permeado del módulo de membranas se dispone de una balanza analítica conectada a través de una tarjeta de adquisición de datos para su posterior tratamiento. El software empleado para la adquisición de datos se ha realizado a través de una interfaz de LabVIEW y el posterior tratamiento de los datos se ha realizado con Matlab 2021a.

RESULTADOS

De los diferentes ensayos realizados se ha observado que las condiciones más favorables para la concentración de la disolución han sido para una presión de 10 Bar, una temperatura de 20 °C y una velocidad tangencial de 0,65 m/s. En la Figura 1 se pueden observar los flux de permeado obtenidos para cada una de las membranas estudiadas, donde la membrana de nanofiltración de mayor tamaño de poro medio (NF270-2540) presenta una mayor densidad de flujo de permeado y la membrana de

ósmosis inversa (ESPA1-2540) presenta la menor densidad de flujo, debido a tener una estructura más densa en su capa activa. Para este caso se tomará más en cuenta los rechazos ofrecidos por las membranas al tirosol, ya que las densidades de flujo son aceptables para cada una de las membranas. En la Figura 2 se puede observar los rechazos de las membranas para las condiciones óptimas de operación, las membranas que mejor rechazo han ofrecido han sido las membranas de nanofiltración NF90-4040 y la de ósmosis inversa ESPA1-2540 con valores de rechazo de 82,50 y 82,00% respectivamente, mientras que las otras membranas de nanofiltración han ofrecido un rechazo inferior al 30%. De entre estas dos membranas que ofrecen un mayor rechazo se ha escogido la membrana de nanofiltración NF90-4040, ya que además de tener un rechazo ligeramente superior ofrece una densidad de flujo de permeado promedio de 14,63 L/m²·h frente a un valor promedio de la membrana de ósmosis inversa de 8,14 L/m²·h.

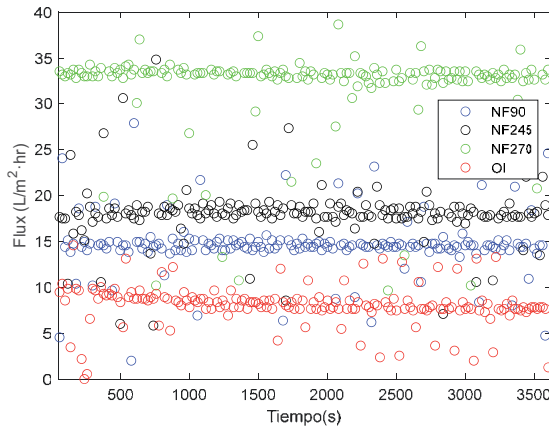


Figura 1. Densidad de flujo de permeado de las diferentes membranas estudiadas (Condiciones de operación: Presión transmembranal 10 bar, Temperatura 20 °C, Velocidad tangencial 0,65 m/s y Caudal de alimentación 5,25 L/min). ● NF90-4040, ○ NF245-3838/30-FF, ○ NF270-2540, ○ ESPA1-2540

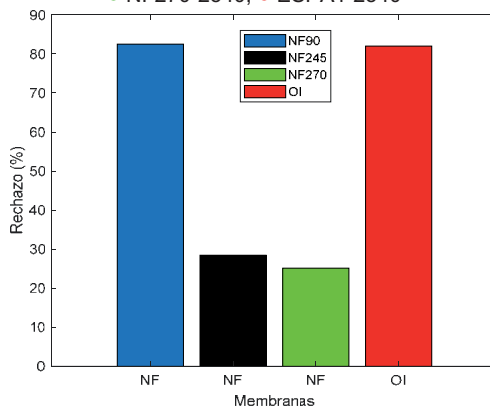


Figura 2. Rechazo de las membranas a la disolución de 1 g/L de tirosol (Condiciones de operación: Presión transmembranal 10 bar, Temperatura 20 °C, Velocidad tangencial 0,65 m/s y Caudal de alimentación 5,25 L/min). ● NF90-4040, ○ NF245-3838/30-FF, ○ NF270-2540, ○ OIESPA1-2540

CONCLUSIONES

Las técnicas de membranas ensayadas para concentrar compuestos fenólicos procedentes de las vinazas del proceso productivo de la elaboración de vinos ya han sido estudiadas y se ha comprobado que son capaces de separar estos compuestos.

Las condiciones óptimas de operación que han logrado obtener los mejores resultados han sido determinadas en múltiples experimentos y comparando el análisis de muestras, dando como resultado unas condiciones óptimas para un caudal de alimentación de 5,25 L/min, una temperatura del alimento de 20 °C, una velocidad tangencial de 0,65 m/s y una presión transmembranal aplicada de 10 bar.

Como se ha podido observar en los resultados obtenidos las membranas que mejores rechazos han ofrecido al tirosol han sido la membrana de nanofiltración NF90-4040 y la membrana de ósmosis inversa de baja presión ESPA1-2540, con valores de rechazo de 82,50 y 82,00% respectivamente. Finalmente se ha decantado por escoger la membrana de nanofiltración NF90-4040, ya que, aunque presenten valores de rechazo similares esta membrana tiene una densidad de flujo superior a la membrana de ósmosis inversa.

Una vez se ha escogido la membrana de nanofiltración NF90-4040, se continuará el trabajo en investigaciones posteriores, donde se pasará de una disolución que solo contiene tirosol a exponer a la membrana a un vino comercial y se comprobará la eficacia de proceso a estas nuevas condiciones, repitiendo la metodología descrita en esta comunicación con ánimo de ver el comportamiento de la membrana a esta nueva disolución, donde hay en cuenta nuevos factores más severos, como la presión osmótica debido a la presencia de otros componentes o los factores de ensuciamiento sobre la capa activa de la membrana. Además de determinar el rechazo ofrecido por las membranas se empezará a definir los valores de poder antioxidante de los compuestos fenólicos presentes en la disolución. En trabajos posteriores se expondrá el proceso a una situación más real utilizando un caldo residuos procedentes de vinazas.

REFERENCIAS

- [1] Annual assessment.
<https://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/statistical-analysis/annual-assessment>
- [2] Ang, W. L., & Mohammad, A. W. (2021). Recent development in nanofiltration process applications. In *Osmosis Engineering* pp. 97–129. Elsevier. doi:10.1016/b978-0-12-821016-1.00010-3
- [3] Paulsen, E., Romero, M. E., Lema, P., López, M. D., García-Viguera, C., & Moreno, D. A. (2021). Foods and supplements. In *Food Waste Recovery* pp. 483–501. Elsevier. doi:10.1016/b978-0-12-820563-1.00012-3
- [4] Pati, S., la Notte, D., Clodoveo, M. L., Cicco, G., & Esti, M. (2014). Reverse osmosis and nanofiltration membranes for the improvement of must quality. *European Food Research and Technology*, 239(4). doi:10.1007/s00217-014-2255-3
- [5] A Agbor, G., Vinson, J. A., & Donnelly, P. E. (2014). Folin-Ciocalteu Reagent for Polyphenolic Assay. *International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics*, 147–156. doi:10.19070/2326-3350-1400028

Estudio de fabricación por inversión de fase y caracterización de una membrana de acetato de celulosa

Vallés, I. ⁽¹⁾, Barandarian, A. ⁽¹⁾, Antón, F. J. ⁽¹⁾, Ariza, R. ⁽¹⁾, Bacete, L. ⁽¹⁾,
Fernández, G. ⁽¹⁾, Pérez-Nakai, A. ⁽¹⁾, Sempere, J. ⁽¹⁾, Valencia, Y. ⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: ivvalfer@epsa.upv.es

RESUMEN

En el presente estudio se ha llevado a cabo la caracterización de una membrana de acetato de celulosa para ultrafiltración mediante el método de inversión de fase. La caracterización de la membrana desarrollada se lleva a cabo mediante el flux y permeabilidad mediante un equipamiento SDI, así como índice de rechazo de la propia membrana (%). Para ello, se usará una disolución de polietilenglicol (PEG) de concentración y tamaño de partícula conocidos, siendo del 2% en masa y de 35 kDa respectivamente.

INTRODUCCIÓN

Una membrana se describe como una barrera selectiva que trabaja gracias a una fuerza impulsora, es decir, a un gradiente (de temperatura, concentración, presión, potencial químico o campo eléctrico) que permita el transporte. Esta barrera permite la transferencia de componentes entre dos medios, siendo su principal función la de restringir el paso del componente escogido para, de este modo, poder extraerlo o eliminarlo del medio deseado. Por lo tanto, su función es la de separar dos sistemas, restringiendo el paso de alguna de las especies que se encuentran en uno de ellos.

A continuación, se presenta un esquema de cómo actúa una membrana semipermeable y cuáles son las corrientes que presenta:

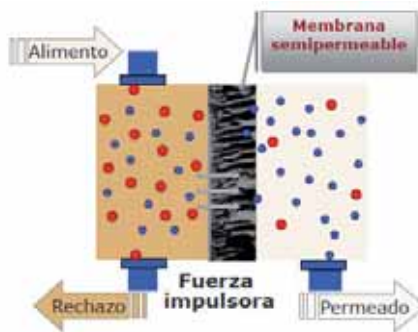


Figura 1. Funcionamiento de una membrana semipermeable.

Como se observa en la imagen, la fuerza impulsora produce que la disolución a tratar (alimento) pase a través de la membrana, la cual no deja atravesar aquellas sustancias elegidas, siendo en esta representación gráfica, las partículas rojas. Se produce como consecuencia, una corriente de rechazo que contiene dichas partículas que no han podido atravesar la membrana y, por otra parte, la corriente que ha pasado a través de la membrana, el permeado, rico en las partículas que sí han conseguido.

Las membranas son de gran interés ya que pueden contribuir a un aprovechamiento energético y una minimización de recursos dentro de diferentes aplicaciones industriales. Por otra parte, también pueden ser integradas en los procesos productivos, contribuyendo a una mejora económica del proceso, así como medioambiental, ya que no van a requerir de grandes volúmenes de productos químicos para su funcionamiento a diferencia de otras técnicas de separación [1].

La técnica de inversión de fase será la usada para el presente caso por su sencillez técnica y versatilidad. En ella, se prepara un colodión, el cual es una disolución de un polímero en un disolvente orgánico, que posteriormente se esparce sobre un soporte. Posteriormente, se introduce en un baño acuoso donde precipita el polímero por efecto de la inversión de fase y se crean los poros [2].

OBJETIVOS

El objetivo del presente proyecto es el desarrollo de una membrana de acetato de celulosa mediante el método de inversión de fase y su posterior caracterización funcional mediante la obtención del porcentaje de rechazo de la membrana para una disolución conocida de polietilenglicol de 35.000 kDa.

RESULTADOS

Fabricación de la membrana y caracterización

El método de inversión de fase se ha usado para la fabricación de la membrana como se ha comentado anteriormente. En primer lugar, se prepara el colodión el cual está compuesto el acetato de celulosa, en un 13% en masa de concentración, N,N-dimetilacetamida como disolvente orgánico en un 83.7% y cloruro de litio como aditivo, para facilitar la disolución, en un 3.3%. Una vez preparado el colodión, este se esparce sobre el soporte escogido de la marca *Viledon*, modelo FO-2402, mediante la ayuda de una galga de 80 μm y se inserta en un baño de agua a 19.7 $^{\circ}\text{C}$ para producir la inversión de fase del polímero y que se forme la propia capa activa y resto de membrana.

El ensayo SDI se ha usado para la obtención de los valores del flux y, posteriormente, la obtención del valor de permeabilidad. Se han llevado a cabo 3 ensayos a diferentes presiones, de 1,5, 2 y 3 bares.

De este modo, mediante la cantidad de volumen que permea la membrana en una unidad de tiempo y conocida el área de la membrana, se obtiene el valor del flux ($\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$). A continuación, con la representación de los diferentes valores de flux para cada presión experimental, se obtiene el valor de la permeabilidad, el cual corresponde con la pendiente del gráfico, ya que esta se presenta en $\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar})$.

Para conocer la eficiencia de la membrana fabricada, se realiza el mismo ensayo anterior con una disolución de concentración del 2% en masa de polietilenglicol (PEG) de tamaño conocido de 35 kDa. Este tamaño se encuentra dentro del rango de ultrafiltración, por lo tanto, si la membrana es capaz de retener partículas de este tamaño corresponderá con este tipo de membranas. A través de una recta de calibrado para el PEG se determinará la concentración del alimento y el permeado para determinar el % de rechazo obtenido:

$$\% \text{ Rechazo} = \frac{C_{\text{alimentación}} - C_{\text{permeado}}}{C_{\text{alimentación}}} \cdot 100 \quad (1)$$

En cuanto a los resultados obtenidos, mediante el ensayo SDI y conocida el área de la membrana, se han obtenido los valores de flux para cada presión de ensayo. Estos valores se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Valores obtenidos de flux a diferentes presiones.

Presión (bar)	Flux (L/(h·m ²))
1.5	187.79
2	233.64
3	449.03

Una vez conocidos los valores de flux, son representados para cada presión, obteniendo el valor de la permeabilidad de la membrana. De este modo se obtiene un valor de permeabilidad de 180.05 L/(h·m²·bar) como se puede observar en la Figura 2.

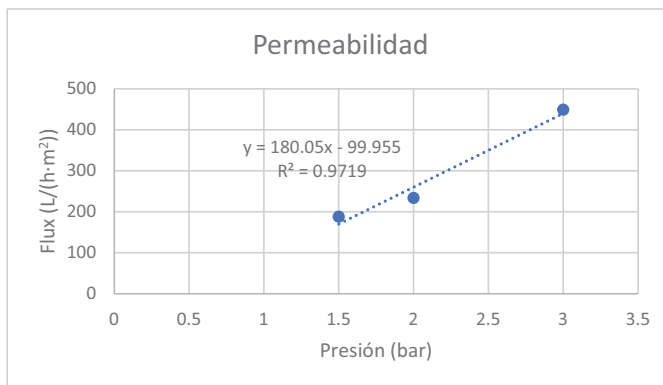


Figura 2. Valor de permeabilidad obtenido mediante la representación del flux a diferentes presiones.

Para la obtención del índice de rechazo se han tomado las medidas oportunas del índice de refracción del líquido permeado a 2, 5, 8, 12, 17 y 20 minutos. Finalmente, mediante el uso de la recta de calibrado para obtener el valor de la concentración, se ha obtenido un valor medio total de concentración de 1.9871% en masa. Habiendo medido el valor de la corriente de alimento, el cual era de 2.0769%, y sustituyendo en la ecuación mostrada anteriormente, el valor obtenido de índice de rechazo ha sido del 4.32%.

Debido a que la membrana es capaz de rechazar un poco más del 4% de partículas de PEG, se obtiene que es capaz de actuar en el campo de la ultrafiltración. No obstante, este valor de rechazo es muy bajo, por lo tanto, nos encontramos en el límite entre la microfiltración y la ultrafiltración, siendo la membrana obtenida de microfiltración.

Para obtener las propiedades térmicas de la membrana se ha realizado un ensayo DSC sobre el polímero utilizado, en este caso, el acetato de celulosa. Para ello el método se ha llevado a cabo en un rango de 30 a 350 °C, a una velocidad de 10 °C/min. A continuación, se mostrará la calorimetría obtenida del polímero:

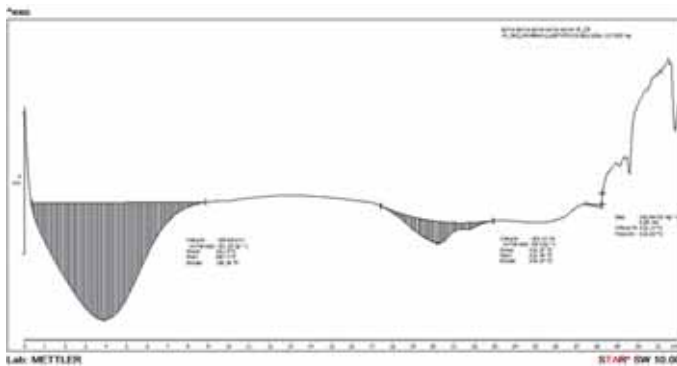


Figura 3. Calorimetría del acetato de celulosa obtenida mediante DSC.

Como se puede observar, aparecen dos picos endotérmicos durante el proceso y una degradación al final de esta. El primer pico aparece a un pico de temperatura de 68.71 °C, el cual es correspondiente a un cambio dimensional en las fibras de celulosa, fenómeno que ocurre a los 80 °C. Por otro lado, el segundo pico endotérmico aparece a una temperatura de 231.44 °C, la cual corresponde con la temperatura de ignición de la celulosa. Es decir, a esta temperatura la celulosa se degrada, lo que provoca que sus enlaces químicos se rompan y el compuesto se destruya. En el caso de la degradación que se observa al final, esta empieza a aparecer a los 312 °C, es decir, a partir de esta temperatura el polímero de acetato que quedaba sufre el mismo proceso que el que ha sufrido la celulosa a una temperatura anterior, siendo totalmente deteriorado el polímero y no pudiendo volver a presentar su estructura química inicial, aunque se baje la temperatura, ya que este es un proceso irreversible.

CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha comprobado como mediante la aplicación de la técnica de inversión de fase, es posible fabricar de una forma sencilla, rápida y económica una membrana de acetato de celulosa. Esta presenta una permeabilidad de 180.05 L/(h·m²·bar), lo que la sitúa en el campo de utilización de procesos de microfiltración o ultrafiltración. El porcentaje de rechazo para una solución conocida de PEG de 35.000 kDa del 2% de concentración ha sido de un poco más del 4%, lo que indica un bajo porcentaje de rechazo. Este bajo resultado implica que la membrana creada se encuentra en un rango de selectividad entre la microfiltración y la ultrafiltración.

REFERENCIAS

- [1] Baker, W. Richard (2004) "Membrane Technology and Applications, Second Edition" *John Wiley & Sons, Ltd.* p. p. 538, 9780470854457
- [2] Gozálviz Zafrilla, J.M., (1998) "Fabricación de membranas de acetato de celulosa aptas para ósmosis inversa y nanofiltración mediante el método de inversión de fase", (1998), *Universitat Politècnica de València*, p. p. 373.

Desarrollo y optimización de formulaciones de compuestos basados en PLA y aceite de chía epoxidado

Domínguez Candela, Iván ⁽¹⁾, Pérez Nakai, Aina ⁽²⁾, López Pérez, María Fernanda ⁽¹⁾, Lora García, Jaime ⁽¹⁾, Fombuena Borrás, Vicent ⁽²⁾

(1) Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
email: ivdocan@doctor.upv.es, malope1@iqn.upv.es, jlora@iqn.upv.es

(2) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
email: aipeña@epsa.upv.es, vifombor@upv.es

RESUMEN

Existen un interés creciente en el uso de polímeros biodegradables y de origen renovable para reducir el impacto medioambiental ocasionado por el amplio uso de los polímeros. Entre las alternativas disponibles, el ácido poliláctico (PLA) es uno de los polímeros más utilizados a nivel industrial. Uno de los inconvenientes es su naturaleza frágil que ocasiona una limitación para ciertas aplicaciones donde se requiere una mayor ductilidad. Una solución es hacer uso de plastificantes de origen renovable y biodegradables, como es el caso de los aceites vegetales modificados. Por tanto, en el presente trabajo se aplicará un aceite de chía epoxidado (*Salvia hispanica L.*) como nuevo plastificante para el PLA. Diferentes composiciones de PLA con plastificante se obtuvieron para evaluar la influencia en las propiedades mecánicas de tracción.

Palabras clave: ácido poliláctico; epoxidación, aceite de chía; plastificante

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha registrado una producción mundial de plástico de 368 millones de toneladas en 2019, de los cuales el 70% hace referencia a los plásticos convencionales como el policloruro de vinilo (PVC) o polietileno (PE) entre otros [1]. Una de las industrias que más polímeros utiliza es la del envase y embalaje representando el 40% de la producción. La gran mayoría de los polímeros empleados son de origen petroquímico y no biodegradables, y debido a la poca vida útil de los productos en la industria de envasado, esto supone un problema medioambiental.

Los polímeros biodegradables son una solución a los problemas comentados con anterioridad. Entre las alternativas planteadas destacan el ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoato (PHA) [4]. Concretamente, el PLA, el cual proviene de la fermentación de azúcares o polisacáridos, es el polímero biodegradable más empleado a nivel industrial (10.9% sobre el total). Además, es un polímero muy atractivo debido a su buena procesabilidad, transparencia y a su precio competitivo en el mercado. Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes como su pobre estabilidad térmica y naturaleza frágil [2]. La mejora de la ductilidad es posible mediante la introducción de plastificantes en el polímero. Comúnmente se ha utilizado los ftalatos (PTs) como plastificantes, pero se ha reportado que pueden ocasionar problemas tanto al medioambiente como a la salud [3]. Además, estos tipos de plastificantes son de origen petroquímico, por lo que existe una necesidad de obtener nuevos plastificantes menos tóxicos y de origen renovable. Los aceites vegetales son una propuesta muy atractiva para la sustitución de los tan problemáticos PTs. Presentan baja toxicidad, son de origen

renovable y son biodegradables. Los aceites vegetales están formados por ácidos grasos, los cuales presentan dobles enlaces en su estructura interna siendo puntos de partida para posibles modificaciones químicas. Una de las reacciones químicas más comunes en aceites vegetales es la epoxidación, permitiendo introducir un grupo epoxy en los dobles enlaces y, por tanto, mejorando la compatibilidad con los polímeros. Diversos aceites vegetales han sido epoxidados previamente donde se puede destacar los comerciales: el aceite de soja o de linaza. Sin embargo, en la bibliografía no se ha estudiado la epoxidación del aceite de chía y su aplicación, siendo un aceite prometedor debido a la gran disponibilidad de dobles enlaces en su estructura.

OBJETIVOS

El objetivo del actual trabajo es estudiar la influencia del aceite epoxidado de chía (AEC) como plastificante en el PLA para usarse en el sector de envase. Dicha influencia será evaluada mediante pruebas mecánicas de tracción y su posterior análisis morfológico de la superficie de rotura.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales empleados y preparación de mezclas

El ácido poliláctico (PLA) utilizado fue el grado comercial 2003D obtenido por NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA). La base del plastificante empleado fue el aceite de chía, obtenido tras una extracción en frío de la semilla comestible (*Salvia hispanica*. L) suministrada por Frutoseco (Bigastro, Alicante, España). El proceso de epoxidación se llevó a cabo *in situ* con ácido acético (99.7%), peróxido de hidrógeno (30% v/v) y ácido sulfúrico (97%) suministrado por Sigma Aldrich (Sigma Aldrich, Madrid, España). Tras la reacción se obtuvo un aceite epoxidado de chía (AEC) con un contenido de grupos epoxy de 6,71%, o equivalente a 238 EEW (equivalent epoxy weight) siguiendo la norma ASTM D1652-97.

Para la preparación de la mezcla, en primer lugar, la granza de PLA fue secada a 60 °C durante 24 h para eliminar la humedad. Posteriormente, se realizan 5 formulaciones de PLA con un 0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10% en peso de AEC. Las cinco composiciones obtenidas son extruidas con un perfil de temperatura de 162/165/170/175 °C a una velocidad constante de 40 rpm con una extrusora de doble husillo. Después, las muestras son enfriadas a temperatura ambiente, trituradas y secadas durante 24 h a 60 °C. Por último, la granza obtenida es inyectada mediante una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé con un perfil de temperaturas 170/180/190/200 °C.

Ensayos de caracterización

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante el ensayo de tracción, Charpy y dureza, con un mínimo de 5 ensayos por composición. A continuación, se describirá con mayor detalle los ensayos realizados.

Ensayo de tracción

Se realizó con el equipo ELIB 30 suministrada por S.A.E Ibertest (Madrid, España). Se utilizó una célula de carga de 5 kN y una velocidad de 10 mm·min⁻¹ según ISO 527.

Ensayo microscopía electrónica de barrido (FESEM)

El ensayo se realizó sobre la superficie de fractura del ensayo de Charpy de los compuestos obtenidos. Se utilizó el microscopio electrónico de Oxford Instruments modelo ZEISS ULTRA 55 para observar la morfología con una aceleración del voltaje de 2 kV. Previamente, todas las muestras fueron recubiertas por una fina capa de Au-Pd durante 120 s y en condiciones de vacío para evitar la carga eléctrica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se puede observar la evolución de las propiedades mecánicas tras haber realizado el ensayo de tracción, donde se evalúa la resistencia máxima, el módulo de Young y el alargamiento a la rotura. En la Figura 1(a) se observa que la resistencia máxima del PLA es aproximadamente 45 MPa y tras la adición de AEC se produce una disminución hasta 35 MPa con 10% en peso de AEC. El mismo efecto es observado en el módulo de Young (Figura 1(b)), donde la adición del 10% AEC provoca una disminución del 5,5% respecto al PLA sin plastificar. Respecto al alargamiento a la rotura, en la Figura 1(c) se puede observar claramente un aumento conforme aumenta el contenido de AEC. El PLA sin plastificar presenta un alargamiento del 8% aproximadamente, y se observa una mejora del 700% al incorporar un 10% en peso de AEC. La presencia de los grupos epoxy del AEC interactúan con los grupos hidroxilos presentes en el PLA, permitiendo la disminución de las fuerzas intermoleculares. Esto ocasiona un aumento del volumen libre entre las cadenas poliméricas mejorando el alargamiento a la rotura. Se debe comentar que comienza a observarse menor diferencia en la mejora del alargamiento conforme aumenta el porcentaje en peso de plastificante. La diferencia entre 7,5 y 10% es menor que en cantidades menores, indicando que se podría estar llegando a la saturación del polímero con plastificante.

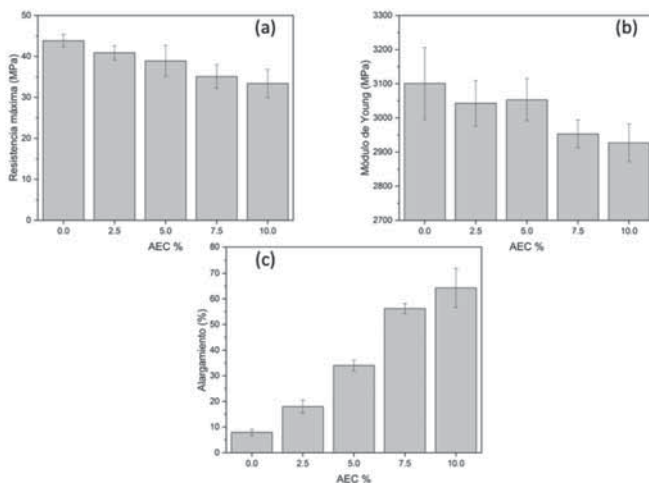


Figura 1. Evolución de las propiedades mecánicas del PLA con AEC: (a) Resistencia máxima; (b) Módulo de Young; (c) Alargamiento

En la Figura 2 se puede observar la morfología de la superficie de rotura mediante FESEM. En la Figura 2(a) se muestra la superficie del PLA virgen con su característica superficie lisa y muy poca deformación plástica. En cambio, en la Figure 2(b) se muestra

la morfología del PLA con 10% de AEC. En este caso se observa una superficie más rugosa y con presencia de filamentos, indicativos del aumento de la ductilidad del polímero por la presencia del plastificante. Además, se debe señalar que con la adición del 10% de AEC, es posible observar varios huecos esféricos en la matriz. En esta situación, se observa una separación de fases y una por tanto una peor miscibilidad entre componentes, indicativo de que se está llegando a la saturación del plastificante. Estos resultados son concordantes con los observados en los ensayos mecánicos, donde existe un aumento menor en el alargamiento cuando se compara 7.5 y 10% con porcentajes menores.

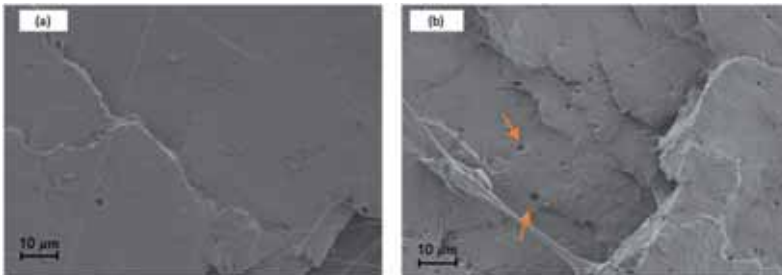


Figura 2. FESEM a 1000x: (a) PLA virgen; (b) PLA con 10% AEC

CONCLUSIONES

Se procesaron diferentes porcentajes de PLA con AEC para evaluar su actuación como plastificante. La adición del AEC mejoró el alargamiento hasta un 700% más que el PLA virgen con 10% AEC. Esta mejora es debida a la interacción del grupo epoxy con los grupos hidroxilos del PLA, permitiendo disminuir las fuerzas intermoleculares y aumentar el volumen libre. Debido al aumento del alargamiento, se observó una caída en resistencia máxima y módulo de Young debido al efecto plastificante del AEC. Este efecto plastificante se corroboró con el estudio morfológico con el FESEM donde se observa un aumento de rugosidad y una mayor presencia de filamentos en el PLA con 10% AEC. También, la presencia de huecos esféricos es indicativo de que el polímero está llegando a la saturación por plastificante. De esta forma, se podría concluir que el porcentaje óptimo de AEC sería entre 7.5-10% en peso, obteniendo un plastificante bio-basado con potencial para ser aplicado en la industria de envase y embalaje.

REFERENCIAS

- [1] Europe. *The fact an analysis of European plastics production, demand and waste*. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>
- [2] Farah;Anderson;Langer. (2016). "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review". v.107, n., pp. 367-392.
- [3] Liu;Sun;Chen;Zhang;Cai;Kong, . . . You. (2015). "Determination of phthalate esters in environmental water by magnetic Zeolitic Imidazolate Framework-8 solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography". v.1409, n., pp. 46-52.
- [4] Musiol;Sikorska;Adamus;Janeczek;Kowalczuk;Rydz;Technology. (2016). "(Bio) degradable polymers as a potential material for food packaging: studies on the (bio) degradation process of PLA/(R, S)-PHB rigid foils under industrial composting conditions". v.242, n. 6, pp. 815-823.

Empleo del aceite de cáñamo maleinizado como compatibilizante en blends de PLA+TPS

Lerma-Canto, Alejandro⁽¹⁾, Domínguez-Candela, Ivan⁽²⁾, Cardona-Navarrete, Salvador C.⁽²⁾, García-García, Daniel⁽¹⁾, Fombuena, Vicent⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España, allercan@epsa.upv.es, dagarga4@epsa.upv.es, vifombor@upv.es.

(2) Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Departamento de Ingeniería química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España, ivdocan@doctor.upv.es, scardona@iqn.upv.es.

RESUMEN

En el presente estudio, se hizo reaccionar el aceite obtenido de la semilla de cáñamo (ASC) con el anhídrido maleico para así obtener un aceite maleinizado de cáñamo (AMC). Éste puede ser empleado como plastificante y compatibilizante para las mezclas de ácido poliláctico (PLA) y almidón termoplástico (TPS), en la proporción 80/20, respectivamente. Se trata de un blend prometedor para ser empleado en el sector del envase y del embalaje. Tras realizar pruebas mecánicas, se observó que el AMC tiene un doble efecto, actúa como plastificante y a la vez como compatibilizante entre los dos polímeros que son parcialmente miscibles. Con la adición de 7.5 phr (partes en peso de AMC por cien partes de PLA y TPS) se reveló un aumento notable en las propiedades dúctiles de la mezcla, siendo el alargamiento a la rotura un 155% mayor que la mezcla de PLA+TPS sin la adición del AMC. Además, se observó un incremento en la dureza del 65% con la misma cantidad de AMC mencionada con anterioridad.

Palabras clave: ácido poliláctico, almidón termoplástico, maleinización, aceite de semilla de cáñamo, propiedades mecánicas.

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una creciente preocupación por el medioambiente, así como los problemas de contaminación que vienen derivados de hacer un uso indiscriminado de productos plásticos. Este incremento de la consciencia medioambiental ha derivado en un aumento de la investigación sobre materiales poliméricos que sean más respetuosos con el medio ambiente y que puedan llegar a reemplazar a los polímeros que vienen derivados del petróleo y son los que actualmente se utilizan a nivel industrial [5].

El ácido poliláctico (PLA) es uno de los bioplásticos más utilizados industrialmente ya que es uno de los más prometedores. Esto es debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad, así como su bajo precio y su alta disponibilidad en el mercado, a comparación de otros biopolímeros. Sin embargo tiene algunas limitaciones, como por ejemplo su alta dureza, su elevada rigidez, su alta fragilidad y sus pobres propiedades térmicas, que hacen que se limite su aplicación industrial [1]. Una alternativa es la adición de polímeros que reduzcan estas problemáticas. Uno de los biopolímeros más interesantes es el almidón termoplástico (TPS). El TPS es un polímero barato y altamente biodegradable. Además, se caracteriza por su elevada flexibilidad, lo que lo

hace interesante para aumentar el alargamiento a la rotura y la flexibilidad del PLA [7]. Sin embargo, uno de los inconvenientes que tiene esta mezcla de PLA+TPS es la falta de miscibilidad entre ambos polímeros, por lo tanto existe la necesidad de utilizar algún compatibilizante para subsanar este tipo de problema [6]. Diversos estudios han demostrado la eficacia del uso de compatibilizantes como el anhídrido maleico para mejorar la adhesión entre estos dos polímeros [2]. Sin embargo, el uso de aceites vegetales como plastificantes para el PLA ha ganado importancia en últimos años debido a sus múltiples ventajas: son biodegradables, se obtienen de fuentes renovables, disponibilidad alta y no son tóxicos [3].

Estos aceites vegetales se pueden someterse a diferentes modificaciones químicas para así aumentar su reactividad y poderlos implementar en el sector de los plásticos, ya sean como compatibilizantes o como plastificantes. Una de estas modificaciones es la maleinización.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es modificar químicamente el aceite de semilla de cáñamo mediante la maleinización para obtener aceite maleinizado de cáñamo (AMC) y poder implementarlo en las mezclas de PLA+TPS y que actúe como compatibilizante y/o plastificante.

MÉTODO EXPERIMENTAL

El PLA que se ha utilizado de grado comercial Igneo Biopolymer 2003D lo suministró NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA) y tiene una densidad de $1.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. El TPS de grado comercial Mater-Bi®NF 866 fue suministrado por Novamont SPA (Novara, Italia) y se caracteriza por tener una densidad de $1.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Para obtener el aceite de semilla de cáñamo (*Cannabis sativa*) se utilizó una extrusora CZR-309 (Changyouxin Trading Co., Zhucheng, China) a temperatura ambiente. Las semillas de cáñamo se obtuvieron en un comercio local de Callosa de Segura, España. El aceite que se obtuvo presentaba un índice de acidez de $100\text{-}115 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$. Además para realizar el proceso de maleinización con una rampa de temperatura de 180 a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h se necesitó anhídrido maleico, en la proporción molar 2.4:1 (anhídrido:aceite), para que dicha reacción se lleve a cabo. Este anhídrido maleico fue suministrado por Sigma Aldrich (Madrid, España) con una pureza superior al 98%.

Por otra parte, se estableció un contenido fijo de la mezcla de PLA y TPS del 80% y del 20% en peso respectivamente. En cambio, el aceite maleinizado de semilla de cáñamo (AMC) se añadió de 2.5 a 10 partes por cien de resina (phr). En la Tabla 1 se encuentran recopiladas las composiciones de las diferentes mezclas. Los porcentajes de aceite se seleccionaron teniendo en cuenta los trabajos anteriores obtenidos con aceites vegetales maleinizados, ya que estos reportaban que con cantidades superiores a 10 phr de aceite maleinizado se mostraban signos de saturación [4].

Las mezclas se introdujeron en una extrusora de doble husillo a una velocidad de 40 rpm y a unas temperaturas desde $162.5 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $175 \text{ }^\circ\text{C}$ desde la tolva hasta la boquilla. Las mezclas resultantes, se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de granularlas para posteriormente inyectarlas a una temperatura de $175 \text{ }^\circ\text{C}$.

Además, se siguió la norma ISO 527 para realizar el ensayo de tracción, la norma ISO 179 para el ensayo de impacto de Charpy y la norma ISO 868 para el ensayo de dureza Shore D.

Tabla 1. Composición de las mezclas de PLA+TPS variando la cantidad de AMC.

Muestra	PLA (%)	TPS (%)	AMC (phr)
PLA+TPS	80	20	-
2.5AMC	80	20	2.5
5AMC	80	20	5
7.5AMC	80	20	7.5
10AMC	80	20	10

RESULTADOS

La mezcla de PLA+TPS presenta un módulo de Young de aproximadamente 2400 MPa, y una resistencia a la tracción de 29MPa. El alargamiento a la rotura se sitúa en un 7% mientras que a energía de impacto Charpy tiene un valor de $5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Estos valores se ven afectados por la falta de miscibilidad que existe entre las matrices poliméricas. Por esta razón se requiere de la adición de un plastificante/compatibilizante como puede ser el AMC en diferentes cantidades.

Como se observa en la Figura 1, con solo la adición de un 2.5 phr de AMC todas las propiedades de la mezcla de PLA+TPS vieron incrementadas sus propiedades dúctiles. En cuanto al Módulo de Young y la resistencia a la tracción, con la adición de 2.5 phr de AMC, se vieron disminuidas en un 17.2% y en un 12.3%, respectivamente, observándose en la Figura 1a y la Figura 1b. En cambio, el alargamiento a la rotura se ve mejorado con la adición del AMC, observándose un cambio drástico con la adición de 7.5 phr, ya que se incrementó en un 155% con respecto a la mezcla de PLA+TPS, como se aprecia en la Figura 1c. Además, con la misma cantidad de AMC, 7.5 phr, se incrementó la resistencia al impacto en un 65% que la muestra sin AMC, como podemos observar en la Tabla 2. Por lo tanto, la adición de MHO proporciona un efecto dual, con clara evidencia de los efectos de plasticidad y compatibilización, confiando a que la mezcla de PLA+TPS pase de un estado rígido a uno dúctil.

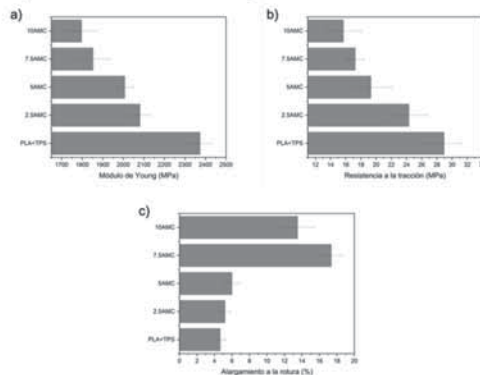


Figura 1. Propiedades mecánicas del PLA+TPS con la adición de diferentes cantidades de AMC. a) Módulo de Young b) Resistencia a la tracción c) Alargamiento a la rotura.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el ensayo de Dureza e Impacto.

Ensayos	PLA+TPS	2.5AMC	5AMC	7.5AMC	10AMC
Dureza (Shore D)	71	75	77	76	73
Charpy (kJ·m ⁻²)	4.8	6.5	7.9	7.65	7.65

CONCLUSIÓN

En el presente estudio se ha conseguido mejorar la compatibilidad de un blend de PLA y TPS mediante la adición de un aceite maleinizado de cáñamo. Se trata de uno de los primeros estudios realizados donde se emplea un aceite modificado químicamente del cáñamo como plastificante y compatibilizante de este prometedor blend. El alargamiento a la rotura inicial del 7%, se ha incrementado un 155% con la adición de 7.5 phr de AMC. Por otra parte, el estudio demuestra que valores superiores al 7.5 phr de AMC, puede dar indicios de saturación, tal y como se observa con el valor del % de alargamiento. Con la cantidad de 7.5 phr se obtuvieron los mejor resultados en el ensayo de impacto, ya que se consiguió aumentar este parámetro en un 65% respecto de la mezcla de PLA y TPS sin AMC. De estos resultados se puede concluir que el AMC proporciona una mejora en la ductilidad y la compatibilidad de los blends de PLA y TPS, mejorando la fragilidad inherente del PLA.

REFERENCIAS

- [1] Carbonell-Verdu;Garcia-Garcia;Dominici;Torre;Sanchez-Nacher;Balart. (2017). "PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil". *European Polymer Journal*, v.91, n., pp. 248-259. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.013>
- [2] Chauhan;Raghu;Raj. (2021). "Effect of maleic anhydride grafted polylactic acid concentration on mechanical and thermal properties of thermoplasticized starch filled polylactic acid blends". *Polymers & Polymer Composites*, n., pp. <http://dx.doi.org/10.1177/096739112111004194>
- [3] Chieng;Ibrahim;Then;Loo. (2014). "Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties". *Molecules*, v.19, n. 10, pp. 16024-16038. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules191016024>
- [4] Ferri;Garcia-Garcia;Sanchez-Nacher;Fenollar;Balart. (2016). "The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends". *Carbohydrate Polymers*, v.147, n., pp. 60-68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.082>
- [5] Garcia-Garcia;Fenollar;Fombuena;Lopez-Martinez;Balart. (2017). "Improvement of Mechanical Ductile Properties of Poly(3-hydroxybutyrate) by Using Vegetable Oil Derivatives". *Macromolecular Materials and Engineering*, v.302, n. 2, pp. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201600330>
- [6] Li;Huneault. (2011). "Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends". *Journal of Applied Polymer Science*, v.119, n. 4, pp. 2439-2448. <http://dx.doi.org/10.1002/app.32956>
- [7] Zaaba;Ismail. (2019). "A review on tensile and morphological properties of poly (lactic acid) (PLA)/thermoplastic starch (TPS) blends". *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v.58, n. 18, pp. 1945-1964. <http://dx.doi.org/10.1080/25740881.2019.1599941>

Desarrollo de nanofibras biocompatibles de almidón de arroz y almidón de hueso de mango mediante electrospinning

Gomez-Caturla, Jaume⁽¹⁾; Ivorra-Martinez, Juan⁽¹⁾; Balart, Rafael⁽¹⁾; Garcia-Garcia, Daniel⁽¹⁾

(1) Instituto de tecnología de materiales, departamento de ingeniería mecánica y de materiales, Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España: jauqoca@epsa.upv.es; juaivmar@doctor.upv.es; rbalart@mcm.upv.es; daqarga4@epsa.upv.es

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el desarrollo de nanofibras biocompatibles a partir de disoluciones de almidón de arroz comercial y almidón extraído del hueso de mango, utilizando agua y una mezcla de etanol/agua como disolventes, aplicando la novedosa técnica de electrospinning. Además, se ha añadido PVA en algunas muestras para verificar la capacidad de este polímero para mejorar la producción de fibras mediante esta técnica. Las condiciones de los ensayos se han variado en cuanto a diferencia de potencial entre el colector y el punto de salida de la fibra, la distancia entre el colector y el punto de salida de la fibra y el flujo de salida de la disolución por la jeringuilla. Para evaluar los resultados obtenidos en cada ensayo, se han realizado imágenes por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) y se han medido los diámetros de fibra de cada muestra. Los resultados mostraron que el almidón de hueso de mango presentaba fibras más uniformes y bien definidas. Por otro lado se puede apreciar que el PVA aumenta de manera excelente la uniformidad de las fibras y que un aumento del potencial en las condiciones de ensayo permitió obtener fibras con diámetros menores (0.19-0.23 μm).

Palabras clave: Almidón, arroz, mango, electrospinning, PVA, nanofibras.

INTRODUCCIÓN

El electrospinning es una novedosa técnica basada en la formación de un campo eléctrico para producir nanofibras. El proceso de electrospinning resulta bastante sencillo, ya que únicamente se requiere de un recipiente que permita extraer el contenido, un colector con toma a tierra y una fuente de alto voltaje. De forma que al salir la disolución por la jeringuilla, se aplica una diferencia de potencial entre la disolución y el colector, deformando la gota que sale y alargándola, evaporando el disolvente en el proceso y formando una fibra muy fina (nanoescala) que se deposita sobre el colector. En los últimos años, esta técnica ha ganado importancia y relevancia en la fabricación de finas capas de diferentes polímeros, tanto naturales como sintéticos [1]. La utilización de nanofibras para fabricar capas a modo de films es realmente atractiva, ya que las nanofibras poseen mayor área interfacial, mayor porosidad y unas propiedades mecánicas superiores a un coste de fabricación bajo. Dentro de los polímeros utilizados con esta técnica, los naturales son los más interesantes, gracias a sus propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad [2], dándoles aplicación en el campo biomédico, ingeniería de tejidos, filtración, etc. Estos polímeros son derivados de las plantas o los animales [3], como por ejemplo el almidón o la celulosa, que provienen de plantas, o el colágeno y la quitina, que provienen de animales. Sin embargo, los polímeros naturales por sí solos poseen poca solubilidad,

baja tensión superficial y baja resistencia a tracción [4], por ello se está estudiando la combinación de estos con polímeros sintéticos para fabricar fibras por electrospinning.

El almidón es un polisacárido natural considerado la segunda fuente más abundante de biomasa en el planeta después de la celulosa [5]. Formado por glucosa unida mediante enlaces glicosídicos, este polímero está presente en una gran cantidad de plantas y sus frutos. Sin embargo, el almidón por sí solo no resulta óptimo para la fabricación de nanofibras, ya que estas resultan frágiles y muy sensibles al agua. Por otro lado, el polivinil alcohol (PVA), es un polímero sintético con gran aplicación en el sector farmacéutico y de alimentación [6]. El PVA es un polímero semicristalino hidrofílico, biocompatible, que se suele utilizar en ingeniería de tejidos, y que mejora mucho la fabricación de nanofibras al combinarlo con almidón.

OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es crear nanofibras a partir de disoluciones de almidón de arroz comercial y almidón extraído del hueso del mango utilizando la técnica de electrospinning, tanto con ambos almidones por sí solos como en combinación con PVA. Una vez creadas estas nanofibras, se pretende comparar la morfología por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) de las fibras obtenidas con ambos almidones bajo distintas condiciones de ensayo, para determinar cuáles son las condiciones óptimas y qué almidón da los mejores resultados.

RESULTADOS

La Tabla 1 muestra la composición de cada una de las muestras realizadas, así como las condiciones del ensayo de electrospinning y el diámetro de las fibras obtenidas para cada disolución. Por otro lado, la Figura 1 muestra las imágenes FESEM a 1000x aumentos de las fibras obtenidas con cada ensayo.

Las muestras 1 y 2 corresponden a muestras con idéntica composición de almidón (10%), disuelto en una mezcla 1:1 de etanol agua, bajo las mismas condiciones de ensayo, pero utilizando almidón de arroz en la muestra 1 y almidón extraído del hueso de mango en la muestra 2, cuyos resultados pueden verse reflejados en las figuras 1a y 1b, respectivamente. Puede verse como la muestra 1 no presenta una formación clara de fibras, ya que hay una gran cantidad de imperfecciones, también llamadas perlas, que impiden la formación de una capa uniforme con fibras. Las fibras que se observaron tenían un diámetro medio de 0.06 μm . En el caso de la muestra 2, no se apreciaron fibras, sino pequeñas partículas dispuestas a lo largo y ancho de la superficie, incluso la aparición de grandes gotas en la morfología. Esto puede ser debido al hecho de que las disoluciones solo con almidón y disolvente tienen una pobre cohesión y una muy baja viscosidad, lo cual provoca que el disolvente gotee de la jeringuilla sin tener tiempo a evaporarse, favoreciendo también la formación de perlas [7].

Las muestras 3 y 4 corresponden a las figuras 1c y 1d, que hacen referencia a disoluciones de almidón de arroz y almidón de mango (2%), respectivamente, con un 8% de PVA y agua como disolvente. Se ve claramente en este caso el efecto del PVA, el cual logra dar cohesión a la disolución y facilita la formación de fibras. En ambas figuras se observan fibras claras, con un diámetro medio de 0.27 μm para la fibra de almidón de arroz y 0.37 μm para la fibra de almidón de hueso de mango. Esta diferencia en diámetro puede ser principalmente debida a la distancia entre el colector y la jeringuilla, que en el caso de la muestra 3 es 18 cm, mientras que en la muestra 4 es de

15 cm. Al aumentar la distancia, la fibra se alarga más y su diámetro disminuye al llegar al colector. Cabe destacar una menor concentración de perlitas y unas fibras más definidas en la muestra de almidón de hueso de mango.

Por último, dado que la muestra de almidón de hueso de mango con PVA dio mejores resultados, se variaron las condiciones del ensayo para esta disolución. En este contexto, se obtuvieron las muestras 5 y 6, aumentando el voltaje a 27 y 30 kV, respectivamente. En las figuras 1e y 1f se observa una formación exitosa de fibras, de nuevo demostrando el efecto positivo del PVA sobre las fibras creadas a partir electrospinning del almidón de mango. Los diámetros de fibra medios son de 0.23 y 0.19 μm , respectivamente. Esta disminución en el diámetro viene principalmente asociada al aumento en el voltaje durante el ensayo, el cual provoca una evaporación del disolvente más rápida y una mayor compresión de las fibras debido a la fuerza eléctrica [8]. En este caso la concentración de perlas parece ser mayor en la muestra 6, lo cual puede estar también relacionado con el aumento en el voltaje.

Tabla 1. Composición de las muestras, condiciones de los ensayos de electrospinning y diámetro de las fibras obtenidas.

Muestra	Almidón arroz (%)	Almidón mango (%)	PVA (%)	Etanol (%)	Agua (%)	Potencial (kV)	Distancia (cm)	Flujo (mL/h)	Diámetro fibras (μm)
1	10	-	-	45	45	20	18	0.65	0.06 \pm 0.01
2	-	10	-	45	45	20	18	0.65	-
3	2	-	8	-	90	25	18	0.15	0.27 \pm 0.09
4	-	2	8	-	90	25	15	0.15	0.37 \pm 0.05
5	-	2	8	-	90	27	15	0.15	0.23 \pm 0.07
6	-	2	8	-	90	30	15	0.15	0.19 \pm 0.04

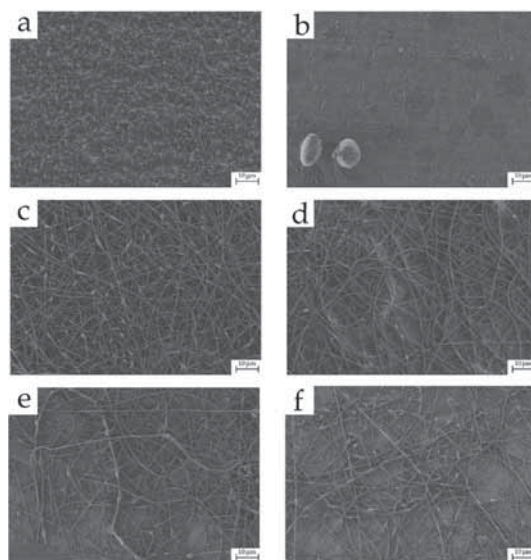


Figura 1. Imágenes FESEM a 1000x aumentos de las fibras obtenidas mediante electrospinning con almidón: (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3, (d) Muestra 4, (e) Muestra 5, (f) Muestra 6.

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, puede decirse que se han obtenido exitosamente nanofibras a partir de almidón de arroz y almidón extraído del hueso de mango, juntamente con PVA y agua como disolvente. Esto supone que las nanofibras son completamente biocompatibles y con un alto contenido natural. Se ha demostrado que las nanofibras obtenidas únicamente con almidón no resultan óptimas, y que el PVA es un elemento clave para dar cohesión a las fibras y facilitar el proceso. Las fibras obtenidas con almidón de hueso de mango y PVA a 25 kV han resultado ser más uniformes y con menor concentración de imperfecciones que en el caso de las muestras con almidón de arroz o con almidón de mango a mayores potenciales. Sin embargo, con el aumento de potencial se han conseguido fibras de menor diámetro, hecho que puede resultar útil en aplicaciones donde se requiera una mayor área interfacial. En conclusión, este estudio abre toda una nueva línea de investigación acerca de la posible creación de films naturales basados en almidón y diferentes polímeros biocompatibles, con gran potencial de aplicación en alimentación y biomedicina.

REFERENCIAS

- [1] Liu;He. (2014). "Polyvinyl alcohol/starch composite nanofibers by bubble electrospinning". v.18, n. 5, pp. 1473-1475
- [2] Pawar;Kamat;Choudhary;Medicine. (2015). "An overview of natural polysaccharides as biological macromolecules: their chemical modifications and pharmaceutical applications". v.7, n. 1, pp. 1.
- [3] Hemamalini;Dev. (2018). "Comprehensive review on electrospinning of starch polymer for biomedical applications". v.106, n., pp. 712-718.
- [4] Lee;Jeong;Kang;Lee;Park. (2009). "Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine". v.61, n. 12, pp. 1020-1032.
- [5] Liu;Gu;Hong;Cheng;Li. (2017). "Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications". v.252, n., pp. 95-107.
- [6] Jaiturong;Sirithunyalug;Eitsayeam;Asawahame;Tipduangta;Sirithunyalug. (2018). "Preparation of glutinous rice starch/polyvinyl alcohol copolymer electrospun fibers for using as a drug delivery carrier". v.13, n. 3, pp. 239-247.
- [7] Haghi;Akbari. (2007). "Trends in electrospinning of natural nanofibers". v.204, n. 6, pp. 1830-1834.
- [8] Huan;Liu;Han;Cheng;Fu;Wu;Wang. (2015). "Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers". v.8, n.5 pp. 2718-2734.

Efectos de los procesos de esterilización de calor húmedo y calor seco sobre el PLA Smartfill

Fuentes, Jorge Mauricio⁽¹⁾, Arrieta, Marina Patricia^(2,3), Ferrándiz, Santiago⁽⁴⁾

(1) *Ingeniería en Diseño Industrial, Universidad Central del Ecuador (UCE), Av. Universitaria, Quito 170129, Ecuador, jmfuentes@uce.edu.ec*

(2) *Departamento de Ingeniería Química Industrial y Del Medio Ambiente. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid (ETSII-UPM). Calle José Gutiérrez Abascal 2, 28006, Madrid m.arrieta@upm.es*

(3) *Grupo de Investigación: Polímeros Caracterización y Aplicaciones (POLCA)*

(4) *Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Escuela Técnica Superior de Alcoy (EPSA-UPV), Universitat Politècnica de València. Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n 03801, Alcoy sferrand@mcm.upv.es*

RESUMEN

La manufactura aditiva permite crear modelos tridimensionales de materiales plásticos a partir de archivos CAD (Computer Aided Design). La impresión por fabricación con filamento fundido (FFF) es uno de los procesos más usados dentro de la manufactura aditiva y se puede usar en muchas aplicaciones como aeronáutica, automoción, medicina, prototipaje y manufactura, entre otras. En el campo biomédico muchas veces se requiere que las partes que interactúan con tejidos del cuerpo humano sean estériles, lo que se puede lograr con procesos de esterilización tales como el calor seco (DH) o calor húmedo (MH). Sin embargo, estos procesos de esterilización pueden degradar a los materiales poliméricos. El PLA Smartfill® es uno de los materiales biocompatibles comerciales más fáciles de imprimir en una impresora FFF, no produce deformación y contracciones y se obtiene una excelente resolución en la impresión. El principal objetivo de este trabajo es determinar si el PLA Smartfill® resiste los procesos de esterilización mencionados, para esto se realizaron pruebas mecánicas, térmicas y ópticas. Se encontró que el material con calor húmedo se fragiliza ya que aumenta su resistencia a la tracción, su módulo y disminuye su elongación a la rotura, módulo de flexión y resistencia a la flexión. Por otra parte, con calor seco disminuyen todas las propiedades mecánicas ensayadas, por lo cual no se recomienda este material para esterilizarse por calor húmedo y calor seco.

Palabras clave: PLA Smartfill®, impresión 3D, FFF, FDM, manufactura aditiva, esterilización, calor húmedo (MH), calor seco (DH), propiedades mecánicas.

INTRODUCCIÓN

La impresión 3D es un proceso de manufactura aditiva (MA) que permite crear partes complejas a partir de archivos CAD (Computer Aided Design) facilitando la manufactura, razón por la cual se la está usando en campos tan diversos como la medicina, automoción, construcción de prototipos, aeronáutica, construcción, electrónica, entre otros [1]. Dentro del campo de la medicina la MA se ha usado para la fabricación de ortesis y prótesis personalizadas, guías de operación, instrumentos quirúrgicos personalizados [2], órganos implantables, modelos médicos para entrenamiento y planificación de operaciones quirúrgicas. Cuando el producto plástico impreso en 3D tiene que estar en contacto con los tejidos vivos del cuerpo humano se requiere que las partes estén estériles para evitar cualquier tipo de infección o contaminación, lo cual se logrará mediante el proceso de esterilización. El proceso de esterilización se puede llevar a

cabo mediante radiación, óxido de etileno, peróxido de hidrogeno, calor húmedo y calor seco, siendo estos dos últimos aun los más usados, debido principalmente a su bajo coste, efectividad y accesibilidad[3]. Sin embargo, estos procesos de impresión 3D tienen el inconveniente de que no se pueden aplicar a todos los materiales plásticos, ya que el calor degrada el material polimérico y puede causar inexactitudes dimensionales y las consecuentes deformaciones del producto final[4]. El proceso de impresión 3D por Fused Filament Fabricación (FFF) o Modelado por deposición fundida (FDM), es el proceso de MA más utilizado, debido al bajo coste de los equipos y la facilidad de acceso a los materiales, por lo que las partes que salen de este proceso podrían usarse en el campo biomédico, siempre y cuando sean estériles y cumplan los requisitos médicos necesarios para la aplicación requerida. Los materiales poliméricos que se pueden usar para el proceso de FFF son el PLA, ABS, PP, PEEK, PETG, entre otros, siendo el PLA el material más usado en la actualidad debido a su facilidad de impresión, biocompatibilidad y coste competitivo. Además, no requiere el uso de una cama calefactada y las partes tienen exactitud dimensional y son biodegradables. Sin embargo, el PLA no resiste los procesos de esterilización por calor seco y calor húmedo, por lo que se requiere usar un material con sus mismas características de impresión, pero que resista las temperaturas y condiciones de dichos procesos de esterilización, así como también su biocompatibilidad. En este sentido, el PLA Smartfill® es un filamento de PLA mezclado con carbonato de calcio que lo hacen más fácil de imprimir en 3D y en el cual el efecto refuerzo que proporciona el carbonato de calcio consigue reducir la deformación del material. Sin embargo, no se ha estudiado el desempeño del PLA Smartfill® con los procesos de esterilización a alta temperatura, por lo que en este estudio se revisan los efectos que producen el calor húmedo y el calor seco en las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas de material.

OBJETIVOS

Los objetivos que se pretenden alcanzar en este trabajo de investigación son:

- Determinar si el PLA Smartfill® soporta procesos de esterilización por Calor Húmedo (MH) y Calor Seco (DH).
- Estudiar el efecto de los procesos de esterilización sobre las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas.

RESULTADOS

Se evaluaron los efectos del proceso de esterilización de calor húmedo y seco sobre las propiedades mecánicas (Tabla 1), térmicas (Tabla 2 y Figura 1) y estructurales (Figura 2) de probetas de PLA Smartfill® impresas en 3D por el proceso FFF en una impresora Ender-3 Pro 3D con 80% por ciento de relleno, con un patrón de impresión rectilíneo y con dos perímetros de impresión. Las probetas impresas fueron esterilizadas por calor húmedo a 121 °C durante 20 min en una olla de presión (PLA-SF-MH) y por calor seco a 140 °C durante 4 h en un esterilizador modelo MH-300T (PLA-SF-DH).

Tabla 1. Propiedades mecánicas de las probetas 3D de PLA Smartfill antes y después de los procesos de esterilización con calor húmedo y calor seco.

Muestra	Módulo de Tensión (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)	Resistencia a la Flexión (MPa)	Módulo de Flexión (MPa)	Dureza Shore (D)*
PLA-SF	10124,14±378 ^a	13.53±0.77 ^a	0.24±0,01 ^a	40.928±4.27 ^a	2419±199 ^a	84,78±1.5 1 ^a
PLA-SF-MH	6642,33±92 ^a	10.61±3.47 ^a	0.12±0,01 ^a	9.98±1.07 ^b	1230±108 ^b	84,90±0,7 6 ^a
PLA-SF-DH	19150,97±1829 ^b	15.42±2.30 ^a	0.08±0,03 ^b	21.62±3.3 ^b	1986±93 ^a	84,12±1.43 ^a

MH- Calor húmedo; DH-Calor seco. ^{a-e} Diferentes letras dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre el proceso de esterilización ($p < 0.05$). * Los datos de dureza se repiten, ya que la prueba se realizó con una muestra con un relleno del 100%

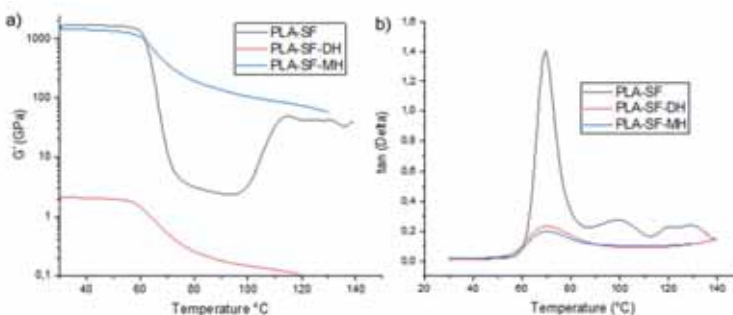
Los resultados de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), realizados con un equipo Mettler-Toledo 821 (Tabla 2), muestran que los procesos de calor húmedo y calor seco incrementan la cristalinidad de las probetas basadas en PLA-SF. Además, el calor húmedo genera un desplazamiento de la temperatura de cristalización en frío del PLA-SF ($T_{cc} = 117,8$ °C) hacia valores de temperatura ligeramente superiores (PLA-SF-MH $T_{cc} = 117,8$ °C).

Tabla 2. Resultados del primer calentamiento DSC de probetas de PLA Smartfill (PLA-SF) antes y después de los procesos de esterilización por calor seco (DH) y calor húmedo (MH).

Muestra	DSC parameters					
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	X_c (%)
PLA-SF	56.4	117.8	149.7	17.8	19.4	19.0
PLA-SF-MH	56.9	122.4	156.1	25.3	0.5	27.0
PLA-SF-DH	55.5	117.4	151.0	26.0	2.1	27.7

La entalpía de fusión teórica para un PLA 100% cristalino es 93 Jg⁻¹[5].

Por otra parte, los resultados del ensayo del análisis mecánico dinámico (DMA) realizados con un reómetro AR-G2 (TA Instruments) se muestran en la Figura 1. El análisis DMA reveló que la temperatura de transición vítrea (T_g) de las probetas 3D de PLA-SF sin esterilizar (69,6 °C) aumenta a 71,0 °C con el proceso de esterilización por calor húmedo (PLA-SF-MH) y aumenta ligeramente a 70,1 °C con el proceso de esterilización por calor seco (PLA-SF-DH).

**Figura 1.** Ensayo DMA para el PLA-SF esterilizado por calor húmedo y calor seco

Para estudiar el efecto de los procesos de esterilización por calor seco y por calor húmedo se observó la microestructura de los materiales antes y después de someterlos

a ambos procesos de esterilización. Las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM), realizadas con un microscopio de mesa PSEM eXpress Aspec, se muestran en la Figura 2. Las microfotografías revelan que se ha obtenido un material homogéneo, y que los procesos de esterilización no afectan significativamente la estructura del material ya que después de los tratamientos de esterilización por calor húmedo (PLA-SF-MH) y por calor seco (PLA-SF-DH) las muestras no presentan separación de las capas, ni tampoco un aumento de la porosidad y, además, se puede visualizar una buena adhesión entre los filamentos poliméricos (Figura 2).

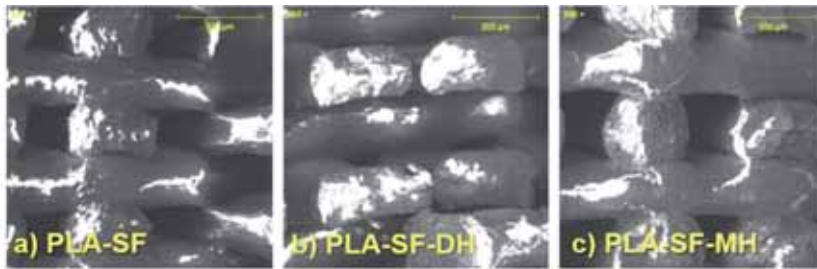


Figura 2. Micrografías SEM (250 X) para el PLA-SF (a) esterilizado por calor seco PLA-SF-DH (b) y por calor húmedo PLA-SF-MH (c).

CONCLUSIONES

El proceso de esterilización húmedo disminuye en un 34% el módulo de elasticidad y en un 22% la resistencia a la tracción del PLA Smartfill[®], mientras que el calor seco aumenta en un 89% y un 14% estos valores, respectivamente. Por su parte, la elongación, módulo de flexión y resistencia a la flexión disminuyen con ambos procesos de esterilización. El proceso de esterilización por calor húmedo (MH) genera una disminución general de las propiedades del PLA Smartfill[®], mientras que el calor seco (DH) fragiliza el PLA Smartfill[®], por lo que resulta necesario optimizar las propiedades del PLA Smartfill[®] para que resista procesos de esterilización seco y húmedo, por ejemplo con tratamientos superficiales (plasma, coating, etc.) que serán explorados en trabajos futuros.

REFERENCIAS

- [1] Clinton R. G. (2014), "Additive Manufacturing and 3D Printing in NASA: An Overview of Current Projects and Future Initiatives for Space Exploration." *Additive/Aerospace 2014*. p.p. 1-29.
- [2] Kondor S. et al. (2013), "Personalized surgical instruments", *Journal of Medical Devices, Transactions of the ASME*, vol. 7, no. 3, pp. 2-3, 2013, doi: 10.1115/1.4024487.
- [3] dos Santos V., et al. (2017), "Biomaterials Sterilization Methods," *Engineering of Biomaterials*, p.p.61-73, doi: 10.1007/978-3-319-58607-6_7.
- [4] Association for the Advancement of Medical Instrumentation (2018), "Compatibility of materials subject to sterilization", *Technical Information Report AAMI TIR17*. ISBN 1 57020 321 0

Mejora de la resistencia al impacto de formulaciones de ácido poliláctico mediante la mezcla y compatibilización con elastómeros termoplásticos

Tejada, Ramón ⁽¹⁾, Marset, David ⁽²⁾, Montañés, Néstor ⁽¹⁾, Quiles, Luis ⁽¹⁾

(1) Instituto de tecnología de materiales, departamento de ingeniería mecánica y de materiales, Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España: rateol@epsa.upv.es; nesmonmu@upvnet.upv.es; luquic1@epsa.upv.es

(2) Asociación de investigación de la Industria Textil (AITEK), Plaza Emilio Sala, 1, 03801 Alcoy, España: damargi4@alumni.upv.es

RESUMEN

En este trabajo de investigación se ha estudiado el efecto del aceite de linaza maleinizado (MLO) como compatibilizador de origen natural en mezclas binarias de ácido poliláctico (PLA) y un elastómero termoplástico denominado estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), con el fin de mejorar la resistencia al impacto y fragilidad del PLA para ampliar el uso de este biopolímero en la industria del envasado. Los efectos del MLO en dicha mezcla binaria se comparan con otro compatibilizador de origen petroquímico ampliamente usado en estas mezclas, el estireno-etileno-butileno-estireno con injerto de anhídrido maleico (SEBS-g-MA). Estas mezclas se realizaron en primera instancia mediante extrusión, posteriormente las diferentes mezclas fueron conformadas mediante moldeo por inyección en muestras estándar para su posterior caracterización mecánica y análisis de mojabilidad. Los resultados obtenidos muestran como la incorporación de MLO a la mezcla PLA/SEBS mejora la resistencia al impacto, con un valor de 6.1 kJ/m² respecto al PLA/SEBS sin compatibilizar, con un valor de 4.8 kJ/m², lo que demuestra la capacidad del MLO de ser una solución rentable y sostenible capaz de competir con los compatibilizadores convencionales derivados del petróleo.

Palabras clave: Ácido poliláctico; elastómero termoplástico; resistencia al impacto; biocompatibilizadores; aceite de linaza maleinizado.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los desechos plásticos son una preocupación ambiental muy grave, la producción anual de plásticos supera las 300 toneladas métricas, de los que la mayoría proceden de fuentes fósiles no renovables y además la mayoría de ellos no son biodegradables, lo que genera una gran cantidad de residuos plásticos [1]. Debido a esta situación, en los últimos años se ha promovido y concienciado a la sociedad sobre este gran problema medioambiental, que ha orientado a la industria hacia el desarrollo de nuevos materiales poliméricos a partir de recursos naturales y que sean fácilmente reciclables o biodegradables, en concreto se ha incrementado notablemente el uso de estos materiales en la industria del envase [2], donde el ácido poliláctico (PLA) destaca entre otros, debido a su gran equilibrio de propiedades térmicas y mecánicas además de un precio competitivo y fácil procesamiento. No obstante, el PLA es un material frágil y quebradizo lo que supone un impedimento en ciertas aplicaciones que requieran de cierta resistencia, tales como bolsas, piezas impresas en 3D o envases rígidos [3].

Para mitigar este inconveniente, se recurre generalmente a mezclas binarias o ternarias con otros polímeros para mejorar el material base, en este sentido, el estireno-etileno-

butileno-estireno (SEBS) es un elastómero termoplástico que podría actuar como modificador en la energía de impacto en mezclas con PLA, mejorando su tenacidad y ductilidad, además el SEBS posee una excelente resistencia térmica y a los rayos UV [4], unido a su rango de elasticidad y dureza (fácilmente modificables según su finalidad) y a su relativamente baja temperatura de procesamiento hacen factible su uso en diversos sectores, tales como el sector del embalaje, automoción y médico [5].

No obstante, la mezcla de PLA/SEBS presenta una pobre miscibilidad entre ambos elementos, lo que puede acarrear un rendimiento inferior al esperado en dicha mezcla. Para mejorar dicha miscibilidad es indispensable agregar un agente compatibilizador a la mezcla con el fin de proporcionar un puente o efecto de acoplamiento entre los dos polímeros que constituyen la mezcla mejorando así su desempeño [6].

Existen una gran variedad de agentes compatibilizadores, que pueden dividirse según su origen, ya sea de origen petroquímico o de origen natural. En este primer grupo se encuentra SEBS-g-MA compuesto por el polímero SEBS injertado con anhídrido maleico, este compatibilizador se caracteriza por su doble funcionalidad ya que, mientras que el SEBS no es polar, el anhídrido maleico cuenta con una alta polaridad haciendo factible su uso en mezclas polares/no polares, además de mejorar la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura de mezclas binarias basadas en SEBS [7]. Por otro lado, el aceite de linaza maleinizado (MLO), un aceite vegetal químicamente modificado, se ha usado como compatibilizador, informando de las excepcionales propiedades que puede proporcionar a las formulaciones basadas en PLA en cuanto a resistencia a impacto y ductilidad.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la mejora de las propiedades de resistencia al impacto y elongación a la rotura de formulaciones de PLA/SEBS mediante el uso de compatibilizantes de origen petroquímico: SEBS-g-MA y de origen natural: aceite de linaza maleinizado (MLO). Se estudiarán los efectos de estos compatibilizadores en las características mecánicas y de mojabilidad, evaluando el potencial del MLO como posible sustituto de otros compatibilizadores derivados del petróleo en la industria del envasado.

RESULTADOS

La tabla 1 muestra los resultados de la caracterización mecánica de las mezclas PLA/SEBS con los diferentes compatibilizadores, indicando la efectividad de cada uno de ellos en la obtención de mejoras en la resistencia al impacto y elongación a la rotura. Como se puede observar, el módulo de tracción (E) y la resistencia a la tracción (σ máx.) del PLA son de 2977 y 35,8 MPa, respectivamente. Estas propiedades mecánicas son interesantes y superiores a las de la mayoría de los denominados polímeros *commodities*, por contraparte, el alargamiento a la rotura del PLA es sólo del 7,4% lo que es representativo de unas propiedades dúctiles muy bajas, característica de un polímero rígido y quebradizo [8]. La adición de SEBS (20% en peso) conlleva una disminución tanto en el módulo de tracción como de la tensión máxima, debido a la naturaleza similar al caucho que posee el SEBS, sin embargo, el alargamiento a la rotura se mantiene en valores muy próximos al PLA puro. Estos resultados pueden ser atribuidos a la inmiscibilidad existente entre el PLA y el SEBS [9].

Tabla 1 . Listado de las propiedades mecánicas de las muestras. Módulo de tracción (E), tensión máxima (σ máx.), alargamiento a la rotura (ϵ_b) y resistencia al impacto (Charpy)

Muestras	Composición				E (MPa)	σ máx. (MPa)	ϵ_b (%)	Resistencia impacto (kJ/m ²)
	PLA (wt %)	SEBS (wt %)	SEBS-g-MA (wt %)	MLO (phr)				
PLA	100	0	0	0	2977 ± 27	35.8 ± 2.6	7.4 ± 0.8	1.3 ± 0.1
PLA/SEBS	80	20	0	0	1419 ± 32	6.3 ± 0.7	7.8 ± 1.0	4.8 ± 0.5
PLA/SEBS/SEBS-g-MA	80	18	2	0	802 ± 39	4.7 ± 0.6	10.1 ± 1.1	4.0 ± 0.1
PLA/SEBS/MLO	80	20	0	5	1275 ± 61	5.2 ± 0.6	50.2 ± 4.3	6.1 ± 0.6

Las mezclas compatibilizadas de PLA/SEBS con SEBS-g-MA mejora la miscibilidad de la mezcla ya que las cadenas de SEBS presentes tanto en el polímero como en el compatibilizante se agrupan entre sí y por otro lado el anhídrido maleico interactúa con los grupos hidroxilos del PLA, haciendo el efecto de puente entre las interfases de la mezcla. Esto conlleva una caída en los valores del módulo de tracción y tensión máxima (al igual que la mezcla sin compatibilizar) pero con una mejora en el alargamiento a la rotura, llegando a un valor total del 10%. Con respecto a la mezcla PLA/SEBS compatibilizada con MLO se puede observar el comportamiento flexible que adquiere la mezcla al utilizar dicho compatibilizador, esto es debido a la mayor movilidad que se confiere a las cadenas poliméricas permitiendo una mejor interacción entre ellas, obteniéndose unos valores de resistencia a la tracción y tensión máxima de 1275 MPa y 5.2 MPa respectivamente, con un incremento sustancial en la elongación a la rotura, siendo esta del 50.2%, es decir, unas 7 veces mayor a la del PLA puro y 5 veces mayor a la conseguida con el SEBS-g-MA.

La Tabla 1. También muestra los valores obtenidos en relación con la resistencia al impacto, mostrando como el PLA tiene un comportamiento frágil, con un resultado de 1.3 kJ/m². Con la adición del SEBS se incrementó notablemente dicha resistencia, alcanzando valores de 4.8 kJ/m², este resultado es interesante puesto que superó a los 4.0 kJ/m² obtenidos de la mezcla compatibilizada con SEBS-g-MA, siendo la mezcla con MLO la que mejores resultados arrojó con 6.1 kJ/m², una mejora 4.5 veces mayor al del PLA puro y 1.5 veces a la mezcla PLA/SEBS/SEBS-g-MA.

El ángulo de contacto con agua es especialmente relevante en la industria del envasado de alimentos puesto que estos resultados están relacionados con la impermeabilidad que presentará el envase. En la figura 1 se puede observar los valores obtenidos en cuanto al ángulo de contacto con el agua con el fin de analizar sus propiedades de mojabilidad. El umbral de hidrofobicidad se considera cuando el ángulo de contacto entre el agua y la muestra es igual o mayor a 65° [10], en este ámbito, todas las muestras analizadas sobrepasan dicho valor. La mezcla compatibilizada con SEBS-g-MA presenta la mayor hidrofobicidad, alcanzado los 93°, seguido de la mezcla sin compatibilizar con un valor de 89°, es interesante ver como al agregar MLO el resultado baja hasta los 86°, un valor prácticamente igual al PLA puro con 85°.

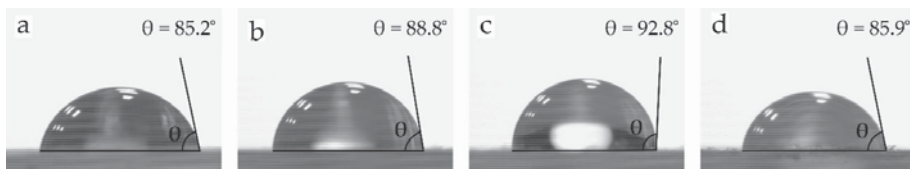


Figura 1. Ángulo de contacto de las muestras. **a)** PLA puro; **b)** PLA/SEBS sin compatibilizar; **c)** PLA/SEBS/SEBS-g-MA; **d)** PLA/SEBS/M

CONCLUSIONES

En función a los resultados anteriormente mostrados, mediante la utilización del MLO como agente compatibilizador se obtiene una mejora sustancial en las propiedades de alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto de la mezcla PLA/SEBS, mientras que con el uso del SEBS-g-MA se mejora el alargamiento, pero no supera en resistencia al impacto a la mezcla sin compatibilizar. En cuanto al ángulo de contacto, en todos los casos se sobrepasa el umbral de hidrofobicidad, por lo que se demuestra el potencial del MLO como una solución rentable y sostenible al uso de compatibilizadores de origen petroquímico en la industria del envasado.

REFERENCIAS

- [1] Chen;Yan. (2020). "A brief overview of renewable plastics". *Materials Today Sustainability*, v.7, n., pp. 100031.
- [2] Barlow;Morgan. (2013). "Polymer film packaging for food: An environmental assessment". *Resources, Conservation Recycling*, v.78, n., pp. 74-80.
- [3] Tsouknidas;Pantazopoulos;Katsoulis;Fasnakis;Maropoulos;Michailidis. (2016). "Impact absorption capacity of 3D-printed components fabricated by fused deposition modelling". *Materials Design*, v.102, n., pp. 41-44.
- [4] Garcia-Garcia;Crespo-Amorós;Parres;Samper. (2020). "Influence of Ultraviolet Radiation Exposure Time on Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene (SEBS) Copolymer". *Polymers*, v.12, n. 4, pp. 862.
- [5] Parameswaranpillai;Joseph;Shinu;Jose;Salim;Hameed. (2015). "Development of hybrid composites for automotive applications: Effect of addition of SEBS on the morphology, mechanical, viscoelastic, crystallization and thermal degradation properties of PP/PS-x GnP composites". *RSC advances*, v.5, n. 33, pp. 25634-25641.
- [6] Wang;Ying;Wang. (2018). "The reactive compatibilization effect of copolymer macroactivator for immiscible anionic polyamide 6/polystyrene blends via in situ polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, v.135, n. 21, pp. 46302
- [7] Mengual;Juárez;Balart;Ferrándiz. (2017). "PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends". *Procedia Manufacturing*, v.13, n., pp. 321-326.
- [8] Farah;Anderson;Langer. (2016). "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review". *Advanced drug delivery reviews*, v.107, n., pp. 367-392.
- [9] Lima;Araújo;Agrawal;Mélo. (2019). "PLA/SEBS bioblends: Influence of SEBS content and of thermal treatment on the impact strength and morphology". En: *Macromolecular Symposia*, pp. 1700072
- [10] Fang;Ye;Yang. (2019). "Influence of hydrolysis of polyvinyl alcohol on its lubrication for styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer". *Tribology International*, v.134, n., pp. 408-416.

Caracterización morfológica y mecánica de mezclas de biopolietileno (bioPE) con polibutileno succinato (PBS)

Rojas-Lema, Sandra⁽¹⁾; Cerdá Gandía, Raúl⁽¹⁾; Balart, Rafael⁽¹⁾; Garcia-Garcia, Daniel⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante

RESUMEN

La siguiente investigación se enfoca en analizar el efecto que tienen tres tipos de agentes compatibilizantes: polietileno injertado con anhídrido maleico (PE-g-MA), nanotubos de halloysita (NH) sin modificar y nanotubos de halloysita tratados (NH-T) con (3-glicidiloxipropil) trimetoxisilano (GLYMO) que es un tipo de silano, todos fueron añadidos en proporción de (3phr) en una mezcla de dos polímeros: biopolietileno (bioPE) y polibutileno succinato (PBS) que se estudiaron en porcentaje en peso (70/30) respectivamente. El estudio se realizó mediante el análisis de las propiedades morfológicas utilizando para ello microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) y mediante el estudio de propiedades mecánicas en las mezclas resultantes.

Palabras clave: compatibilidad, mezclas, nanotubos de halloysita, PE-g-MA, dispersión, biopolietileno, polibutileno succinato.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la producción y consumo de plásticos ha incrementado drásticamente, debido en parte al bajo precio de estos materiales, lo cual ha generado un incremento en la contaminación por la emisión de gases de efecto invernadero, además que la gran parte de estos no es biodegradable lo cual genera una importante cantidad de desperdicio [1]. Es por ello que hoy en día se busca desarrollar materiales que sean más amigables con el medio ambiente, pero que a la par cuenten con buenas propiedades para que se pueda extender su uso. Uno de estos materiales es el biopolietileno o polietileno biobasado (bioPE) es un polímero de origen natural que se obtiene a través de la síntesis de etileno derivado de la deshidratación de bioetanol que proviene de materiales como la caña de azúcar, maíz, trigo, entre otros [2]. En los últimos años ha suscitado gran interés su uso en el ámbito de materiales procedentes de fuentes renovables debido a que se considera de fácil procesamiento, bajo costo comparado con otros biopolímeros y principalmente porque presenta propiedades muy similares al polietileno obtenido a través de procesos petroquímicos [3]. Sin embargo, la desventaja que presenta este material es que no es biodegradable, lo que conduce a que tenga problemas medio ambientales, por lo que, en la actualidad se busca fomentar su mezcla con otros biopolímeros que si presenten propiedades biodegradables y se pueda lograr con ello un balance de propiedades en el material resultante, los materiales más usados para su combinación con bioPE son PLA [4], TPS [5], entre otros. Por otro lado, estas mezclas en la mayoría de los casos no son miscibles, lo que empobrece las propiedades del material, con el fin de contrarrestar este resultado se pueden utilizar diferentes mecanismos, uno de ellos el uso de compatibilizantes, entre los más comúnmente usados se encuentran los copolímeros injertados como el PE-g-MA, PP-g-MA, entre otros, estos permiten la interacción con los componentes de la mezcla, lo cual permite mejorar la compatibilidad y con ello se puede mejorar sus propiedades [6].

Otro tipo de materiales que también son usados con este fin son los nanomateriales, entre ellos se tiene nanotubos de carbono [7], nanopartículas de carbonato de calcio [8], nanotubos de halloysita, entre otros. Sin embargo, en algunos casos estos presentan hidrofiliidad lo que contribuye con su agregación, motivo por el cual se busca modificarlos superficialmente para que tengan mejor interacción con la matriz polimérica, uno de estos métodos es el tratamiento con silanos [9].

OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivo obtener materiales mediante la mezcla de biopolietileno y polibutileno succinato y estudiar la influencia de diferentes compatibilizantes en las propiedades morfológicas y mecánicas de la mezcla binaria.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó biopolietileno de grado SHA7260 que fue suministrado por Braskem (São Paulo, Brasil), polibutileno succinato suministrado por Show Denko Europe (Munich, Alemania), adicionalmente como compatibilizantes se usaron GLYMO, nanotubos de halloysita que fueron proporcionados por Sigma Aldrich (Madrid, España). Por otro lado, para tratar los nanotubos de halloysita se utilizó etanol de 96 %v/v suministrado por Scharlau (Barcelona, España) y ácido acético al 99.7% que fue proporcionado por PanReac Applichem (Barcelona, España).

Preparación de las muestras y ensayos realizados

El bioPE y el PBS fueron mezclados en proporción (70/30) y luego con cada uno de los compatibilizantes en proporción (3 phr), posteriormente se los llevó a extrusión e inyección. Adicionalmente, los nanotubos de halloysita fueron silanizados mediante el uso de una disolución de GLYMO en etanol al 2.4 %w/v y pH 5. Los ensayos mecánicos fueron llevados a cabo en una máquina universal Elib 30 S.A.E. Ibertest, (Madrid, España) siguiendo la norma ISO 527-1:2012, utilizando una carga de 5 kN y con una velocidad de 5 mm min⁻¹. Por otro lado, los ensayos de morfología se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, con sus siglas en inglés (FESEM), utilizando para ello las muestras obtenidas luego de los ensayos de impacto para analizar la superficie fracturada.

RESULTADOS

Las imágenes de FESEM muestran las superficies de fractura de las mezclas de bioPE_PBS, en la Figura 1(A) se observa claramente la inmiscibilidad de los dos polímeros, se tiene una primera fase que es la matriz de bioPE y una segunda fase que corresponde al PBS donde se identifican unas pequeñas partículas esféricas ubicadas a lo largo de toda la matriz. En la imagen Figura 1(B) se evidencia una mejora ligera en la compatibilización entre el bioPE y el PBS al usar PE-g-MA. Por otro lado, al agregar los nanotubos de halloysita sin modificar se aprecia aglomeraciones a lo largo de la superficie como se observa en la Figura 1(C), esto en parte debido a que estas estructuras presentan hidrofiliidad y son más propensas a unirse entre ellas. Mientras que en la Figura 1(D) los nanotubos se encuentran menos aglomerados y mejor

dispersos en la superficie, esto debido a que el tratamiento con silanos les otorga a las partículas hidrofobicidad y esto contribuye a la mejora en la dispersión, además que permite una mejor interacción entre las partículas de PBS con la matriz de bioPE. Por otro lado, en las muestras que utilizan dos compatibilizantes Figura 1(E) que contiene PE-g-MA y NH y la Figura 1(F) que presenta PE-g-MA y nanotubos de halloysita tratados con silanos se evidencia una disminución en el tamaño de las partículas de PBS esto debido a la posible interacción de PE-g-MA con los enlaces éster del PBS, lo que a su vez pudo contribuir con la mejora en la interacción entre los dos polímeros [7].

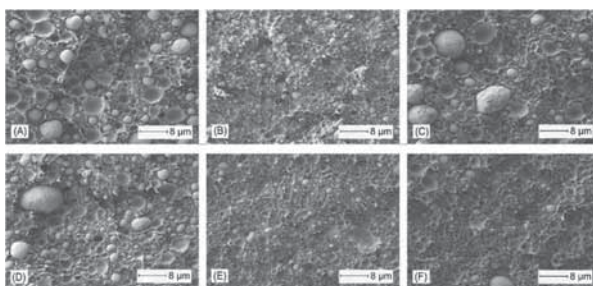


Figura 1. Imágenes FESEM de las superficie fracturadas de las mezclas de bioPE con PBS sin compatibilizar y compatibilizadas: (A) bioPE_PBS, (B) bioPE_PBS_PE-g-MA, (C) bioPE_PBS_NH, (D) bioPE_PBS_NH-T, (E) bioPE_PBS_PE-g-MA_NH, (F) bioPE_PBS_PE-g-MA_NH-T. Las imágenes presentan un aumento de 2000x con escala de 8 μm .

Según los resultados obtenidos en la Tabla 1 se puede observar que las muestras de bioPE_PBS sufren variaciones al incluir en su estructura los diferentes compatibilizantes, cuando se añade PE-g-MA se evidencia una disminución en las propiedades analizadas que son módulo de Young, resistencia a la tensión y alargamiento a la rotura. Por otro lado, cuando se incorpora nanotubos de halloysita sin modificar se observa que las propiedades no disminuyen de la misma manera que con PE-g-MA, sin embargo siguen siendo menores en relación a la mezcla de bioPE_PBS, mientras que en las muestras que tienen en su estructura nanotubos de halloysita modificados se observa un incremento en el módulo de Young y en el alargamiento a la rotura de 8% y 13%, respectivamente, lo cual indica que su agregación afecta positivamente a la mezcla de bioPE_PBS, este incremento en las propiedades se podría deber al incremento en la hidrofobicidad que proporciona el tratamiento con silanos a los nanotubos de halloysita, lo cual podría contribuir a que las partículas se aglomeren menos, se dispersen más y se logre una mejor interacción. El incremento logrado en el módulo de Young posiblemente pudo ocurrir debido a los enlaces químicos que se pudieron producir entre los nanotubos y la mezcla durante la etapa de procesamiento, lo cual permite una mejora en la transferencia de tensiones [10].

Tabla 1. Resumen de las propiedades mecánicas analizadas para las mezclas de bioPE_PBS sin compatibilizar y compatibilizadas en términos de módulo de Young (E), resistencia a la tensión (σ_y) y alargamiento a la rotura (ϵ_b)

Muestra	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)
bioPE_PBS	734.9 \pm 34.9	15.2 \pm 0.3	6.7 \pm 0.2
bioPE_PBS_PE-g-MA	644.8 \pm 67.9	13.9 \pm 0.2	4.7 \pm 0.8
bioPE_PBS_NH	705.3 \pm 86.9	14.4 \pm 0.2	5.7 \pm 0.7
bioPE_PBS_NH-T	796.2 \pm 71.6	14.4 \pm 0.3	7.6 \pm 0.9

bioPE_PBS_PE-g-MA_NH	624.3 ± 79.4	14.4 ± 0.5	5.4 ± 0.5
bioPE_PBS_PE-g-MA_NH-T	651.9 ± 63.4	14.3 ± 0.1	5.1 ± 0.4

CONCLUSIONES

Mediante la elaboración de este estudio se pudo evidenciar el efecto que tienen diferentes compatibilizantes en una mezcla binaria de bioPE con PBS. Se pudo constatar que el tratamiento con silanos realizado a los nanotubos de halloysita les proporcionó una modificación en su superficie que impidió que se aglomeraran y produjeran concentración de tensiones a lo largo de la superficie ya que su dispersión mejoró, y con ello se logró una mejora en el alargamiento a la rotura respecto a la mezcla de bioPE_PBS lo que sugiere que hubo una mejora en la interacción entre los nanotubos tratados con silano y la mezcla binaria.

REFERENCIAS

- [1] Lochab;Varma;Bijwe. (2012). "Sustainable polymers derived from naturally occurring materials". *Advances in Materials Physics and Chemistry*, v.2, n. 04, pp. 221-225.
- [2] Tsiropoulos;Faaij;Lundquist;Schenker;Briois;Patel. (2015). "Life cycle impact assessment of bio-based plastics from sugarcane ethanol". *Journal of Cleaner Production*, v.90, n., pp. 114-127.
- [3] Rojas-Lema;Torres-Giner;Quiles-Carrillo;Gomez-Caturla;Garcia-Garcia;Balart. (2021). "On the Use of Phenolic Compounds Present in Citrus Fruits and Grapes as Natural Antioxidants for Thermo-Compressed Bio-Based High-Density Polyethylene Films". *Antioxidants*, v.10, n. 1, pp. 14.
- [4] Quiles-Carrillo;Montanes;Jorda-Vilaplana;Balart;Torres-Giner. (2019). "A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends". *Journal of Applied Polymer Science*, v.136, n. 16, pp. 47396.
- [5] Rodriguez-Gonzalez;Ramsay;Favis. (2003). "High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene". *Polymer*, v.44, n. 5, pp. 1517-1526.
- [6] Ferri;Garcia-Garcia;Rayón;Samper;Balart. (2020). "Compatibilization and characterization of polylactide and biopolyethylene binary blends by non-reactive and reactive compatibilization approaches". *Polymers*, v.12, n. 6, pp. 1344.
- [7] Darshan;Veluri;Kartik;Yen-Hsiang;Fang-Chyou. (2019). "Poly (butylene succinate)/high density polyethylene blend-based nanocomposites with enhanced physical properties– Selectively localized carbon nanotube in pseudo-double percolated structure". *Polymer Degradation and Stability*, v.163, n., pp. 185-194.
- [8] de Oliveira;Moreno;de Sousa;Escócio;Guimarães;da Silva. (2020). "Composites based on high-density polyethylene, polylactide and calcium carbonate: effect of calcium carbonate nanoparticles as co-compatibilizers". *Polymer Bulletin*, v.77, n. 6, pp. 2889-2904.
- [9] Yang;Chen;Leng;Huang;Wang;Tian. (2017). "Recent advances on surface modification of halloysite nanotubes for multifunctional applications". *Applied Sciences*, v.7, n. 12, pp. 1215.
- [10] Frankland;Caglar;Brenner;Griebel. (2002). "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube– polymer interfaces". *The Journal of Physical Chemistry B*, v.106, n. 12, pp. 3046-3048.

Adsorción y desorción de colorante reactivo mediante Halloisita

López-Rodríguez, Daniel⁽¹⁾, Micó-Vicent, Bàrbara⁽²⁾, Bou-Belda, Eva⁽¹⁾, Jordán-Núñez, Jorge⁽²⁾

(1) Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), dalarod@upv.es, evbobel@upvnet.upv.es
(2) Departamento de Ingeniería Gráfica, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), barmivi@upv.es, jorjornu@upv.es

RESUMEN

La comunidad científica está continuamente desarrollando nuevos métodos para la recuperación y purificación del agua, ya que los recursos tan preciados de nuestro planeta son cada vez más escasos y se debe trabajar en su cuidado, así como en el ahorro y limpieza de nuestras aguas. Uno de los métodos empleados es la utilización de materiales adsorbentes y absorbentes que eliminen del agua aquellas sustancias que resultan dañinas para el medio ambiente siendo éstas, las nanoarcillas. En este trabajo se ha puesto como ejemplo de técnica el efecto de una nanoarcilla, en concreto la Halloisita, para adsorber colorantes reactivos. Como ejemplo de este tipo de sustancias colorantes se ha utilizado el Reactive Yellow 2, el cual se ha sometido a la acción adsorbente del mineral, teniendo una adsorción del 78% en el experimento propuesto. Posteriormente se ha sometido a un proceso de desorción mediante aplicación de temperatura al híbrido colorante-arcilla, para que después, gracias al efecto de disolventes (HCL y/o NaOH), se pueda completar el proceso de desorción en disolución acuosa obteniéndose una recuperación a partir del colorante adsorbido de hasta un 17.67% que se interpreta como muy buen resultado.

Palabras clave: Halloisita; Nanoarcilla; Textil; Pigmento.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema ambiental global con graves problemas de salud y, por lo tanto, se ha llevado a cabo una gran cantidad de investigación para encontrar soluciones sostenibles. Las principales tecnologías, con una eficacia de tratamiento variable, incluyen filtración, coagulación, intercambio iónico, lodo activado, procesos de oxidación avanzados, ósmosis inversa y biorremediación. Sin embargo, el coste elevado de estas tecnologías restringe su utilidad en el control de la contaminación y se ha de buscar nuevas soluciones más económicas que puedan realizar esta misma tarea. Del mismo modo, también se tratará de encontrar un método que no requiera de una sofisticada tecnología para su uso, ni tenga una elevada complejidad.

Se ha dedicado una gran cantidad de trabajos a la investigación de materiales de adsorción como minerales de hierro, biosorbentes, minerales de arcilla, etc. En este trabajo nos centramos en el uso de la Halloisita para adsorber colorantes de la industria textil solubles en agua y, de este modo, recuperar el agua para su posterior empleo en otros fines. Así pues, los minerales arcillosos han adquirido una importancia notable debido a su origen natural, la posibilidad de sintetizarlos químicamente y a las características únicas que poseen [1]. Así pues, es el ejemplo de la Halloisita, el cual es un ejemplo de mineral arcilloso del tipo 1:1 que se puede encontrar en gran abundancia en la naturaleza y que además ha quedado clasificado dentro los materiales biocompatibles. Los nanotubos de halloysite tienen un diámetro aproximado de entre

40-70 nm mientras que su longitud puede ser de 200-2000 nm. Su superficie externa está cargada de forma negativa y está compuesta por SiO_2 mientras que, en contraposición, la zona interna tiene carga positiva y está compuesta por Al_2O_3 [2] Se ha aumentado mucho la utilización de los nanotubos de halloysita (HNT) gracias a su naturaleza cilíndrica que le confiere unas propiedades como por ejemplo una gran área respecto a su tamaño, liberación de drogas, económicas y su estabilidad térmica [3].

Para explicar sus características ya mencionadas podemos observar que la HNT pertenece a la familia de los aluminosilicatos, en los que una capa de alúmina octaédrica se alterna con otra de sílice tetraédrica. Por efecto de esta discordancia en la alineación de los dos tipos de capas descritas se genera una forma tubular hueca característica de esta nanoarcilla y que le confiere sus características concretas generadas por su nanoarquitectura [4]. Se debe tener en cuenta que las propiedades de la HNT derivan en gran parte de su depósito geológico concreto tal y como viene recogido en gran parte de la bibliografía consultada [4]. Su biocompatibilidad hace que sean muy adecuados para la adsorción de colorantes como por ejemplo el Methylene blue (MB) [5], Azo dyes [6], Triaryl and diaryl methane dyes [7] y Xanthine dyes [8].

MATERIALES

Para esta investigación se ha utilizado el colorante reactivo Reactive Yellow 2 C.I. 18972. Como sustancia adsorbente de los colorantes se ha optado por la Halloysita.

PROCESO EXPERIMENTAL

El proceso experimental se puede dividir en dos partes. La primera se centra en el proceso de la adsorción del colorante por parte de la nanoarcilla, optimizando el proceso para conseguir la mayor adsorción posible con la mayor fijación para demostrar la eficacia de esta arcilla en la eliminación de colorante reactivo en disoluciones acuosas. La segunda parte se centra en el proceso inverso en el que se busca la desorción del colorante que hay en la arcilla para permitir su reutilización en un nuevo baño de tintura.

1 Adsorción

Se prepara 1 litro de una disolución acuosa de Reactive Yellow 2 a una concentración de 16 g/L a la cual se añade 8 g/L de Halloysita en formato polvo. La mezcla fue sometida a agitación magnética durante 2 horas a máximas revoluciones para después bajarla a la mínima agitación hasta llegar a las 24 horas de interacción. Tras este periodo, se filtra la disolución con papel de filtro durante 48 horas para separar el sólido arcilloso del resto de disolución y obtener la arcilla seca.

2 Desorción

Para el proceso de desorción se sigue el modelo experimental publicado por los autores Momina, Shahadat Mohammad y Suzylawatilsamil [9] que muestran cómo proceder con la desorción del MB (azul de metileno) sometiendo al híbrido arcilla-colorante a temperatura y después utilizando varios disolventes como el HCl y el NaOH. Para este trabajo se ha utilizado un diseño de experimentos factorial como se muestra en la Tabla 1 que permite obtener la máxima información relevante con el menor número de experimentos posible.

Tabla 1. Diseño de experimentos para desorción de colorante reactivo en Halloisita.

muestra nº	DOE desorción		
	pH (básico - ácido)	Temperatura	Agitación
	HCl o NaOH	150 o 200 °C	0 o 1200 r.p.m.
1	ácido	150	1200
2	ácido	150	0
3	ácido	200	1200
4	ácido	200	0
5	básico	150	1200
6	básico	150	0
7	básico	200	1200
8	básico	200	0

El proceso se inicia calentando la muestra del híbrido seco y sólido recogido de la parte experimental de adsorción a unos 150 – 200 °C durante 45 minutos. Con esto se consigue que se debiliten los enlaces que hay entre adsorbente y colorante. En el siguiente paso se introduce el HCl o NaOH según la muestra del experimento y se somete a agitación durante 30 minutos. Finalmente se filtra la mezcla para separar los sólidos arcillosos.

RESULTADOS

Se diferencian los resultados de cada etapa de la fase experimental, adsorción y desorción, siendo especialmente importante para este trabajo el conseguir la mayor adsorción y desorción en ambas fases.

1 Adsorción

Tras las 24 horas de acción del mineral para adsorber el colorante, se realiza la comprobación de la concentración residual de Reactive Yellow 2 que ha quedado, siendo esta de 0.22 g/L por lo que se puede deducir que la adsorción de la arcilla ha sido del 78%. Resaltar que es en este caso concreto y se emplean estas condiciones puesto que se buscaba que la halloisita estuviera lo más saturada posible de colorante para propiciar buenas condiciones en el paso de desorción. Variando la relación de concentración de arcilla/colorante es posible alcanzar una adsorción cerca del 100% según se ha demostrado en trabajos anteriores [10].

2 Desorción

En cuanto a los resultados de la desorción obtenida después del proceso descrito por los autores Momina, Shahadat Mohammad y Suzylawatilsamil se pueden observar en la Tabla 2 que se muestra a continuación.

Tabla 2. Cantidades desorbidas por el híbrido.

Muestra nº	g/L recuperados	% desorción
1	0.56	7.218
2	0.55	7.109
3	0.60	7.654
4	0.58	7.425
5	1.37	17.657
6	1.27	16.264
7	1.22	15.742
8	1.07	13.760

Los autores mencionados anteriormente conseguían niveles de desorción más elevados, pero trabajando con otra arcilla y otro colorante, por lo que el resultado puede ser comparable. En su trabajo llegaban a un 70% de desorción utilizando procedimientos similares [9].

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos queda demostrada la capacidad adsorbente de la Halloisita de contaminantes en la industria textil del tipo colorantes reactivos. Para las condiciones descritas se ha llegado a un 78% de adsorción, si bien es cierto que aumentando la concentración de nanoarcilla o bajando la de colorantes se supone que es posible conseguir adsorciones mucho más elevadas como ocurre con el uso de otras nanoarcillas llegando alrededor del 90% [10]. Por otro lado se confirma los trabajos de Momina, Shahadat Mohammad y Suzylawatilsamil ya que siguiendo su diseño experimental se consiguen niveles de desorción buenos, hasta un 17.67%. Aunque no se llegan hasta los niveles que describían los autores, si bien ellos realizaban los experimentos con bentonita y azul de metileno, no con la arcilla y colorante utilizados en este trabajo. Así pues se puede continuar con este trabajo utilizando otras arcillas y colorante para ver qué arcillas son más eficaces para cada tipo de colorante y así optimizar la selección de nanoarcilla.

REFERENCIAS

- [1] Lvov, Y. M., devilliers, M. M., & Fakhrullin, R. F. (2016). "The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery". *Expert opinion on drug delivery*, 13(7), 977-986.
- [2] Zhao, N., Liu, Y., Zhao, X., & Song, H. (2016). "Liquid crystal self-assembly of halloysite nanotubes in ionic liquids: a novel soft nanocomposite ionogel electrolyte with high anisotropic ionic conductivity and thermal stability". *Nanoscale*, 8(3), 1545-1554.
- [3] Lazzara, G., Cavallaro, G., Panchal, A., Fakhrullin, R., Stavitskaya, A., Vinokurov, V., & Lvov, Y. (2018). "An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 35, 42-50.
- [4] Pasbakhsh, P., Churchman, G. J., & Keeling, J. L. (2013). "Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers". *Applied Clay Science*, 74, 47-57.
- [5] Zhao, M., & Liu, P. (2008). "Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes". *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1-3), 419-424.
- [6] Liu, R., Fu, K., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H., & Liu, J. (2012). "Removal of methyl orange by modified halloysite nanotubes". *Journal of dispersion science and technology*, 33(5), 711-718.
- [7] Cavallaro, G., Gianguzza, A., Lazzara, G., Milioto, S., & Piazzese, D. (2013). "Alginate gel beads filled with halloysite nanotubes". *Applied clay science*, 72, 132-137.
- [8] Riahi-Madvaar, R., Taher, M. A., & Fazelirad, H. (2017). "Synthesis and characterization of magnetic halloysite-iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal". *Applied Clay Science*, 137, 101-106.
- [9] Mohammad, S., & Suzylawati, I. (2020). "Study of the adsorption/desorption of MB dye solution using bentonite adsorbent coating". *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101155.
- [10] López, D., Micó-Vicent, B., Bonet-Aracil, A., & BouBelda, E. (2019). "Study of the effect of the concentration of hydrotalcite in the recovery of colorants in textile wastewater". En: *Annals of the University of Oradea: Fascicle of Textiles, Leatherwork*, 61-64.

Materiales híbridos: polímeros e hidrotalcita

López-Rodríguez, Daniel⁽¹⁾, Micó-Vicent, Bàrbara⁽²⁾, Bou-Belda, Eva⁽¹⁾, Jordán-Núñez, Jorge⁽²⁾

(1) Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), dalarod@upv.es, evbobel@upvnet.upv.es
(2) Departamento de Ingeniería Gráfica, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), barmivi@upv.es, jorjornu@upv.es

RESUMEN

En los pigmentos de la industria textil se ha observado que los requerimientos de los elementos de coloración de diferentes sustratos no alcanzan en todos los casos las características deseadas para el uso final de los mismos. Estos pigmentos no penetran las estructuras de las fibras componentes de los tejidos, y quedan más expuestos a los agentes externos ambientales como la luz, humedad, roce, etc. que los hace más susceptibles de perder sus características y tener un factor de solidez baja. Los colorantes que están incorporados en minerales arcillosos presentan unas características de durabilidad más elevadas, y se han convertido en un aliado perfecto para formar diferentes híbridos que permitan mejorar el uso final sobre el textil. Dos ejemplos de este tipo de mineral son la montmorillonita y la hidrotalcita. Ambas son comúnmente conocidas como nanoarcillas, tienen una estructura laminar y tienen ciertas características comunes, lo que las convierte en elementos ideales para asociarse o combinarse con colorantes para mediante diferentes procesos de adsorción atrapar al colorante y dar lugar a un híbrido colorante-arcilla mucho más estable. Además son ideales para depurar aguas residuales de la industria textil ya que sus habilidades suelen verse aumentadas en disoluciones acuosas.

Palabras clave: Montmorillonita; Hidrotalcita; Nanoarcilla; Textil; Pigmento.

INTRODUCCIÓN

El motivo por el cual ha ido creciendo la cantidad de estudios realizado sobre la obtención de pigmentos híbridos es por la búsqueda de nuevos compuestos pigmentarios que sean más resistentes a los diferentes factores que producen la degradación de los mismos, los cuales realizan una imitación de los antiguos sistemas de coloración que realizaban algunas civilizaciones milenarias como los Maya.

Ejemplo de ello es el famoso pigmento Azul Maya utilizado en numerosas ocasiones a la hora de realizar pinturas y dibujos de murales, arte lujoso en Mesoamérica, cerámicas y que también tuvo su uso en el campo de la medicina como agente terapéutico durante la época precolombina. Tratando materiales híbridos del tipo orgánico + inorgánico se encuentra el Azul Maya ya que resulta de añadir el Azul Índigo obtenido previamente de la planta para adicionarlo a la arcilla de la clase paligorsquita, el cual se clasifica como un filosilicato de estructura fibrilar. Esta unión debe realizarse a elevadas temperaturas ya que es necesaria para obtener buenos enlaces entre los dos elementos. Esta técnica se ha analizado en profundidad para poder conseguir una gama de colores más amplia y que tengan una gran estabilidad a los factores atmosféricos [1].

Gracias a la incorporación de compuestos orgánicos, como los colorantes a las matrices inorgánicas, se consigue un aumento de la estabilidad por exposición a la luz, ataque

químico y temperatura [2]. Se debe realizar un ajuste de las variables del procedimiento como son las fuerzas iónicas, velocidad de agitación, relación sólido/líquido, temperatura, etc. según los componentes seleccionados para realizar la síntesis del híbrido, ya que estos factores van a alterar la capacidad que tendrá el híbrido para adsorber el colorante y de esta forma se podrá alterar el color final.

MONTMORILLONITA

Entre las nanoarcillas más utilizadas en el refuerzo de polímeros híbridos nos encontramos con la montmorillonita (MMT). Para poder compatibilizar la arcilla con las matrices poliméricas mencionadas en párrafos anteriores se ha necesitado realizar una modificación de la superficie del mineral inorgánico con compuestos orgánicos. En función de las interacciones interraciales entre el silicato laminar y la matriz polimérica podemos obtener tres grupos diferentes de compuestos híbridos:

1. Intercalados: La intersección entre la matriz polimérica en el silicato ocurre en una forma cristalográfica regular, sin correspondencia con la relación de las cantidades usadas de polímero/arcilla. Se suelen intercalar pocas moléculas poliméricas en los nanocompuestos y las características finales del híbrido se asemejan mucho más a las del silicato.
2. Floculados: En el concepto básico son idénticos a los intercalados, pero en este caso las láminas del silicato están floculadas por el efecto “cola-cola”.
3. Exfoliados: En este caso tienen una carga muy inferior a la de los compuestos intercalados y sus láminas minerales tienen una separación individual a lo largo de toda la matriz del polímero.

En función del método de preparación también podemos clasificar los nanocompuestos con silicatos laminares y polímeros en tres tipos [3]:

1. Mediante la intercalación de un polímero a la disolución: Para este método se basan en poner en contacto en una disolución al polímero que se quiere adsorber y a la nanoarcilla que debe ser “hinchable”. Gracias a este hinchamiento el polímero queda en el espacio interlaminar de la arcilla y facilita su adsorción.
2. A través de la polimerización intercalada in situ: En este método lo que se pretende es que la disolución del monómero se sitúe en el espacio interlaminar y una vez allí sea en esa ubicación exacta donde va a polimerizar. Esta polimerización puede producirse por un iniciador, radiación o por una fuente térmica que induzca calor.
3. Intercalación fundida: Consiste en realizar un calentamiento estático o mediante el cizallamiento de un determinado polímero superando la temperatura necesaria para su ablandamiento. Al evitar el uso de disolventes orgánicos tenemos un impacto ambiental mucho menor, siendo este método más ventajoso que los anteriores en este aspecto.

Es de suma importancia obtener una adecuada exfoliación de las láminas de silicato, lo cual es tratado en numerosos estudios. A tener en cuenta que en este proceso se debe considerar la influencia de la estructura del polímero y también el elemento utilizado en la intercalación de la nanoarcilla. Se ha demostrado que para la misma nanoarcilla en dos matrices poliméricas diferentes se ha conseguido un espacio interlaminar más grande en el copolímero de nitrilo que en el polietileno de alta densidad quedando demostrada la mayor compatibilidad del nitrilo [4].

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la difracción de rayos X (DRX) son las dos técnicas más utilizadas para poder cuantificar el grado de exfoliación conseguido de las láminas de silicatos. Las láminas que tienen un 3% de carga de MMT tienen mayor espacio interlaminar que las que tienen una carga superior del 5% [5]. En el trabajo citado en este párrafo se pueden encontrar distintas imágenes donde se observan claramente estas diferencias de espacio interlaminar.

HIDROTALCITA

Nos encontramos ante un mineral que también puede clasificarse dentro de las nanoarcillas debido a que sus dimensiones son de una medida inferior a los 20 nm. Este tipo de arcillas han sido de gran interés para la comunidad científica debido a las diferentes posibles aplicaciones que nos ofrece, como en medicina, limpieza de lodos, vertidos petroquímicos, etc. [6]. La hidrotalcita tiene una gran capacidad de adsorción de cationes cargados negativamente y dicha adsorción se puede realizar por procedimientos diferentes según se ha descrito en distintos trabajos.

- 1- El más efectivo a la vez que sencillo es aquel que se basa en la adsorción directa de compuestos que están en dispersión, aunque existe cierta limitación debida a la cristalinidad que pueda presentar el sólido, la temperatura, el pH, el tamaño de los aniones, etc. [7].
- 2- Se ha demostrado que la Hidrotalcita tiene memoria de forma, lo cual permite calcinarla a 400-500 °C para que una vez en contacto con una disolución acuosa recupere su forma. En este proceso de recuperación de estructura inicial los aniones presentes en la disolución se incorporan a la estructura recuperada por la HA [8].
- 3- El último método consiste en obtener la nanoarcilla de forma sintética y en este proceso hacer que algún anión concreto sea incorporado a la estructura de la hidrotalcita. A este método se le denomina coprecipitación [9].

Los colorantes aniónicos son los más frecuentes en la naturaleza así que teniendo en cuenta este dato deben poder ser adsorbidos mediante intercambio catiónico por las nanoarcillas sin necesidad de acciones anteriores ni del producto colorantes ni tampoco de la superficie del mineral. Debido a estas características podemos encontrar diversos artículos que sostienen firmemente la capacidad de adsorción de las nanoarcillas para la separación de colorantes de clase aniónica de los vertidos de la industria textil tintórea mediante el intercambio catiónico [10]. Aunque la hidrotalcita (HA) es una arcilla laminar al igual que la MMT la primera necesita compensar la carga que presentan sus láminas al que busca incorporar cationes aniónicos para neutralizar su carga tal y como detallan en los trabajos [11,12].

CONCLUSIONES

A la vista de las investigaciones a las que se hacen referencia en este trabajo queda demostrado el creciente interés que muestra este tipo de nanotecnología y las grandes posibilidades que ofrece. La búsqueda para poder mejorar la interacción que se produce entre los diferentes colorantes naturales y diversos minerales arcillosos como la montmorillonita y la hidrotalcita. La obtención para conseguir híbridos pigmentarios de origen natural con grandes prestaciones para poder ser utilizados en el mercado es una realidad, basándonos en los resultados de diferentes estudios. Además, se fomenta la economía circular, respetuosa con el medio ambiente, gracias a la posibilidad de obtener la coloración de estos híbridos a partir de los residuos en las aguas textiles en forma de disolución permitiendo, de esta forma, contribuir a la limpieza de aguas y conservación del medio ambiente.

REFERENCIAS

- [1] R. Giustetto, O. Wahyudi, I. Corazzari, and F. Turci 2011. "Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 52, no. 1–2, pp. 41–50.
- [2] L. K. Joseph, H. Suja, G. Sanjay, S. Sugunan, V. P. N. Nampoori, and P. Radhakrishnan 2009. "Thermal characterization of methylene blue intercalated montmorillonites by photoacoustic technique," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 483–487.
- [3] S. S. Ray and M. Okamoto 2003. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, 2003.
- [4] H. G. Jeon, H.-T. Jung, S. W. Lee, and S. D. Hudson 1998. "Morphology of polymer/silicate nanocomposites High density polyethylene and a nitrile copolymer," *Polym. Bull.*, vol. 41, no. 1, pp. 107–113.
- [5] A. B. Morgan and J. W. Gilman 2003. "Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 8, pp. 1329–1338.
- [6] S. Carlino 1997. "Chemistry between the sheets," *Chem. Br.*, vol. 33, no. 9, pp. 59–62.
- [7] D. L. Bish 1980. "Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals," *Bull. Mineral.*, vol. 103, no. 2, pp. 170–175.
- [8] T. Sato, K. Kato, T. Endo, and M. Shimada 1986. "Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions," *React. Solids*, vol. 2, no. 3, pp. 253–260.
- [9] R. Salomao, L. M. Milena, M. H. Wakamatsu, and V. C. Pandolfelli 2011. "Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al (OH) 3 precursors," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3063–3070.
- [10] M. Bouraada, M. Lafjah, M. S. Ouali, and L. C. de Menorval 2008. "Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate-and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 3, pp. 911–918.
- [11] F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly 2006. "Developments in clay science," *Handb. clay Sci.*, vol. 5.
- [12] F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari 1991. "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications," *Catal. today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301.

Solideces de estampaciones realizadas con materiales híbridos de Hidrotalcita y colorante reactivo

López-Rodríguez, Daniel⁽¹⁾, Micó-Vicent, Bàrbara⁽²⁾, Bou-Belda, Eva⁽¹⁾, Díaz-García, Pablo⁽¹⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), dalorod@upv.es, evbobel@upvnet.upv.es, pdiazga@txp.upv.es*

(2) *Departamento de Ingeniería Gráfica, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), barmivi@upv.es,*

RESUMEN

Las nanoarcillas son elementos con una alta capacidad de adsorción de colorantes y pueden reutilizarse como pigmentos para estampación. En este trabajo se ha verificado la capacidad de adsorción de la hidrotalcita sobre el colorante textil Reactive Yellow 2. Se realiza la adsorción del colorante por la nanoarcilla comprobando que la adsorción es prácticamente absoluta, dejando la solución inicial muy limpia, presentando excelentes resultados desde el punto de vista de la limpieza de aguas residuales. Después de secar y recolectar la arcilla, se ha elaborado una pasta de estampación con el híbrido obtenido, utilizando una concentración de 1.5 g kg⁻¹ y 7.5 g kg⁻¹. Además, se realizó un termofijado en una plancha a 180 °C durante 30 segundos. Las muestras obtenidas se analizan en un espectrofotómetro de reflexión Minolta CM-3600d para evaluar el color alcanzado y se observa que existe una diferencia de color significativa al comparar las dos muestras y que la muestra impresa con mayor concentración de híbrido muestra una mayor intensidad de color (Kubelka-Munk). La estampación es un éxito y respecto a las pruebas de solidez al lavado y al frote se obtienen unos valores de 3 sobre la escala de grises dando buenos resultados a priori.

Palabras clave: Hidrotalcita; Estampación; Nanoarcilla; Textil; Pigmento; Colorante Reactivo.

INTRODUCCIÓN

Cada vez son más las alertas medioambientales que nos piden que intervengamos con urgencia para acabar con todos los efectos adversos provocados por la contaminación ambiental. La industria textil destaca notablemente por la cantidad de vertidos efluentes de productos tanto orgánicos como inorgánicos no biodegradables que, en consecuencia, producen elevadas bioacumulaciones. Dentro de la industria textil, la química es la que tiene mayor impacto ambiental y es la de mayor actividad química del planeta [1]. Una de las descargas más habituales es la de los colorantes, de los que podemos encontrar concentraciones de unas 50-1000 ppm, aunque en algunos casos pueden ser inferiores [2]. Se están estudiando y utilizando diferentes métodos de limpieza y uno de los métodos de recuperación que están siendo ampliamente empleado por los investigadores son las nanoarcillas ya que tienen una gran capacidad de adsorción, son baratas, reutilizables y tienen muchas posibilidades de reutilización y recuperación de colorantes adsorbidos.

La base natural de este mineral puede ser natural o sintética y en todos los casos presenta carácter hidrofílico (afinidad por el agua). Muchas de estas nanoarcillas sintéticas se han mejorado en el laboratorio para aumentar sus características de

adsorción [3]. El objetivo de este estudio es confirmar la capacidad de adsorción de las nanoarcillas, como se ha demostrado en trabajos anteriores [4]–[8] y también demostrar experimentalmente cómo el híbrido obtenido tras la adsorción puede utilizarse para realizar la impresión de pigmentos sobre PES / CO Tejidos de poliéster y algodón con resultados aceptables de solidez. Las propiedades de la hidrotalcita la convierten en un elemento muy adsorbente y además establece fuerzas aglutinantes muy fuertes, permitiendo que el colorante se fije en la arcilla. Además, se ha demostrado que la resistencia del color a los agentes externos es mucho mayor cuando se ha fijado previamente en una arcilla, consiguiendo mejores valores de solidez que cuando empleamos un pigmento convencional.

MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL

Para este estudio se utilizó Reactive Yellow 2 como colorante tetil. Como arcilla se utilizó hidrotalcita calcinada (HC) que se preparó según Dos Santos R.M.M. [9]. Para la obtención de los híbridos se han realizado previamente las líneas Lambert-Beer de cada colorante. Se ha utilizado una concentración de colorante de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración de arcilla de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A continuación se ha introducido el colorante en la arcilla agitando durante 24 horas en 100 mL de solución del colorante, para posteriormente filtrarlo y dejar secar. La adsorción del colorante por la nanoarcilla es prácticamente absoluta, dejando la solución inicial muy limpia. Después de secar y recolectar la arcilla, se ha elaborado una pasta de estampación con el híbrido obtenido. Para realizar el proceso de estampación se utilizó tejido liso de algodón y poliéster con $100 \text{ g}\cdot\text{m}^2$.

El objetivo es obtener una arcilla con una alta intensidad de color para la posterior realización de la pasta de estampación, para lo cual se realiza la fase de adsorción de la siguiente forma. Se cogieron 1000 mL de solución de colorante a una concentración $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Introducimos $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de la arcilla y la mezcla se puso bajo agitación mecánica [12], dos horas a máxima agitación y a continuación pasó a velocidad menor 600 r.p.m. Después la solución se filtró con la arcilla durante 24 horas para separar el híbrido arcilla-colorante del resto de disolvente y se realizaron las mediciones oportunas con el espectrofotómetro para calcular la concentración de colorante que no ha sido adsorbido por la arcilla [13,14]. El híbrido obtenido se midió en un espectrofotómetro de doble haz Jasco V-670 entre 190-2700 nm y se calcularon las diferencias de color. La solución de colorante residual que no se ha adsorbido fue analizado con el espectrómetro Zuzi modelo 4251/50 para conocer la cantidad de colorante que no se ha adsorbido.

Para el procedimiento de impresión se utilizó Lutexal CSN como espesante sintético, resina central STK / 100 y fijador Luprintol SE. La estampación se realizó sobre un tejido PES / CO 50% Algodón y 50% Poliéster con 4 pasadas de rasqueta, se secó durante 15 minutos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego se termofijo a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 segundos en una placa de presión. Las muestras obtenidas se analizan en un espectrofotómetro de reflexión Minolta CM-3600d para evaluar el color alcanzado. En el espectrofotómetro se realizaron 3 mediciones de cada muestra y se obtuvo el promedio en los picos máximos de reflectancia.

RESULTADOS

Los resultados de la Tabla 1 muestran cómo después de la acción de la arcilla la concentración de colorante ha pasado de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a valores entre $3.08\cdot 10^{-4}$ y $3.21\cdot 10^{-4}$

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Se observa un buen comportamiento de adsorción de la nanoarcilla como se esperaba y la obtención de un híbrido funcional para la fase de impresión.

Tabla 1. Diferencia en la concentración después de la adsorción

	Muestra	HC conc. $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Initial conc $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Final conc $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	% adsorción
Reactive	1	3	1	$3.08 \cdot 10^{-4}$	99.85
Yellow 2	2	3	1	$3.21 \cdot 10^{-4}$	99.36

Para tener una valoración cuantitativa del color obtenido en el proceso de estampación se ha medido la reflectancia y se ha tomado como referencia la teoría de Kubelka-Munk (K / S), que define dos parámetros que explican los fenómenos de interacción de la luz con la materia K: coeficiente de absorción y S: coeficiente de difusión [15]. Los resultados obtenidos en el rango visible de 400-700 nm y bajo el iluminante D65 muestran que el pico de reflectancia máxima está a 400 nm. Los resultados de la reflexión y la intensidad del color media calculada se expresan en la Tabla 2. Para valorar la durabilidad de la estampación realizada se ha sometido a las muestras a sendos ensayos de solidez al lavado conforme a la norma ISO 105-C06:1994 y al frote en seco según la norma UNE-EN ISO 105-X12. Para ambos casos se ha realizado una valoración de las descargas mediante la escala de grises obteniendo los resultados que vemos en la tabla 2.

Tabla 2. Fuerza de color K / S a 400 nm y solidezces

Muestra	K/S (400 nm)	Solidez al lavado	Solidez al frote
White	0.0942	-	-
1	0.1926 ± 0.061	4	4
2	0.4552 ± 0.0712	4	4

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados, se puede concluir que los resultados y las interpretaciones aportadas en otros estudios y en trabajo anteriores propios se reproducen en nuestros ensayos. La HC muestra una gran capacidad de adsorción y fijación del colorante dentro de su estructura. Además, queda demostrado que el híbrido obtenido se puede utilizar con éxito como pigmento de impresión textil. La estampación realizada según el método descrito en el apartado anterior ha sido un éxito. Se puede ver cómo se ha podido realizar una estampación con el híbrido y la pasta de estampación, dejando la tela coloreada en la zona de aplicación. Las muestras obtenidas presentan buenos recubrimientos, uso e intensidad de color, cumpliendo el objetivo pretendido. En futuros estudios se pueden buscar recetas de estampación con mayor concentración de híbrido para incrementar la intensidad del color estampado, así como incrementar la cantidad de colorante adsorbido en la arcilla con el fin de buscar también un incremento de la intensidad de color el cual desde una apreciación subjetiva se piensa que puede ser incrementado.

En cuanto a las solidezces pueden ser considerarlas como aceptables, sin dejar de lado que se trata de una estampación del tipo pigmentaria en la que los colorantes no muestran afinidad por la fibra, y que al estar protegidos por la estructura de la arcilla que

previamente los ha adsorbido, mejoran su resistencia a los agentes externo. También señalar que aunque las intensidades de color de las muestras son aceptables, no son demasiado elevadas, por lo que en futuros ensayos las pruebas de solidez pueden verse afectadas. Esto se debe a que, a mayor concentración de color puede ser más susceptible de desprenderse el mismo y producir un color, o por el contrario encontrarse con que la intensidad se mantenga aún después del ensayo gracias el efecto de la nanoarcilla.

REFERENCIAS

- [1] Wakkel,Manel; Besma Khiari; and Fethi Zagrouba; (2019).“Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent.”*J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*vol. 96. pp. 439–452.
- [2] Mathew,Mary Lidiya; Akhil Gopalakrishnan; Charuvila T. Aravindakumar; and Usha K. Aravind; (2019). “Low – cost multilayered green fiber for the treatment of textile industry waste water.” *J. Hazard. Mater.*365.pp. 297–305, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.11.014.
- [3] Micó Vicent, Barbara; Martínez Verdu,F. Miguel; and J. Eduardo Gilabert Perez; “Optimización de la síntesis de nanopigmentos de origen natural para biopolímeros mediante el uso del diseño de experimentos”.
- [4] Ogawa,Makoto; Ryo Takee; Yuta Okabe; and Yoko Seki; (2017).“Bio-geo hybrid pigment; clay-anthocyanin complex which changes color depending on the atmosphere.”*Dye. Pigment*.vol. 139.pp. 561–565, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2016.12.054.
- [5] López Arbeloa,F.; V. Martínez Martínez; J. Bañuelos Prieto; and I. López Arbeloa; (2002).“Adsorption of Rhodamine 3B dye on Saponite colloidal particles in aqueous suspensions.”*Langmuir*.vol. 18, no. 7.pp. 2658–2664, doi: 10.1021/la0113163.
- [6] Carretero,María Isabel; Manuel Pozo; Carlos Sánchez; Francisco J. García; José Antonio Medina; and José Manuel Bernabé; (2007).“Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy.”*Appl. Clay Sci.*vol. 36, no. 1–3.pp. 161–173, doi: 10.1016/J.CLAY.2006.05.010.
- [7] Guillermin,David; *et al.*; (2019).“New pigments based on carminic acid and smectites: A molecular investigation.”*Dye. Pigment*.vol. 160.pp. 971–982, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2018.07.021.
- [8] Moujahid,El M.; R. Lahkale; H. Ouassif; F. Z. Bouragba; and W. Elhatimi; (2019).“New organic dye/anionic clay hybrid pigments: Preparation, optical properties and structural stability.”*Dye. Pigment*.vol. 162.pp. 998–1004, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2018.11.021.
- [9] dos Santos,Rodrigo Morais Menezes; *et al.*; (2013).“Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides.”*Appl. Clay Sci.*vol. 80–81.pp. 189–195, doi: 10.1016/j.clay.2013.04.006.
- [10] Silva,Márcia M. F.; Michelle M. Oliveira; Mirella C. Avelino; Maria G. Fonseca; Ramon K. S. Almeida; and Edson C. Silva Filho; (2012).“Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data.”*Chem. Eng. J.*vol. 203.pp. 259–268, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.009.

Reciclado químico de residuos textiles de poliéster (PET)

Gaona, Aidé ⁽¹⁾, Torres, Elena ⁽¹⁾, Muñoz, Miguel ⁽¹⁾, Pascual, Javier ⁽¹⁾

(1) Instituto Tecnológico del Textil, AITEX.

Plaça de Emili Sala 1, Alcoi, (Alicante)

e-mail: jpascual@aitex.es

RESUMEN

El impacto ambiental asociado a la industria textil se ha convertido en uno de los temas más preocupantes de la actualidad. Con el objetivo de cumplir la nueva normativa europea, recogida en el Pacto Verde Europeo (Directiva UE 2018/851), se está estudiando el reciclado químico de residuos textiles como tecnología innovadora y sostenible. Así, se está optimizando, a escala piloto, el proceso de reciclado químico de residuos textiles de poliéster a través de un proceso de depolimerización por glicólisis.

Palabras clave: reciclado químico, poliéster, glicólisis, residuos textiles, PET.

INTRODUCCIÓN

Diferentes sectores industriales, como el sector textil, embalaje, automoción, construcción u otros, han consumido importantes cantidades de polímeros sintéticos a lo largo de las últimas décadas, donde su sistema de producción, distribución y uso opera de forma casi completamente lineal, siendo un modelo insostenible debido a la generación y acumulación de residuos. Además, la gran mayoría de los polímeros sintéticos están diseñados para brindar rendimiento y durabilidad, no degradabilidad y reciclabilidad, lo que ha provocado un enorme problema de acumulación de residuos en las últimas décadas.

Por su parte, en el sector textil, de las 111 millones de toneladas métricas (Mt) de fibras producidas a nivel mundial en 2019, aproximadamente el 64% fueron fibras sintéticas, el 30% fibras naturales y el 6% fue fibra regenerada derivada de la madera. Entre las fibras sintéticas, el poliéster (PET), con una cuota de mercado de aproximadamente el 90% del total de las fibras sintéticas, presenta una participación global de alrededor del 52% de la producción mundial [1]. Como consecuencia, la industria mundial de textiles consumió aproximadamente 79.000 millones de m³ de agua, generó 1700 millones de toneladas de emisiones de CO₂ (aproximadamente el 4.6% de emisiones globales de carbono totales), y fue responsable de 92 millones de toneladas de residuos, lo que representa entre el 2% y el 10% del impacto medioambiental de la UE. El creciente consumo de bienes textiles por parte de la población, unido al modelo de consumo actual, conlleva la generación de grandes cantidades de residuos, de manera que, si no se aplican cambios en el modelo industrial actual, las estimaciones indican que estas cifras aumentarán al menos en un 50% para 2030 [ii].

Actualmente, con las tecnologías disponibles en Europa, menos de la mitad de la ropa usada se recolecta para su reutilización o reciclaje cuando ya no se necesita, y solo el 1% se recicla en ropa nueva. En los últimos años, con el objetivo de dar respuesta a esta situación, están emergiendo diferentes tecnologías basadas en el reciclado químico, ya que los métodos tradicionales, como el reciclado primario (reuso-reutilización), secundario (mecánico-térmico) y cuaternario (recuperación de energía) no han proporcionado resultados satisfactorios.

OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es la obtención de nuevos productos textiles basados en poliéster a partir del reciclado químico de residuos textiles industriales y post-consumo. Para ello, la metodología y fases del proyecto, las cuales están relacionadas con los objetivos específicos, se resumen en la Figura 1:



Figura 1. Esquema general del proyecto CHEMUP.

Pre-tratamiento y caracterización de los residuos textiles

Para llevar a cabo el reciclado químico de PET, en primer lugar, es necesario el estudio, caracterización y pre-tratamiento de los residuos textiles. Para ello, se llevará a cabo el triturado y peletización de los residuos mediante procesos de convencionales de triturado y extrusión. Una vez obtenido los residuos en forma de granza, se realizará el análisis y caracterización de los diferentes residuos para determinar su composición, así como su comportamiento térmico-mecánico.

Optimización del proceso de depolimerización mediante glicólisis

El reciclado químico mediante depolimerización es un proceso en el que las cadenas poliméricas se dividen en sus unidades fundamentales o monómeros mediante reacciones químicas catalíticas (Figura 2). Esta estrategia de reciclado químico puede llevarse a cabo empleando distintos disolventes, tales como glicoles (glicólisis), agua (hidrólisis), metanol (metanólisis), amoníaco (amonólisis) y aminas (aminólisis). Entre estas opciones, la glicólisis es la tecnología más avanzada en cuanto a su viabilidad a escala comercial [11].

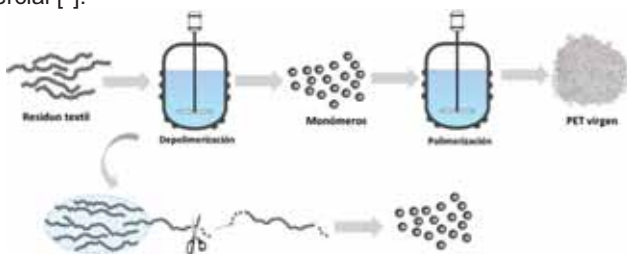


Figura 2. Representación esquemática del proceso de reciclado químico mediante polimerización-depolimerización.

Por tanto, el objetivo de esta fase del proyecto es la optimización del proceso de glicólisis a escala piloto (20 L) para la obtención del monómero del poliéster, el BHET o (2-bis(hidroxyethyl)terephthalate). De este modo, se determinarán las condiciones de reacción más favorables, es decir, la temperatura de trabajo, tiempo de reacción, relación molar de los reactivos y catalizadores que presenten menores costes energéticos y, por tanto, menor coste económico e impacto medioambiental asociado.

Purificación y recuperación del monómero, BHET

Una vez terminado el proceso de depolimerización, los monómeros deben ser recuperados, aislados y purificados mediante procesos de destilación, filtración, lavado y cristalización. El rendimiento y la selectividad del proceso de depolimerización-purificación se determinará mediante la caracterización de los productos de reacción a través de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) y RMN (Resonancia Magnética Nuclear) de ^1H y ^{13}C .

Polimerización de PET a partir de BHET

Tras la purificación y aislamiento del monómero BHET, éste se utiliza para la obtención de poliéster virgen a través de un proceso de polimerización (Figura 2). En este caso, se optimizarán las variables de reacción para la obtención de poliéster virgen con las especificaciones requeridas en procesos convencionales de hilatura por fusión, tales como la viscosidad intrínseca y la presencia de metales pesados.

Obtención de productos textiles de PET reciclado químicamente

Con el objetivo de validar el proceso de depolimerización-polimerización como tecnología de reciclado químico de residuos textiles, se obtendrán fibras y tejidos mediante procesos convencionales de hilatura multifilamento, texturizado y tejeduría.

RESULTADOS

Hasta la fecha, los resultados obtenidos más relevantes son:

- **Optimización del proceso de depolimerización:** Tras la optimización de las variables de reacción, empleando poliéster virgen como materia prima, se han alcanzado rendimientos y selectividades superiores al 90%. Con ello, se confirma que los resultados publicados en la bibliografía a escala laboratorio coinciden con los resultados obtenidos a escala piloto.
- **Purificación y recuperación del monómero de BHET:** Una vez aislado el producto de reacción o BHET, se ha caracterizado mediante DSC y RMN de protón. Con ello, se ha confirmado que el BHET obtenido como resultado de la polimerización se encuentra perfectamente aislado y no contiene ningún tipo de impureza.^{iv} De hecho, tal como muestra la Figura 3a, el BHET obtenido experimentalmente presenta mayor pureza que el BHET comercial (Sigma Aldrich):

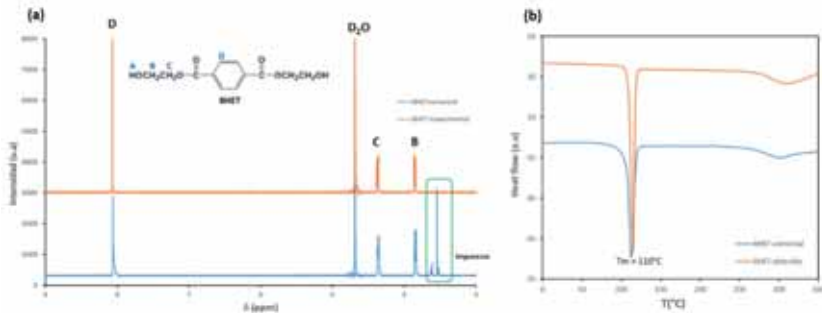


Figura 3. (a) ^1H RMN y (b) DSC de BHET comercial y BHET obtenido mediante reciclado químico.

Una vez optimizados los procesos de glicólisis-purificación, tras la ejecución del proyecto CHEMUP, se espera:

- Optimización del proceso de polimerización de PET, a partir del BHET obtenido, para la obtención de poliéster con los valores de viscosidad adecuados para su procesado en forma de fibras (0.62-0.65 dL/g).
- Obtención de fibras a partir de procesos convencionales de hilatura multifilamento.
- Obtención de tejidos de poliéster reciclado mediante tejeduría de calada y tejeduría de punto.
- Estudio y optimización de las variables del proceso de reciclado químico cuando se utilizan residuos textiles industriales y post-consumo como materia prima.

CONCLUSIONES

Hasta la fecha, gracias a la ejecución del proyecto CHEMUP, se han optimizado los procesos de depolimerización por glicólisis y purificación del BHET a escala piloto, obteniendo rendimientos y selectividades por encima del 90%. Una vez finalizado el proyecto, se espera validar el reciclado químico de residuos textiles como tecnología eficiente, sostenible y competitiva.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto CHEMUP, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE. (Expediente: IMAMCI/2021/1)



GENERALITAT
VALENCIANA



REFERENCIAS

- [1] Textile Exchange. Preferred Fiber & Materials. Market report 2020.
<https://textileexchange.org/2020-preferred-fiber-and-materials-market-report-pfmr-released/>.
- [2] Sajn, N. (2019). Environmental impact of the textile and clothing industry: What consumer need to know.
https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document.html?reference=EPRS_BRI%282019%29633143.
- [3] Hann, S; Connock, T. (2020). Chemical recycling: State of Play. Report for CHEM Trust.
<https://chemtrust.org/wp-content/uploads/Chemical-Recycling-Economia.pdf>
- [4] Guo, Z; Lindqvist, K; de la Motte, H. (2018). "An efficient recycling process of glycolysis of PET in the presence of a sustainable nanocatalyst." J. App. Polymer Science, 135, 46285-46308.
<https://doi.org/10.1002/app.46285>

Servicios de Datos Industriales para el Control de Calidad en la Fabricación Inteligente

Sanchis, R.⁽¹⁾, Andres, B.⁽¹⁾, Mula, J.⁽¹⁾, Poler, R.⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación en Gestión e Ingeniería de la Producción. Universitat Politècnica de València. Calle Alarcón nº1 – Ed. Georgina Blanes, 03801 Alcoy (Alicante)

e-mail: {rsanchis, bandres, imula, rpoler@cigip.upv.es}

RESUMEN

El proyecto i4Q (Industrial Data Services for Quality Control in Smart Manufacturing) es una acción de innovación del programa H2020 de la Comisión Europea cuyo objetivo principal es proporcionar servicios de datos industriales confiables basados en el internet de las cosas. El resultado global del proyecto consta de 22 soluciones, capaces de gestionar enormes cantidades de datos industriales que provienen de dispositivos de tamaño pequeño interconectados para dar soporte a la supervisión y el control en línea de la fabricación. El marco i4Q garantizará la confiabilidad de los datos con funciones agrupadas en cinco capacidades básicas alrededor del ciclo de datos: detección, comunicación, infraestructura informática, almacenamiento, y análisis y optimización. Asimismo, el resultado global i4Q incluirá herramientas de simulación y optimización para la calificación de procesos en líneas de fabricación continuas, diagnóstico de calidad, reconfiguración y certificación para garantizar un alto nivel de eficiencia en la fabricación, lo que lleva a un enfoque integrado para la fabricación sin defectos.

Palabras clave: calidad, producto, proceso, cadena de bloques, datos, gemelo digital.

INTRODUCCIÓN

El sector manufacturero es un sector clave para el empleo en la Unión Europea (UE) pues genera tres cuartas partes de las exportaciones europeas [1] y más del 14% del producto interior bruto (PIB) europeo [2]. El sector industrial es muy importante para la economía de la UE y sigue siendo un motor de crecimiento y empleo. La industria aporta valor añadido mediante la transformación de materiales en productos. Todas estas cifras se ven avaladas por la estrategia de la Comisión de la UE que pretende expandir la producción industrial en la UE de su participación actual del 15,5% del PIB al 20% para 2020. Para ello, la UE apuesta por fábricas inteligentes con altos niveles de digitalización. Iniciativas como la “Industria 4.0” son decisivas para el desarrollo de las tecnologías requeridas por la industria.

Las empresas manufactureras se enfrentan continuamente al desafío de rediseñar y ajustar sus sistemas de fabricación para producir bienes que cumplan con los requerimientos específicos, al mismo tiempo que se garantice su calidad y se limite el uso de recursos con el fin de reducir los costes de producción. Por lo tanto, la reducción de desperdicios y defectos, así como de los costes de producción y de los tiempos de entrega es crucial para aumentar la productividad y, por lo tanto, para buscar la excelencia en la fabricación. En este contexto, la implementación de estrategias de cero defectos juega un papel decisivo. Durante las últimas décadas se han ido implantando en las empresas manufactureras europeas diversas metodologías y herramientas de optimización con el objetivo de mejorar la gestión de la calidad y reducir la variabilidad

en la fabricación de bienes. Además, y especialmente durante la última década, varios esfuerzos de I+D se han centrado en enfoques de cero defectos con el propósito de desarrollar soluciones para mejorar el rendimiento del control de procesos mediante la incorporación de soluciones mejoradas de control de calidad. Sin embargo, las soluciones actuales presentan tres grandes inconvenientes que todavía no se han resuelto: (a) Gestión de datos: Debido al aumento del uso de sensores, las líneas de fabricación europeas recogen una gran cantidad de datos durante el proceso de fabricación, lo que es muy valioso para la mejora de la calidad pero que, para la mayoría de las fábricas europeas, no resulta de utilidad pues es imposible analizar los datos generados por los procesos de forma diaria; (b) Complejidad de las soluciones actuales: Requieren una fuerte capacitación y apoyo estadístico y tecnológico, lo que las hace inaccesibles para las pequeñas y medianas empresas; y (c) Comportamiento dinámico de las fábricas: Las fábricas actuales son sistemas complejos de entidades diversas, conectadas e interdependientes que necesitan enfoques adecuados de modelado y simulación, así como técnicas de fusión de datos para interpretar la información recopilada.

Es por todo ello que nace el proyecto: “Servicios de Datos Industriales para el Control de Calidad en la Fabricación Inteligente”, cuyo acrónimo es i4Q, que es una acción de innovación europea financiada en el marco del programa Horizonte 2020, particularmente en la convocatoria “Transformando la Industria Europea” dentro del Tema: “Control de calidad en la fabricación inteligente”. El objetivo principal de i4Q es proporcionar una solución completa que consiste en servicios de datos industriales confiables basados en el internet de las cosas (IoT) (*IoT-based Reliable Industrial Data Services* - RIDS) capaces de administrar la enorme cantidad de datos industriales provenientes de sistemas inteligentes y dispositivos de pequeño tamaño interconectados para dar soporte a la supervisión y el control de la línea de la fabricación. i4Q garantizará la confiabilidad de los datos con funciones agrupadas en cinco capacidades básicas alrededor del ciclo de datos: detección, comunicación, infraestructura informática, almacenamiento, análisis y optimización; basado en una arquitectura orientada a microservicios para los usuarios finales. Con i4Q RIDS, las fábricas podrán manejar grandes cantidades de datos, logrando niveles adecuados de exactitud, precisión y trazabilidad de los mismos, utilizándolos para análisis y predicción, así como para optimizar la calidad del proceso y la calidad del producto, lo que desemboca en un enfoque de fabricación sin defectos.

EL PROYECTO EUROPEO i4Q

¿Qué es i4Q?

El i4Q RIDS, que integra el conjunto de soluciones que se desarrollarán en i4Q, está dirigido principalmente al sector manufacturero y está orientado a mejorar la fabricación digital a través de datos más confiables y efectivos. Se basa en un marco unificado pero modular, arraigado en una arquitectura de referencia coherente que abarca las capas físicas, red, middleware, base de datos y aplicaciones. La arquitectura de referencia se basa en los estándares actuales de fabricación (por ejemplo, IIRA, RAMI4.0, IDSA e IMSA) e incorpora todos los puntos de vista fundamentales involucrados en el proceso: negocio, uso, funcional e implementación. Por lo tanto, i4Q tiene como objetivo respaldar el flujo completo de datos industriales, desde su recopilación hasta el análisis, simulación y predicción de dichos datos. Proporciona soluciones para garantizar la calidad, seguridad y confiabilidad de los datos, y dichas soluciones están especialmente

diseñadas para la fabricación, como por ejemplo los servicios de datos basados en cadenas de bloques y el almacenamiento distribuido.

i4Q también incluye un conjunto de servicios para la integración y fusión de datos, análisis y distribución de datos. La ejecución de cargas de trabajo de inteligencia artificial está habilitada y administrada de manera efectiva a través de servicios dedicados que habilitan los escenarios de implementación dinámica basados en una arquitectura en la nube/frontera. El control se realiza a través de herramientas de seguimiento escalables y los datos de control recopilados se utilizan para una variedad de actividades que incluyen seguimiento y administración de recursos, asignación de cargas de trabajo, alertas inteligentes, mantenimiento predictivo y (re) capacitación de modelos.

i4Q también se beneficiará de la tecnología de los gemelos digitales que permitirá la digitalización completa del proceso de fabricación y proporcionará capacidades de simulación y modelado. Los gemelos digitales se utilizarán para la calificación de procesos, en particular para analizar cómo los parámetros del proceso afectan a la calidad del producto final y así obtener sensores virtuales, para explorar posibles acciones de actualización y ampliar los datos del proceso existentes.

¿Cómo funciona i4Q?

Para ilustrar cómo funcionará i4Q, a continuación, se muestra un escenario ficticio que permitirá representar cómo se beneficiará el usuario final de la solución del proyecto i4Q.

La dirección de una empresa de fabricación decide desarrollar una versión más avanzada para uno de sus productos. Al implementar el i4Q RIDS, todos los datos necesarios para la producción del nuevo producto que provienen de las diferentes fuentes internas y externas de la línea de producción del modelo predecesor se centralizan vía IoT, se consolidan, se someten a un preprocesamiento automatizado y se ponen a disposición de forma escalable, bien en un sistema de almacenamiento físico interno o bien virtualmente en la nube para su posterior procesamiento.

Además, los procesos de adquisición, preparación y almacenamiento de datos de i4Q garantizan la calidad y neutralidad de los datos en todo momento. El uso de un servicio de datos basado en cadena de bloques asegura la confiabilidad y trazabilidad de los datos existentes. Asimismo, un sistema que contiene características de seguridad cibernética de múltiples capas protege los datos suministrados al sistema IoT. Para utilizar todo el potencial de i4Q para el desarrollo de un nuevo proceso, se necesitan los datos de los procesos de producción anteriores al lanzamiento de la versión avanzada del producto. El seguimiento de los procesos de producción de la empresa proporcionará una gran cantidad de parámetros de fabricación necesarios para la producción del producto predecesor. Basándose en estos datos de fabricación ya existentes, una de las soluciones del proyecto, concretamente la i4Q *QualiExplore* comprueba la fiabilidad de los datos y permite la simulación digital de la producción del modelo de fabricación necesario para la producción de la versión avanzada del producto mediante un gemelo digital. La agrupación de todos los datos mediante la imagen virtual permite desarrollar una validación y visualización del proceso productivo. Los parámetros críticos de producción y las posibles fuentes de error se pueden identificar, analizar y eliminar rápidamente en el modelo virtual de producción utilizando la herramienta que se desarrollará en el proyecto y denominada i4Q *Big Data Analytics Suite*.

Para garantizar la calidad de la fabricación, los parámetros de producción multivariados deben convertirse en características de calidad críticas que se utilizarán más adelante para garantizar la calidad en línea. Además, el modelo de simulación se puede ampliar

mediante sensores virtuales para generar datos adicionales y se puede explorar el efecto de las posibles opciones de optimización del proceso de producción. Sobre la base de los resultados de la simulación de los procesos productivos, se puede derivar el proceso de producción real con los parámetros de producción correspondientes requeridos para la fabricación de productos de alta calidad. Este procedimiento reduce los costes de desarrollo del proceso, así como el tiempo de arranque e implementación del nuevo proceso. El i4Q RIDS incluye una calificación de proceso automatizada para evaluar su capacidad para fabricar productos que cumplan con los requisitos de calidad. Los datos del proceso previo se utilizan para evaluar la capacidad del proceso. Una vez que se ha demostrado la capacidad, ya se puede lanzar la versión actualizada del producto a fabricación. Después de iniciar el proceso, las características críticas de calidad se controlan continuamente. Los parámetros de producción de todas las unidades de producción integradas en el proceso fluyen en tiempo real de forma centralizada en el sistema de datos i4Q y se preparan y evalúan para su análisis. Incluso las desviaciones menores en los parámetros de producción relevantes para las características de calidad se pueden detectar y localizar mediante el seguimiento en tiempo real y el análisis automático del proceso permite realizar una reconfiguración del proceso. Todo ello evita la fabricación de productos de baja calidad y reduce el tiempo de inactividad de la línea de fabricación debido a errores. El gemelo digital del proceso permite una resolución de problemas eficiente y eficaz y una reconfiguración inteligente de las correspondientes unidades de producción con posterior evaluación. Después de completar con éxito la reconfiguración, se lleva a cabo una nueva calificación del proceso para poderla optimizar en caso necesario.

CONCLUSIONES

El proyecto i4Q es una acción de innovación del programa H2020 de la Comisión Europea que ofrece un resultado global que proporcionará 22 soluciones destinadas a gestionar grandes cantidades de datos industriales provenientes de dispositivos interconectados en la fábrica y que permitirán la supervisión y el control de la fabricación. El sector manufacturero obtendrá grandes beneficios del proyecto mediante la detección en tiempo real de desviaciones de calidad, la implementación eficiente de procesos de aseguramiento de la calidad y el incremento global del nivel de calidad.

AGRADECIMIENTOS

Este artículo presenta el trabajo desarrollado en el ámbito del proyecto "Industrial Data Services for Quality Control in Smart Manufacturing" (i4Q) que ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención no. 958205. El contenido de este documento no refleja la opinión oficial de la Unión Europea. La responsabilidad de la información y puntos de vista expresados en este documento recae completamente en los autores.

REFERENCIAS

- [1] Eurostat. (2019). *Development of the European Union's (EU) international trade in goods*. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/International_trade_in_goods
- [2] The World Bank. (2018). *Manufacturing, value added (% of GDP) - European Union*. <https://data.worldbank.org/indicator/NV.IND.MANF.ZS?locations=EU>

Obtención de films activos compostables de PLA con aceite esencial de Romero encapsulado en nanoestructuras porosas

Cerdá, Raúl⁽¹⁾, Fenollar, Octavio⁽¹⁾, Dolça, Celia⁽²⁾, Arrieta, Marina⁽³⁾⁽⁴⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante raucerg1@epsa.upv.es

(2) Instituto Tecnológico Textil (AITEC), Plaza Emilio Sala nº1, Alcoy, (Alicante)

(3) Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid (ETSII-UPM), C/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain

(4) Grupo de Investigación: Polímeros, Caracterización y Aplicaciones (POLCA),

RESUMEN

Los materiales poliméricos utilizados en el sector del envase y embalaje producen gran cantidad de residuos plásticos. Una parte de los residuos poliméricos proveniente de los envases y embalajes se llegan a reciclar. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el coste del reciclaje es muy elevado debido a la necesidad de separar los distintos polímeros y de limpiarlos antes de proceder a su reciclado. Por esta razón, una gran parte de los residuos plásticos del sector del envase y embalaje acaba enterrada en vertederos. Por ello, en los últimos años se están desarrollando polímeros biodegradables que después de su vida útil pueden compostarse con la basura orgánica y no dejan una huella medioambiental en el entorno. La presente investigación pretende abordar la preparación de distintas formulaciones biodegradables basadas en poli ácido láctico (PLA), nanocargas y aditivos funcionales de origen natural para la elaboración de films activos antioxidantes enfocados al sector del envase y embalaje activo de alimentos. Se pretenden encapsular en la matriz polimérica de PLA cargas funcionalizadas con principios activos naturales antioxidantes (aceite esencial de romero, *Rosmarinus Officinalis*) para obtener una liberación controlada desde el envase hacia al alimento, con la finalidad de extender la vida útil del mismo sin la necesidad de incorporar directamente antioxidantes al alimento.

Palabras clave: Aceites esenciales, PLA, encapsulación, film, envase activo.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los polímeros sintéticos es uno de los grandes avances del siglo XX, aumentando considerablemente las posibilidades de su uso, en la vida cotidiana y en la industria. De norma general, los polímeros son económicos, resistentes a la oxidación, livianos, inalterables a los agentes externos, aislantes de corriente eléctrica, versátiles y pueden sustituir a otros materiales como: el metal y la madera. Debido a sus ventajas de resistencia a la corrosión, al agua y a la descomposición bacteriana, tienen un gran impacto medioambiental por la dificultad que representa su eliminación. En las últimas décadas, el tema medioambiental se ha convertido en una cuestión global, especialmente en la contaminación, el uso indebido de los recursos naturales y la degradación del entorno natural. Uno de los puntos más críticos es el embalaje, se produce grandes toneladas de plástico no degradable que se acumulan en áreas del planeta, causando muchos problemas medioambientales y representando un alto coste de reciclaje. En este contexto, los bioplásticos han cobrado especial interés en

aplicaciones de corta duración, como los envases de alimentos. Entre todos los biopolímeros, el PLA ha cobrado especial interés para el desarrollo de envases alimentarios debido a su naturaleza renovable, coste competitivo, elevada transparencia, facilidad de procesado mediante tecnologías ya disponibles a escala industrial para el procesado de plásticos convencionales y su carácter biodegradable. Por otra parte, en el transcurso de los últimos años se ha producido un gran desarrollo tecnológico en el envasado de los alimentos para intentar satisfacer las demandas de los consumidores en cuanto a métodos más naturales y eficaces de conservación. Entre las innovaciones más interesantes en este campo se encuentran las técnicas de envasado activo (antioxidante, antibacteriano, etc.). Con estas técnicas se pretende que el material del envase desempeñe alguna otra función además de ser únicamente un contenedor de alimentos. En este sentido, se está intentado aprovechar el contacto entre el envase y el alimento, en beneficio de la mejora de su calidad y aceptabilidad.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la optimización de formulaciones de polímeros biodegradables con principios activos para fabricación de films activos antioxidantes. Para alcanzar este objetivo general se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollo de la funcionalidad antioxidante y antimicrobiana mediante procesos de atrapamiento y proporcionar una liberación controlada, prolongada y efectiva.
- Obtención y caracterización completa de films con distintas cargas funcionalizadas y en distintos porcentajes; y el estudio de su efecto como envase activo alimentario en un simulante alimentario para alimentos grasos.
- Evaluación de la biodegradabilidad en compost de las formulaciones obtenidas para corroborar que los materiales presentan un fin de vida sostenible.

EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se ha empleado poliláctico (PLA) Ingeo™ 2003D suministrado por Natureworks (Minnesota, EEUU), se le añade como principio activo aceite esencial de romero (*Rosmarinus Officinalis*) suministrado por Esencias Martínez Lozano S.A (Murcia, España) y por último se ha empleado como carga para el atrapamiento del aceite esencial Nanoarcillas: Halloysita (HNT) y Tierras de Diatomeas (DE). Las fases de preparación de las nanoarcillas y los nanocomposites:

- Preparación de las cargas activas de Halloysitas (H) y Diatomitas (D) con la finalidad de funcionalizarlas con el aceite esencial de romero (*Rosmarinus Officinalis*), mediante agitación por ultrasonidos y aplicación de vacío [1-3].
- Con el fin de conseguir una mezcla de PLA y nanoarcilla funcionalizada más homogénea se emplea el proceso de extrusión para cada composición.
- Procesado mediante cast-film para obtener los films de cada composición (Tabla 1)

Se ha determinado la capacidad antioxidante de los materiales mediante ensayos de migración en un simulante alimentario graso (Etanol 50% v/v, Simulante D1) después de estar 10 días a 40 °C. La capacidad antioxidante se determinó mediante la disminución de la absorbancia del radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo hidratado (DPPH·) en un espectrofotómetro UV (Varian Cary) [4] y se ha determinado el grado de desintegración bajo condiciones de compostaje siguiendo la norma EN ISO 20200 [5].

RESULTADOS

Determinación de la capacidad antioxidante de los nuevos materiales

Para corroborar la capacidad activa antioxidante de los materiales desarrollados se realizaron estudios de la migración de componentes activos desde los films hacia un simulante de alimentos grasos (Simulante D1) durante un periodo de 10 días. Los resultados se expresaron como la capacidad de secuestrar radicales DPPH· (CSRL%, Tabla 1). Cuanto mayor porcentaje de aceite de romero es añadido a la matriz polimérica de PLA, mayor es la capacidad antioxidante del material (3% en peso de aceite romero se observa CSRL superior a 30%). Sin embargo, con la incorporación de tierra de diatomeas y la halloysita funcionalizadas se observa mayor capacidad antioxidante en los porcentajes más bajos (1% en peso de DE o H se observa CSRL entre 35% y 45%, respectivamente). Esta mayor capacidad antioxidante en los materiales con menor adición de carga puede deberse a que se las mismas se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz polimérica y, de esta manera, su capacidad de liberación sostenida se ve favorecida. Por su parte, en el caso de los materiales con un 3% y 5% en peso de DE y H, las nanopartículas pueden no alcanzar una distribución homogénea en la matriz polimérica y encontrarse aglomeradas interaccionando entre ellas lo que puede dificultar su liberación al simulante alimentario durante el ensayo de migración.

Tabla 1. Nomenclatura empleada para cada composición desarrollada en este proyecto y las propiedades antioxidantes obtenidas mediante el ensayo de inhibición del radical DPPH.

Materiales realizados	Nomenclatura	CSRL (%)
PLA + 1% HNTS + 1,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_H 1%_R 1,25%	37,3 ± 0,7
PLA + 3% HNTS + 3,75% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_H 3%_R 3,75%	22,4 ± 0,3
PLA + 5% HNTS + 6,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_H 5%_R 6,25%	43,8 ± 6,5
PLA + 1% DE + 1,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_DE 1%_R 1,25%	43,3 ± 3,3
PLA + 3% DE + 3,75% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_DE 3%_R 3,75%	28,8 ± 1,6
PLA + 5% DE + 6,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_DE 5%_R 6,25%	27,6 ± 0,7
PLA + 0,5 % <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_R 0,5%	12,7 ± 1,0
PLA + 1% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_R 1%	22,1 ± 2,6
PLA + 3% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_R 3%	32,9 ± 0,3

Desintegración en condiciones de compostaje a escala de laboratorio

Se han extraído muestras de las formulaciones desarrolladas del medio de compostaje para observar la evolución estructural y determinar el porcentaje de pérdida de masa de la muestra para cada formulación en función del tiempo (Figura 1).

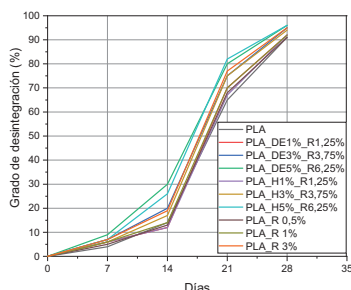


Figura 1. Gráfico representativo del grado de desintegración de las muestras de PLA.

La adición de la tierra de diatomeas afecta a la apariencia inicial de las películas. A pesar de que las mezclas conteniendo DE y H comiencen antes a fracturarse durante la desintegración en condiciones de compostaje (Figura 2), los valores obtenidos son similares al del PLA puro (Figura 1). Esto indica; porcentajes bajos de adición de aceite esencial de romero, halloysita y diatomitas no tiene un impacto negativo en la desintegración en compost del PLA.

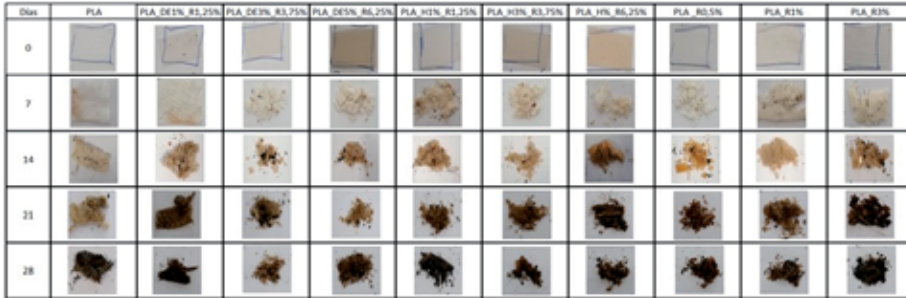


Figura 2. Evolución de la desintegración de las muestras del PLA en condiciones de compostaje.

CONCLUSIONES

Las mezclas de PLA con aceite de romero encapsulando en DE y H, y adicionadas al 1% en peso fueron las que demostraron mayor capacidad antioxidante. La menor capacidad antioxidante observada en los materiales con mayores concentraciones de carga y/o para las muestras en que el aceite de romero es adicionado directamente puede deberse a la falta de adhesión y/o menor dispersión de las partículas con la matriz polimérica del PLA a mayores concentraciones (3% y 5% en peso) y a la evaporación del aceite de romero durante el proceso de transformación, respectivamente. La determinación del grado de desintegración en condiciones de compostaje muestra que la incorporación de estas cargas y el principio activo no altera la biodegradabilidad intrínseca del material, siendo casi similares los valores obtenidos al PLA puro. Por lo tanto, los materiales desarrollados en este trabajo han demostrado su potencial para ser utilizados como envases alimentarios activos antioxidantes y biodegradables.

REFERENCIAS

- [1] Krepker;Shemesh;Poleg;Kashi;Vaxman;Segal. (2017). "Active food packaging films with synergistic antimicrobial activity". *Food Control*, v.76, n., pp. 117-126.
- [2] Lee;Park. (2015). "Preparation of halloysite nanotubes coated with Eudragit for a controlled release of thyme essential oil". *Journal of Applied Polymer Science*, v.132, n. 46, pp.
- [3] Lee;Seo;Park. (2017). "Thyme oil encapsulated in halloysite nanotubes for antimicrobial packaging system". *Journal of food science*, v.82, n. 4, pp. 922-932.
- [4] Ramos;Beltran;Fortunati;Peltzer;Cristofaro;Visai; Garrigós. (2020). "Controlled release of thymol from poly (lactic acid)-based silver nanocomposite films with antibacterial and antioxidant activity". *Antioxidants*, v.9, n. 5, pp. 395.
- [5] UNE-EN ISO 20200:2016. "Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio".

Fabricación de stents traqueales customizables mediante técnicas de fabricación aditiva

Ivorra-Martinez, Juan⁽¹⁾, Compañy, Luís, ⁽²⁾, Jara Pérez-Sanchez, Neftalí⁽²⁾, Boronat, Teodomiro⁽¹⁾

(1) *Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, Alcoy 03801, España.*

(2) *Hospital General Universitario de Alicante, Pintor Baeza, 11, 03010 Alicante, España.*

RESUMEN

La utilización de stents traqueales es muy habitual en el tratamiento de enfermedades del sistema gastrointestinal. La introducción de materiales poliméricos da lugar a la posibilidad de introducir técnicas de fabricación aditiva para la fabricación de stents. Mediante este tipo de técnicas de prototipado rápido, es posible fabricar stents customizables en un pequeño periodo de tiempo. En este trabajo, se propone comparar dos polímeros termoplásticos ampliamente utilizados en impresión 3D como es el PLA (ácido poliláctico) con un comportamiento rígido y el TPU (poliuretano termoplástico) que tiene un comportamiento altamente dúctil. También se propone una geometría alternativa a la de los stents convencionales. Todas estas modificaciones propuestas son necesarias para poder llevar a cabo la fabricación de un stent funcional.

Palabras clave: stent, tráquea, customizable, impresión 3D, TPU, PLA

INTRODUCCIÓN

Un stent traqueal es un dispositivo médico con una forma cilíndrica que se implanta en la tráquea. Las paredes tienen una geometría en forma de malla que permite ser plegado para ser insertado dentro del cuerpo humano. La utilización de stents se ha convertido en un método eficiente para el tratamiento de enfermedades del sistema gastrointestinal y en casos de disfagia. Estas patologías perjudican el bienestar del paciente debido a las dificultades para respirar y tragar [1].

Desde los años 90, se han utilizado stents fabricados con metales que pueden dar lugar a inflamaciones, perforaciones que suponen un problema añadido a la patología del paciente. Para solventar dicha problemática, la utilización de materiales poliméricos ha ganado especial atención durante los últimos años [2,3]. En la actualidad ya se implantan stents fabricados con polímeros con los cuales se ha logrado eliminar gran parte de los problemas de los stents fabricados con materiales metálicos. Estos stents polimérica no están fabricados con impresión 3D.

La utilización de polímeros termoplásticos abre la puerta a la utilización de técnicas de fabricación aditiva para fabricar stents, esta alternativa se encuentra actualmente en investigación. Mediante esta tecnología, se puede logra fabricar un stent personalizados en cortos periodos de tiempo [4-7]. La personalización del tratamiento en función de las necesidades del paciente puede ofrecer un mejor tratamiento en aquellas patologías que tienen necesidades especiales. Los fabricantes ofrecen un amplio catálogo en el cual se pueden cubrir la mayoría de los casos, pero en ocasiones algunos pacientes no pueden ser tratados con esos dispositivos.

OBJETIVOS

Con la realización de este proyecto se busca ofrecer una alternativa rápida y sencilla para la fabricación de stents de materiales termoplásticos. Para ello, se propusieron diferentes modelos de stents convencionales y geometrías alternativas para mejorar el proceso de fabricación con fabricación aditiva. Adicionalmente, también se propusieron diferentes materiales con los cuales se pueden fabricar dichos stents como es el PLA y el TPU.

RESULTADOS

En un primer instante del proyecto se propuso utilizar una geometría convencional para la fabricación de stents, todos ellos se basan en geometrías cilíndricas las cuales tienen una superficie en forma de malla [8]. Esta geometría permite el plegado del stent para poder ser introducido dentro del cuerpo humano en la zona afectada. Cuando se inserta con la ayuda de una cánula de inserción, tienen la capacidad de autoexpandirse logrando corregir los problemas de disfagia.

Uno de los materiales más habituales en fabricación aditiva de termoplásticos es el PLA. Este material, se caracteriza por un origen natural y por sus buenas propiedades biocompatibles. Su popularización dentro de las tecnologías de fabricación aditiva se debe a que resulta un material muy fácil de procesar y con un precio económico [4].

Estas geometrías se imprimieron con el objetivo de analizar el efecto de la utilización de técnicas de fabricación aditiva en este tipo de geometría. Si se tiene en consideración la geometría, se debe de realizar una gran cantidad de desplazamientos entre los puntos sobre los cuales se debe de depositar el material. Esto da lugar a que, en esos desplazamientos, se generen una gran cantidad de hilos e imperfecciones sobre la geometría final. Estos defectos, se pueden reducir mediante la correcta optimización de los parámetros de impresión, pero, en cualquier caso, siguen apareciendo imperfecciones. Esto se debe principalmente a que el diámetro de los elementos que conforman el stent, tiene unas dimensiones de un orden de magnitud similares al tamaño del orificio de la boquilla utilizada. Esto implica que, tras depositar una pequeña cantidad de material en la zona deseada, se debe de desplazar al siguiente punto. Esta repetición de movimientos produce una discontinuidad en el flujo de material a lo largo de la boquilla.

Algunas de las geometrías requieren de la utilización de soportes, siendo necesaria su eliminación para lograr un dispositivo utilizable. El resultado final dio lugar a unas bajas propiedades mecánicas que dificultan su correcto funcionamiento durante la implantación dentro del cuerpo humano. Esto se debe tanto a los problemas que surgen en el proceso de impresión unido a que el PLA es un material con un comportamiento frágil y quebradizo.

Para intentar solventar este tipo de problema, algunos autores proponen utilizar utensilios con los cuales se consigue la fabricación del stents funcionales en los cuales el material se deposita en un rodillo que gira para conseguir la deposición del material en la posición correcta. En contrapartida, este tipo de utensilios dificulta la labor de fabricación, dando lugar a que se requiera de personal cualificado para la fabricación [9].

Como alternativa a los stents con geometrías tradicionales, en este trabajo, se proponen stents con una geometría completamente cilíndrica que no incorporan ningún orificio en

las paredes. De esta forma, se consigue evitar estos movimientos de desplazamiento que dan lugar a las imperfecciones vistas anteriormente. Además, la utilización de una geometría de este tipo es realmente interesante debido a que de esta forma se puede utilizar lo que se conoce como modo vaso en impresión 3D. Las trayectorias que se generan son en forma de espiral de forma que el movimiento de eje Z es continuo y sincronizado con los movimientos en los ejes X e Y del equipo. Es habitual que este modo de impresión se utilice en la fabricación de recipientes de gran tamaño, esto se debe a que se imprime una única pared ahorrando así una gran cantidad de tiempo. Este parámetro puede ser de vital importancia para que sea viable el tratamiento, en caso de necesitar grandes periodos de tiempo para la fabricación el interés de esta técnica se vería penalizado.

El principal problema del stent rediseñado es la alta rigidez que desarrolla cuando se fabrica con PLA. Esto otorga una baja capacidad de deformación que dificulta el proceso de implantación en la zona a tratar. Este tipo de dispositivo suelen tener capacidad para autoexpandirse, por lo tanto, para su implantación el dispositivo está plegado, y cuando se liberan son capaces de recuperar la geometría inicial. Para solventar dicho problema, se propuso la utilización de un material con un comportamiento más dúctil. En este caso, se utilizó TPU de forma, que se logró fabricar stents que sí pueden ser plegados para que su implantación.

Para corroborar el correcto funcionamiento, se utilizó un prototipo de cánula mediante la cual se simuló el proceso de implantación. Ante la dificultad de obtener una cánula de implantación real, se optó por utilizar un prototipo de cánula que se imprimió también en 3D con PLA translúcido. De esta forma, se pudo ver que tras el plegado el stent puede introducirse dentro de la cánula y recupera su forma inicial permitiendo así ser implantado en la zona afectada. Cuando recupera la forma inicial, puede ofrecer los beneficios de un stent convencional permitiendo solventar los problemas de disfagia en la zona afectada.

En cuanto al rediseño propuesto, es posible parametrizar el diseño de forma que se ajustan las dimensiones a las necesidades del paciente. Esto implica que ante las necesidades de cada uno de los pacientes, el doctor puede seleccionar las dimensiones necesarias en función de la patología del paciente mediante utilizando técnicas de imagen para el diagnóstico.

El proceso de fabricación de los stents que surgen del rediseño con el TPU requiere de un periodo de tiempo breve. En este caso para un modelo con unas dimensiones de 60 mm de largo y 20 mm de diámetro, se requiere un periodo de tiempo aproximado de 15 minutos. Este intervalo de tiempo resulta completamente asumible para la obtención del dispositivo.

CONCLUSIONES

Mediante la metodología propuesta, se abre la puerta a la utilización de técnicas de fabricación aditiva para fabricar stents de forma sencilla. Para ello, se requiere la utilización de materiales cuyo comportamiento es altamente dúctil como es el TPU que puede ser correctamente doblado sin producirse la rotura. También se ha mostrado necesario rediseñar el concepto de stent para poderse adaptar a las características del proceso de fabricación, esta modificación se basa en las problemáticas encontradas cuando se imprimieron stents con geometrías convencionales. Los nuevos modelos propuestos se pueden fabricar utilizando el modo vaso y para ello se requiere un periodo

de tiempo de aproximadamente 15 minutos. El diseño en este caso está adaptado para poder ser parametrizado y así adaptarlo a las necesidades del cada uno de los pacientes.

FINANCIACIÓN

Este trabajo fue financiado por POLISABIO de la Universitat Politècnica de València y la fundación Fisabio (2019-A02) (UGP-19- 361).

REFERENCIAS

- [1] Park;Jeong;Lee. (2015). "Recent advances in gastrointestinal stent development". *Clinical endoscopy*, v.48, n. 3, pp. 209.
- [2] Ackroyd;Watson;Devitt;Jamieson. (2001). "Expandable metallic stents should not be used in the treatment of benign esophageal strictures". *Journal of gastroenterology and hepatology*, v.16, n. 4, pp. 484-487.
- [3] Im;Jung;Kim. (2017). "Current status and future direction of biodegradable metallic and polymeric vascular scaffolds for next-generation stents". *Acta biomaterialia*, v.60, n., pp. 3-22.
- [4] Ivorra-Martinez;Selles;Sanchez-Caballero;Boronat. (2021). "Design and simulation of a resorbable bone fixation plate made by additive manufacturing for femoral mid-SHAFT fractures". *Journal of Applied Research in Technology & Engineering*, v.2, n. 1, pp. 11-16.
- [5] Paunović;Bao;Coulter;Masania;Geks;Klein, Kleger. (2021). "Digital light 3D printing of customized bioresorbable airway stents with elastomeric properties". *Science Advances*, v.7, n. 6, pp. eabe9499.
- [6] Yang;Chen;Zhang;Li;Kang;Wang;Sun. (2019). "Additive manufacturing in vascular stent fabrication". En: MATEC Web of Conferences, pp. 03003
- [7] Zaid;Bajaj;Burrows;Mathew;Dai;Wilke, . . . Fuller. (2019). "Creating customized oral stents for head and neck radiotherapy using 3D scanning and printing". *Radiation Oncology*, v.14, n. 1, pp. 1-8.
- [8] Rebelo;Fu;Lawrenchuk. (2009). "Study of a Nitinol Stent Deployed into Anatomically Accurate Artery Geometry and Subjected to Realistic Service Loading". *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.18, n. 5, pp. 655-663. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-009-9375-0>
- [9] Guerra;Roca;de Ciurana. (2017). "A novel 3D additive manufacturing machine to biodegradable stents". *Procedia Manufacturing*, v.13, n., pp. 718-723. <http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.118>

Diseño de un sistema de comunicaciones en aeronaves distribuido y persistente

Molina Picó, Antonio⁽¹⁾, Pérez Porras, Fernando Juan⁽²⁾, Albero Albero, Teresa⁽¹⁾

(1) *Departamento de Informática de Sistemas y Computadores (UPV). Plaza Ferrandiz y Carbonell, 1, 03801, Alcoy (Alicante); e-mail: antoniomolina@disca.upv.es*

(2) *Departamento de Ingeniería Gráfica y Geomática, Campus de Rabanales Universidad de Córdoba (UCO), 14071, Córdoba*

RESUMEN

Las comunicaciones entre la aeronave y los puestos de mando terrestres son cruciales para realizar una toma de decisiones temprana y acertada en escenarios de lucha contra incendios forestales. Las redes de comunicación actuales 3G/4G y la llegada del 5G proporcionan la tecnología más adecuada para este tipo de misión *onshore*, pero es necesario tener en cuenta el hándicap de la poca o nula cobertura existente en algunas zonas rurales. En este trabajo se presenta como solución un sistema distribuido que permite enviar las posiciones e imágenes captadas por las aeronaves a distintas entidades como los centros de control o las propias brigadas que se encuentran sobre el terreno. Esta plataforma software afronta el problema de la cobertura móvil utilizando un sistema de mensajería persistente, almacenando la información cuando se produzcan pérdidas de cobertura y comprobando que se envían y llegan a su destino al volver a disponer de conexión.

Palabras clave: Sistema distribuido, persistencia, cobertura 3G/4G, RabbitMQ, Avro.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente la observación visual ha sido durante muchos años la única forma de recabar información en misiones aéreas de seguridad, emergencias, incendios forestales o vigilancia marítima. Sin embargo, determinar el alcance de muchos siniestros resulta especialmente complejo dada la cantidad de variables que intervienen en la caracterización de estos fenómenos. En los últimos años, la evolución de las tecnologías infrarrojas, la aparición de sensores multispectrales y los sistemas de comunicación inalámbricos han hecho posible enviar toda la información recabada en la aeronave a puestos de control terrestres en los que es posible tomar una decisión más consensuada [1].

Existen varias formas posibles de comunicación entre la aeronave y el puesto de control terrestre, pero ninguna de ellas es óptima para todas las misiones, ya que cada misión dispone de unas condiciones diferentes. En el caso de misiones marítimas es necesario acudir a sistemas satelitales para poder realizar un envío en tiempo real de las imágenes. Sin embargo, en misiones *onshore*, la posibilidad de conectarse a redes de comunicación terrestre ya desplegadas, hacen que sea el sistema de comunicaciones 3G/4G/5G el más adecuado por ancho de banda disponible, escalabilidad y coste.

Existen multitud de ejemplos que usan las redes de comunicación móvil en helicópteros, avionetas [2] y en aeronaves no tripuladas (UAVs) [3, 4]. En [2] se demuestra que los niveles de radiofrecuencia mejoran hasta un 21% en altitudes de hasta 8500 metros frente a los niveles de señal alcanzados a ras de suelo. Sin embargo, el mayor hándicap al que se enfrenta este sistema de comunicaciones es la cobertura disponible en zonas

rurales, cuando la mayoría de incendios forestales suelen ocurrir precisamente en estos bosques con nula o muy baja calidad en la señal.

OBJETIVOS

El sistema de comunicación debe ser capaz de lidiar con el inconveniente de las pérdidas frecuentes de cobertura, de forma que la información se almacene temporalmente en el equipo embarcado cuando no haya cobertura, se envíe al recuperar la señal y se reciba un comprobante de que se ha recibido en tierra. Otro de los requisitos que debe cumplir el sistema de mensajería está relacionado con la variabilidad de la información a enviar. Las estructuras de datos que se generan en la aeronave son muy diversas según el tipo de misión, aeronave, los sensores que integra, etc. Toda esta información (imágenes, vídeos, valores de posición, etc.) se modela como un objeto de programación que debe serializarse y convertirse en cadenas de datos binarias. Tras ser enviados por la red, se deben reconstruir en destino en un proceso de deserialización para poder ser mostrados a los distintos receptores. Finalmente, el tercer objetivo que debe cumplir este sistema de información es el soporte de varios lenguajes de programación y la posible implementación en distintas arquitecturas informáticas. En incendios forestales, la información captada por la aeronave debe llegar a un centro de control en el que exista un equipo informático que pueda representar en una gran pantalla todas las imágenes recibidas y que permita tomar decisiones en base a esta información. Pero, además de esto, también podría ser interesante en este tipo de misiones, comunicarse con brigadistas de campo que dispongan de un móvil y que puedan visualizar, por ejemplo, una ruta de escape dada una situación de máximo riesgo. Es por tanto necesario, que el sistema de mensajería sea multilinguaje y multiplataforma.

MÉTODOS Y MATERIALES

El presente trabajo desarrolla un sistema de mensajería que utiliza como interfaz de comunicaciones un módem 3G/4G multisim que permite conectarse a varias operadoras de telefonía móvil simultáneamente, incrementando tanto la disponibilidad de la red, como el ancho de banda. En el ensayo realizado en un vuelo reciente se demuestra el problema asociado a esta pérdida de cobertura en zonas montañosas. La cartografía representada en la figura 1 se ha generado usando de base la aplicación PNOA (Plan Nacional de Ortografía Aérea), solapando en distintas capas el trayecto de la aeronave con las zonas de cobertura ofrecidas por la operadora Movistar en cuadrantes de color azul. Cada uno de los puntos rojos pertenece a una posición de geolocalización de la aeronave y en el centro se representa una imagen térmica del incendio. Puede demostrarse visualmente como la aeronave pierde y recupera la cobertura 17 veces durante toda la trayectoria.

El sistema de mensajería que se plantea como solución a esta problemática recibe el nombre de RabbitMQ. Se trata de un sistema de código abierto, cuya función principal es la de transportar los mensajes entre los proveedores de datos y los posibles consumidores. Los mensajes se almacenan en colas, cuya gestión es muy flexible y permite acciones como crear colas dinámicamente, mover mensajes de una cola a otra o enviar los mensajes a varias colas simultáneamente. RabbitMQ nos asegura la integridad de las comunicaciones al hacer uso de reconocimientos de entrega. Almacena los mensajes encolados si la conectividad se pierde para volver a entregarlos cuando se recupere la cobertura. Los clientes pueden ser programados en muchos lenguajes de programación. Además, soporta protocolos de seguridad como TLS/SSL tanto para el cliente

como para comunicación entre los distintos nodos del clúster y autenticación mediante certificados X509.

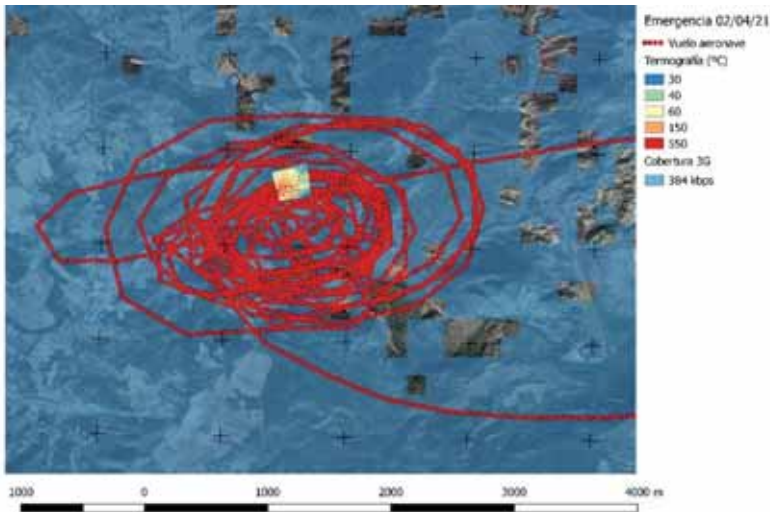


Figura 1. Cartografía generada por el vuelo de una aeronave representando el mapa de cobertura de la operadora Movistar y una imagen térmica geoposicionada del incendio.

La instalación de RabbitMQ en cualquier sistema operativo es similar a la de otro servicio, sólo que en este caso el servicio recibe el nombre de *broker* y puede controlarse con los comandos que habilita el sistema operativo para ello. El usuario puede acceder al sistema de configuración mediante una interfaz web, de manera que la gestión de colas o la redistribución de la información es muy intuitiva. El *broker* que recibe los mensajes los pasa a un componente llamado *exchange* que se encarga de distribuir los mensajes a las distintas colas en base a una clave que identifica el tipo o el contenido de mensaje. Esta clave, llamada *routing key (RK)*, se trata de una lista de palabras separadas por puntos. El análisis que realiza el *exchange* de esa cadena de texto permite aplicar expresiones regulares, substituyendo el asterisco (*) por exactamente una palabra y la almohadilla (#) por cero o más palabras. El sistema diseñado inicialmente contempla la distribución de tantas colas como sistemas de envío existen y una cola llamada históricos con la RK #. Esta cola se plantea como aplicación de respaldo a la que se suscribe un servidor que cuenta con una elevada capacidad de almacenamiento y que va introduciendo en una base de datos todos los mensajes que llegan al sistema. Avro es el sistema utilizado para serializar los objetos de datos, que se estructuran como esquemas.

Avro permite el intercambio dinámico de estos esquemas entre el cliente y el servidor, de manera que, aunque puedan existir variaciones en algunos campos, la resolución de conflictos es automática. Esta característica es clave en estos sistemas debido a todos los tipos de sensores que pueden integrarse. Por ejemplo, hay algunas cámaras que proporcionan información como el ángulo de visión o el zoom, mientras que otras no lo hacen. Además, se permite definir dos tipos de esquemas: *ControlProvider* y *DataProvider*. La implementación de ambos esquemas es necesario en la mayoría de sensores, ya que no solo generan datos de salida (imágenes), sino que también reciben datos de

entrada (configuraciones). Por ejemplo, para incorporar al sistema una cámara multiespectral, se definen ambos contratos. El contrato de *DataProvider* que define cómo son las imágenes obtenidas al capturar y el contrato *ControlProvider* que permite modificar los valores de exposición para cada uno de los canales de la cámara.

RESULTADOS

Los objetivos planteados como requisitos del sistema se cumplen en una prueba piloto en la que se simula las pérdidas de cobertura con desconexiones aleatorias del modem multisim. Por un lado, la persistencia de los mensajes proporcionada por RabbitMQ hace que todos los mensajes enviados lleguen a su destino. También se realiza un estudio de aquel caso en el que se disponga de cobertura en toda la zona del incendio y ésta solo se recupera cuando la aeronave llega a su base. Pero siendo este el caso, el tiempo que necesita la aeronave para el aterrizaje es más que suficiente para recuperar la conectividad y enviar toda la información del vuelo. Por otro lado, la utilización de Avro como elemento de serialización cumple con el requisito planteado que hace referencia a la variabilidad de los datos. Pero además de esto, demuestra aplicar un factor de compresión excelente al serializar, ya que es capaz de enviar la posición de la aeronave o los distintos estados de la misión introducidos por el piloto con únicamente 69 bytes.

CONCLUSIONES

El sistema propuesto basado en Avro y RabbitMQ soluciona el problema de las pérdidas de cobertura planteado manteniendo la persistencia de los datos, pero además aporta una serie de características deseables en este tipo de sistemas como la escalabilidad, flexibilidad o la compresión de la información. Como futura línea de investigación se abre la posibilidad de realizar la comunicación entre los puestos de mando terrestres y la aeronave mediante un contrato en Avro del tipo *ControlProvider*. Esto nos permitiría controlar el equipamiento de la aeronave desde el suelo, factor clave en drones o aeronaves no tripuladas.

REFERENCIAS

- [1] Dash, Jonathan; Pearse, Grant; Watt, Michael; (2018). "UAV multispectral imagery can complement satellite data for monitoring forest health." *Remote Sens. (Basel, Switzerland)*. vol. 10, no. 8, p. 1216, doi: 10.3390/rs10081216.
- [2] Gonzalez, Felipe; Walker, Rodney; Rutherford, Nicholas; Turner, Christopher; (2011). "Assessment of the suitability of public mobile data networks for aircraft telemetry and control purposes." *Prog. Aerosp. Sci.* vol. 47, no. 3, pp. 240–248, doi: 10.1016/j.paerosci.2010.08.001.
- [3] Raimundo, Armando; Peres, David; Santos, Nuno; Sebastião, Pedro; Souto, Nuno; (2017). "Using distance sensors to perform collision avoidance manoeuvres on UAV applications." *Int. Arch. Photogramm. Remote Sens. Spat. Inf. Sci. - ISPRS Arch.* vol. 42, no. 2, pp. 303–309, doi: 10.5194/isprs-archives-XLII-2-W6-303-2017.
- [4] Liardon, Jean-Luc; Barry, Andrew; (2017). "Adaptable imaging package for remote vehicles." *HardwareX*. vol. 2, no. C, pp. 1–12, doi: 10.1016/j.ohx.2017.04.001.

COMUNICACIONES EN POSTER

Estudio de análisis cualitativo-comparativo para investigar las condiciones casuales para la integración de la gestión del agua en la estrategia empresarial de las empresas.

Diez Martínez, Inés ⁽¹⁾, Peiro Signes, Angel ⁽²⁾

(1) Department of Business Administration, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera, s/n, 46022 València, Valencia, Spain, indiemar@alumni.upv.es

(2) Department of Business Administration, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera, s/n, 46022 València, Valencia, Spain, anpeisig@omp.upv.es

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio de casos para la aplicación del análisis comparativo cualitativo. El Análisis Comparativo Cualitativo (QCA) es un enfoque basado en casos, comúnmente utilizado para estudiar las condiciones causales. En esta investigación, aplicamos QCA para estudiar la integración de la gestión del agua en la estrategia empresarial corporativa, mirando los aspectos que, al ocurrir, desencadenan esta integración de la gestión del agua en la estrategia empresarial.

Los resultados muestran que haber experimentado impactos perjudiciales relacionados con el agua y haber evaluado en qué medida el agua afecta la estrategia de crecimiento, son los dos factores clave que hacen que las empresas integren el agua en su estrategia empresarial.

INTRODUCCIÓN

El Análisis Comparativo Cualitativo (QCA) es una técnica analítica que aplica el álgebra de Boole, incorporando técnicas tanto cualitativas como cuantitativas (Ragin, 1987; Ragin, sf). QCA es un enfoque basado en casos que permite el análisis causal. Con QCA, es posible estudiar cómo diferentes combinaciones de causas suficientes y necesarias para producir un resultado (Ragin, 1987; Roig-Tierno et al., 2017; Simister y Scholz, 2017). Como describen Simister y Scholz (2017), QCA está diseñado para un número intermedio de casos.

En este trabajo se presenta el uso del QCA para el análisis de las condiciones que conducen a la integración de la gestión del agua en la estrategia empresarial de las empresas.

OBJETIVOS

Los objetivos de esta investigación incluyen: Promover una comprensión más profunda del análisis cualitativo-comparativo mediante la realización de un estudio de caso, y analizar las condiciones causales para la integración de la gestión del agua en la estrategia empresarial de las empresas.

METODOLOGÍA

Para esta investigación se analiza un conjunto de casos de estudio mediante análisis cualitativo-comparativo a través del software fsQCA 3.0 (Ragin y Davey, 2016). Se utilizó

la guía de usuario (Ragin, 2018) para asegurar un correcto uso del software (versión Windows).

Los datos utilizados para el análisis provienen de CDP Worldwide (organización benéfica registrada n.º1122330, n.º de registro de IVA: 923257921, <https://www.cdp.net>). Los datos de CDP Worldwide se utilizan para la selección de los casos que se analizan a través del modelo de análisis comparativo. El propietario del conjunto de datos es Andrew Hammond y se puede acceder a los datos en <https://data.cdp.net/Cominesses/2014-Company-Water-Dataset/5fe7-nx93>.

Para realizar el análisis, se siguieron los pasos presentados por Ragin (nd) para conjuntos de dos posibles respuestas (dicotómicos). Estos pasos se presentan en la Figura 1.

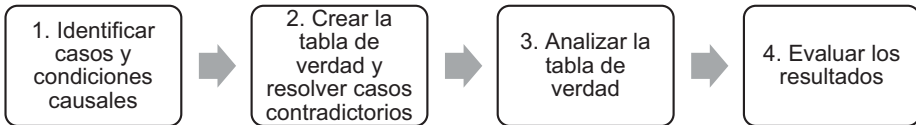


Figura 1. Pasos seguidos en el análisis cualitativo-comparativo

En la sección de resultados, casos y condiciones causales son presentados junto con la tabla de verdad creada y los resultados obtenidos del análisis de la tabla de verdad. El último paso, relacionado con la evaluación de resultados, se presenta en la sección de conclusiones.

ANÁLISIS QCA Y RESULTADOS

Estudios de caso y condiciones causales

Los resultados se han definido como: Integración de la gestión del agua en la estrategia empresarial de la empresa ("INTEGRATED").

En cuanto a las condiciones casuales que se han definido, estas son: Si la empresa ha evaluado cómo el agua podría afectar su estrategia de crecimiento ("EVALUATEDEFFECTS"); Si la empresa ha experimentado impactos perjudiciales relacionados con el agua ("DETRIMENTALIMPACTS"); Si la empresa requiere que sus proveedores clave informen sobre el uso, los riesgos y la gestión del agua ("SUPPLIERREPORTS"); Si el agua presenta oportunidades estratégicas, operativas o de mercado que benefician sustancialmente / tienen el potencial de beneficiar a la empresa ("OPPORTUNITIES").

Tabla de verdad y resultados de contradicciones

Se consideraron un total de 437 casos para obtener la tabla de verdad especificada en la Tabla 1, donde se analiza la combinación de condiciones casuales junto con si se cumple o no el resultado. También se mide la consistencia.

Para la creación de la tabla de verdad, las condiciones causales son dicotómicas, con un valor de "0" cuando la respuesta a las diferentes preguntas es "no", "1" cuando "sí". Este enfoque binario se conoce como crisp set QCA (csQCA).

Tabla 1. Resultados preliminares de la tabla de verdad

#	Condiciones causales				Casos totales	Resultados		Consistencia
	EVALUATED EFFECTS	DETRIMENTAL IMPACTS	SUPPLIER REPORTS	OPPORTUNITIES		INTEGRATED (1)	INTEGRATED (0)	
1	0	0	0	0	109	33	76	30%
2	1	0	0	0	50	36	14	72%
3	0	1	0	0	1	1	0	100%
4	0	0	1	0	2	0	2	0%
5	0	0	0	1	21	14	7	67%
6	1	1	0	0	2	1	1	50%
7	0	1	1	0	0	0	0	N/A
8	0	0	1	1	6	4	2	67%
9	0	1	0	1	4	3	1	75%
10	1	0	1	0	20	18	2	90%
11	1	0	0	1	99	91	8	92%
12	0	1	1	1	1	1	0	100%
13	1	0	1	1	46	45	1	98%
14	1	1	0	1	48	47	1	98%
15	1	1	1	0	1	1	0	100%
16	1	1	1	1	27	27	0	100%

Según la identificación de filas contradictorias, como lo describe Ragin (nd), una fila que no tiene una consistencia de "0" o "1" es una fila contradictoria. Sin embargo, puede considerarse razonable relajar este estándar. Para este estudio, las filas con una consistencia entre el 30% y el 70% se han excluido como casos contradictorios. De forma que hemos considerado aquellos casos en los que la consistencia es mayor de 30% para el caso de que no integren la gestión del agua, y del 70% para los casos para los que si que la integran. En base a esto, se eliminan las filas 5, 6 y 8. La fila 7 se mantiene como una combinación causal que carece de casos pero que conceptualmente es posible y, por tanto, que debe mantenerse como lo describe Ragin (nd).

Además, se ha establecido un umbral mínimo de 2 casos, ya que menos de 2 casos puede considerarse irrelevante en comparación con el total de 437 casos. Por tanto, se han eliminado las filas 3, 7, 12 y 15.

Análisis de la tabla de verdad

En fsQCA, se proporcionan tres soluciones: solución compleja, parsimoniosa e intermedia. Según lo recomendado por Ragin (nd), hemos elegido la solución intermedia, porque “utiliza solo los restos que sobreviven al análisis contrafáctico basado en el conocimiento teórico y sustantivo”, donde el usuario ha especificado que las condiciones pueden estar presentes o ausentes para que el resultado se produzca. Los resultados del análisis se especifican en la Tabla 3. Además, la Tabla 4 incluye los porcentajes de 0 y 1.

Modelo: INTEGRATED = f(OPPORTUNITIES, EVALUATEDEFFECT, DETRIMENTALIMPACTS, SUPPLIEREPORTS)

Algoritmo: Quine-McCluskey; Solución: solución intermedia; corte de frecuencia: 1; corte de consistencia: 0,72

Tabla 2. Solución intermedia fsQCA

Función	Cobertura total	Cobertura única	consistencia
EVALUATEDEFFECT*~DETRIMENTALIMPACTS	0.63	0.18	0.88
EVALUATEDEFFECT*OPPORTUNITIES	0.70	0.09	0.96
EVALUATEDEFFECT*~SUPPLIEREPORTS*OPPORTUNITIES	0.17	0.01	0.96

Cobertura de la solución: 0.89; Consistencia de la solución: 0.91

CONCLUSIONES

La mayor relevancia empírica se muestra a través de la cobertura descrita por Ragin (2018). En este caso, mostramos que la integración de la gestión del agua está vinculada a la combinación de dos eventos: (1) haber experimentado impactos perjudiciales y (2) haber evaluado en qué medida el agua afecta la estrategia de crecimiento. Sin embargo, la experiencia de impactos perjudiciales por sí sola no parece tener una influencia significativa ya que las empresas parecen integrar la gestión del agua en la estrategia a pesar de no haber experimentado impactos perjudiciales previos. Por otro lado, haber realizado una evaluación sobre cómo el agua afecta la estrategia de crecimiento tiene un fuerte vínculo con la integración de la gestión del agua.

REFERENCIAS

- [1] Ragin, C. C. (1987). *The Comparative Method. Moving Beyond Qualitative and Quantitative Strategies*. Berkeley, Los Angeles and London: University of California Press.
- [2] Ragin, C. C.; Davey, S. (2016). *Fuzzy-Set/Qualitative Comparative Analysis 3.0*. Irvine, California: Department of Sociology, University of California.
- [3] Ragin, C. C. (2018). *User's Guide to Fuzzy-Set/Qualitative Comparative Analysis 3.0*. Irvine, California: Department of Sociology, University of California.
- [4] Ragin C.C. (n.d.). "What is Qualitative Comparative Analysis (QCA)?" http://eprints.ncrm.ac.uk/250/1/What_is_QCA.pdf
- [5] Roig-Tierno, N.; Gonzalez-Cruz, T.F.; Llopis-Martinez, J. (2017) "An overview of qualitative comparative analysis: A bibliometric analysis". *Journal of Innovation & Knowledge*, v.2, i. 1, p.p. 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.jik.2016.12.002>
- [6] Simister, N.; Scholz V. (2017). "QUALITATIVE COMPARATIVE ANALYSIS (QCA)" INTRAC, <https://www.intrac.org/wpcms/wp-content/uploads/2017/01/Qualitative-comparative-analysis.pdf>

MONITORIZACIÓN DEL PROCESO DE GALVANIZADO POR INMERSIÓN EN BAÑO CALIENTE DE ZINC

García-Díaz, J.Carlos ⁽¹⁾, Trull, Oscar ⁽²⁾, Peiró-Signes, Ángel⁽³⁾

(1) Dep. Estadística e Inv. Op. Apl. Y Calidad, UPV, juagardi@eio.upv.es

(2) Dep. Estadística e Inv. Op. Apl. Y Calidad, UPV, otrull@eio.upv.es

(3) Dep. en Organización de Empresas, UPV, anpeisig@omp.upv.es

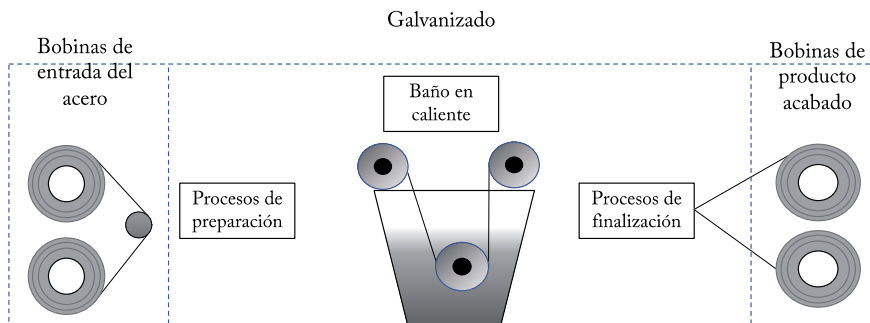
RESUMEN

La industria del automóvil requiere de la utilización en grandes cantidades de acero galvanizado. El proceso de obtención industrial más utilizado en España es el de galvanizado continuo por inmersión en baño caliente de zinc. El proceso del baño es altamente dependiente de las cantidades de aluminio presentes en el baño, lo cual requiere un control exhaustivo de calidad. En este artículo proponemos un método efectivo de control de calidad basado en gráficos de control basado en residuos que ha sido aplicado en la industria. Se muestra el método empleado y los resultados obtenidos.

Palabras clave: galvanizado, zinc, baño, calidad, control estadístico.

INTRODUCCIÓN

El acero es un material con una excelente relación de todas sus características: resistencia, peso, precio y maquinabilidad. Estas características lo convierten en un material básico de utilización en gran parte de la industria, y en especial en el sector del automóvil. Sin embargo, uno de los grandes defectos es la corrosión que padece. Es por ello que necesita de una capa protectora. La utilización del zinc como revestimiento protector se remonta a principios del siglo XIX [1]. En la actualidad existen más de 600 líneas de producción de galvanizado en caliente [2] que producen más de 100 M de toneladas de acero galvanizado gracias a ser un método eficaz y de alta capacidad productiva. La producción de acero galvanizado en baño en caliente se puede resumir



El proceso de galvanizado consiste en la adhesión del zinc en las capas superficiales del acero creando una capa de ZnFe durante el proceso en caliente. En una línea continua de galvanizado en caliente, la banda de acero se recubre pasando primero por un proceso de limpieza y preparación del material antes de ser inmerso en un crisol o baño de zinc fundido. Este baño normalmente se encuentra a una temperatura de entre 450 y 480 °C (temperatura promedio del baño de 460°C). Posteriormente se retira del baño a través de un par de aire y de chorros de limpieza, para eliminar el exceso de zinc líquido. Este proceso es el descrito en la Figura 1 como proceso de finalización. El galvanizado es un proceso en línea durante el cual la capa de zinc de la banda de acero se transforma en una capa de ZnFe por difusión. Dependiendo de la temperatura de recocido, el tiempo de recocido, el grado de acero, el contenido de aluminio en la base de Zn y otros parámetros, se forman diferentes fases intermetálicas de ZnFe en el revestimiento, que influyen en la conformabilidad del material galvanizado.

El proceso de adición de zinc al baño se realiza mediante la introducción de lingotes de aluminio-zinc (Al-Zn) que se descomponen liberando el zinc en el crisol. Para liberar el zinc, el aluminio debe disolverse por completo, y esto influye en las propiedades y la calidad del producto final. Sin embargo, conseguir que el Al se mantenga en un nivel óptimo es una tarea altamente desafiante [3]. Para controlar el proceso, se recurre a la medición del contenido de aluminio en el baño.

En este artículo se muestra un nuevo procedimiento para controlar la calidad del proceso a través de la monitorización del contenido de aluminio y realizar predicciones del contenido de la misma, pudiendo detectar causas asignables de desviación con anterioridad.

METODO

La variable de control de interés es el Al efectivo en el baño. El estricto control de la concentración de aluminio en un baño de galvanizado es extremadamente importante para cumplir con la alta calidad superficial de los aceros galvanizados que ha sido exigida por la industria. Una vez que se ha completado la fase del análisis y exploración de datos históricos, y se han corregido las causas asignables, es deseable configurar gráficos SPC para monitorear el comportamiento futuro del proceso.

El contenido de Al en el baño de zinc sin ninguna causa extraña discurre de forma predecible. Podemos asignar la serie temporal Z_t como un proceso autoregresivo integrado de media móvil (ARIMA) de modo que se formule siguiendo la notación de Box y Jenkins [4] como se indica en (1).

$$\Phi_p(B)(1-B)^d Z_t = \theta_q(B) a_t \quad (1)$$

donde B es el operador de retardo tal que $B^s Z_t = Z_{t-s}$, $\Phi_p(B) = 1 - \phi_1 B - \phi_2 B^2 - \dots - \phi_p B^p$, $\theta_q(B) = 1 - \theta_1 B - \theta_2 B^2 - \dots - \theta_q B^q$, y a_t es una secuencia de variables aleatorias de ruido blanco, con media 0 y varianza constante.

Mediante la ayuda de un software estadístico (Statgraphics), se ajustó el modelo ARIMA correspondiente. Se realizan previsiones mediante el modelo y se comparan con los datos reales, obteniendo los residuos ε_t . Si el modelo autorregresivo es fiel a los datos de contenido de Al, entonces los residuos pueden ser utilizados para monitorizar el proceso. Se utilizan los datos de los residuos para construir un gráfico de control. Además, se puede asegurar la incorrelación de los residuos.

Gráficos de control basados en las observaciones originales

Varios autores recomiendan trazar los gráficos de control con las observaciones originales utilizando límites modificados. El gráfico de control estándar de Shewhart para monitorear la media del proceso tiene límites de control en $\mu \pm k\sigma$, donde el parámetro k es generalmente 3 [5]. Esto proporciona un ARL aproximado de 370.

Cuando este proceso está bajo control, los gráficos de control deben mostrar estabilidad. La presencia de valores anómalos puede perjudicar este modelo de predicción. Es por ello que es necesario realizar un procedimiento de detección y análisis de los valores anómalos. La corrección de valores atípicos es esencial porque la presencia de uno o más valores atípicos en la serie observada puede dañar seriamente la identificación y estimación del modelo ARIMA.

El análisis de valores atípicos de los datos de series de tiempo comprende dos cuestiones clave: detección de valores atípicos (ubicación y tipo de valores atípicos en una serie de tiempo contaminada) y ajuste de valores atípicos. El proceso de detección-estimación-ajuste de valores atípicos se puede implementar utilizando software estadístico estándar para el análisis de series de tiempo, como SCA, SAS / ETS o TRAMO / SEATS. Los procedimientos estándar para la detección y corrección automática de valores atípicos consideran cuatro tipos de valores atípicos, a saber, valores atípicos aditivos, innovadores, de cambio de nivel y de cambios transitorios. Estos cuatro tipos de valores atípicos afectan una serie temporal observada de diferentes maneras. Los 4 tipos de valores atípicos son:

Valor atípico aditivo (AO). Un valor atípico aditivo es un evento que afecta a una serie solo durante un período de tiempo. Un AO podría reflejar un error de grabación.

Valor atípico innovador (IO). Un valor atípico innovador es un evento cuyo efecto se propaga de acuerdo con el modelo de proceso de ruido. En la práctica, una IO a menudo representa el inicio de una causa externa.

Cambio de nivel (LS). Un LS afecta a una serie en un momento dado y su efecto es permanente. Un valor atípico de LS es una función escalonada y podría reflejar el cambio de un mecanismo de proceso.

Cambio temporal (TC). Un TC afecta a una serie en un momento dado, y su efecto decae exponencialmente según algún factor de amortiguación, digamos δ .

La serie se analiza con todos estos tipos de valores anómalos. Estos valores se incorporan al modelo. Finalmente, el modelo ARIMA incluye estas posibles modificaciones en la serie debido a estos valores. El paso final del ajuste del modelo es la selección del modelo. Es común tener varios modelos en competencia para la serie y necesitamos un método para seleccionar el mejor de los modelos. Las técnicas más populares son el criterio de información de Akaike (AIC) y el criterio de información bayesiano (BIC). Un valor de AIC y BIC más pequeño es más favorable.

CONCLUSIONES

Los ingenieros de control de procesos usan SPC para monitorear la estabilidad, consistencia y desempeño general de un proceso. El estricto control de la concentración de aluminio en un crisol de galvanizado es extremadamente importante para cumplir con la alta calidad superficial de los aceros galvanizados que ha sido exigida por la industria. El presente trabajo propone un modelo estadístico para la predicción de la concentración

de aluminio en un baño de galvanizado de una línea continua de galvanizado en caliente. Este documento ha proporcionado un resumen de muchos de los conceptos y métodos para el monitoreo de procesos y la detección de fallas. Estos métodos aprovechan al máximo la naturaleza multivariante de los datos.

Las técnicas de diagnóstico y monitoreo multivariante tienen el poder de detectar eventos inusuales mientras que su impacto es demasiado pequeño para causar una desviación significativa en una sola variable de proceso. Esta es una ventaja importante porque esta tendencia hacia un funcionamiento anormal puede ser el comienzo de una falla grave en el proceso. Además, se investiga la aplicación de métodos de análisis de series de tiempo y control estadístico de procesos para monitorear y pronosticar niveles efectivos de aluminio. Se utilizaría un modelo SPC + ARIMA en tiempo real para monitorear los valores futuros de la concentración efectiva de aluminio en un baño de galvanizado de una línea continua de galvanizado en caliente. El modelado ARMA demostró ser una herramienta de predicción eficaz. Los datos de la concentración efectiva de aluminio están altamente autocorrelacionados. Los datos de proceso autocorrelacionados hacen que la mayoría de los gráficos de control convencionales no sean informativos, debido a la mayor frecuencia de falsas alarmas. El enfoque empírico utilizado en este trabajo ha demostrado ser un método eficiente y enfocado para predecir la concentración efectiva de aluminio. Ajustamos el modelo AR (1) a la concentración efectiva de aluminio. Los residuos de este modelo no están correlacionados. Las desviaciones en los residuos del modelo de ajuste se identifican mediante el gráfico de control. Estas salidas son indicadores de causas especiales que actúan sobre la calidad del producto. Este modelo de procedimiento se puede utilizar para controlar los niveles efectivos de concentración de aluminio. Se proponen dos gráficos de control univariados para monitorear el nivel efectivo de aluminio en el baño: un gráfico de control basado en residuos y un gráfico de control basado en las observaciones originales.

REFERENCIAS

- [1] Lamesch, J.; (2005). "The world history of galvanizing." *Rev. Metallurgie*. vol. 102, no. 2. pp. 119–126, doi: 10.1051/metal:2005113.
- [2] Ajersch, Frank; and Florin Ilinca; (2018). "Review of Modeling and Simulation of Galvanizing Operations." *Steel Res. Int.* vol. 89, no. 1. p. 1700074, doi: 10.1002/srin.201700074.
- [3] Liu, Y. H.; and N. Y. Tang; "Automating and Optimizing Bath Management Using the Computer Program PAL®."
- [4] Box, George E. P.; Gwilym M. Jenkins; Gregory C. Reinsel; and Greta M. Ljung; *Time series analysis: forecasting and control*, Fifth edit. New Jersey: John Wiley & Sons.
- [5] Nelson, Lloyd S.; (1984). "The Shewhart Control Chart—Tests for Special Causes." *J. Qual. Technol.* vol. 16, no. 4. pp. 237–239, doi: 10.1080/00224065.1984.11978921.

Evaluación de la termografía infrarroja para la medida de la temperatura alcanzada por componentes electrónicos.

Santonja, Carmina⁽¹⁾, Satorre, Miguel Á.⁽¹⁾, Luna, Ramón⁽¹⁾, Domingo, Manuel⁽¹⁾, Millán, Carlos⁽¹⁾

(1) Centro de Tecnologías Físicas. Universitat Politècnica de València 03801 Alcoi, Spain. e-mail: mcsanton@fis.upv.es

RESUMEN

El estudio del calentamiento de componentes electrónicos y de las posibles soluciones para eliminar el calor generado es fundamental para su buen funcionamiento. Las cámaras infrarrojas son una opción rápida para la detección de puntos calientes sin contacto directo [1]. La medida adecuada de la temperatura con esta técnica requiere del control de muchos parámetros, entre ellos la emisividad del elemento, que a su vez depende de la superficie estudiada. Este trabajo presenta el estudio de la variación de la temperatura de una resistencia para diferentes potencias suministradas, lo que permite estudiar el balance de energía en el elemento resistivo. El análisis se realiza por contacto directo con una sonda K de temperatura, que se utiliza a su vez para caracterizar la emisividad de la resistencia [2]. De esta manera se establecen los parámetros adecuados para la medida termográfica de su temperatura.

Palabras clave: infrarrojos, temperatura, componentes electrónicos.

INTRODUCCIÓN

La termografía Infrarroja es una técnica ampliamente utilizada en múltiples aplicaciones: tanto para el estudio de aislamientos y pérdidas de calor en la construcción, como en la industria eléctrica y mecánica, tanto para mantenimientos predictivos como para el testeo de componentes, control de calidad y caracterización de materiales [3]. Se utiliza también en aplicaciones médicas y en veterinaria. Sus posibilidades son también amplias en el monitoreo de gases y en estudios termodinámicos [4], puesto que permite el análisis de características como la disipación térmica, el calor latente y otras propiedades de los materiales relacionadas con la temperatura.

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son múltiples. Por una parte la caracterización de los parámetros de medición adecuados de la cámara termográfica, para la medida correcta de temperaturas en un componente electrónico, en este caso una resistencia. Por otra parte, el análisis de los resultados de temperatura obtenidos con la cámara térmica, por comparación con los obtenidos por contacto directo mediante sonda K calibrada de temperatura. Un tercer objetivo es el estudio termodinámico del proceso, para la posible obtención de parámetros como la capacidad calorífica c_p del elemento de estudio o el factor h de la convección.

RESULTADOS

La temperatura de la resistencia se midió con una sonda K y con una cámara termográfica. La resistencia estaba montada sobre una placa *board*, y se puso en contacto directo con la sonda K de temperatura (Figura 1, izquierda) acoplada a un polímetro Fluke. La corriente y el voltaje continuo suministrado por una fuente de alimentación de voltaje regulable, 3 V, 6 V, 9 V y 12 V, se controló mediante los polímetros, mientras que el cronómetro medía el tiempo del experimento (Figura 1, centro). Se posicionó la cámara térmica sobre un trípode, para su fijación y ajuste de distancia a un metro, para el registro de las imágenes térmicas (Figura 1, derecha).



Figura 1. Diferentes imágenes del montaje experimental.

La resistencia utilizada fue de valor $220 \Omega (\pm 5 \%)$ del Conjunto de RS 247-6746. La sonda de temperatura utilizada de tipo K, $-50 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow +1000 \text{ }^\circ\text{C}$. La cámara termográfica utilizada se trata del modelo FLIR E50, $-20 \rightarrow +650 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 2 \%)$, resolución IR 240×180 píxel y enfoque manual. Los parámetros de temperatura ambiente y humedad relativa se midieron con termohigrómetro RS 408-6109, $-20 \rightarrow +70 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 1 \text{ }^\circ\text{C})$.

Para la medida de temperaturas termográficas la cámara está equipada con varias herramientas predeterminadas. Se seleccionó la opción "Center spot" que utiliza un puntero centrado en la pantalla y que se dirige al elemento del cual queremos medir la temperatura. El modo de imagen seleccionado fue Thermal MSX (Multi Spectral Dynamic Imaging). Esta tecnología permite capturar tanto características de luz visible como una imagen térmica que facilita la identificación de dónde se encuentra el patrón de calor del objeto de estudio. Con este modo, la cámara captura imágenes infrarrojas con bordes mejorados que permiten ver el montaje experimental realizado.

Para que las mediciones realizadas sean precisas es necesario compensar los efectos de diversas fuentes de radiación. Este proceso es realizado automáticamente por la cámara, sin embargo, es necesario definirle los parámetros de medición. La escala de temperaturas se mantuvo en modo automático y aparece a la derecha de las imágenes de infrarrojos (IR) (ver Figura 1, derecha).

Definición parámetros cámara IR

Los parámetros de medición (Tabla 1), como la emisividad o la temperatura aparente reflejada, se establecieron a partir de la calibración a temperatura ambiente de los valores obtenidos con la cámara térmica y la sonda K de temperatura. Los valores de temperatura ambiente y humedad relativa se obtuvieron con el termohigrómetro RS.

Tabla 1. Parámetros de medición seleccionados en la cámara Flir E-50.

Emisividad	T aparente reflejada ($\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$)	Distancia objeto- cámara ($\pm 0.01 \text{ m}$)	Humedad relativa ($\pm 1 \%$)	T ambiente ($\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$)
0.80	24.3	1.00	31	24.3

La potencia suministrada fue de 38 mW, 159 mW, 348 mW y 632 mW (correspondientes a 3, 6, 9 y 12 V respectivamente). Siendo la energía suministrada proporcional al tiempo.

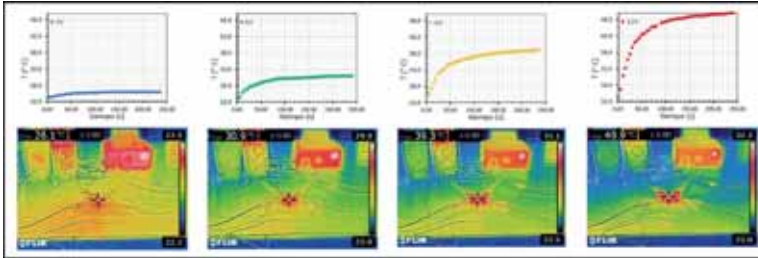


Figura 2. Arriba: temperatura alcanzada frente al tiempo registrada con sonda K. Abajo: temperatura máxima alcanzada por la resistencia registrada con cámara termográfica.

En la superior de la Figura 2 se ven las temperaturas registradas en la resistencia por la sonda K, frente al tiempo, para las diferentes potencias suministradas. En la parte inferior de la Figura 2 se observan las temperaturas máximas alcanzadas registradas con la cámara termográfica. Si estudiamos el comportamiento termodinámico del proceso ($\Delta U = Q - W$) según el criterio de signos utilizados en ingeniería, el trabajo eléctrico es negativo, porque se realiza sobre el sistema, aportando potencia a la resistencia. El calor es negativo también, puesto que se desprende del sistema. En la Figura 2 arriba, se puede apreciar un primer tramo de aumento de temperatura lineal con el tiempo, seguido de un tramo de progresiva estabilización de la temperatura, acabando por ser constante a una temperatura máxima. El calor disipado vendrá de la diferencia de temperatura con el ambiente. En el primer tramo del proceso, el calor disipado es despreciable y el trabajo eléctrico suministrado ($W = I \cdot V \cdot t$) se transforma en energía interna, que es directamente proporcional a la variación de temperatura en la resistencia ($m \cdot c_p \cdot \Delta T$). Por tanto, $I \cdot V \cdot t = m \cdot c_p \cdot \Delta T$, donde m es la masa de la resistencia. El comportamiento prácticamente lineal de la temperatura frente al tiempo es más evidente a potenciales altos (Figura 2, arriba). De esta primera parte de la gráfica podría calcularse el calor específico c_p del material que compone la resistencia a partir de la variación de la temperatura durante ese primer tramo, mediante:

$$\Delta T = \frac{I \cdot V}{m \cdot c_p} \cdot t \rightarrow c_p = \frac{I \cdot V \cdot t}{m \cdot \Delta T}$$

Cuando se llega al estado estacionario, la temperatura frente al tiempo se estabiliza, porque el trabajo suministrado ($W = I \cdot V \cdot t$) iguala al calor disipado ($Q = h \cdot A \cdot (T_s - T_\infty)$), por lo que la variación de energía interna es despreciable. (Figura 2, arriba). Por tanto, $I \cdot V \cdot t = h \cdot A \cdot T_s - h \cdot A \cdot T_{amb} = h \cdot A \cdot \Delta T$, donde h es un factor en la ley de enfriamiento de Newton, A es el área del elemento disipativo, T_s su temperatura superficial (medida con la cámara termográfica) y $T_\infty = T_{amb}$ es la temperatura del aire lejos de la resistencia (tomada con el termohigrómetro RS). Teniendo en cuenta que la pérdida de calor por radiación es despreciable, dada el área de intercambio y la variación de temperatura, se puede estudiar la disipación del calor influido por la convección natural. A falta de fuentes de convección forzada, se puede determinar el factor h de la ley de enfriamiento de Newton:

$$\Delta T = \frac{I \cdot V}{h \cdot A} \cdot t \rightarrow h = \frac{I \cdot V \cdot t}{A \cdot \Delta T}$$

Este tipo de medidas son muy útiles en ingeniería porque el factor h resulta difícil de calcular dada su dependencia de otros parámetros físicos del fluido (aire en este caso)

como su viscosidad dinámica, conductividad térmica, densidad y calor específico. En este caso, el elemento debería estar situado en una posición igual a la que ocuparía en el circuito y además se debería poder reproducir, si es necesario, la convección forzada. Con la resolución espacial de la cámara, no se aprecian variaciones significativas de temperatura dentro de la misma resistencia, aunque existen cámaras que permiten el enfoque a distancias adecuadas para poder detectar dichas variaciones. Esta precisión es necesaria para la determinación de las temperaturas en puntos de unión. Especialmente crítica es la temperatura en la posición de unión en las lámparas de tipo LED. Pequeñas variaciones en la temperatura de unión del diodo pueden variar el color de dichas lámparas como demostraron Patirnac et al. [5].

CONCLUSIONES

Puede observarse en las imágenes térmicas de la Figura 2 abajo, de izquierda a derecha que, debido al aumento de potencia suministrado a la resistencia, la temperatura máxima alcanzada por ésta va también en aumento. Esto se traduce en la diferente intensidad de rojos alcanzada por la resistencia y registrada por la cámara termográfica. Por otra parte, la temperatura alcanzada en la resistencia y registrada por la cámara térmica se corresponde con la medida con la sonda K de temperatura (Figura 2). De esta temperatura máxima se puede estudiar el factor h de convección. La cámara termográfica permite, por tanto, la determinación de temperaturas en componentes eléctricos y electrónicos sin necesidad de contacto directo. Esto ya es ampliamente empleado en la detección de averías eléctricas debido a sobrecalentamientos indeseados. Sin embargo, para la medición correcta de las temperaturas a las que se ven sometidos los diferentes elementos, hay que caracterizar correctamente la superficie. En caso de no hacerlo, se pueden cometer errores de hasta decenas de grados. Esto impide la determinación simultánea de diferentes temperaturas en las fotografías, a no ser que sean corregidas para cada tipo de superficie de todos los elementos estudiados. Por otro lado, la iluminación también debe ser corregida. En su presencia la luz se reflejará en ellas dependiendo del tipo de luz, de superficie y de su posición frente a la iluminación, falseando los resultados de las medidas. Por ello es necesario caracterizar, como se ha hecho en este trabajo para un caso particular, los elementos a estudiar en cada caso, atendiendo a las condiciones de medición.

REFERENCIAS

- [1] Ramspeck, K. et al. (2014) "In-line Thermography for Reliable Hot Spot Detection and Process Control". *Energy Procedia*, 55, 133-140.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.097>
- [2] Marinetti, S.; Cesaratto, P. G. (2012) "Emissivity estimation for accurate quantitative thermography". *NDT & E International*, 51, 127-134.
<https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2012.06.001>
- [3] Meol, C.; Carlomagno, G. M.; Giorleo, L. (2004) "The use of infrared thermography for materials characterization". *Journal of Materials Processing Technology*, 155, 1132-1137.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.268>
- [4] Bedoya, A. et al. (2020) "Measurement of the thermal conductivity of fluids using laser spot lock-in thermography". *Measurement*, 158, 107740.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107740>
- [5] Patirnac, S.; Satorre, M.Á.; Gilabert, E. (2013) "Variación de la cromaticidad con la temperatura de unión en LEDs de alta potencia". Alcoy: *I Congreso I+D+i Campus d'Alcoi*. Editado por Compobell, 137-140. ISBN: 978 84 941363 6 8

Revalorización de papel reciclado con borra y esparto.

Blasco, Ana María⁽¹⁾, Prats, Jesús⁽¹⁾, Tórriz, Eunise Marisé⁽¹⁾, Samper, María Dolores Samper⁽²⁾, Ferri, José Miguel⁽²⁾

(1) *Estudiante Grado de Ingeniería Química, anplapl@alumno.upv.es, jeprapa@alumno.upv.es, eutorro@alumno.upv.es*

(2) *Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM) masammad@upv.es, jofera@upv.es*

RESUMEN

Para la obtención de papel se requiere de la utilización de mucha cantidad de madera, pero afortunadamente se utiliza madera de bosques sostenibles y se recicla una elevada cantidad de papel, con una tasa del 75% en España en el año 2017.

Este proyecto consta del estudio y posterior análisis para la determinación del efecto que tiene las adiciones de diversas cargas celulósicas, borra procedente de residuos de telares y esparto (*Stipa tenacissima*), en el proceso de reciclaje del papel común, como el que se podría obtener de la industria papelera.

Palabras clave: reciclado del papel, carga celulósica, fibras, caracterización.

INTRODUCCIÓN

La producción del papel es posible gracias a la puesta en marcha de un ciclo que parte de un recurso natural y renovable como la fibra de celulosa, y que se cierra con los sucesivos procesos de reciclaje. El ciclo se inicia con la fabricación de celulosa a partir de la madera, para continuar con la posterior fabricación de papel con esa fibra virgen, al que se le da más de una oportunidad con el reciclado. El reciclaje del papel lo que permite es optimizar el uso de un recurso natural y renovable como es la fibra de celulosa.

Cabe destacar que un mismo papel no puede reciclarse una y otra vez de manera indefinida. La explicación es sencilla: su celulosa se daña en cada proceso de reciclado. De hecho, el papel es uno de los materiales que más desgaste sufre durante su tratamiento. Por esta razón, la fibra de celulosa se va rompiendo durante la fabricación del papel reduciendo su resistencia. Sin embargo, hay que tener en cuenta que se puede reciclar en torno a seis o siete veces, sin que haya perdido calidad como para ser desechado. Aunque en cada ocasión pierda un poco de calidad, estaremos aprovechando al máximo este recurso. Lo más habitual es añadir una cierta cantidad de fibra virgen durante el proceso de reciclado. De esta forma, aseguramos que no se pierda calidad y que se recuperen los niveles perdidos.

Entre las metas del objetivo 'Producción y consumo responsables', están el lograr la gestión sostenible de los recursos naturales de aquí a 2030 o reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización. Todo esto entra en la línea de objetivos de desarrollo sostenible (ODS), número 12 establecido por la Naciones Unidas [1].

Las cifras del reciclado del papel según datos de ASPAPEL, indican que en España se reciclan anualmente 5,2 millones de toneladas de papel usado, lo que sitúa al país como el segundo que más recicla de Europa, solo por detrás de Alemania y empatado con Francia e Italia [2]. En la actualidad, en España se recogen casi siete de cada diez kilos de los que se consumen para reciclar.

En este trabajo se ha estudiado la revalorización del proceso de reciclado de papel añadiendo al papel reciclado diferentes cantidades de cargas celulósicas, borra y esparto, y caracterizando el papel mediante tracción y desgarrar.

EXPERIMENTAL

Material

Como base para la fabricación del papel reciclado se ha utilizado papel recuperado de oficina triturado, y como cargas seleccionamos borra cuya procedencia viene del desecho de la industria textil y esparto de procedencia de desecho de material sobrante de la construcción.

Procedimiento

El procedimiento de este proyecto ha consistido en estudiar las propiedades del papel reciclado añadiendo diferentes cargas celulósicas, siendo seleccionadas como cargas la borra y el esparto.

Al tratarse la borra de un material de desecho de la industria textil que ya está triturado y con una longitud de fibra aceptable para usarse en el proceso del reciclado del papel. Sin embargo, la fibra de esparto tiene una longitud elevada y se procedió a cortar la fibra a un tamaño de 10 mm.

La cantidad de papel para efectuar cada hoja de muestra es de 25 g y en la Tabla 1 se puede observar las proporciones de papel, tipo y cantidad de carga que contiene cada muestra.

Tabla 1. Identificación de las muestras y composición.

Muestra	Composición	Proporción
P-B	Papel + Borra	15% Borra + 85%Papel
P-E	Papel + Esparto	15% Esparto + 85% Papel
P-E-B	Papel + Esparto + Borra	8% Esparto + 7% Borra + 85%Papel
P	Papel	100% Papel
P-Es	Esparto sin hidrolizar	15% Esparto sin hidrolizar + 85% Papel

Además, con el fin de mejorar la interacción entre las fibras de celulosa del papel y las cargas celulósicas se realizó un tratamiento alcalino a las cargas celulósicas para eliminar suciedad y conseguir dejar expuestos en la superficie los grupos hidroxilo (-OH) que forman parte de la estructura química de la carga celulósica seleccionada, la cual al ser una carga natural de origen vegetal está compuesta por celulosa y lignina. Para realizar este procedimiento se sumergieron las diferentes cargas en una disolución de

sosa al 10% en peso durante 24 h, posteriormente se lavan con agua varias veces para eliminar cualquier resto de sosa y se secaron en una estufa a 50 °C durante 48 h.

Para la obtención de las hojas de papel reciclado de cada tipo de muestra se utilizó el residuo de papel remojado durante 24 h y se trituró para separar las fibras de celulosa. Una vez triturado se añadieron las diferentes cargas y se removió hasta su homogeneización y se procedió a la obtención de las hojas de papel utilizando tamices. El exceso de humedad de las hojas se eliminó mediante un prensado a 7 toneladas y posteriormente se secaron las hojas en una estufa a 50 °C durante 24 h.

El análisis macroscópico de las hojas de papel reciclado obtenido se ha realizado mediante la lupa estereoscópica Olympus SZX7 a 56 aumentos. Para la realización de los ensayos de tracción y de desgarro se ha utilizado una máquina universal de ensayos de la marca Ibertest modelo DUOTRAC-10/1200-400 con una célula de carga de 10 kN. Las probetas de tracción se cortaron con guillotina y con unas dimensiones, reguladas por la norma UNE-57-028-89/1, de 150 mm de largo y 20 mm de ancho y se ensayaron 5 probetas de cada muestra a una velocidad de 5 mm/min. Por otra parte, los ensayos de desgarro se rigen por la norma UNE-EN ISO 6383-1:2016 que determina la fuerza a partir de la cual se propaga una fisura. Las probetas tienen unas dimensiones de 55 mm por 25 mm. En la parte estrecha se hace un corte de 30 mm que actúa de iniciador de fisura y sirve para amarrar cada una de las partes a cada una de las mordazas. En dicho ensayo solamente se registra la fuerza máxima de desgarro y la fuerza media una vez superada la fuerza máxima. La velocidad de ensayo fue de 20 mm/min y se analizaron 5 probetas por formulación.

RESULTADOS

En la Figura 1 y en la Tabla 2 se pueden observar los resultados obtenidos en tracción y desgarro, respectivamente. Se puede apreciar que la adición de las cargas mejora el alargamiento pero disminuye la resistencia, sin embargo la fuerza a desgarro aumenta al añadir las cargas, siendo la muestra con esparto sin tratar la que mejor propiedades proporciona.

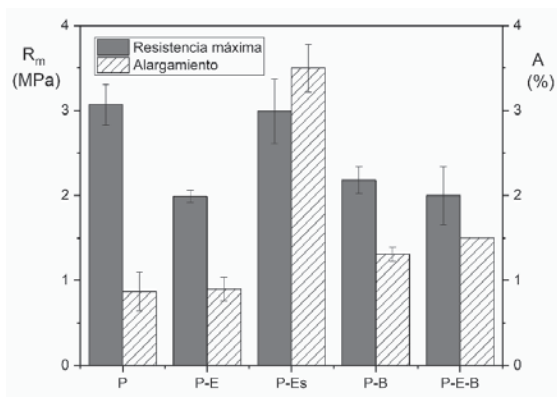


Figura 1. Propiedades a tracción, resistencia máxima y alargamiento, de las diferentes muestras de papel reciclado.

En la Figura 2 se puede observar la caracterización morfológica del papel obtenido en las muestras de solo papel, papel reciclo con borra y papel reciclado con esparto sin

tratar. Se aprecian pequeñas partículas de color que corresponden a la tinta del papel recuperado, además en la muestra que presenta borra se aprecia que las fibras se han dispersado correctamente en toda el área observada y en la muestra que contiene esparto se aprecia que el esparto está recubierto por completo con fibras de celulosa lo que indica la buena interacción con las fibras de celulosa y por tanto la mejora en el alargamiento del papel y en las condiciones de desgarro.

Tabla 2. Ensayos de desgarro.

Muestra	Fuerza máxima (N)	Fuerza media (N)
P-B	1.80 (0.75)	1.56 (0.81)
P-E	1.81 (0.59)	1.47 (0.78)
P-E-B	1.29 (0.76)	1.19 (0.71)
P	1.04 (0.24)	0.88 (0.26)
P-Es	2.35 (0.62)	1.53 (0.36)

El valor entre paréntesis corresponde a la desviación de las medidas efectuadas.

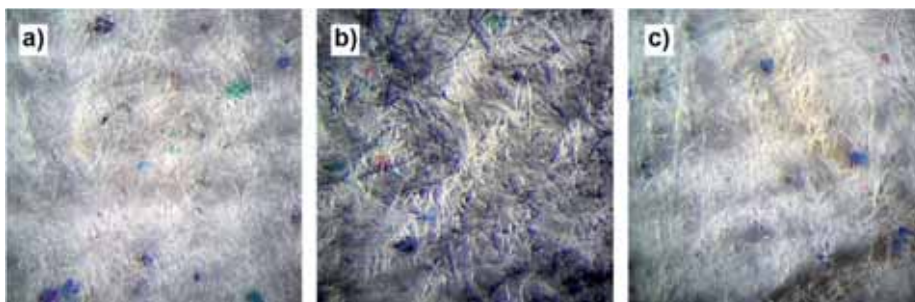


Figura 2. Imágenes obtenidas mediante lupa estereoscópica a 50 aumentos de las muestras a) papel reciclado, b) papel reciclado con borra y c) papel reciclado con esparto sin tratar.

CONCLUSIONES

Lo que se ha realizado en este proyecto ha sido comparar las propiedades del papel reciclado al añadir diferentes cargas celulósicas con el papel estándar. Los resultados más destacables son los obtenidos en la muestra realizada con papel y esparto sin tratamiento; el cual presenta unas características de resistencia y alargamiento muy superior al resto. Lo más sorprendente es que al no requerir un tratamiento previo resulta ser muy atractivo para la aplicación en la industria papelera.

REFERENCIAS

- [1] Guterres, Antonio. (2017). *Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2017*. Retrieved from Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de la Secretaría de las Naciones Unidas.
- [2] Asociación Española de Fabricantes de Pasta, Papel y Cartón. (2018). "MEMORIA DE SOSTENIBILIDAD 2018".

Extracción y caracterización de resina floral de planta exótica para su uso como aditivo en materiales ecoeficientes

De La Rosa-Ramírez, H.⁽¹⁾, Ferri, José Miguel⁽¹⁾, Hernández-Fernández, Joaquín⁽²⁾, Lopez-Martínez, J.⁽¹⁾, Samper, M.D.⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante).

(2) Department of Natural and Exact Sciences, Universidad de la Costa, Calle 58 # 55-66, Barranquilla 080002, Colombia.

*e-mail: hardela@epsa.upv.es

RESUMEN

La resina floral de *Clusia rosea* (RFCR) se ha obtenido por medio de extracción soxhlet en presencia de etanol como disolvente orgánico. La sustancia viscosa obtenida, de color marrón oscuro y de carácter quebradizo a temperatura ambiente, se comporta como un material termoplástico. Resultados experimentales de caracterización térmica del extracto muestran una temperatura de fusión (T_m) alrededor de los 120 °C, una temperatura de transición vítrea (T_g) de 63 °C y una temperatura de inicio de degradación ($T_{-5\%}$) de 249 °C, datos obtenidos mediante técnicas de calorimetría diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), respectivamente.

Palabras clave: *Clusia rosea*, resina floral, Copey, aditivo natural.

INTRODUCCIÓN

La familia de las *Clusiaceae* abarca una diversidad de géneros de plantas con flor de más de 1200 especies, siendo la más común la *Clusia rosea* o Copey. Dicha planta ornamental es endémica de las indias occidentales y pertenece a uno de los cuatros géneros capaces de producir resina floral [1]. La resina floral de la *Clusia rosea* (RFCR) está constituida mayormente por *nemorosona*, la cual es una benzofenona poliisoprenilada con propiedades antibacteriana [2]. Debido a las características pegajosa, viscosa e hidrofóbicas de este extracto, es recolectado por diferentes insectos, principalmente las abejas, para la construcción de nidos [3]. Por tanto, debido a las mencionadas características de la resina floral, ésta se considera como componente potencial de origen renovable para su empleo como agente aglutinante en compuestos poliméricos ecoeficientes. En el presente trabajo se extrae la resina a partir de la flor de *Clusia rosea* seca y posteriormente se realizan ensayos de caracterización térmica (DSC y TGA) y termomecánica (DMTA) con el objetivo de identificar las principales transiciones térmicas y su relación con las propiedades mecánicas además de evaluar su estabilidad frente a la temperatura.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

En la extracción de la resina se empleó Etanol 96% EMSURE® Reag. Ph Eur. La flor de *Clusia rosea* fue recolectada en el valle de San Juan, región occidental de la República Dominicana.

Extracción de la resina floral y ensayos de caracterización

Después de separar la corteza áspera de la flor seca, la pulpa se trituró empleando un molino ultra-centrífugo ZM 200 Restsch GmbH (Haan, Alemania) a una velocidad de rotación de 10.000 rpm con un tamiz de 250 μm , obteniendo así un polvo semejante al serrín de madera. La resina floral de clusia rosea se separó del residuo sólido por medio de extracción soxhlet en presencia de etanol. El disolvente orgánico (300 mL) fue depositado en un matraz de base redonda posicionado sobre un manto calefactor con temperatura constante a 80 °C. Una vez obtenida la resina floral junto al disolvente, se empleó un evaporador rotativo para la separación de los componentes de la disolución.

Los valores de transición térmica de la RFCR fueron determinados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) programando un ciclo dinámico de calentamiento desde 25 °C a 220 °C mediante un equipo Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Suiza). La estabilidad térmica fue evaluada mediante un analizador termogravimétrico Linseis TGA PT1000 (Selb, Germany), colocando una muestra con peso promedio de 10 mg en un crisol de alúmina (70 μl) sometido a un ciclo dinámico desde 25 °C a 700 °C. Ambos ensayos térmicos fueron realizados a una velocidad de calentamiento 10 °C min^{-1} en atmosfera inerte de N_2 . Además, se realizó un análisis dinámico mecánico (DMTA) en modo torsión, utilizando un reómetro oscilatorio AR G2 de TA Instruments (New Castle, EE. UU.). El ensayo se realizó sobre una probeta con dimensiones aproximadas de (40 \times 10 \times 4 mm^3) en un rango de temperatura de 35 a 80 °C, a una velocidad de calentamiento de 2 °C min^{-1} , con una frecuencia de 1 Hz y una deformación máxima (γ) de 0,1%.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las cantidades de material empleado en la extracción de la resina floral y la cantidad final de resina floral obtenida después de eliminar el disolvente por evaporación. Obteniendo un 29,3 % de RFCR de la pulpa triturada.

Tabla 1. Resumen de la cantidad de material procesado y cantidad de resina floral obtenida.

Material	Cantidad de material procesado/obtenido (g)	Cantidad de resina extraída de la pulpa triturada (%)
Pulpa seca de la flor de Clusia rosea	150	29,3
Polvo después de triturada la pulpa	147	
Residuo solido después de extraída la resina	102	
Resina floral de Clusia rosea (RFCR)	43	

En la Figura 1 se muestra la curva calorimétrica versus temperatura de la muestra de resina floral analizada. El salto de la línea base localizado entre los 50 °C y 70 °C aproximadamente, está relacionado con la temperatura en la que el material pasa de un estado rígido a un estado reblandecido, representado por la temperatura de transición vítrea (T_g) y que muestra un valor de 63,4 °C. Por otra parte, se observa un pico endotérmico sobre 120 °C que está asociado a la temperatura de fusión (T_m) de la RFCR, la cual muestra además un inicio de dicha fusión a temperaturas superiores a 80°C.

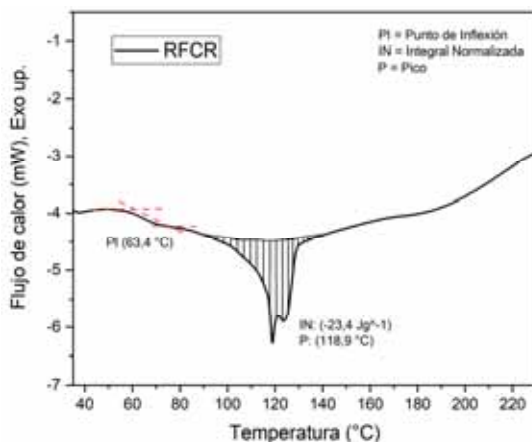


Figura 1. Análisis calorimétrico de la resina Clusia rosea.

En cuanto al análisis termogravimétrico se observa (Figura 2) que existen un inicio de la degradación a 249 °C que se relaciona con la $T_{5\%}$ (Figura 2a), es decir cuando la pérdida de masa alcanza el 5% de la masa total de la muestra. Sin embargo, la velocidad de degradación máxima (T_{max}) se sitúa a 330 °C, valor que se representa por un pico en la curva de la segunda derivada (Figura 2b).

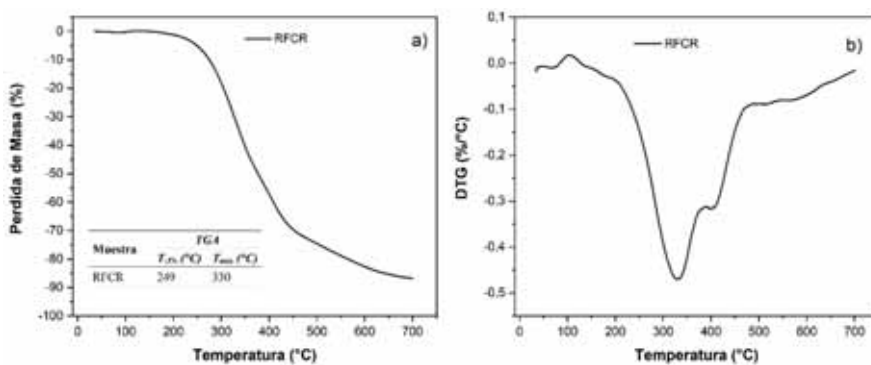


Figura 2. Análisis termogravimétrico de la resina Clusia rosea.

Finalmente, en la Figura 3 se observa el comportamiento viscoelástico de dicha resina en función de la temperatura corroborándose que existe un reblandecimiento entre 40°C y 60°C. Concretamente, la temperatura de reblandecimiento se representa mediante la T_g y ésta se obtiene a partir del valor del pico de la curva “tan δ ” que en concreto es de 53,8 °C. Por tanto, se corrobora que existe una T_g observada mediante la técnica de DSC y DMTA y en consecuencia la resina pasa de un estado rígido a un estado gomoso cuando superamos dicha temperatura de reblandecimiento. Además, en paralelo se observa la pérdida de módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdidas (G'') conforme aumenta la temperatura, lo que indica que dicha resina pierde rigidez con el aumento de la temperatura.

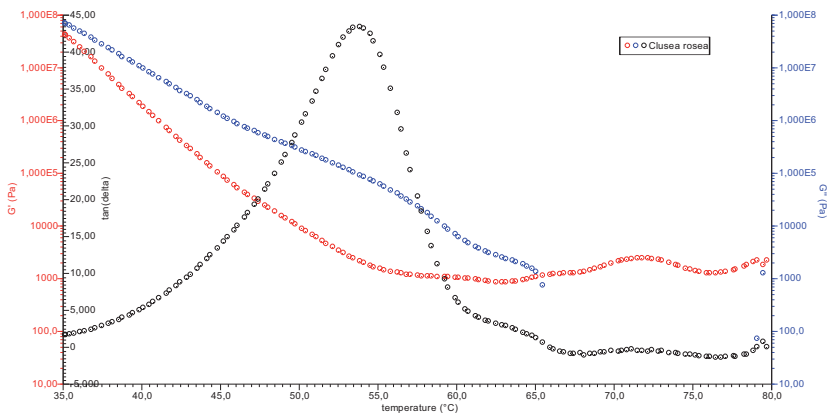


Figura 3. Análisis dinámico mecánico de la resina Clusia rosea.

CONCLUSIONES

Al final del proceso de extracción se obtuvo un 29,3 % de RFCR, una vez separado los restos sólidos y el disolvente. Los resultados de caracterización térmica indican un pico de fusión próximo a los 120 °C. Sin embargo, en el análisis dinámico mecánico se observó que, a temperaturas menores, entorno a los 40-60 °C, el material presenta un reblandecimiento y a temperatura de 80 °C el material se comporta como si estuviera fundido completamente. A través del TGA, se observó un inicio de degradación de la RFCR a los 249°C, mientras que la velocidad de degradación máxima se identificó a los 330 °C. Además, se observó que por encima de los 600 °C y hasta los 700 °C permanece aproximadamente un 10 % de residuo de RFCR sin llegar a degradar.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido apoyado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España, PROMADÉPCOL (MAT2017-84909-C2-2-R). De La Rosa-Ramírez. H agradece a la UPV por beca recibida a través del programa (FPI-2018-S2-31946)

REFERENCIAS

- [1] Hochwallner, Heidrun; Weber, Anton (2006). "Flower development and anatomy of *Clusia valerioi*, a Central American species of Clusiaceae offering floral resin". *Flora Morphol. Distrib. Funct. Ecol. Plants*, v. 201, n. 5, p.p. 407–418, doi: 10.1016/j.flora.2005.07.017.
- [2] de Castro Ishida, Vanna Francine; Negri, Giuseppina; Salatino, Antonio; Bandeira, Maria Fulgência C. L. (2011). "A new type of Brazilian propolis: Prenylated benzophenones in propolis from Amazon and effects against cariogenic bacteria". *Food Chem.*, v. 125, n. 3, p.p. 966–972, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.09.089.
- [3] Armbruster, W. Scott (1984). "The Role of Resin in Angiosperm Pollination: Ecological And Chemical Considerations". *Am. J. Bot.*, v. 71, n. 8, p.p. 1149–1160, doi: 10.1002/j.1537-2197.1984.tb11968.x.

Composites reforzados con fibra de carbono mediante tecnología TFP

Domenech-Pastor, Jorge ⁽¹⁾

(1) Asociación de Investigación de la Industria Textil – AITEX

Plaza Emilio Sala 1, ES03801 Alcoy, España.

E-Mail: jdomenech@aitex.es

RESUMEN

Es sabido que los composites reforzados con carbono son más resistentes en la orientación de las fibras. Sin embargo, los tejidos de calada convencionales están limitados en términos de orientaciones de fibra a 0° y 90°, excepto los tejidos axiales que pueden orientar las fibras en ángulos, como: 30° 45° 60°, etc. En este sentido, la isotropía del material se incrementa con tejidos superpuestos con estructuras de tejidos 2D y 3D. Es interesante plantearse el desarrollo de composites personalizados con fibras en orientaciones curvas que se adapten al diseño y forma del producto final, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y su comportamiento. La orientación de las fibras en múltiples direcciones ofrece una nueva percepción para estudiar la anisotropía de los polímeros reforzados con fibra de carbono. La colocación de fibras a medida (TFP) utilizada en el bordado puede producir textiles con diseños curvilíneos alineando estas fibras de refuerzo de acuerdo con el diseño, la forma y la geometría del producto.

Este estudio caracteriza y analiza las propiedades mecánicas de los composites con fibra de carbono bordada a medida bajo esfuerzos de tracción de un diseño curvilíneo en comparación con composites con fibras dispuestas unidireccionalmente.

Palabras clave: bordado, Tailored Fibre Placement (TFP), polímeros, anisotropía, textil, tracción, moldeo por transferencia de resina

INTRODUCCIÓN

Los composites poliméricos reforzados con fibra se utilizan debido a sus ventajas de alta resistencia y bajo peso en muchas industrias, como la automotriz y la aeroespacial [1]. Sin embargo, uno de los principales problemas del uso de composites poliméricos reforzados con fibras es que los tejidos de fibra de carbono disponen las fibras de forma perpendicular y unidireccional, y cuando las piezas presentan diferentes formas, para obtener las propiedades adecuadas es necesario superponer varios tejidos de refuerzo.

En la industria de los compuestos, generalmente las fibras de vidrio y carbono son los materiales más utilizados debido a su alta relación resistencia / peso [2]. En general, incluyen alta resistencia a la tracción, buena resistencia a la compresión, alto módulo de tracción, baja densidad, buena resistencia térmica, baja expansión térmica, buena conductividad eléctrica y térmica y resistencia química [3,4]. Estos tejidos están limitados en cuanto a la alineación de las fibras ya que solo pueden variar el ligamento provocando efectos visuales u ornamentales; y la única forma de modificar la orientación de las fibras es a través de tejidos axiales que permiten orientar las fibras en ciertos ángulos de inclinación, pero todos ellos en línea recta y unidireccional, sin curvas [5,6]. Esta superposición aumenta el tiempo de procesamiento del composite y depende de la experiencia del trabajador para disponer las fibras y tejido de refuerzo. Los compuestos reforzados con carbono son más fuertes en la orientación de las fibras [7]. Es evidente la mejora en las propiedades mecánicas y el comportamiento al combinar múltiples

tejidos con varias orientaciones de fibras y alinearlos en la dirección de la tensión. Esto implica que, para lograr un cierto comportamiento del composite en una determinada dirección, es necesario superponer varios tejidos, aumentando la cantidad de fibra y el costo del composite. Esto no sucede cuando se utiliza la tecnología de bordado TFP (Tailored Fiber Placement), ya que permite fabricar composite con geometría axial variable, logrando estructuras laminares con fibras alineadas en múltiples direcciones para lograr el rendimiento mecánico deseado [8].

OBJETIVOS

Este estudio tiene como objetivo, sin utilizar tejidos de calada, evaluar el comportamiento ante esfuerzos de resistencia a la tracción vertical de polímeros reforzados con colocación de fibras a medida, producidos mediante tecnología de bordado en dos estructuras diferentes. Uno con fibras orientadas en dirección horizontal y vertical (simulando tejidos de calada con ligamento tafetán) denominado TCT1, y otro con fibras con orientaciones curvilíneas denominadas TFP1.

A diferencia del enfoque convencional de tejer las fibras de un composite y luego cortar la tela a la forma requerida, la técnica TFP organiza las fibras alineándolas exactamente donde más se necesitan para el desempeño estructural y cosiéndolas a un sustrato base. Esta técnica ofrece libertad de colocación de las fibras, permitiendo que las fibras se orienten en las direcciones óptimas para transportar cargas, asegurando la estabilidad durante el procesamiento y reduciendo el desperdicio de fibras [8,9]. Para el desarrollo del composite, la técnica TFP debe combinarse con procesos posteriores de moldeo cerrado, como la RTM o la infusión de resina asistida por vacío [10].

Materiales y equipos utilizados

La fibra de carbono utilizada para desarrollar el composite ha sido multifilamento 12 K continuo de 880TEX, bordada sobre un sustrato no tejido de polipropileno de 0,25 mm de espesor y 30 g/m². El peso por metro cuadrado de los productos obtenidos no presenta diferencias significativas. El sustrato bordado TCT1 resultante tiene un peso de 646,79 g/m² y el TFP1 524,15 g/m². Como matriz del composite se ha utilizado una resina de poliéster DCPD (Resina de DiCicloPentadieno), para evitar el contacto con VOCs (compuestos orgánicos volátiles).

Para la formación del composite se utilizó el equipo RTM (Resin Transfer Moulding) asistido por vacío y la máquina de bordar del fabricante ZSK. Para el corte de las muestras según UNE-EN ISO 527-1: 2019 se utilizó una máquina CNC (Control Numérico Computarizado). Por último, para el ensayo de resistencia a la tracción se utilizó la máquina universal de ensayos. Se utilizaron muestras con una sección de 10 x 1,2 mm.

Proceso y realización de ensayos

Dos textiles obtenidos por procesos de bordado se probaron bajo esfuerzos de resistencia a la tracción vertical, porque las muestras fueron producidas para ser probadas en esa dirección. Se estudiaron dos diseños de colocación de fibras, uno con hilos en vertical y horizontal (TCT1) y otro con hilos orientados en sentido vertical y horizontal curvilíneo (TFP1) (Fig.1). Se probaron cinco muestras de cada diseño bajo esfuerzos de resistencia a la tracción vertical. Para el cálculo de los valores de tracción y la representación gráfica solo se consideraron para este estudio los 3 valores más coherentes.

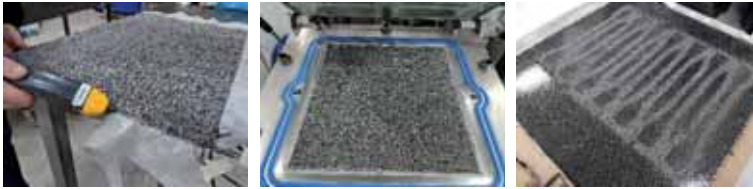


Figura 1. Procesos fabricación del composite y corte de probetas.

RESULTADOS

De los resultados obtenidos (Tabla 1) se observa que los diseños curvilíneos (TFP1) mejoran las propiedades de tracción ya que se produce un aumento de la resistencia a la tracción de 125,7 MPa para la muestra TCT1 a 140,7 MPa para la muestra TFP1, lo que representa un aumento del 11,9%. En cuanto al Módulo de Young, se puede observar una disminución notable con respecto a la muestra de referencia TCT1, pasando de 6267 MPa a 4371 MPa, lo que representa una disminución del 30,2%. Finalmente, en cuanto al alargamiento, se puede observar como el diseño de TFP1 muestra un mayor alargamiento con respecto a la muestra de referencia, produciendo un aumento del 39,62%, pasando de 3,5% para la muestra TCT1 al 4,9% para la muestra TFP1.

Tabla 1. Resultados ensayo de Tracción.

Muestra	TCT1			TFP1		
	Módulo elástico (MPa)	Resistencia máxima (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo elástico (MPa)	Resistencia máxima (MPa)	Alargamiento (%)
1	5400	113,4	3,4	5400	169,6	5,7
2	6650	150,8	3,3	4214	129,5	4,0
3	6750	112,8	3,7	3500	123,1	4,9
Promedio	6267 + 752	125,7 + 21,8	3,5 + 0,2	4371 + 960	140,7 + 25,2	4,9 + 0,9

CONCLUSIONES

Los composites con colocación de fibras axiales como TCT1 tienen un buen comportamiento en cuanto a propiedades mecánicas cuando los esfuerzos van en la misma dirección que la fibra. Por el contrario, obtienen malos resultados cuando el esfuerzo se aplica en una dirección diferente (p. ej., perpendicular) a la fibra. Por otro lado, los composites con fibras alineadas curvilíneas obtienen mejores resultados debido a la superposición de fuerzas y al fenómeno de descomposición de cargas en componentes de normales (verticales y horizontales) a lo largo de las fibras e interfase de la matriz de resina. Esta descomposición de esfuerzos explica por qué la resistencia máxima a tracción es mayor en TFP1 que en TCT1, ya que las fuerzas agregadas en TFP1 son mayores que la fuerza soportada por TCT1.

En el caso de estudio, se obtiene una mejora de aproximadamente un 12% de la resistencia máxima a la tracción utilizando la misma cantidad de fibra en ambos composites y sin incremento de costes. Este aumento del 12% puede considerarse mucho en algunos dominios industriales y puede ser muy importante para aplicaciones de altas prestaciones como la industria automotriz o aeroespacial. Además, la TFP1 es

menos rígida que la TCT1 y la muestra de TFP1 tiene un comportamiento más elástico. Actualmente, dentro de esta nueva y prometedora línea de investigación, se están estudiando nuevas estructuras de tejidos fabricados por la máquina de bordar con el objetivo de obtener materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido desarrollado en el marco del proyecto LIGHTCOMP 2021. El proyecto LIGHTCOMP 2021, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE, y está cofinanciado por los fondos FEDER de la UE, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020. (IMDEEA/2021/44)



REFERENCIAS

- [1] Keskin R.; Gocek, I.; Ozkoc, G. (2013). "Polyamide66 composites reinforced with short glass fibers". *Annals of the University of Oradea. Fascicle of Textiles, Leatherwork*, v. XIV, n. 1, p.p. 61–65.
- [2] Yukseloglu, S. Muge; Canoglu, Suat (2017), "Natural fibre composites: a review on flax fibres". *Annals of the University of Oradea. Fascicle of Textiles, Leatherwork*, v. XVIII, n. 1, p.p. 137–142.
- [3] Chand, S. (2000). "Review Carbon fibers for composites". *Journal of Materials Science*, v. 35, p.p 1303–1313. <https://doi.org/10.1023/A:1004780301489>
- [4] da Rocha, R. J. B.; Pina, L. M. P.; Gomes, M.; Sousa, J. P. (2020). "Evaluation of impact resistant composites for aircraft cockpit". *Materiales Compuestos*, v. 4, n. 1, p.p 1-9.
- [5] Irina, M. M. W.; Azmi, A. I.; Tan, C. L.; Lee, C. C.; Khalil, A. N. M. (2015). "Evaluation of mechanical properties of hybrid fiber reinforced polymer composites and their architecture". *Procedia Manufacturing*, v. 2, p.p. 236-240.
- [6] Liang, Y.; Wang, H.; Gu, X. (2013). "In-plane shear response of unidirectional fiber reinforced and fabric reinforced carbon/epoxy composites". *Polymer Testing*, v. 32, n. 3, p.p 594-601.
- [7] Villegas, D. F.; Pedraza-Rosas, S. L.; Toloza-Meza, S. A. (2019). "Tensile mechanical behavior of a polymeric composite reinforced with 4-axial carbon fiber woven". *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1386, n. 1, p.p 12034.
- [8] Bittrich, L.; Spickenheuer, A.; Almeida, J. H. S.; Müller, S.; Kroll, L.; Heinrich, G. (2019). "Optimizing variable-axial fiber-reinforced composite laminates: the direct fiber path optimization concept". *Mathematical Problems in Engineering*, v. 2019.
- [9] El-Dessouky, H. M.; Saleh, M. N.; Gautam, M.; Han, G.; Scaife, R. J.; Potluri, P. (2019). "Tailored fibre placement of commingled carbon-thermoplastic fibres for notch-insensitive composites". *Composite Structures*, v. 214, p.p. 348-358.
- [10] Gabriel, F.; Nebel, D.; Fürst, A. (2018). "Automated Continuous Fabrication of Load-Path Adapted Thermoplastic Fiber Prepregs". *Conference: ECCM18-18th European Conference on Composite Materials*.

Revalorización de HDPE procedente de RSU con sepiolita

Peinado López-Cepero, Francisco⁽¹⁾, Pavón, Cristina P.⁽²⁾, Rayón, Emilio⁽³⁾,
Samper, M^a Dolores⁽⁴⁾

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

(1) frapeilo@alumni.upv.es

(2) cripava1@epsa.upv.es

(3) emraen@upvnet.upv.es

(4) masammad@upnet.upv.es

RESUMEN

El polietileno de alta densidad (HDPE) procedente de residuos sólidos urbanos presenta un olor muy desagradable debido a la contaminación con materia orgánica y en muchas ocasiones es un material que no se recicla, a pesar de tener una buena calidad y termina en vertedero. Con el fin de disminuir la problemáticas del olor de este tipo de residuos, se han utilizado diferentes cantidades de sepiolita, del 3 al 15% en peso, en una matriz de HDPE proveniente de residuos sólidos urbanos y se han evaluado diferentes propiedades.

En este trabajo se ha evaluado las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mecánicas mediante el ensayo de tracción de HDPE con diferentes cantidades de sepiolita. Como principales resultados se observa que la sepiolita desciende ligeramente la temperatura de fusión del material y, en cuanto a las propiedades mecánicas el aumento del porcentaje de sepiolita tiene un efecto de refuerzo al mejorar la resistencia a tracción pero disminuye las propiedades dúctiles.

Palabras clave: Polietileno de alta densidad, reciclado, residuos sólidos urbanos, sepiolita, propiedades mecánicas, propiedades térmicas.

INTRODUCCIÓN

El aumento de la conciencia medioambiental de la sociedad y el descenso de las reservas de petróleo actúan como pilares para el desarrollo de materiales más respetuosos con el medioambiente como son los polímeros de origen bio o el reciclado de plásticos entre otros.

El polietileno, junto con el polipropileno (PP), es uno de los plásticos de mayor consumo en el sector del *packaging* debido a sus buenas propiedades barrera y su elevada resistencia a ácidos y álcalis. Sin embargo, el polietileno se obtiene a base de petróleo y no es biodegradable y, como consecuencia, presenta una elevada huella de carbono. Una alternativa para los residuos de polietileno es el reciclado, debido a que se puede separar de forma fácil del resto de residuos y presenta buenas propiedades. Además, es fácilmente reciclable y en las plantas de selección se separa para su reciclado de otros materiales como el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietilentereftalato (PET) y el polipropileno (PP) y poliestireno (PS), que van ambos en la fracción MIX. Sin embargo, el HDPE que proviene de los residuos sólidos urbanos (RSU) presenta una alta contaminación de materia orgánica que impregna ese residuo de un olor desagradable que no se elimina después de lavarlo, este problema genera que este tipo de material sea desechado de la cadena de reciclaje, acabando en vertedero o

incinerado para su revalorización energética, a pesar de presentar excelentes propiedades.

La sepiolita es un silicato de magnesio de bajo coste y fácilmente disponible con morfología en forma de aguja y que se caracteriza por presentar una alta porosidad y, en consecuencia presenta una gran área superficial. Es un material muy usado como material absorbente, en bases de pinturas, como desodorante ambiental, entre otras aplicaciones [1]. Además, es un material utilizado como nanorefuerzo con diferentes polímeros como ácido poliláctico [2], polipropileno [3] o mezclas de diferentes plásticos [4, 5]. Debido a su naturaleza inorgánica, se ha utilizado como aditivo plástico para mejorar propiedades barrera, propiedades mecánica, térmicas y químicas como otro tipo de arcillas.

Por tanto, la sepiolita parece una buena candidata a utilizarla como refuerzo en HDPE proveniente de RSU que presentan un olor desagradable, ya que debido a su naturaleza absorbente puede ayudar a la eliminación o atenuación del mal olor, además de servir como elemento de refuerzo. En este trabajo se han evaluado las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas de HDPE provenientes de RSU con diferentes contenidos en sepiolita, para determinar si es un material factible, y en que cantidades, para introducirlo en la cadena de reciclaje de este polímero y posteriormente se evaluará si elimina el olor de la materia prima.

En este trabajo se han realizado diferentes mezclas de polietileno de alta densidad procedente de residuos sólidos urbanos (PEw) con diferentes porcentajes de sepiolita para evaluar las propiedades térmicas y mecánicas de las diferentes muestras y determinar que muestra es la más idónea para determinar si es capaz de eliminar el mal olor que desprende el material de partida.

EXPERIMENTAL

El polietileno de alta densidad procedente de residuos sólidos urbanos (PEw) ha sido aportado por ECOEMBES, este material estaba lavado y troceado pero no se había homogeneizado mediante extrusión. La sepiolita PANSIL fue suministrada por TOLSA S.A. (Madrid, España) y está compuesta por un 85% de sepiolita y un 15% de otras arcillas, presenta una densidad aparente de 60 g/l, un pH de 8,7 y una absorción de DOP (Ftalato de Dioctilo) del 250%.

La preparación de las muestras se realizó mediante una extrusora de doble husillo a 190 °C, el PEw fue mezclado con un 3, 5 y 15% de PANSIL mediante agitación manual previa a la extrusión, la extrusión se realizó en una extrusora de doble husillo. Posteriormente el material se inyectó para obtener muestras 1BA estandarizadas para los ensayos de tracción.

Para la realización de los ensayos de tracción se ha utilizado una máquina universal de ensayos de la marca Ibertest modelo ELIB 30 con una célula de carga de 10 kN a una velocidad de 5 mm/min y se ensayaron 5 probetas de cada muestra, tal y como indica la norma UNE-57-028-89/1.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un equipo Mettler-Toledo 821 en atmósfera de nitrógeno. Las muestras, alrededor de 5 mg, se introdujeron en unos crisoles de aluminio. Todos los test se realizaron primero con un calentamiento desde 30 a 180 °C, seguidos de un enfriamiento hasta 0 °C y por último un calentamiento hasta 300 °C para evaluar las transiciones térmicas después de

eliminar la historia térmica de los diferentes materiales. La velocidad de enfriamiento/calentamiento fue de 10 °C/min para las tres etapas.

RESULTADOS

La técnica DSC es muy versátil para determinar las principales transiciones térmicas de polímeros, como son la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de degradación (T_d). En los polímeros semicristalinos como el HDPE al tener regiones de macromoléculas ordenadas, en el gráfico calorimétrico se puede observar un pico endotérmico correspondiente a la fusión de la fase cristalina durante el calentamiento y un pico exotérmico durante el enfriamiento que corresponde con la temperatura de cristalización de las macromoléculas. Con esta técnica es difícil determinar la temperatura de transición vítrea, ya que está entorno a los -100 °C y se necesitan equipos con refrigeradores muy potentes que lleguen a esas temperatura.

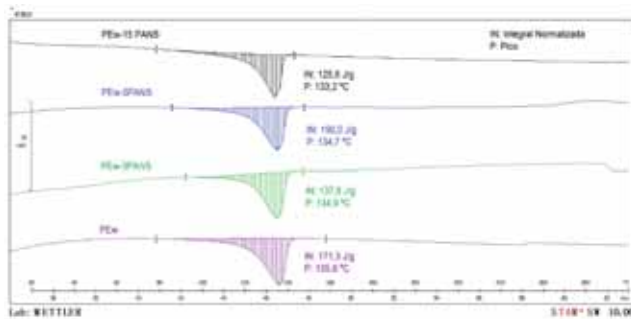


Figura 1. Gráfico calorimétrico de las muestras de PE reciclado con diferentes cantidades de sepiolita PANSIL.

Mediante análisis calorimétrico se ha estudiado las principales características calorimétricas de las muestras analizadas, tal y como se muestra en la figura 1, donde están reflejados los resultados obtenidos en el segundo calentamiento. Se puede apreciar que la adición de la sepiolita PANSIL reduce levemente la temperatura de fusión, desde los 135,6 °C de la muestra PEw hasta los 133,2 °C de la muestra que contiene un 15% de PANSIL, también hay que destacar que la integral normalizada que corresponde con la entalpía de fusión disminuye al incorporar la sepiolita, indicativo de que se está provocando una disminución en la cristalinidad del PEw.

En cuanto a las propiedades mecánicas, representadas en la figura 2, se observa que la adición de pequeñas cantidades de PANSIL (3%) disminuye la resistencia a tracción del PEw que presenta una resistencia a tracción de 22,4 MPa y un alargamiento de 102,8 %, pero al aumentar dicha cantidad la resistencia se recupera y llega a ser mayor que la del PEw a partir de un 5% de PANSIL, llegando hasta 24,3 MPa en las muestras con un 15% de PANSIL. Sin embargo, el alargamiento es la propiedad que más afectada se ve, ya que el aumento de PANSIL provoca un decremento de esta propiedad, desde los 102,8% del PEw hasta el 34% cuando se añade un 15% de PANSIL. No obstante, hay que destacar que la desviación de los resultados de la muestra PEw es muy alta,

ya que el alargamiento de los diferentes especímenes eran diversos, esto se reduce significativamente al añadir la sepiolita PANSIL.

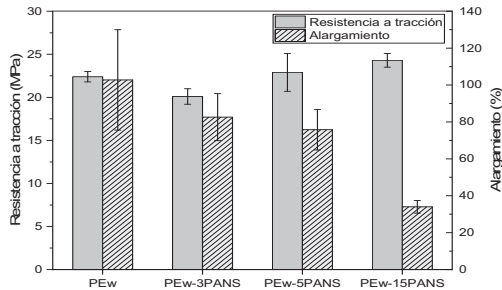


Figura 2. Propiedades a tracción de las muestras de PE reciclado con diferentes cantidades de sepiolita PANSIL.

CONCLUSIONES

Los resultados descritos muestran que la adición de sepiolita PANSIL al PEw mejora las propiedades resistentes como la resistencia a tracción a partir de un 5% de PANSIL, sin embargo, las propiedades dúctiles como el alargamiento disminuyen, aunque los datos se vuelven más fiables al disminuir la desviación de los resultados.

En cuanto a las propiedades térmicas, la incorporación de PANSIL reduce levemente a temperatura de fusión del PEw y por tanto la temperatura de procesamiento de las muestras es similar a un polietileno de alta densidad sin cargar.

Por tanto, debido a las propiedades presentadas por la muestra PEw-5PANS, con un 5% de PANSIL, donde se observa un equilibrio entre propiedades dúctiles y resistentes, y es la muestra ideal para determinar si se observa una reducción del mal olor del material de partida, PEw.

REFERENCIAS

- [1] Alvarez. (1984). "Sepiolite: properties and uses". *Developments in sedimentology*. Lugar de publicación: pp. 253-287. 0070-4571: 0070-4571
- [2] Fukushima;Fina;Geobaldo;Venturello;Camino. (2012). "Properties of poly (lactic acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconium phosphonate". *Express Polymer Letters*, v.6, n. 11, pp.
- [3] Ma;Bilotti;Peijs;Darr. (2007). "Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO2 assisted mixing". *European Polymer Journal*, v.43, n. 12, pp. 4931-4939.
- [4] Samper-Madrigal;Fenollar;Dominici;Balart;Kenny. (2015). "The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene–thermoplastic starch blends for environmentally friendly films". *Journal of Materials Science*, v.50, n. 2, pp. 863-872.
- [5] Tanaka;Cruz;Canto. (2018). "Morphological, thermal and mechanical behavior of sepiolite-based poly (ethylene terephthalate)/polyamide 66 blend nanocomposites". *Polymer Testing*, v.72, n., pp. 298-307.

Desarrollo de material biodegradable basado en PLA para su uso en mobiliario

Sempere Torregrosa, Jaume ⁽¹⁾, **Ferri Azor, José Miguel** ⁽²⁾,
García García, Daniel ⁽³⁾, **Samper Madrigal, M^a Dolores** ⁽⁴⁾

Universitat Politècnica de València (UPV)

Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n. 03801, Alcoy (Alicante)

(1) Estudiante Máster en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales Poliméricos, jausemto@alumno.upv.es

(2) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), joferaz@upv.es

(3) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM) daqarga4@epsa.upv.es

(4) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM) masammad@upv.es

RESUMEN

En el presente trabajo se ha trabajado con materiales poliméricos de origen bio y biodegradables con el fin de obtener un material equilibrado entre propiedades resistentes y dúctiles para su uso en mobiliario. Para tal fin se ha realizado el estudio y caracterización de PLA (ácido poliláctico), mezcla de PLA y PHB y aceite de maíz epoxidado (ECO) como plastificante.

El material seleccionado para su uso en mobiliario, debido a sus propiedades equilibradas, ha sido PLA+PHB+5%ECO. La adicción de un 5 phr ECO, consigue aumentar la ductilidad de la formulación, consiguiendo unos valores para tracción de 37 MPa de resistencia, 82,8% alargamiento a la rotura y un módulo elástico de 1433 MPa. Finalmente, consigue unos valores de dureza shore De impacto de, 70 y 0,29 kJ/cm², respectivamente.

Palabras clave: Polímeros biodegradables, blending, mobiliario, inyección.

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos han substituido a distintos materiales; como el acero, los materiales cerámicos o el vidrio, gracias principalmente a su ligereza, aunque también debido a la gran variedad de propiedades que presentan y su facilidad de moldearlos [1].

La mayoría de estos materiales tienen origen petroquímico, dichos recursos son limitados, y su uso a gran escala acelera su agotamiento, además la preocupación de la sociedad por el medio ambiente va en aumento y cada vez hay más leyes para su control, como la eliminación de productos de un solo uso realizados de plástico realizado por la UE [2].

En respuesta a estos problemas se ha aumentado la investigación y producción de materiales respetuosos con el medio ambiente. Un nuevo tipo de materiales más sostenibles y con un menor impacto medioambiental, se conocen como bioplásticos o biopolímeros [3; 4]. Estos materiales son los que tienen como origen, total o parcial, de

plantas, árboles o incluso animales. Los materiales de origen renovable y que son biodegradables son los que presentan un mayor interés, ya que son los más ecológicos.

OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es la utilización de un plástico biodegradable en sustitución de un plástico tradicional, como es el polipropileno (PP) con el que se suele realizar sillines de taburetes.

Uno de los materiales más interesantes para esta finalidad es el PLA, ya que es uno de los materiales de origen natural y biodegradable más utilizado. Aunque su principal inconveniente es su elevada fragilidad. Para mejorar estas propiedades se puede combinar con otros polímeros y utilizar plastificantes para mejorar la miscibilidad de ambos materiales.

En este trabajo se ha decidido trabajar con una mezcla de PLA y PHB, 75%-25% respectivamente. Además, la mezcla ha sido plastificada con distintos porcentajes de aceite de maíz epoxidado (ECO), 5 y 10 phr respecto a la base de PLA-PHB.

Las muestras han sido caracterizadas mediante análisis térmico y mecánico para determinar el material que más se aproxima a las propiedades del PP.

DESARROLLO PROYECTO

El objetivo principal de este trabajo es el estudio del uso de aceites naturales como plastificantes. La mezcla a la que se le han aplicado distintos porcentajes de plastificantes son un 75 % de ácido poliláctico (PLA) y un 25 % de poli-hidroxitirato (PHB). El plastificante utilizado es aceite de maíz epoxidado (ECO), en distintos porcentajes. Las formulaciones se han extruido, y posteriormente inyectado.

Las muestras utilizadas en las diferentes técnicas experimentales y ensayos se obtuvieron mediante procesos de mezclado en el laboratorio. Los materiales utilizados han sido los siguientes: ácido poliláctico (PLA), ácido polihidroxitirico (PHB), y se realizó una modificación química al aceite vegetal de maíz de grado alimentario, obteniendo aceite de maíz epoxidado (ECO), para poder utilizarlo como plastificante.

Las técnicas experimentales, empleadas en la caracterización son las siguientes; análisis térmico empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), y para conocer las propiedades mecánicas se han realizado los ensayos de tracción, dureza e impacto.

Además, utilizando el programa de SolidWorks, se diseñará y realizará un cálculo desfuerzas y deformaciones. Con los resultados de la caracterización, se elegirá un material para utilizarlo como sustituto del PP. Dicho material se empleará con el diseño seleccionado para realizar un análisis de inyección mediante el programa Moldflow.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en la caracterización serán comparados con las propiedades del polipropileno (PP), material que se pretende sustituir. Además de la observación y comparación de los efectos del PHB y de los aceites ECO en una matriz de PLA.

Primeramente, los resultados obtenidos en calorimetría diferencial de barrido (DSC), muestran que la incorporación de PHB a la matriz de PLA, reduce la temperatura de fusión. Al añadir diferentes porcentajes de ECO a dicha formulación, aumenta la temperatura de fusión ligeramente. Dichos resultados son similares a la temperatura de fusión del PP (≈ 165 °C), resultados de interés para los procesos de conformado.

Para los resultados de tracción, figura 1, se observa que al aumentar el porcentaje en peso de ECO en la formulación se reduce la resistencia a tracción, y aumentan el alargamiento a la rotura y el módulo elástico. Al comparar dichos resultados con el PP, se observa que se le obtienen valores similares o superiores, exceptuando el alargamiento a la rotura.

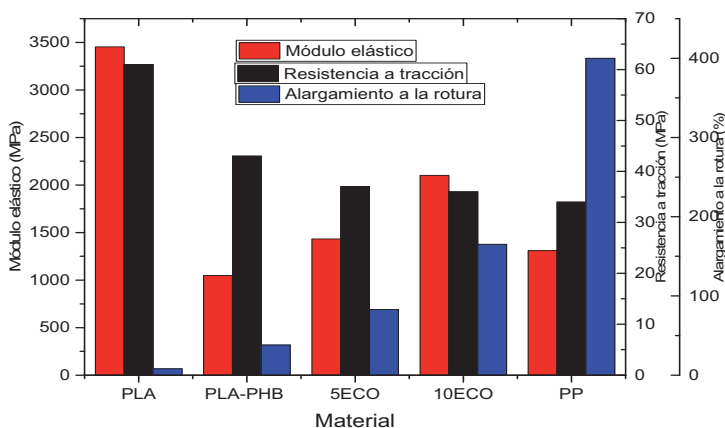


Figura 1. Comparativa de las propiedades a tracción de PLA, PLA-PHB, PLA-PHB con 5 y 10 phr y PP.

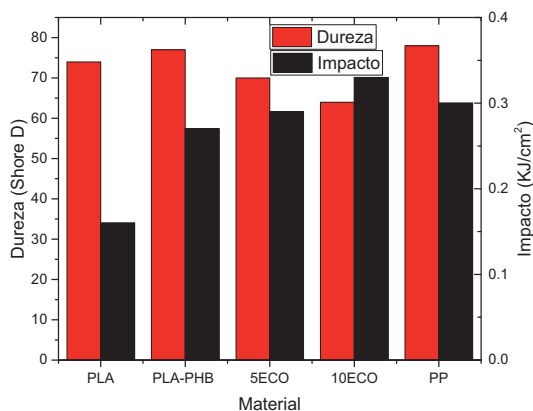


Figura 2. Comparativa de las propiedades a dureza e impacto de PLA, PLA-PHB, PLA-PHB con 5 y 10 phr y PP.

Los resultados obtenidos en impacto y dureza, se observa que la incorporación de ECO aumenta la ductilidad, de la formulación. Comparando los resultados con el PP son muy

similares. A partir de los resultados obtenidos en la caracterización, se ha elegido la formulación de PLA (75%) – PHB (25%) con un 5 phr de ECO. Con este material se realizarán los cálculos y simulaciones para comprobar la validez del mismo.

Tabla 1. Propiedades de PLA (75%) – PHB (25%) – 5 phr de ECO

Temperatura vítrea (°C)	Temperatura de fusión PLA (°C)	Temperatura de fusión PHB (°C)
56,08	173,56	152,22

Finalmente, se han diseñado y comprobado dos diseños para el sillín. Primero, se ha realizado un cálculo de esfuerzos y deformaciones, y a continuación se ha realizado una simulación de inyección. Ambos diseños obtienen altas deformaciones, y sería necesario realizar cambios en el diseño para conseguir estabilidad en la pieza y que consiga absorber las cargas soportadas. Para el caso de la simulación de inyección, el segundo diseño consigue unos buenos resultados para una posible inyección.

CONCLUSIONES

Este proyecto trata de investigar nuevos materiales, compuestos por componentes de origen renovable y biodegradable, que puedan ser útiles en el sector mobiliario.

Para ello se ha realizado un estudio preliminar de posibles materiales que pudiesen sustituir a un material petroquímico, el polipropileno (PP) siendo un material usado de forma habitual en el sector mobiliario. El material elegido para la fabricación de la pieza es el PLA (75%) –PHB (25%) con 5 phr de ECO. En lo que respecta a su elección ante los demás materiales, es debido a la estabilidad que proporciona el aceite a la mezcla y al equilibrio entre propiedades resistentes y dúctiles que se obtiene

Para finalizar, cabe añadir que el material es factible, en lo que respecta a los diseños es necesario mejorarlos para que consigan ser funcionales. Comparando el coste entre el PP y el material propuesto, el PP es mucho más económico, aunque no soluciona el problema que plantea el proyecto, la acumulación de residuos plásticos.

REFERENCIAS

- [1] Samper Madrigal, María Dolores. (2015). *Desarrollo y optimización de 'green composites' basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales*. Universitat Politècnica de València.
- [2] Cutanda, Blanca Lozano;Gómez, Pedro Poveda. (2019). "Directiva (UE) 2019/904, del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la reducción de determinados productos de plástico en el medio ambiente". *Actualidad Jurídica Ambiental*, n. 93, p.p. 39-53.
- [3] Ferri Azor, José Miguel. (2018). *Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural*. Universitat Politècnica de València.
- [4] García García, Daniel. (2019). *Desarrollo y optimización de formulaciones industriales basadas en poli (3-hidroxi-butirato)(PHB) mediante sistemas de mezclado y plastificación*.

Influencia de la resina de colofonia en las propiedades mecánicas de plásticos biodegradables

Aldas, Miguel^(1,2,*); Pavon, Cristina⁽¹⁾; De La Rosa-Ramírez, Harrison⁽¹⁾; Arrieta, Marina Patricia^(3,4); López-Martínez, Juan⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaça Ferrándiz i Carbonell, s/n, 03801 Alcoi, Alicante, España. miguel.aldas@epn.edu.ec (M.A.), crisppavonv@gmail.com (C.P.), hardela@epsa.upv.es (H.D-R), jlopezm@mcm.upv.es (J.L.-M.)

(2) Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional, Av. Ladrón de Guevara 253, Quito 170517, Ecuador;

(3) Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid (ETSII-UPM), Calle José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España; m.arrieta@upm.es (M.P.A)

(4) Grupo de Investigación: Polímeros, Caracterización y Aplicaciones (POLCA), 28006 Madrid, España

RESUMEN

Para mejorar las propiedades de polímeros biodegradables y mantener su carácter biodegradable se prefiere el uso de aditivos naturales y/o biodegradables. El presente trabajo estudia el efecto de la incorporación de resina de colofonia (GR) en las propiedades mecánicas de plásticos biodegradables. La resina de colofonia fue incorporada a cada matriz polimérica en una concentración del 10% en peso. Como matrices se estudiaron poli(ϵ -caprolactona) (PCL), polibutilén adipato co-tereftalato (PBAT), poliláctico (PLA) y un material comercial del tipo Mater-Bi® (MB). Se utilizaron técnicas convencionales de procesamiento de plásticos. Las mezclas se prepararon mediante extrusión y las probetas de estudio fueron obtenidas mediante inyección. En conclusión, los resultados muestran que la resina de colofonia al 10 % p/p presenta comportamientos marcados en función de la matriz con la que se mezcle. Con PCL y MB se comporta como aditivo plastificante; con PBAT como agente plastificante y de cohesión, mientras que presenta un efecto de rigidización en la estructura del PLA.

Palabras clave: colofonia, resina de pino, poli(ϵ -caprolactona), polibutilén adipato co-tereftalato, poliláctico, Mater-Bi, PCL, PBAT, PLA, propiedades mecánicas.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros producidos a partir de fuentes no renovables siguen siendo predominantes en el mercado. Sin embargo, los esfuerzos internacionales para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero y reducir los desechos plásticos en el medio ambiente han logrado incrementar el interés en el uso de polímeros bio-basados y biodegradables [1]. La producción de polímeros bio-basado y biodegradables ha incrementado de 1952 t en el año 2019 a 2111 t en el 2020 y se estima que su producción se incremente a 2871 t para el año 2025 [2]. Los polímeros biodegradables tienen la ventaja sobre los polímeros sintéticos, de que se producen a partir de fuentes renovables y que tienen un bajo impacto ambiental [3]. Sin embargo, los polímeros biodegradables tienen bajas propiedades mecánicas y de barrera con respecto a los polímeros tradicionales a base de fuentes fósiles [4]. Para mejorar estas propiedades y

mantener la naturaleza biodegradable de estos materiales se puede optar por la incorporación de aditivos sostenibles o naturales en su fabricación [5].

Uno de estos aditivos sostenibles es la resina de colofonia, que proviene de la resina de pino. La colofonia es un sólido semitransparente quebradizo compuesto principalmente por diterpenoides, que se derrite con el aumento de temperatura [6]. La colofonia generalmente se usa para la fabricación de goma de mascar, detergentes, jabones, ceras depilatorias, tintas de impresión, pinturas, barnices, recubrimientos y adhesivos [7], [8]. Sin embargo, dada la versatilidad de la colofonia y la creciente demanda de la inclusión de materiales naturales en la industria del plástico, la colofonia ha ganado interés en el procesamiento de polímeros termoplásticos como aditivo, plastificante, modificador de viscosidad o compatibilizante [5].

De este modo, en el presente trabajo se ha estudiado la influencia de la resina de colofonia en las propiedades mecánicas de ciertos plásticos biodegradables. El trabajo presenta un estudio comparativo del efecto de la adición de colofonia en un contenido de 10 % p/p en las propiedades de tracción (norma ISO 527-1 y 527-2) y dureza (norma ISO 868:2003) de cuatro matrices poliméricas biodegradables: poli(ϵ -caprolactona) (PCL), polibutilén adipato-co-tereftalato (PBAT), ácido poliláctico (PLA) y un material comercial del tipo Mater-Bi® (MB).

OBJETIVOS

- Obtener mezclas de materiales basados en cuatro matrices biodegradables con un contenido de 10 % en peso de resina de colofonia mediante técnicas de procesamiento convencionales para termoplásticos.
- Comparar el efecto que tiene la resina de colofonia sobre las propiedades mecánicas de la matriz pura biodegradables.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el presente estudio se utilizó poli(ϵ -caprolactona) (PCL) proporcionada por Perstorp UK Ltd. (Warrington, Reino Unido), polibutilén adipato-co-tereftalato (PBAT) provisto por Xinfu Pharmaceutical Co. Ltd. (Zhejiang, China), ácido poliláctico (PLA) de NatureWorks LLC (Minnetonka, USA) y Mater-Bi® (MB) provisto por Novamont SPA (Novara, Italia). A estos materiales se les adicionó un 10 % de resina de colofonia (GR) provista por Sigma-Aldrich (Mostoles, España).

Las mezclas de polímero biodegradable con colofonia se procesaron mediante extrusión, con perfiles de temperatura máxima de 80 °C para la PCL, 160 °C para el MB, 120 °C para el PBAT y 180 °C para el PLA. Después, se fabricaron probetas para la caracterización mecánica mediante el proceso de inyección con el mismo perfil de temperaturas empleado en la extrusión. Se obtuvieron cuatro materiales: PCL-GR, PBAT-GR, PLA-GR y MB-GR. También se estudiaron las matrices poliméricas vírgenes para establecer comparación entre los materiales.

Todos los materiales fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos de tracción-deformación, según la norma ISO 527-1 y 527-2, y mediante ensayos de dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore D), según la norma ISO 868:2003.

RESULTADOS

La Figura 1 presenta gráficos comparativos de las propiedades mecánicas a tracción y de dureza de las diversas mezclas estudiadas. Se observa que la resina de colofonia presenta diferentes efectos en las distintas matrices de polímeros biodegradables. En la elongación a la rotura (Figura 1-a) se observa que, la GR añadida en 10 % p/p actúa como plastificante en las matrices de PCL, PBAT y MB, produciendo un aumento del 31 %, 41 % y del 44 % respectivamente, respecto al valor de esta propiedad en la matriz sin aditivos. Por el contrario, cuando la matriz es PLA, la incorporación de GR produce un efecto rigidizante, disminuyendo la elongación a rotura en un 33 %.

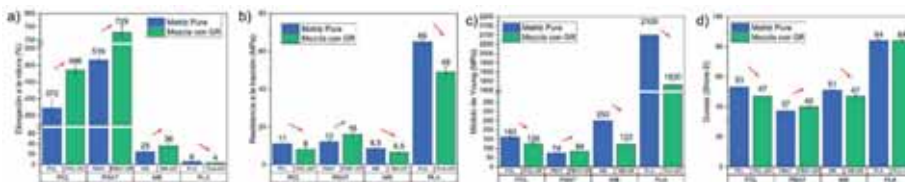


Figura 1. Comparación de las propiedades mecánicas de matrices biodegradables y sus mezclas con 10% p/p de colofonia (GR)

En la Figura 1-b se observa que también la resistencia a la tracción presenta una tendencia variable, cuando se adiciona resina de colofonia, en los plásticos biodegradables estudiados. En la Figura 1-b se puede ver que la adición de GR en 10 % p/p disminuye la resistencia a la tracción para la PCL en un 27%, para la MB en un 23% y para el PLA en un 25%. Mientras que la GR aumenta la resistencia a la tracción del PBAT en un 33%. Estos resultados sugieren que existe una mejor cohesión entre el PBAT y la GR. El módulo de Young, que se presenta en la Figura 1-c, sigue la misma tendencia que la resistencia a tracción, el valor de este parámetro disminuye en PCL, MB y PLA en 21, 51 y 13% respectivamente, y aumenta cuando se adiciona al PBAT en 13%. Los resultados del ensayo de tracción indican que la GR cuando se añade en porcentajes del 10 % p/p tiene una buena miscibilidad con la PCL, y MB, PBAT, produciendo una plastificación en la estructura de PCL y MB y un efecto tanto plastificante como de cohesión en el PBAT. Por otro lado, con el PLA hay una rigidización de la estructura.

Finalmente, en el caso de la dureza shore D, la gráfica comparativa (Figura 1-d) muestra que la adición de GR en las matrices de PBAT, PCL y MB presenta una tendencia similar a la tendencia mostrada en la resistencia a tracción y módulo de Young, disminuyendo en 11% y 7% para PCL y MB, respectivamente, e incrementando el valor un 8 % para el PBAT. Sin embargo, en el caso del PLA no se observa cambio en el valor promedio de esta propiedad.

Estos resultados muestran que entre el PBAT y la GR existe una interacción favorable, de modo que la GR produce un incremento general de las propiedades mecánicas del PBAT, generando un aumento en su resiliencia y en su tenacidad. Por otro lado, en las matrices de PCL y MB la GR tiene un efecto plastificante, disminuyendo su resistencia a la tensión e incrementando la elongación a la rotura, sin embargo, este efecto más marcado en el MB. Finalmente, en el PLA la colofonia disminuye sus propiedades mecánicas de tracción, lo que demuestra la rigidización de la estructura, esta rigidización puede deberse a una baja interacción en el PLA y el GR o a un exceso GR en la matriz de PLA (saturación), cuando la colofonia se encuentra al 10% p/p.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron mezclas de materiales basados en matrices biodegradables con un contenido de 10% p/p de colofonia (GR) mediante técnicas de procesamiento convencionales para polímeros termoplásticos. Se determinó que el efecto de la aditivación con colofonia de los polímeros biodegradables estudiados depende de la matriz con la que se trabaje. Se observó que la colofonia actúa como plastificante en las matrices de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) y Mater-Bi® (MB), ya que la elongación se incrementa mientras que disminuyen tanto la resistencia a la tracción como el módulo de Young de las mezclas que la contienen respecto a la matriz polimérica pura. El efecto plastificante es más alto en la matriz de MB. Por otro lado, en el polibutilén adipato co-tereftalato (PBAT), la colofonia produce un efecto tanto de plastificación como de cohesión, ya que en la mezcla de PBAT-GR, la resistencia a la tensión, la elongación a rotura y el módulo de Young incrementan respecto a la matriz pura. Finalmente, el poliácido láctico (PLA) y la colofonia, en un 10%, presentan una rigidización de la estructura lo que muestra una baja interacción entre sí, ya que todas las propiedades mecánicas de tracción disminuyen. Los valores de dureza corroboran el efecto de la colofonia en las diferentes matrices.

REFERENCIAS

- [1] Hermann, B. G.; L. Debeer; B. De Wilde; K. Blok; and M. K. Patel; (2011). "To compost or not to compost: Carbon and energy footprints of biodegradable materials' waste treatment." *Polym. Degrad. Stab.* vol. 96, no. 6, pp. 1159–1171, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.026.
- [2] European Bioplastics; "Bioplastics market data." Accessed: Jan. 31, 2021. [Online]. Available: <http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>
- [3] Kaushik, Anupama; Mandeep Singh; and Gaurav Verma; (2010). "Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw." *Carbohydr. Polym.* vol. 82, no. 2, pp. 337–345, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.063.
- [4] Pavon, Cristina; Miguel Aldas; Harrison de la Rosa-Ramírez; Juan López-Martínez; and Marina P. Arrieta; (2020). "Improvement of PBAT Processability and Mechanical Performance by Blending with Pine Resin Derivatives for Injection Moulding Rigid Packaging with Enhanced Hydrophobicity." *Polymers (Basel)*. vol. 12, no. 12, p. 2891, doi: 10.3390/polym12122891.
- [5] Aldas, Miguel; J. M. Ferri; J. Lopez-Martinez; M. D. Samper; and M. P. Arrieta; (2020). "Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic." *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 137, no. 4, p. 48236, doi: 10.1002/app.48236.
- [6] Yadav, Bhupendra Kumar; Bina Gidwani; and Amber Vyas; (2016). "Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system." *J. Bioact. Compat. Polym.* vol. 31, no. 2, pp. 111–126, doi: 10.1177/0883911515601867.
- [7] Kencanawati, C. I. P. K.; Npg Suardana; Ikg Sugita; and Iwb Suyasa; (2017). "Characterization physical, mechanical, thermal and morphological properties of Colophony." *Int. J. Eng. Emerg. Technol.* vol. 2, no. 2, pp. 17–19.
- [8] Cabaret, Thomas; Benjamin Boulicaud; Emmanuel Chatet; and Bertrand Charrier; (2018). "Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation." *Eur. J. Wood Wood Prod.* vol. 76, no. 5, pp. 1453–1459, doi: 10.1007/s00107-018-1339-3.

Mejora de la compatibilidad de mezclas biopoliméricas de PLA-PHB con derivados de resina de pino

Aldas, Miguel^(1,2,*), Pavon, Cristina⁽¹⁾, Ferri, José Miguel⁽¹⁾, De La Rosa-Ramirez, Harrison⁽¹⁾, Samper, M^a Dolores⁽¹⁾, López-Martínez, Juan⁽¹⁾, Arrieta, Marina Patricia^(3,4,*)

(1) *Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales. Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València (EPSA-UPV), 03801 Alcoy-Alicante, España*

(2) *Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional, 170517 Quito, Ecuador*
miguel.aldas@epn.edu.ec

(3) *Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid (ETSII-UPM).*
 Calle José Gutiérrez Abascal 2, 28006, Madrid m.arrieta@upm.es

(4) *Grupo de Investigación: Polímeros Caracterización y Aplicaciones (POLCA)*

RESUMEN

En este trabajo se propone aumentar la cristalinidad del poli(ácido láctico) (PLA) incorporando otro polímero biobasado y biodegradable, el poli(hidroxibutirato) (PHB). El PHB se incorporó en un 25 % p/p. Por otra parte, para incrementar la flexibilidad de las mezclas biopoliméricas de PLA-PHB se utilizó un derivado de resina de pino, éster de trietilenglicol de goma rosin (A) como aditivo. Los materiales se procesaron simulando las condiciones industriales, se prepararon las mezclas por extrusión seguidos de formación de film mediante termo-compresión. Se realizó una caracterización estructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), caracterización térmica por termogravimetría (TGA) y caracterización mecánica mediante ensayos de tracción. Finalmente, los materiales se desintegraron en condiciones de compostaje a escala de laboratorio en menos de un mes comprobando su carácter completamente sostenible.

Palabras clave: poli(ácido láctico), PLA, poli(hidroxibutirato), PHB, mezclas poliméricas, resinas de pino, éster de trietilenglicol de goma rosin, film compostable.

INTRODUCCIÓN

El poli(ácido láctico) (PLA) se ha posicionado como el polímero biobasado y biodegradable más utilizado en la actualidad, con un elevado potencial de sustituir los polímeros derivados del petróleo y no degradables muy utilizados en numerosas aplicaciones industriales [1-3]. En este sentido, el PLA ofrece múltiples ventajas como su disponibilidad en el mercado, facilidad de procesamiento, elevada transparencia y que es económicamente competitivo [2; 3]. Sin embargo, el PLA presenta un comportamiento de barrera, térmico y mecánico relativamente bajo para algunas aplicaciones industriales como envasado de alimentos o films para la agricultura [2; 3]. Es por ello que se han estudiado numerosas estrategias para aumentar su cristalinidad, como pueden ser la co-polimerización con otros biopolímeros más cristalinos, el desarrollo de nanocomposites o la preparación de mezclas poliméricas. En este sentido, las mezclas poliméricas con otros polímeros y/o aditivos biodegradables resultan de elevado interés ya que se pueden obtener mediante tecnologías disponible a nivel industrial, siendo una manera relativamente simple para obtener materiales con mejores

prestaciones. El poli(hidroxibutirato) (PHB), ha demostrado ser un biopolímero interesante para mezclarlo con el PLA en proporción PLA-PHB 75:25, ya que funde a temperaturas cercanas al PLA y permite aumentar su cristalinidad [2]. Por otra parte, existe un elevado interés en la revalorización de productos y/o residuos agroindustriales, para su uso como aditivos de polímeros con la finalidad de migrar hacia un modelo de economía circular más sostenible. En este sentido, los compuestos naturales derivados de la resina de pinos han ganado elevado interés recientemente en la industria del plástico como plastificantes naturales de bajo coste, fácil disponibilidad y sostenibles. La producción de la resina de pino tiene lugar como respuesta defensiva de los pinos a factores externos. La resina de pino se compone de una fracción volátil (trementina) y una fracción no volátil (colofonia o goma rosín), además de agua e impurezas en menor medida [1; 4]. En este sentido, la goma rosín y sus derivados han cobrado especial interés como aditivos de bioplásticos [1; 4]. Adicionalmente, las actividades de limpieza de pinos son necesarias por razones de buenas prácticas forestales, durante el período estival cuando el riesgo de incendio es alto, por lo que sería positivo revalorizar la resina de pino y sus derivados [1; 4], dándole salida en aplicaciones industriales como aditivos de plásticos. En este trabajo se estudia el potencial de un aditivo proveniente de la resina de pino, éster de trietilenglicol de colofonia (A), como aditivo natural para mejorar la compatibilidad, la flexibilidad y la compostabilidad de mezclas basadas en PLA y PHB.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es mejorar la compatibilidad entre mezclas biopoliméricas basadas en PLA-PHB (75:25). Para ello, se utilizará como aditivo compatibilizante un derivado de la resina de pino: éster de trietilenglicol de colofonia (A). Para evaluar dicha compatibilidad se van a caracterizar las formulaciones obtenidas mediante diversas técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TGA) y ensayos mecánicos de tracción. Asimismo, se pretende evaluar la compostabilidad de las formulaciones obtenidas para demostrar su carácter sostenible mediante la realización de ensayos de desintegración en compost.

RESULTADOS

Se prepararon mezclas de PLA con un 25 % p/p de PHB (PLA-PHB) y posteriormente se plastificó con un 15% en peso del aditivo derivado de resina de pino (éster de trietilenglicol de colofonia, A), mediante extrusión en estado fundido a 180 °C y, posteriormente se procesaron en forma de film mediante moldeo por compresión a 180 °C. Asimismo, se prepararon films de PLA puro para poder compararlo. De esta manera, se obtuvieron tres formulaciones: PLA, PLA-PHB, y PLA-PHB-A. La microestructura de las nuevas formulaciones mostró que la resina de pino es compatible con la mezcla de PLA-PHB ya que no se observa separación de fases. Además, provoca un aumento de la ductilidad del material reduciendo la fragilidad de la mezcla de PLA-PHB (Figura 1). La estabilidad térmica de los materiales se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y los resultados se recogen en la Tabla 1. La estabilidad térmica del PLA se redujo con la incorporación de un 25 % p/p de PHB (PLA-PHB), debido a la menor resistencia térmica de este último.

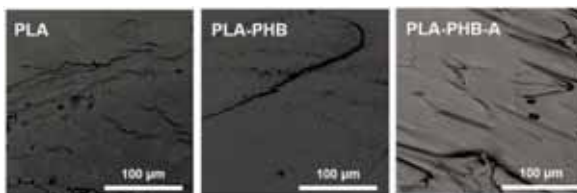


Figura 1. Micrografías SEM de las formulaciones desarrolladas.

Por su parte, la incorporación del derivado de goma rosín, éster de trietilenglicol de colofonia (A), produjo un incremento de la estabilidad térmica de la mezcla de PLA-PHB aumentando la temperatura de inicio de la degradación (T_0) en 10 °C. Asimismo, el éster de trietilenglicol de colofonia (A) produjo un aumento de la $T_{max 1}$, correspondiente a la degradación del PHB, demostrando su efectividad para aumentar la estrecha ventana de procesamiento del PHB que, sumado a su elevado coste, limita significativamente las aplicaciones industriales de materiales basados en PHB.

Tabla 1. Parámetros térmicos obtenidos del análisis termogravimétrico.

Formulación	T_0 (°C)	$T_{MAX 1}$ (°C)	$T_{MAX 2}$ (°C)
PLA	332.1	-	354.1
PLA-PHB	279.5	285.7	346.3
PLA-PHB-A	289.4	296.3	361.3

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos del ensayo de tracción. El PHB aumenta ligeramente el módulo de Young del PLA, debido a su mayor cristalinidad. Por su parte, el módulo de Young y la resistencia a la tracción disminuyen con la incorporación del derivado de resina de pino (A), mientras que la elongación a la rotura aumenta ligeramente en la formulación de PLA-PHB-A con respecto a la mezcla de PLA-PHB. Estos resultados demuestran que el éster de trietilenglicol de colofonia (A) no sólo mejora la compatibilidad entre las matrices poliméricas de PLA y PHB, sino que proporciona un efecto plastificante a la mezcla biopolimérica de PLA-PHB.

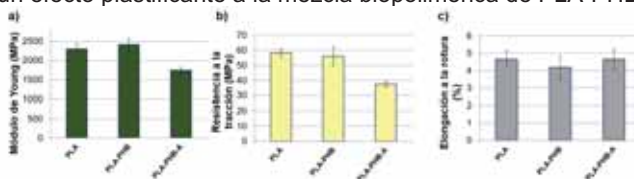


Figura 2. Propiedades de tracción de las formulaciones desarrolladas

En la Figura 3 se muestra la apariencia visual de los materiales durante la desintegración en condiciones de compostaje a escala de laboratorio (58 °C, pH ≈ 7,5 y 60% contenido de agua). La adición de un 25% en peso de PHB proporciona al PLA una ligera tonalidad amarilla que se ve más marcada en el caso de la formulación conteniendo el éster de trietilenglicol de colofonia. En 7 días en el medio de compostaje el PLA comienza a perder su transparencia. Después de 14 días en el medio de compostaje la formulación de PLA-PHB se vuelve rígida y quebradiza, mientras que la formulación de PLA-PHB-A pierde su transparencia pero no se quiebra debido al efecto plastificante de la resina de pino. A los 21 días de estar en contacto con el compost los materiales muestran avanzados signos de desintegración, particularmente la formulación de PLA-PHB-A ya

que el aumento de la movilidad polimérica proporcionado por el efecto plastificante de la resina de pino, facilita el ingreso del agua a la matriz polimérica iniciando la hidrólisis de las cadenas poliméricas. Estas cadenas poliméricas más cortas, son susceptibles del ataque enzimático de los microorganismos presentes en el medio de compostaje que continúan con la degradación de las zonas amorfas del material. Después de 28 días solo pueden observarse pequeños restos de la formulación de PLA-PHB, que es más cristalina, mientras que los otros dos films (PLA y PLA-PHB-A) se han desintegrado completamente. Estos resultados demuestran que el compostaje resulta un escenario de fin de vida óptimo para estos nuevos materiales basados en mezclas de PLA-PHB y derivados de resina de pino, enmarcándolos en el concepto de economía circular.

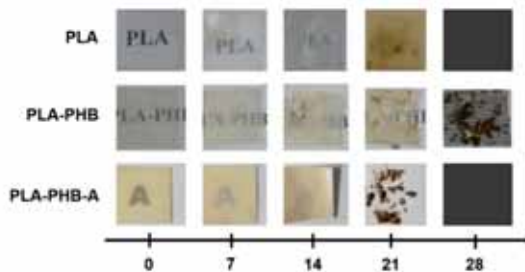


Figura 3. Apariencia visual de las distintas formulaciones en función del tiempo (días) de desintegración en condiciones de compostaje a escala de laboratorio.

CONCLUSIONES

Se estudió la adición de una resina natural derivada de pino, un éster de trietilenglicol de goma rosín (A), a mezclas de PLA-PHB. Se observó que la adición del aditivo produjo una disminución del módulo de Young y la resistencia a la tracción, mientras que generó un aumento de la elongación a la rotura, produciendo materiales ligeramente más flexibles que la mezcla de PLA-PHB. Asimismo, la incorporación de éster de trietilenglicol de goma rosín (A) confirió una mayor estabilidad térmica a las mezclas, resultando en un incremento de la ventana de proceso de las mezclas de PLA-PHB. Finalmente, los materiales se desintegraron completamente en condiciones de compostaje en menos de un mes demostrando su carácter sostenible y su interés para aplicaciones de corta duración como envases de alimentos o films para la agricultura.

REFERENCIAS

- [1] Aldas;Pavon;Ferri;Arrieta;López-Martínez. (2021). "Films based on mater-bi® compatibilized with pine resin derivatives: Optical, barrier, and disintegration properties". *Polymers*, v. 13, n. 9, pp. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13091506>.
- [2] Arrieta;Samper;Aldas;López. (2017). "On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packaging applications". *Materials*, v. 10, n. 9, pp. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10091008>.
- [3] Luzi;Torre;Kenny;Puglia. (2019). "Bio- and fossil-based polymeric blends and nanocomposites for packaging: Structure-property relationship". *Materials*, v. 12, n. 3, pp. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12030471>.
- [4] Pavon;Aldas;López-Martínez;Hernández-Fernández;Patricia Arrieta. (2021). "Films based on thermoplastic starch blended with pine resin derivatives for food packaging". *Foods*, v. 10, n. 6, pp. <http://dx.doi.org/10.3390/foods10061171>.

Actitudes de los alumnos de secundaria hacia la estadística

Peiró-Signes, Ángel⁽¹⁾, Trull-Domínguez, Oscar⁽²⁾, Segarra-Oña, Marival⁽¹⁾, García-Díaz, Juan Carlos⁽¹⁾

(1) *Departamento de Organización de Empresas, Universitat Politècnica de València*
Edificio 7D Camino de Veral s/n, Valencia, (Valencia)
e-mail: anpeisig@omp.upv.es, maseo@omp.upv.es

(2) *Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València*
Edificio 7C Camino de Veral s/n, Valencia, (Valencia)
e-mail: otrull@eio.upv.es, juagardi@eio.upv.es

RESUMEN

Los estudiantes universitarios reportan un alto grado de ansiedad y una menor confianza en sí mismos cuando se enfrentan a asignaturas estadísticas. Uno de los factores fundamentales de estas actitudes se generó durante su etapa en educación secundaria. Las actitudes inadecuadas y la ansiedad se traducen en un bajo rendimiento académico. En este estudio evaluamos las actitudes y la ansiedad hacia la estadística de un grupo de estudiantes de secundaria para identificar los niveles de estos alumnos, con el objetivo de identificar aquellas actitudes más negativas que puedan causar problemas posteriores en las enseñanzas universitarias. Para el estudio empleamos el cuestionario de actitudes hacia la estadística (MSATS) en una muestra de 95 estudiantes de secundaria de un instituto. Los resultados indican que los niveles más bajos se dan en las actitudes de utilidad y agrado que invitan a pensar en la necesidad de orientar las actividades hacia aplicaciones prácticas y cercanas a las necesidades actuales de los jóvenes.

INTRODUCCIÓN

Es habitual ver a estudiantes mostrando dificultades cuando se enfrentan a conceptos estadísticos. Estos problemas a menudo se deben a actitudes negativas, que se presentan como un obstáculo importante para un aprendizaje efectivo [1]. Las actitudes consisten en emociones y patrones de comportamiento. Son un buen indicador de la asimilación de contenidos, de la motivación durante el aprendizaje y del rendimiento académico. Las actitudes en el proceso de aprendizaje no son directamente observables y se componen de varias dimensiones.

Existen varios cuestionarios centrados en el descubrimiento de las estructuras subyacentes de los componentes de la actitud hacia la estadística. Por ejemplo, la encuesta Statistics Attitude Survey (SAS), la Attitudes Towards Statistics (ATS) o la Survey of Attitudes Toward Statistics Scale (SATS). En el ámbito español destaca la encuesta de Auzmendi [2]. En este estudio utilizamos esta última, que considera que la actitud hacia estadística tiene tres dimensiones básicas: la dimensión cognitiva, o relacionada con el pensamiento, las concepciones y creencias acerca de la estadística; la dimensión afectiva o emocional, compuesta de emociones y sentimientos que la estadística evoca, y la dimensión conductual, vinculada a las acciones o intenciones con relación a la estadística.

Los estudios de actitudes hacia estadística han explorado otras variables no relacionadas con el comportamiento del estudiante. Los estudios relacionados las actitudes con la edad o el género han dado resultados contradictorios [3]. Por otra parte,

parece que la metodología de enseñanza más práctica y participativa parece mejorar la actitud y el rendimiento y reducir la ansiedad [4].

Por lo general, se considera que una ansiedad es miedo emocional o aprensión hacia un objeto, como una reacción a una situación [5]. Muchos autores (por ejemplo, [6]) han concluido que los cursos de estadística y especialmente los exámenes con conceptos estadísticos aumentan el grado de ansiedad en los estudiantes y resultan en un inadecuado rendimiento académico. Otros autores han estudiado la relación entre las actitudes, la ansiedad y el rendimiento. Aunque algunos [7] concluyen que la relación entre ansiedad y rendimiento no era significativa, otros estudios [8] obtienen un impacto significativo.

Por otro lado, las actitudes se entienden generalmente como reacciones evaluativas a un objeto. Varios estudios destacan la importancia de las actitudes en los procesos de enseñanza y aprendizaje y su efecto positivo sobre el rendimiento [9].

De estos estudios se puede inferir que la reducción de la ansiedad y mejora de las actitudes de los estudiantes puede traducirse en un mejor rendimiento académico directamente o través de una mejora en las actitudes hacia la estadística. Por tanto, podemos esperar que alumnos que muestren una mayor confianza en si mismo, perciban la utilidad de la estadística o se encuentren motivados hacia la estadística, tengan menores niveles de ansiedad al enfrentarse a problemas de tipo estadístico y mejoren su rendimiento académico en la materia.

Asimismo, otros estudios se han centrado en definir que elementos son los mejores predictores de las actitudes y la ansiedad. De estos estudios la experiencia pasada constituye el predictor más importante [10]. La experiencia previa en el contexto de aprendizaje universitario viene generalmente determinada por la experiencia de los alumnos en su contacto con los conceptos estadísticos en la etapa de educación secundaria.

La estadística está presente desde los niveles más bajos de la educación secundaria obligatoria como uno de los cinco bloques de contenidos dentro de la asignatura de matemáticas. Por otro lado, también se incluye en los itinerarios de Ciencias y Ciencias Sociales del Bachillerato también en esta misma asignatura.

Entender los niveles de las actitudes y ansiedad de los estudiantes en la etapa previa a la universitaria puede ayudar a diseñar actividades adecuadas para aumentar la confianza de los alumnos y reducir la ansiedad en las primeras sesiones y así, mejorar la actitud posterior hacia la asignatura con el objetivo último de mejorar el rendimiento académico de los estudiantes.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El estudio realizado se basa en la escala multifactorial de actitudes hacia la estadística (MSATS) [9]. El cuestionario se pasó en una muestra de 95 estudiantes en un mismo instituto público del último curso de la Enseñanza Secundaria Obligatoria y de los dos niveles de Bachillerato. En la Tabla 1 se puede observar la distribución de casos por cursos y sexo. Concretamente, el 65 % de la muestra se corresponde con alumnos de 4º de la ESO y el restante 35% con alumnos de Bachillerato. El 52,6% de los alumnos eran hombres, frente al 47,4% de mujeres. La encuesta se realizó cuando todos los estudiantes ya habían enfrentado al bloque de estadística como parte de su curso de matemáticas durante una de las sesiones regulares de aula, por lo que la tasa de respuesta obtenida fue elevada, el 84% . MSATS evalúa cinco componentes de actitud mediante 25 ítems usando una escala Likert de 5 puntos (1 = "Totalmente en desacuerdo", 3 = "Ni en desacuerdo ni de acuerdo", 5 = "Totalmente de acuerdo"). En la figura 1 se presenta el diagrama box-whiskers de las 5 componentes actitudinales del

estudio donde se puede observar la dispersión de los puntos con la mediana, los percentiles 25 y 75 y los valores máximos y mínimos.

Los componentes de actitud que mide son: utilidad (dimensión cognitiva), disfrute, motivación, confianza y ansiedad (dimensión afectiva). Estos son respectivamente: la utilidad subjetiva que el conocimiento de estadística representa para el estudiante; el placer o disfrute causado por el trabajo estadístico; la motivación que siente el alumno hacia el estudio y el uso de la estadística; la confianza o seguridad que tiene el estudiante cuando enfrenta a la estadística; y la ansiedad o el miedo que el alumno manifiesta frente al tema.

Tabla 1. Muestra de alumnos de la encuesta

Curso	N muestra / N total instituto (%)	Hombre/ Mujer	Nota media matemáticas	Nota media total
4º ESO	62/79 (78%)	36/26	6,36	6,69
1º BAC	17/17 (100%)	8/9	7,75	7,8
2º BAC	16/17 (94%)	6/10	8,06	7,99
Total	95/113 (84%)	50/45	6,92	7,14

Las preguntas correspondientes a cada una de las dimensiones de la encuesta se encuentran formuladas en direcciones concretas, de forma que un valor en la escala de por ejemplo 5, tiene una connotación positiva o negativa con respecto a las actitudes deseables. Para facilitar la interpretación, se realizó una codificación inversa de los valores de motivación y ansiedad de modo que, en todas las variables, los valores más elevados representaran actitudes positivas. En nuestro estudio, la medida de Fiabilidad Compuesta de todas las medidas excedió el valor de 0,7 [11] por lo que se consideran adecuadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La distribución de resultados de los 5 componentes se muestra en la Figura 1.

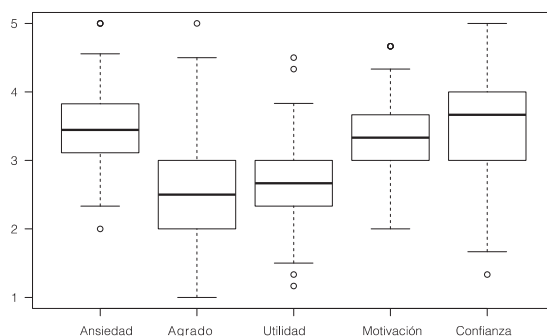


Figura 1. Diagrama de Box-Whiskers para los componentes actitudinales.

Como podemos observar, teniendo en cuenta que el valor intermedio en la escala de medida es el 4, los alumnos mostraron valores más elevados de *confianza*, *motivación*

y *ansiedad* (menor ansiedad) y valores menores en *agrado* y *utilidad*. Parece claro que los valores bajos en estas dos últimas variables incitan a pensar que la metodología de enseñanza debería incluir actividades más aplicadas y cercanas a los intereses actuales de los alumnos y que permitan a los alumnos captar la importancia de este tipo de conocimientos y habilidades para su futuro profesional.

Por otro lado, podemos destacar los valores generalmente bajos en casi todas las variables con percentiles bajos de alumnos en valores superiores a 4. Esta situación parece reflejar también un bajo reconocimiento de las capacidades propias por parte de los alumnos, lo que les puede estar llevando a una baja autopercepción reduciendo su nivel de confianza y motivación hacia tareas que incluyan conceptos estadísticos. Esta situación contrasta en cierta manera con las calificaciones medias que muestran los alumnos tanto en matemáticas como en otras asignaturas.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que los niveles actitudinales de los alumnos de secundaria hacia la estadística en general son bajos. Estos niveles se inferiores las actitudes de utilidad y el agrado. En base a estos resultados, parece necesario profundizar en las razones o posibles interacciones entre estas variables que puedan llevar a estos niveles actitudinales bajos, ya que se ha demostrado en la literatura que tienen consecuencias negativas sobre el rendimiento académico. Parece recomendable que la docencia de esta materia debe de orientarse hacia aplicaciones muy prácticas y cercanas a las necesidades de los alumnos en esta edad con el objetivo de que éstos perciban la utilidad y puedan mejorar su motivación hacia la materia.

REFERENCIAS

- [1] Gal, I., & Ginsburg, L. (1994). "The role of beliefs and attitudes in learning statistics: Towards an assessment framework". *Journal of Statistics Education*, 2(2).
- [2] Auzmendi Escribano, E. (1992). "Las actitudes hacia la matemática-estadística en las enseñanzas media y universitaria". *Características y medición*. Ed mensajero. España.
- [3] Roberts, D. M., & Saxe, J. E. (1982). "Validity of a statistics attitude survey: A follow-up study". *Educational and psychological measurement*, 42(3), 907-912.
- [4] Clute, P. S. (1984). "Mathematics anxiety, instructional method, and achievement in a survey course in college mathematics". *Journal for research in mathematics education*, 15(1), 50-58.
- [5] Zeidner, M. (1991). "Statistics and mathematics anxiety in social science students: Some interesting parallels". *British journal of educational psychology*, 61(3), 319-328.
- [6] Gal, I., Ginsburg, L., & Schau, C. (1997). "Monitoring attitudes and beliefs in statistics education". *The assessment challenge in statistics education*, 12, 37-51.
- [7] Chiesi, F., & Primi, C. (2010). "Cognitive and non-cognitive factors related to students' statistics achievement". *Statistics Education Research Journal*, 9(1), 6-26.
- [8] Onwuegbuzie, A. J. (1998). "Statistics anxiety: A function of learning style?". *Research in the Schools*.
- [9] Sorge, C., & Schau, C. (2002). "Impact of engineering students' attitudes on achievement in statistics: A structural model. In annual meeting of the American Educational Research Association". New Orleans.
- [10] Usher, E. L., & Pajares, F. (2008). "Sources of self-efficacy in school: Critical review of the literature and future directions". *Review of educational research*, 78(4), 751-796.
- [11] Nunnally, J. C. & Bernstein, I. H (1994). "Psychometric Theory". *McGraw-Hill*, USA.

Instrumento de seguimiento y de aplicación de competencias STEAM en una asignatura de Organización de Empresas

Segarra-Oña, Marival⁽¹⁾, Peiró-Signes, Ángel⁽¹⁾, De Miguel-Molina, Blanca⁽¹⁾, Santamarina-Campos, Virginia⁽²⁾

*(1) Departamento de Organización de Empresas, Universitat Politècnica de València
Camino de Vera s/n, Valencia, (Valencia)*

(2) Dpto. de Conservación y Restauración de Bienes Culturales

e-mail: maseo@omp.upv.es, anpeisig@omp.upv.es, bdemigu@omp.upv.es, virsanca@upv.es

RESUMEN

Este trabajo presenta las actividades de aprendizaje-servicio dentro de la asignatura Product Project que tienen como objetivo facilitar la adquisición de las competencias de Ciencia, Tecnología, Ingeniería, Artes y Matemáticas (STEAM) de los estudiantes del Máster en Gestión de Empresas Productos y Servicios de la Universitat Politècnica de València (UPV). Este trabajo desarrolla una serie de preguntas de autoevaluación para los alumnos. El objetivo de estas preguntas es que, durante el desarrollo del proyecto de la asignatura, los alumnos consideren o reorienten su trabajo para garantizar el desarrollo de la competencia de ingeniería, las competencias transversales UPV y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). Esta herramienta debe ser utilizada a lo largo de todo el proceso no solo para evaluar las actividades ya realizadas sino también para preparar las actividades futuras dentro del proyecto.

INTRODUCCIÓN

La metodología de aprendizaje-servicio ofrece la posibilidad de aprender realizando actividades prácticas que, al mismo tiempo, generan algún tipo de beneficio al medioambiente o a la sociedad [1]. Este tipo de aprendizaje permite formar no solo en los contenidos y en las habilidades que tradicionalmente se consiguen mediante otros métodos de aprendizaje, sino que también permite transmitir valores [2]. Además, este tipo de actividades con un objetivo generalmente bien definido, con un tiempo de ejecución específico y vocación de aplicación a una situación real se puede considerar en la mayoría de los casos como un proyecto en sí mismo. Esta cualidad hace que su aplicación en asignaturas que utilizan como metodología vehicular el Aprendizaje Basado en Proyectos (APB) sea especialmente interesante. Permite en estos casos aplicar el entorno de trabajo por proyectos a una situación real para mejorar o resolver un problema social. Este entorno permite trabajar y desarrollar de forma intensa habilidades de trabajo en equipo, comunicación, participación activa o creatividad [3], que forman parte de las competencias transversales de la UPV.

Por otra parte, los proyectos desarrollados por los alumnos en el ámbito de la dirección de empresas en general tienen un enfoque empresarial. Este enfoque empresarial, no supone alejarse de los Objetivos de Desarrollo Sostenible establecidos por las Naciones Unidas [4], sino que debe ser una oportunidad para conseguir aunar el crecimiento económico con otros objetivos como la utilización de energías no contaminantes, la igualdad de género, el crecimiento económico o la innovación, entre otros. En este sentido, los proyectos realizados a nivel local, en entornos de pequeñas y medianas empresas con recursos limitados, para la solución de problemas reales empresariales, reúnen todos los ingredientes necesarios para enlazar las llamadas competencias

STEAM, las competencias transversales de la UPV [5] y los objetivos de desarrollo sostenible.

Las competencias STEAM, son competencias relacionadas con la innovación. En el entorno empresarial actual, tener profesionales formados en habilidades necesarias para favorecer la cultura innovadora está cada vez más demandado [5,6]. La educación STEAM busca desarrollar y proporcionar soluciones innovadoras a problemas, en particular aquellos directamente relacionados con los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

En este entorno, la asignatura Product Project genera una gran oportunidad para que los alumnos desarrollen la competencia de Ingeniería (E: Engineering) dentro de las competencias STEAM. Para ello, las actividades que realicen los alumnos deberían aplicar métodos de toma de decisiones para comparar diferentes alternativas. Adicionalmente, los alumnos en esta misma asignatura pueden trabajar de forma menos extensa otras competencias dentro del proyecto de la asignatura, ya que deber proponer soluciones creativas (relacionada con la competencia A: Artes y Diseño) y en muchos casos evaluar el coste de su propuesta y los beneficios futuros (competencia M: Matemáticas).

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Son actividades en las que el alumno puede desarrollar su creatividad y en la que el profesor asume tan solo un papel de dirección y orientación de los trabajos. La elección del tema puede recaer en los mismos alumnos o ser el profesor quien proponga. El trabajo de investigación teórica puede ir complementando con el análisis de una situación real para, de esta manera, poder aplicar los conocimientos adquiridos o, al menos, comprender su utilidad y limitaciones; este tipo de trabajos requiere una ayuda importante por parte de los profesores, desde la entrega de bibliografía hasta la puesta en contacto con alguna empresa si es necesario, como hacemos en la asignatura Product Project. Es aconsejable que el alumno, al final, defienda su trabajo (bien en público, bien ante el profesor) con el fin de clarificar conceptos y eliminar posibles fallos. El desarrollo de la asignatura Product Project se asemeja a los distintos pasos que se deben desarrollar en un proceso de aprendizaje servicio. La tabla 1 compara las distintas etapas/actividades de la asignatura y los pasos del proceso aprendizaje-servicio propuestos por Batlle [2].

Tabla 1. Etapas asignatura vs. pasos aprendizaje-servicio

Etapas/actividades de la asignatura	Pasos aprendizaje-servicio según Batlle
1. Etapa inicial de búsqueda de la empresa, la selección de la misma debe justificarse en función a la adecuación al proyecto y sus objetivos	Preparación: idea / desafío, alianzas / partes interesadas y planificación del proyecto.
2. La identificación y selección adecuada del problema a resolver entre las distintas posibilidades que los responsables de la misma pueden plantearles.	Preparación: idea / desafío, alianzas / partes interesadas y planificación del proyecto.
3. La selección del método a aplicar, así como los indicadores ex - ante y ex - post.	Desarrollo: trabajo en equipo, rendimiento y finalización.
4. Trabajo de análisis, evaluación de alternativas, propuesta de soluciones	Desarrollo: trabajo en equipo, rendimiento y finalización.
5. Presentación de resultados ante la empresa y ante tribunal académico	Múltiples evaluaciones: propias, pares y partes interesadas.

Nuestro objetivo durante estas actividades es cubrir la competencia de Ingeniería (E) de STEAM, que el aprendizaje se realice en un proceso “hands-on” y que las soluciones

propuestas sean compatibles con una mejora para la sociedad a través de soluciones compatibles con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). Adicionalmente, las actividades llevadas a cabo durante la ejecución del proyecto pretenden trabajar las competencias transversales UPV que son muy importantes para el futuro laboral de nuestros estudiantes. Por ello, hemos desarrollado una serie de preguntas que los alumnos deben realizarse de forma continua durante las distintas etapas indicadas para comprobar que su proyecto está orientado a mencionado objetivo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la primera fase del proyecto "Aplicación de estrategias STEAM en las áreas de Ciencias Sociales y Artes por medio de una metodología de Aprendizaje en Servicio", los distintos integrantes del MGEPS distribuyeron las competencias STEAM, las competencias transversales y los ODS entre las distintas asignaturas en función de las actividades programadas para cada una de ellas [7]. Se elaboraron unas hojas de competencia de cada asignatura recogiendo las distintas actividades propuestas y su relación con las competencias. Partiendo de la hoja de competencia elaborada para la asignatura Product Project, el objetivo de este trabajo es elaborar un instrumento de autoevaluación para que los alumnos han considerado un proyecto que cubra las competencias y objetivos de desarrollo sostenible y, en su caso, reorienten el proyecto hacia actividades, actuaciones o soluciones que permitan trabajar todos los aspectos. El instrumento elegido por el equipo de trabajo es una batería de preguntas que los alumnos deben contestar y enviar a su tutor del proyecto en cada una de las fases indicadas en la tabla 1. Cuando de la contestación de estas se derive una carencia, además los alumnos deberán proponer actividades o actuaciones que permitan subsanar la misma. La tabla 2 recoge las preguntas iniciales propuestas. Este instrumento debe ser dinámico, por lo que se espera que la experiencia acumulada en las distintas fases y utilizaciones de este permita mejorar su contenido.

Tabla 2. Instrumento de autoevaluación propuesto

<p>Competencia Ingeniería (E: Engineering)</p> <ul style="list-style-type: none"> • ¿En base a qué criterios has seleccionado el caso de estudio? • ¿Cómo seleccionas las variables para tomar una decisión? • ¿Y cómo las mides? • ¿Cuáles son los beneficios esperados una vez se haya finalizado la implantación de la solución propuesta?
<p>Competencias transversales UPV:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aplicación y pensamiento práctico: ¿el proyecto propuesto resuelve una necesidad real de la empresa? ¿las soluciones propuestas tienen aplicación práctica? • Análisis y resolución de problemas. ¿se han analizado los distintos indicadores propuestos? ¿se ha utilizado metodologías de análisis adecuadas al problema planteado y a los datos recogidos? ¿se exponen los resultados del análisis planteado? • Pensamiento crítico. ¿se proponen distintas alternativas? ¿se evalúan las distintas alternativas evidenciando los pros y contras? • Conocimiento de problemas contemporáneos. ¿Las soluciones planteadas son acordes con las necesidades actuales de la sociedad? ¿se ha tenido en cuenta distintas aproximaciones al problema: aspectos económicos, repercusiones medioambientales, repercusiones legales...?
<p>Objetivos de Desarrollo Sostenible</p> <ul style="list-style-type: none"> • Objetivo 8: ¿Las soluciones propuestas promueven el crecimiento económico sostenido, inclusivo y sostenible o el empleo de calidad? • Objetivo 12: ¿Las soluciones propuestas promueven modalidades de consumo y producción sostenibles? • Objetivo 9: ¿Las soluciones propuestas son innovadoras?

CONCLUSIONES

Este trabajo se enmarca en un proyecto más ambicioso: "Aplicación de estrategias STEAM en las áreas de Ciencias Sociales y Artes por medio de una metodología de Aprendizaje en Servicio". Este proyecto pretende que los alumnos del Master GEPS desarrollen todas las competencias STEAM en su programa. Estas competencias, junto a las llamadas soft skills, representadas por las competencias transversales UPV, no solo añaden valor a los planes de estudio sino que permiten mejorar el posicionamiento de éstos alumnos en las empresas. Una asignatura como Product Project, basada en el Aprendizaje Basado en Proyectos (ABP) y con un enfoque claramente orientado al aprendizaje-servicio permite numerosas oportunidades para desarrollar todas estas competencias durante la ejecución de un proyecto de resolución de un problema existente en una empresa real, preferentemente en el ámbito operativo de la misma. Este proyecto les exige la presentación de resultados medibles e indicadores del éxito del proyecto, tomar decisiones en las distintas etapas del proceso y presentar los resultados la comunidad. La identificación de las actividades, competencias y objetivos de desarrollo sostenible más adecuados a la asignatura nos ha permitido establecer una serie de preguntas que nos permiten garantizar que los alumnos consideran en las distintas etapas del proyecto los aspectos relevantes que permiten trabajar las competencias establecidas para la asignatura (STEAM y transversales UPV) y el cumplimiento de los ODS.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado dentro del proyecto de innovación y mejora educativa (PIME) 'Aplicando estrategias STEAM en las áreas de Sociales y Artes, a través de actividades de Aprendizaje-Servicio', coordinado por la profesora María de Miguel Molina, con el apoyo de la UPV (Instituto de Ciencias de la Educación, ICE).

REFERENCIAS

- [1] Senate and House of Representatives of the United States of America, "National and Community Service Act", National Service, (2009). Retrieved from
- [2] https://www.nationalservice.gov/sites/default/files/page/Service_Act_09_11_13.pdf
- [3] Battle, R (2019). "Aprendizaje-Servicio". Retrieved from <https://roserbattle.net/aprendizaje-servicio/>
- [4] Carabal Montagud, M. A; Santamarina Campos, V; Taroncher-Ballester, J. M; De-Miguel-Molina, M (2018). "Reality Baths as a pedagogical strategy in university education". In 12th International Technology, Education and Development Conference (INTED 2018) (pp. 2020-2027).
- [5] United Nations (2019) "Sustainable Development Goals". Retrieved from <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>.
- [6] Innobasque, "¿De qué hablamos cuando hablamos de STEAM?", Innobasque, (2016). Retrieved from https://www.innobasque.eus/microsite/escuela_innovacion/articulo/de-que-
- [7] G.A. Boy, (2013) "From STEM to STEAM: toward a human-centred education, creativity & learning thinking", Proceedings of the 31st European conference on cognitive ergonomics, pp. 1-7.
- [8] De-Miguel-Molina, M; Catalá-Pérez, D; Peiró Signes, A; Segarra-Oña, M.V (2020). "Steam education at master level", Proceedings of INTED2020 Conference, pp. 1260-1264.

Influencia del porcentaje de otros polimeros procedentes de la basura doméstica en la recuperacion de poliestireno

Peinado López-Cepero, Francisco⁽¹⁾, Fernando Aldas, Miguel⁽²⁾, López Martínez, Juan⁽³⁾, Samper Madrigal, M^a Dolores⁽⁴⁾

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

(1) frapeilo@alumni.upv.es

(2) mialcar4@doctor.upv.es

(3) jlopezm@mcm.upv.es

(4) masammad@upnet.upv.es

RESUMEN

La presencia de distintos polímeros cuando abordamos el problema del reciclaje y recuperación del Poliestireno evidencia la importancia que supone una buena detección y cuantificación a la hora de conseguir un material reciclado de calidad. Este trabajo estudia cómo influye la presencia impurezas de distintos polímeros tales como PET, PVC, PP, HDPE o LDPE sobre la recuperación de la fracción de PS presente en los Residuos Sólidos Urbanos.

El uso de distintas técnicas instrumentales como la Calorimetría Diferencial de Barrido es esencial para predecir y mejorar la calidad del material recuperado, ya que ayudan a determinar la presencia de otros plásticos en la fracción PS y mejorar el reciclado del material, ya que en la caracterización mecánica de las muestras se observa que un 5% de PVC, HDPE o LDPE desciende levemente la resistencia a tracción y el absorción de energía la impacto del PS. Sin embargo, un 5% de PP y PET reduce significativamente dichas propiedades, especialmente el PET.

Palabras clave: reciclado, poliestireno, calorimetría diferencial de barrido, propiedades mecánicas.

INTRODUCCION

La comunidad científica está ciertamente preocupada y ocupada en resolver el problema de los residuos plásticos que día a día continúa aumentando, así como los gobiernos que fomentan el uso de materiales reciclados y el uso de polímeros biodegradables mediante diferentes leyes.

Las estimaciones de Tn de material plástico, desde que en 1950 empezamos a fabricar este tipo de materiales, alcanzan ya los 381000 millones de Tn [1] y el ritmo de crecimiento continua de una manera muy rápida. Las cifras indican que solo un 20% de esta cantidad ha sido tratado para recuperarlo o ha sido incinerado, el 80% restante permanece hoy en día como residuos.

La basura plástica representa el 14% en peso del total de residuos que se recogen en las plantas de residuos urbanos, este valor alcanza el 40% si consideramos su valor en volumen debido a la baja densidad de este tipo de materiales. Además, el sector que más residuos plásticos aporta a los vertederos municipales es el del *packaging*, ya que los productos tienen un ciclo de vida muy corto, principalmente son productos de usar y tirar [2]. En este trabajo abordamos los procesos de mejora de la tecnología del reciclado.

Entre los diferentes tipos de plásticos, la recuperación de materiales de poliestireno constituye una línea de investigación importante ya que representan el material polimérico más consumido después del grupo de las poliolefinas. Dentro de este grupo de poliestirenos consideramos los siguientes tipos: PS (Poliestireno), SB (Estireno-Butadieno), SAN (Estireno-Acrilonitrilo), ASA (Acrilonitrilo-Estireno-Acrilato), ABS (acrilonitrilo-Butadieno-Estireno).

El PS es un material muy presente en el sector del *packaging*, así como en muchos otros objetos de uso cotidiano tanto en PS de alto impacto, como poliestireno expandido (EPS), tales como juguetes, accesorios de oficina, perchas, etc. Entre los materiales plásticos representa el 6 % de la basura generada, solo superado por poliolefinas y PET [1].

Cuando se analizan las posibilidades de valorización y reciclado del material plástico del PS, se aprecian varios problemas [3]: Es difícil de visualizar del resto de residuos plásticos. Su valor de densidad (1.05 g/cm³) [4] lo hace difícil de separar utilizando técnicas de flotación.

Debido a estos problemas, en las plantas de selección de residuos sólidos urbanos y en las del contenedor amarillo el PS acaba en la fracción MIX junto con el PP, perdiendo la oportunidad de conseguir un material reciclado de calidad.

EXPERIMENTAL

Para evaluar cómo influye la presencia de diferentes impurezas en el PS reciclado, se preparan muestras que contienen un 95% de PS y un 5% de plásticos que habitualmente son utilizados en la industria del *packaging* como son: LDPE, HDPE, PP, PET, PVC [6]. Distintas técnicas han sido utilizadas para caracterizarlos y evaluar la influencia que el 5% de dichas impurezas tiene sobre las características mecánicas del PS.

Para evaluar el comportamiento mecánico de las diferentes muestras se ha utilizado una máquina universal de ensayos ELIB 30 de Ibertest S.A.E. (Madrid, España), los ensayos se realizaron a 10 mm/min con una célula de carga de 5 kN siguiendo la normativa ISO-527 y utilizando 5 probetas de cada muestra para realizar la media y la desviación. La resistencia a impacto Charpy fue determinada utilizando un equipo de Metrotec S.A. (San Sebastián, España) con el péndulo de 6 J bajo las directrices de la normativa ISO-179 527 y utilizando 5 probetas de cada muestra para realizar la media y la desviación.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en el equipo DSC 821 de Mettler Toledo (Schwerzenbach, Suiza) usando muestras de entre 4 – 6 mg. Las rampas de temperatura programadas fueron primero un calentamiento desde 25 a 200 °C, un enfriamiento desde 200 a 50 °C y un segundo calentamiento desde 50 a 200 °C para eliminar la historia térmica de las muestras, todos los ciclos se realizaron con una velocidad de 20 °C/min y en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 60 mL/min.

RESULTADOS

La Figura 1 muestra los resultados para las mezclas de PS a las cuales se les ha añadido un 5% de material diferente para comprobar en qué medida se ven afectadas sus características mecánicas comparadas con material 100% PS. Se puede apreciar que todos los polímeros provocan una pérdida de propiedades mecánicas, tanto de resistencia máxima como de resistencia a impacto Charpy, alrededor de un 10% cuando

las impurezas son de polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad y cloruro de polivinilo, cuando la impureza es de polipropileno, la resistencia a tracción disminuye un 10% pero el descenso más importante se produce con la resistencia a impacto Charpy, con una pérdida de esta propiedad de un 30%, respecto al PS, y las impurezas de PET son las que más influyen de forma negativa en las propiedades mecánicas del PS, ya que la resistencia a tracción se reduce un 18% y la resistencia a impacto cae un 60%.

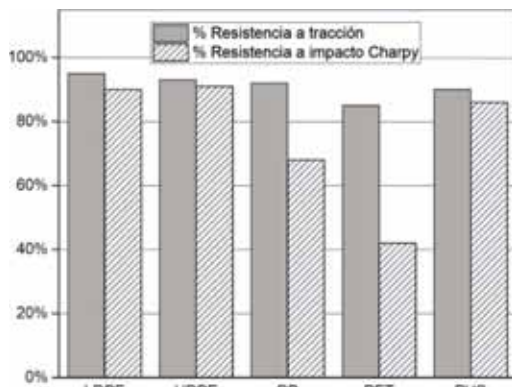


Figura 1. Efecto de un 5% de impurezas de polímeros utilizados habitualmente en envases en las propiedades mecánicas del poliestireno.

La técnica DSC es muy versátil para determinar las principales transiciones térmicas de polímeros, como son la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de degradación (T_d). Los polímeros amorfos como el PVC y el PS, al carecer de fase cristalina solo puede determinarse mediante DSC la temperatura de transición vítrea, como un salto de la línea base y temperatura de degradación, si el ensayo se realiza hasta altas temperaturas. En cambio, los polímeros semicristalinos como el LDPE, HDPE, PP y PET al tener regiones de macromoléculas ordenadas, en el gráfico calorimétrico se puede observar un poco endotérmico correspondiente a la fusión de la fase cristalina y un pico exotérmico durante el enfriamiento que corresponde con la temperatura de cristalización de las macromoléculas. En el caso de algunos polímeros semicristalinos, como el PET y el ácido poliláctico (PLA), también puede aparecer un pico de temperatura de cristalización en frío antes de la fusión del polímero.

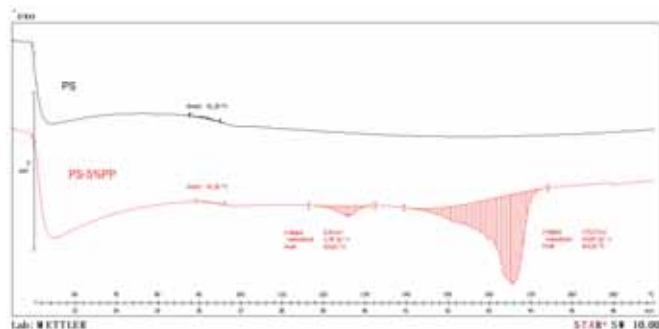


Figura 2. Curvas calorimétricas de PS y PS con un 5% de PP reciclado.

Utilizando la técnica DSC nos permite detectar fácilmente la presencia de polímeros semicristalinos en el reciclado de PS, ya que el PS es un plástico amorfo y carece de temperatura de fusión, solo se puede observar la temperatura de transición vítrea a 91 °C. En la figura 2 se puede apreciar que pequeñas cantidades de PP, 5%, se detectan fácilmente con esta técnica, ya que se aprecia claramente la temperatura de fusión del PP a 165 °C, además, como se ha trabajado con PP reciclado se puede observar que también hay impurezas de otro material polimérico semicristalino cuya temperatura de fusión aparece a 126 °C, pudiendo tratarse de polietileno lineal de baja densidad o polietileno de alta densidad.

CONCLUSIONES

La recuperación y reciclado de poliestireno es muy interesante ya que este material es responsable del 6% de la basura doméstica generada y de forma habitual se mezcla con el PP en lo que denominan grupo MIX en las plantas de selección. Sin embargo, su recuperación es casi nula para algunos tipos de residuos, tales como la generada por los productos de *packaging*. El principal problema para la recuperación de los Estirenos es la presencia de impurezas de otros residuos plásticos.

El plástico, de los habitualmente utilizados en *packaging*, que más afecta a las propiedades mecánicas del PS es el PET, en cambio las poliolefinas apenas les afectan si los valores no superan el 5%, excepto el PP que disminuye considerablemente la resistencia a impacto Charpy del PS.

Revisando estas impurezas, se observa que cuando las impurezas alcanzan valores alrededor del 5% en el caso de poliolefinas, el material reciclado de PS apenas se ve afectado, esta cantidad puede ser fácilmente visualizada y controlada mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido que resulta muy eficaz para detectar polímeros semicristalinos, como el PE y el PP, en el PS reciclado. Por el contrario, impurezas de materiales técnicos como pueden ser PET hacen que la recuperación y reciclaje del PS sea muy difícil incluso en porcentajes muy bajos.

REFERENCIAS

- [1] Geyer, Roland;Jambeck, Jenna R;Law, Kara Lavender. (2017). "Production, use, and fate of all plastics ever made". *Science advances*, v.3, n. 7, p.p. e1700782.
- [2] Ritchie, R;Roser, Max. (2020). "Plastic Pollution. Published online at OurWorldInData. org".
- [3] Wagner, Florian;Peeters, Jef;De Keyser, Jozefien;Dufloy, Joost;Dewulf, Wim. (2018). "Evaluation of the quality of postconsumer plastics obtained from disassembly-based recycling strategies". *Polymer Engineering & Science*, v.58, n. 4, p.p. 485-492.
- [4] Wang, Chongqing;Wang, Hui;Liu, Younian;Huang, Luoluo. (2016). "Optimization of surface treatment for flotation separation of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate waste plastics using response surface methodology". *Journal of Cleaner Production*, v.139, n., p.p. 866-872.

Nuevas fórmulas detergentes funcionales y potencialmente biodegradables

Roselló, Sabina⁽¹⁾, Romero, Alicia⁽¹⁾, Pascual, Carlos⁽¹⁾

(1) Grupo de Investigación Eco-procesos, Cosmética y Salud, AITEX,
Plaza Emilio Sala 1, 03801, Alcoy (Alicante)
e-mail: srosello@aitex.es

RESUMEN

Los detergentes para lavadora, por lo general, dejan una importante huella ecológica por su composición, al contener ingredientes con capacidad para contaminar el agua, son poco biodegradables y algunos tienen un potencial impacto en la salud. Se están investigando formulaciones detergentes biodegradables que no sólo sean amigables con el medio ambiente sino también aporten propiedades funcionales a la piel y la salud del usuario, no dejen residuos químicos en las prendas, minimicen la huella ecológica y que mantengan el mismo poder limpiador que los detergentes tradicionales.

Palabras clave: detergente, biodegradable, alta eficiencia, funcionales, salud.

INTRODUCCIÓN

En términos globales, el sector de Jabones y Detergentes en España mueve un volumen de ventas cercano a los 3.400M € [1]. La variedad de detergentes y suavizantes en el mercado es tan amplia como las necesidades y expectativas de los usuarios de manera que, buscando la diferenciación de la competencia, las empresas del sector deben innovar cada vez más en productos que aporten valor añadido y funcionalidades de interés que no se queden solamente en obtener una ropa más limpia o más blanca.

En el mercado actual todavía no se encuentran demasiados productos de detergencia que se preocupen por la salud y el bienestar del usuario, en el sentido de poder 'transferir' propiedades de interés o una funcionalidad concreta desde el producto detergente hacia la ropa, y desde esta hacia la piel del usuario. Igualmente, tampoco existen demasiados productos detergentes que, pese a ser demandados y tener segmentos de consumidores potentes como los millennials o las personas senior [2], sean altamente respetuosos con el cuidado del medio ambiente, fabricados con precursores de origen natural o renovable, con cero alérgenos y sean nada nocivos.

Los detergentes para lavadora, por lo general, dejan una importante huella ecológica por su composición, al contener ingredientes con capacidad para contaminar el agua, tales como surfactantes, fosfatos, etc [3], son poco biodegradables y algunos tienen un potencial impacto en la salud, como las enzimas, surfactantes, conservantes, perfumes, etc [4] pudiendo llegar a causar alergias e irritaciones. Además de los surfactantes y fosfatos que son un problema para el entorno, los detergentes actuales contienen otros compuestos que refuerzan su efecto, como carbonatos y perboratos, enzimas, blanqueantes, colorantes, conservantes... Casi todas estas sustancias presentan pequeños o grandes inconvenientes. Las autoridades han ido reduciendo los máximos permitidos, pero los detergentes actuales están lejos de ser sanos o inocuos.

Además, debido a que las lavadoras de alta eficiencia usan menos agua, resulta importante que se utilicen detergentes de alta eficiencia que estén diseñados para funcionar con menor cantidad de agua. Algunos detergentes producen exceso de espuma

y si no se utiliza un detergente bajo en espuma, la lavadora añadirá más ciclos de enjuague, con el consecuente aumento de energía y agua [5].

OBJETIVOS

El objetivo es desarrollar un detergente biodegradable [6] que no solo sea amigable con el medio ambiente sino también bueno para la salud del usuario, que no deje residuos químicos en las prendas y minimicen la huella ecológica [7], que además de permitir la limpieza de prendas, aporten propiedades funcionales a la piel y la salud del usuario, a partir de la investigación de aditivos y compuestos funcionales líquidos y sólidos de interés. Asimismo, de estudiar la transferencia de las propiedades del detergente/suavizante al usuario, a través del contacto con la ropa y tejidos lavados. Es por ello, que se están desarrollando diferentes formulaciones detergentes biodegradables a partir de ingredientes provenientes de fuentes naturales y que no contengan fosfatos ni derivados del petróleo. Igualmente, se pretende que consigan una alta eficiencia de lavado a partir de formulaciones de baja formación de espuma y de dispersión rápida diseñadas para funcionar con menor cantidad de agua. Además, se estudiarán nuevos formatos de presentación sostenibles [8].

RESULTADOS

Se han investigado compuestos y aditivos funcionales líquidos y sólidos de interés para diferentes aspectos relacionados con el cuidado de la piel y la salud como son los probióticos que confieren propiedades dermocosméticas y/o de protección de piel frente a daño por UV, urea que aporta propiedades hidratantes, alantoina como reguladora del pH, centella asiática con propiedades regeneradoras de la piel, etc.

Se han desarrollado métodos de evaluación de propiedades funcionales adecuados, mediante una combinación de técnicas analíticas y panel de usuarios (bajo supervisión dermatológica) que aportará información de interés.

En tejidos lavados con formulaciones suavizantes que contienen urea, y evaluados en un panel de usuarios, se ha obtenido una hidratación de la piel de los usuarios que llevaron dichos tejidos, obteniéndose un aumento del efecto hidratante en las capas superiores de la epidermis, cercanas al 5 %.

Se ha validado la formulación de urea + probiótico y se ha comprobado la transferencia de este a las prendas, obteniendo unos tejidos que producen un efecto hidratante en las capas superiores de la epidermis, aumentando más de un 9 % tras 4 horas de contacto.

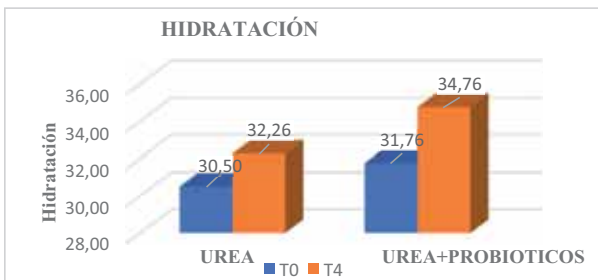


Figura 1. % de hidratación transferida con UREA y con UREA + PROBIOTICOS.

La base detergente de estas formulaciones funcionales está desarrollada con compuestos químicos convencionales, en CLEANTEX se están investigando nuevos ingredientes para base detergentes procedentes de fuentes naturales (minerales y plantas), que sean fácilmente biodegradables y no produzcan productos de biodegradación tóxicos. Se espera obtener detergentes que se biodegraden un mínimo del 75% al cabo de 28 días, sin perder el poder de limpieza.

Asimismo, se están investigando nuevas formulaciones de baja formación de espuma y de dispersión rápida para su uso en lavadoras de bajo volumen de agua, y se cuantificará el tanto por cien de reducción de agua (hasta un 80%) y energía (hasta un 65 %) que se obtiene.

A continuación, se muestra una tabla a modo resumen de los ingredientes problemáticos en los detergentes convencionales:

Tabla 1. Ingredientes problemáticos en los detergentes convencionales [9].

Ingredientes	Problemática	Uso	Regulación
Surfactantes de la familia LAS	No se biodegradan en los lodos de las depuradoras ni en el fondo de los ríos y lagos.	Son ingredientes principales en los detergentes y esta familia es de las más usadas	Están permitidos. La Comisión Europea (CE) considera que su falta de biodegradación es admisible.
Fosfatos	Causan eutrofización.	Prácticamente se han abandonado de forma voluntaria, a la vista de los problemas que causaban.	En 2013 entró en vigor un límite al contenido en fósforo de los detergentes para ropa.
Fosfonatos	No se biodegradan en agua (causan menos eutrofización que los fosfatos).	Se encuentran más en detergentes para ropa que en detergentes para platos.	Están permitidos. La CE considera que hay que seguir estudiándolos, por incertidumbre acerca de su grado de toxicidad para la vida acuática.
Policarboxilatos	No se biodegradan en el agua ni en los lodos.	Desde el año 2017, parte de los fosfatos han sido sustituidos por policarboxilatos.	
Blanqueantes ópticos	La familia FWA5 no se biodegradan en agua ni en los lodos. Algunos otros tampoco	Se usan en muchos detergentes para ropa.	Están permitidos, hay que seguir estudiando la familia FWA5, por su toxicidad incierta.



Figura 2. Desarrollo fórmula detergente biodegradable.

CONCLUSIONES

Se espera obtener detergentes fácilmente biodegradables, un mínimo del 75% al cabo

de 28 días, sin perder el poder de limpieza. Formulaciones de baja formación de espuma y dispersión rápida para su uso en lavadoras de bajo volumen de agua, cuantificando el tanto por cien de reducción de agua (hasta un 80%) y energía (hasta un 65 %). Y desarrollar nuevos formatos de presentación más sostenibles, utilizando la menor cantidad de embalaje posible y/o utilizando materiales 100% reciclables.

Se han obtenido nuevos productos de cuidado de la piel destinados al complemento del ciclo de lavado, que además de permitir la limpieza de prendas, aportan propiedades funcionales a la piel y la salud del usuario a través del contacto con la ropa y tejidos lavados. Estos nuevos productos se pueden customizar para incluir diferentes aditivos y compuestos funcionales líquidos y sólidos de interés.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto CLEANTEX, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE, y está cofinanciado por los fondos FEDER de la UE, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020. (Expediente: IMDEEA/2021/27)



REFERENCIAS

- [1] IFEDES Desarrollo de Negocio. Informe sobre el sector de Jabones y detergentes en la Comunidad Valenciana y España, 2019. Kantar Worldpanel, 2017.
- [2] Peiron, Montse (2018) "El impacto ambiental de los detergentes convencionales" <https://opcions.org/es/consumo/impacte-ambiental-dels-detergents/>
- [3] Peiron, Montse (2018) "Detergentes y salud: cómo identificar los componentes problemáticos" <https://opcions.org/es/consumo/detergents-y-salud/>
- [4] Canipec (2017) Qué es un detergente de alta eficiencia "High efficiency" <http://canipec.org.mx/cuidando-tu-hogar/detergente-alta-eficiencia-high-efficiency/>
- [5] Cruz Gómez, Alan Josef (2020). "Procesos de elaboración de detergente ecológicos a base de productos naturales" <https://hdl.handle.net/20.500.12692/54655>.
- [6] Patricia (2018) Ventajas de los detergentes ecológicos. <https://dermo.com/ventajas-de-los-detergentes-ecologicos/>
- [7] Bermúdez Rodríguez, Francisco (2020). "Estudio y rediseño de envases para la sustitución del material plástico por otros más sostenibles" <http://hdl.handle.net/2117/329247>.
- [8] Base de Datos de Ingredientes de Detergentes compilada por el sello EcoLabel y el programa REACH de la Unión Europea. <https://opcions.org/wp-content/uploads/2018/11/Ta-bla-ingredientes-detergentes-CAST.pdf>

Estudio de la eficacia de activos de origen natural incluidos en la fórmula de una crema nutritiva

Romero, Alicia ⁽¹⁾, Guillem, Cristina ⁽¹⁾, Blanes, María ⁽¹⁾, Bas, Blanca ⁽¹⁾

(1) Grupo de Eco-procesos, Cosmética y Salud,

Instituto Tecnológico Textil (AITEX)

Plaza Emilio Sala, 1, Alcoy (Alicante)

e-mail: aromero@aitex.es, cguillem@aitex.es, mblanes@aitex.es, bbas@aitex.es

RESUMEN

Desde que la Unión Europea prohibió completamente el uso de animales de laboratorio para el testeo de productos cosméticos en 2013, se han usado modelos tridimensionales de piel para evaluar las respuestas de la epidermis y la dermis a las formulaciones cosméticas.

Para el desarrollo de estos modelos epidérmicos es necesario el manejo y control de los cultivos celulares de queratinocitos y fibroblastos. Mediante el desarrollo un modelo epidérmico humano el cual se asemeja a la arquitectura del tejido de la piel humana y ofrece una plataforma de análisis mucho mejor que evalúa la eficacia de activos de origen natural incluidos en la formulación de una crema nutritiva.

Palabras clave: cosmética, eficacia, cultivo celular, activos naturales.

INTRODUCCIÓN

Los cultivos celulares se han convertido hoy día en una herramienta de diagnóstico para evaluar el efecto biológico de determinados compuestos. Con este fin, se utilizan células que provienen de órganos o tejidos para cultivarlos mediante técnicas *in vitro*, las cuales permiten caracterizar la función de activos y formulaciones cosméticas en modelos experimentales epidérmicos, demostrando la eficacia del producto final o ingrediente.

El cultivo de células, siempre se ha considerado en dos dimensiones, es decir, en monocapas de células adheridas a una superficie para su crecimiento. Sin embargo, los cultivos 2D no reflejan la realidad *in vivo*. En un modelo de piel artificial, las células se distribuyen de forma más compleja, creciendo en microambientes tridimensionales (3D) en los que la perfusión de entrada de nutrientes y salida de desechos es continua, es decir, muestran mayor grado de complejidad y de homeostasis estructural, de forma análoga a lo que ocurre en tejidos y órganos [1].

OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un equivalente dermo-epidérmico humano, conocido como "Cultivo organotípico" con el propósito de utilizarlo en el análisis de la eficacia de los activos de origen natural incluidos en la fórmula de una crema nutritiva.

La reducción del MTT permite analizar la proliferación/viabilidad celular. Existen una gran variedad de pruebas de eficacia las cuales analizan distintos niveles de la capa dermo-epidérmica [2].

GENERACIÓN DE CULTIVOS ORGANOTÍPICO HUMANO

Para la generación del cultivo organotípico humano, se ha requerido de una mezcla de 3 componentes: células, matriz y factores de crecimiento.

Se han cultivado fibroblastos humanos HDFn mediante un soporte de membrana de tamaño de poro de 1µm (PET track-etched membrane 6 well format) y un medio de cultivo estándar DMEM (Lonza, with 4.5 g/l glucosa and L-glutamine). Para su crecimiento se ha añadido fibrinógeno (este componente induce a la proliferación celular). Una vez alcanzada la confluencia, sobre estas células se han cultivado queratinocitos HaCat a una elevada concentración.

Una vez confirmado mediante observación al microscopio (Motic, contraste de fases) una confluencia del 100% de las células HaCat, se ha cambiado el medio por un medio de diferenciación para inducir al desarrollo de los distintos tipos de queratinocitos de la capa superficial. Sobre ellos no se ha añadido medio de cultivo de forma que se ha mantenido contacto directo con el aire para inducir a la diferenciación "aire-líquido" (Figura 1) [3].

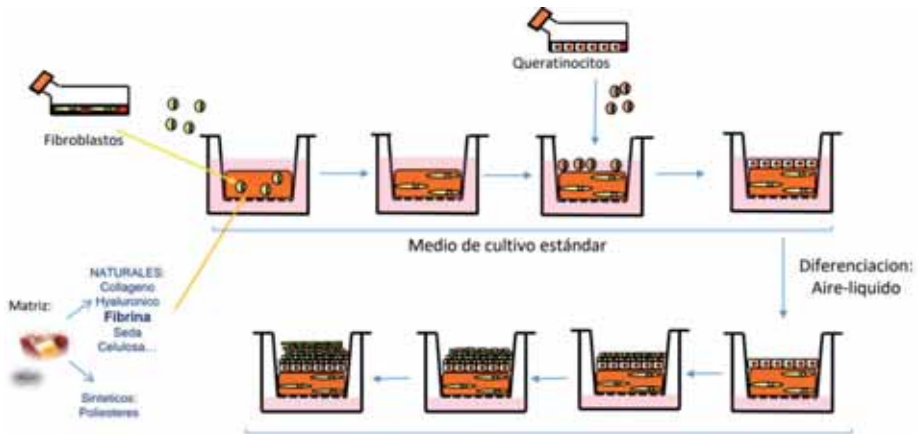


Figura 1. Generación de cultivos organotípicos humanos.

ANÁLISIS DE LA PROLIFERACIÓN/VIABILIDAD POR REDUCCIÓN DE MTT

Se ha realizado un estudio de la proliferación/viabilidad utilizando el modelo dermo-epidérmico desarrollado, compuesto de fibroblastos HDFn y queratinocitos HaCat.

Tras 24 horas de exposición e incubación de la crema nutritiva junto con el modelo dermo-epidérmico, se determina la proliferación/viabilidad celular mediante reducción del MTT [3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-bromuro difeniltetrazolio, azul de tiazol; número CAS 298-93-1] a formazán, el ensayo de MTT es un método colorimétrico cuantitativo que permite determinar la proliferación o viabilidad celular del tejido. Para ello se ha requerido del equipo Lector de microplaca (BMG LABTECH, Omega).

RESULTADOS

Han sido optimizados los parámetros y condiciones de proceso para un correcto desarrollo del cultivo organotípico (modelo dermo-epidérmico): tiempo de incubación, pH, temperatura, materiales y compuestos químicos.

Se obtuvieron distintas concentraciones de queratinocitos (HaCat) en función de la concentración de fibroblastos añadidos como base (Figura 2).

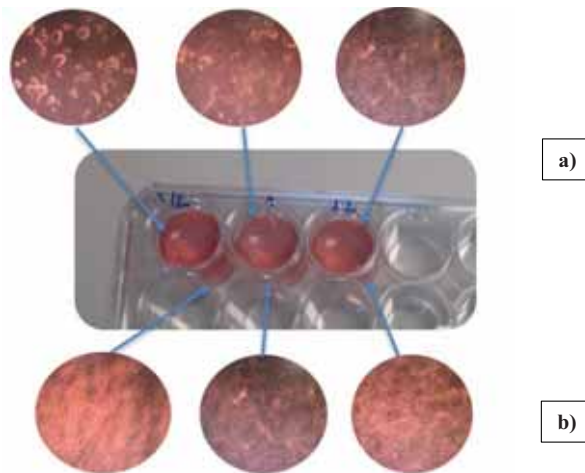


Figura 2. Observación al microscopio de contraste de fases; a) queratinocitos; b) fibroblastos

Tras la evaluación de la proliferación/viabilidad mediante reducción de MTT, la crema nutritiva ha mostrado absorbancias que indican proliferación/viabilidad celular respecto a la muestra control.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que un aumento en la concentración de fibroblastos (HDFn) en la generación del modelo dermo-epidérmico estimula la proliferación de queratinocitos (HaCat), reduciendo su tiempo para la diferenciación.

A partir del trabajo realizado se puede concluir que los activos de origen natural incluidos en la fórmula de una crema nutritiva aportan proliferación celular.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto CELLCARE, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE. (IMAMC/2021/1)



REFERENCIAS

- [1] Echalié, C., Levato, R., Mateos-Timoneda, M. A., Castano, O., Déjean, S., Garric, X., & Subra, G. (2017). Modular bioink for 3D printing of biocompatible hydrogels: sol-gel polymerization of hybrid peptides and polymers. *RSC advances*, 7(20), pp 12231-12235.
- [2] Suhail, S., Sardashti, N., Jaiswal, D., Rudraiah, S., Misra, M., & Kumbar, S. G. (2019). Engineered skin tissue equivalents for product evaluation and therapeutic applications. *Bio-technology journal*, 14(7), 1900022.
- [3] GARCÍA, S. C. (2013). Cultivo de células en 3D: la nueva dimensión de los cultivos celulares. *Cuadernos del Tomás*, (5), pp 215-232.

BRODER: Investigación y desarrollo de textiles inteligentes empleando tecnología de bordado

Martínez, Gabriel⁽¹⁾, Ferri, Josué⁽¹⁾, Silvestre, Rocio⁽¹⁾, Martínez, Edgar⁽¹⁾

(1) Grupo de investigación de Textiles Inteligentes y Soluciones TIC

Instituto Tecnológico Textil (AITEEX),

Plaza Emilio Sala, 1, Alcoi, (Alicante)

e-mail: gmartinez@aitex.es

RESUMEN

El Instituto Tecnológico Textil (AITEEX) está trabajando en el proyecto de investigación BRODER con el objetivo de desarrollar un sistema domótico con sensores y actuadores integrados en textiles para su instalación en viviendas y oficinas que permitan mejorar su eficiencia energética, reforzar la seguridad, aumentar el confort de sus estancias y controlar el funcionamiento de sus instalaciones.

Palabras clave: Antenas textiles, · Hilos conductores, · Textiles inteligentes, · Bordado electrónico, · Sensores de presión, · Lentejuelas electrónicas.

INTRODUCCIÓN

Las nuevas tendencias y tecnologías están conformando un nuevo concepto de vida urbana, que conlleva un profundo cambio. En este sentido, la relación de las personas con su hogar cambiará de forma radical, dependiendo cada vez más de los asistentes virtuales y de los dispositivos interconectados [1].

El hogar conectado empieza a ser una realidad y, aunque la tecnología en la mayoría de los casos ya está disponible, el gran reto consiste en relacionarla con la demanda real del consumidor. Sin duda es una apuesta de futuro a la que le queda mucho recorrido todavía, pero actualmente existen algunas barreras, tales como los elevados precios, la usabilidad, las dudas sobre seguridad y la automatización en el proceso de fabricación [2].

Mediante el presente proyecto de I+D se pretende minimizar principalmente este último hecho ya que, se utilizará tecnología de bordado en el desarrollo de diferentes soluciones de textiles inteligentes. Se trata de una tecnología madura y eficaz para integración de sensores, actuadores, interconexión y transporte de energía en multitud de tejidos, así como, para el desarrollo de nuevas estructuras técnicas textiles de alto valor añadido.

OBJETIVOS

El empleo de dispositivos domóticos no es algo novedoso, ya que empezaron a comercializarse hace décadas, aunque su uso se había limitado mayoritariamente a viviendas de lujo o de expertos en tecnología. Sin embargo, debido a la introducción y el aumento del Internet de las Cosas, el hogar conectado empieza a ser una realidad mucho más plausible, que llegará a materializarse en hogares con una sensorización notoria, garantizando una experiencia más confortable y eficiente para el usuario, aportando números beneficios como puedan ser: aumento de seguridad, movilidad y

confort del usuario, pudiendo cubrir necesidades asistenciales y de salud, así como de ocio y entretenimiento.

El gran reto no es desarrollar nuevos dispositivos inteligentes que se almacenen en nuestros hogares sin más, sino llegar a conseguir que los usuarios perciban las nuevas funcionalidades de los dispositivos (textiles inteligentes) como necesidades reales. Además, la domótica debe ser amigable, fácil de usar, instalar y mantener, ubicua, pero discreta y respetuosa con nuestra privacidad.

El proyecto BRODER tiene como principal objetivo llevar a cabo una investigación con el fin de desarrollar textiles inteligentes de alto valor añadido mediante la tecnología de bordado para aplicaciones domóticas.

Para ello, se han planteado 4 líneas de investigación bien diferenciadas pero complementarias a la hora de desarrollar textiles inteligentes:

- **Investigación y desarrollo sistemas de transmisión de energía inalámbrica** mediante el bordado de hilos conductores
- **Investigación y desarrollo de sensores de presión/presencia** para ser integrados sobre textiles mediante tecnología de bordado convencional
- **Investigación y desarrollo de lentejuelas que incorporen sensores y actuadores avanzados** con el fin de automatizar en gran medida el desarrollo de textiles inteligentes
- **Investigación y desarrollo de altavoces textiles capaces de reproducir mensajes sonoros o incluso música.**

El proyecto BRODER permitirá mejorar la capacidad de innovación de la industria, gracias a la investigación en la aplicación de la tecnología de bordado para obtener textiles inteligentes de manera automatizada, hecho que se pretende suponga un avance científico y tecnológico, tanto a nivel nacional, como internacional.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proyecto BRODER aborda la investigación y el desarrollo de textiles inteligentes empleando como proceso de producción la tecnología de bordado para aplicaciones domóticas.

Mediante la ejecución del proyecto BRODER se está desarrollando un sistema domótico, basado en sensores y actuadores textiles, capaz de analizar las condiciones del entorno de la vivienda y actuar en consecuencia con el fin de incrementar la calidad de vida de sus usuarios.

Entre los resultados obtenidos destacan los siguientes demostradores, que a su vez forman parte de un sistema domótico (Figura 1):

- Artículos textiles capaces de obtener datos de parámetros interesantes para el usuario mediante la aproximación de un dispositivo móvil.
- Textiles inteligentes que obtengan la energía necesaria para su funcionamiento de manera inalámbrica.
- Textiles con capacidad para detectar presiones distribuidas a lo largo de una superficie.

- Artículos textiles que integren sensores con capacidad para detectar movimiento, proximidad, presión atmosférica, sonido, etc.
- Desarrollo de artículos textiles con capacidad para mostrar notificaciones o alertas luminosas mediante mensajes de texto o imágenes.



Figura 1. Diferentes soluciones textiles para aplicaciones domóticas

El conocimiento generado mediante la realización del presente proyecto va a permitir desarrollar de forma más automatizada diferentes tipos de textiles inteligentes. De esta forma se dotará a los artículos textiles obtenidos en el presente trabajo, mediante un proceso altamente automatizado, de un alto valor añadido que permita a las empresas interesadas en estas tecnologías incrementar su cartera de productos.

CONCLUSIONES

Los textiles inteligentes ofrecen un amplio rango de aplicaciones destinadas a mejorar el confort, la salud, la seguridad, la eficiencia energética y, en definitiva, las condiciones de vida de los usuarios. Se espera que en un futuro próximo el número de usuarios potenciales aumente sensiblemente a medida que nuevas técnicas se apliquen en los textiles. Por tanto, los productos desarrollados en el proyecto BRODER supondrán un notable impulso en el campo de la domótica y la interconexión de los elementos del hogar.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto BRODER cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE, y

está cofinanciado por los fondos FEDER de la UE, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020 (Fig. 2). (Expediente: IMDEEA/2021/31)



Figura 2. Entidades financiadoras de este proyecto

REFERENCIAS

- [1] Hoyer, W. D., Kroschke, M., Schmitt, B., Kraume, K., & Shankar, V. (2020). "Transforming the customer experience through new technologies." *Journal of Interactive Marketing*, 51, 57-71.
- [2] Millán, I. (2019). "El comportamiento del consumidor y las nuevas tendencias de consumo ante las TIC". *Esic Market Economics and Business Journal*, 50(3), 621-642.

No tejidos obtenidos vía fusión (meltblown/spunbond) para aplicaciones técnicas en textiles médico-higiénico-sanitario “TECNOW”

Muñoz, M. ⁽¹⁾, Domenech, I. ⁽¹⁾, Giner, S. ⁽¹⁾, Hernández, C. ⁽¹⁾, Figueroa, M. ⁽¹⁾

*(1) Instituto Tecnológico Textil. AITEX,
Grupo de investigación de fibras técnicas y materiales textiles
Plaza Emilio Sala, 1, Alcoi, (Alicante)
e-mail: mmunoz@aitex.es*

RESUMEN

En general, los tejidos no-tejidos basados en tecnologías Spunmelt (Meltblown y Spunbond) son estructuras textiles laminares, elaboradas a base de fibras obtenidas a partir de materiales poliméricos termoplásticos. El mercado de no-tejidos basados en tecnologías spunmelt está muy centrado en la utilización de materiales termoplásticos de tipo “comodities” principalmente polipropileno. Es por ello que en este proyecto se pretende dar valor añadido a estos materiales mediante su funcionalización dotándoles de nuevas propiedades, así como la utilización de nuevos materiales más respetuosos con el medio ambiente como el PLA.

Palabras clave: Spunbond, Meltblown, no-tejido, superabsorbente, compostable, mascarilla, elástico, antiestático y bactericida.

INTRODUCCIÓN

La producción de tejidos no-tejidos mediante hilatura por fusión se lleva a cabo mediante dos tecnologías fundamentalmente SPUNBOND y MELTBLOWN.

La tecnología Spunbond permite la obtención de tejidos no-tejidos mediante la fusión de polímeros que son extruidos a través de un cabezal de hilatura multifilamento cuyos orificios oscilan entre los 0,4 y 0,2 mm de diámetro. Estos filamentos se enfrían a través de aire frío y se proyectan sobre la telera al pasar por una tobera de aire a alta velocidad. Esta proyección de los filamentos provoca un estiraje en las fibras poliméricas que reducen el diámetro de las mismas además de dotarlas de mayor resistencia mecánica. Estos filamentos, una vez depositados en la telera, forman una napa de fibras enmarañadas de forma aleatoria pero sin prácticamente cohesión entre ellas. Para proporcionar la unión de estas fibras y formar un no-tejido homogéneo y con una cierta resistencia mecánica se realiza un proceso de calandrado a temperatura y posteriormente se enrolla para recoger y almacenar el no-tejido.

Por otro lado, el proceso Meltblown consiste, de igual manera, en la fusión y extrusión de materiales termoplásticos, si bien en este caso la proyección de los filamentos sobre la telera se lleva a cabo mediante un chorro de aire caliente directamente a la salida del material por el cabezal de extrusión. Este material, todavía en estado semi-fundido, y por acción del aire caliente a alta velocidad se estira y proyecta sobre la telera, de forma que las fibras se enmarañan y quedan cohesionadas sin necesidad de un proceso posterior de calandrado.

La principal diferencia entre ambas tecnologías reside en que el proceso Meltblown permite la obtención de no-tejidos con un tamaño de fibras mucho menor y un tamaño de poro resultante también menor. Por el contrario es una tecnología que requiere

materiales con unas características especiales que hace más restrictivo su utilización. Por otro lado en el proceso de spunbond el diámetro de los filamentos obtenidos es mayor y por tanto el tamaño de poro es mayor que en la tecnología Meltblown, si bien es un proceso que permite una mayor producción y los materiales utilizados no han de poseer unas propiedades tan específicas como en el proceso meltblown.

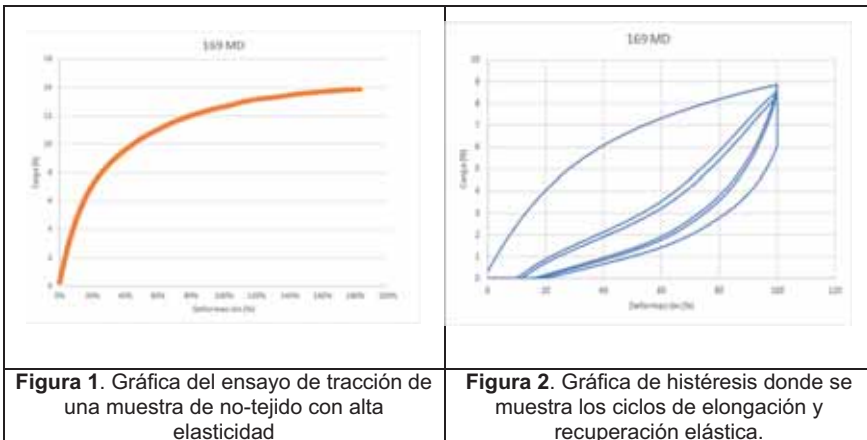
OBJETIVOS

El objetivo de esta línea de investigación es el desarrollo de nuevas soluciones para el sector médico-higiénico-sanitario mediante la obtención de tejidos no-tejidos con nuevas propiedades y alto valor añadido, bien sea por combinación de materiales o por aditivación de un material base con compuestos que proporcionen nuevas funcionalidades al no-tejido.

RESULTADOS OBTENIDOS

De las diferentes líneas de trabajo llevadas a cabo se han obtenido los siguientes resultados

- Tejidos no-tejidos obtenidos mediante tecnología meltblown con una alta elasticidad y gran recuperación elástica. Esta característica se ha obtenido mediante la combinación de dos materiales termoplásticos, concretamente PP y SEBS.



- Tejidos no-tejidos de PLA obtenidos mediante tecnología spunbond con propiedades antiestáticas

Para analizar esta propiedad se llevaron a cabo dos tipos de ensayo, por un lado la disipación de carga y por otro lado la resistencia superficial, obteniéndose buenos resultados para los no-tejidos con un contenido alto de aditivo antiestático (por encima del 10%).

Como se puede ver en la tabla 1 el no-tejido base, sin aditivo antiestático, apenas tiene disipación de carga y la resistencia superficial es muy alta, en contraposición el no-tejido con el 12% de aditivo presenta muy buena disipación electrostática y una resistencia superficial menor, suficiente para ser considerado antiestático.

Tabla 1. Resultados de los ensayos de disipación y resistencia superficial

Probeta	DISIPACIÓN DE CARGA ELECTROSTÁTICA		RESISTENCIA SUPERFICIAL (Ω)
	Tiempo semidisipación (s) t_{50}	Factor protección (unidades) S	
PLA/STATIC/12/NW 50	0,08	0,04	1,70E+09
PLA/NW 50	>30	0	> 10E+14

- Para la disipación de carga $\rightarrow t_{50} < 4s$ o $S > 0,2$
- Para la resistencia superficial $\rightarrow \Omega < 2,5E+9$

- Tejidos no-tejidos elásticos obtenidos mediante tecnología meltblown con propiedades bactericidas.

En esta línea se ha utilizado un polímero elástico comercial (Vistamaxx) mezclado con una poliolefina (PP) y un aditivo bactericida en diferentes concentraciones obteniéndose una alta actividad antimicrobiana para los dos microorganismos estudiados, como se puede observar en la tabla 2.

Tabla 2 Resultados del ensayo de actividad antibacteriana

Microorganismo utilizado <i>Test microorganism</i>	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 (CECT 239)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 4352 (CECT 8453)
Valor de actividad antibacteriana A= F-G (log)	4,91	5,19
A \geq 3 \rightarrow Fuerte		

- Tejidos no-tejidos compostables obtenidos mediante tecnología meltblown.

En esta línea de trabajo se están llevando a cabo pruebas con diferentes materiales para la obtención de no-tejidos meltblown enfocados a dos aplicaciones concretas:

- o No tejidos elásticos a partir de una combinación de PLA y un BioTPE
- o No tejidos de PLA aditivado para mascarillas quirúrgicas y FFP I y II.

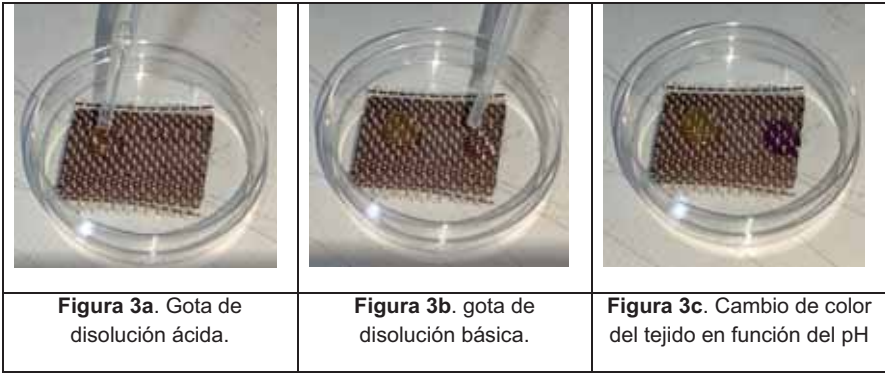
El trabajo realizado se centra en la optimización de las distintas formulaciones para su compatibilización y obtención de las características de fluidez necesarias para su correcto procesado.

- Tejidos no-tejidos superabsorbentes obtenidos mediante tecnología spunbond.

En esta línea de trabajo se está llevando a cabo una búsqueda de materiales termoplásticos con propiedades superabsorbentes para compatibilizarlos con una matriz de PP y obtener no-tejidos con una absorción de agua superior al 200%.

- Tejidos no-tejidos con propiedades pH-crómicas obtenidas mediante tecnología spunbond.

En esta línea de trabajo se pretende obtener no-tejidos que puedan cambiar de color en función del pH del medio. Hasta la fecha se han obtenido tejidos a partir de monofilamento de PP aditivados con pigmentos pH-crómicos como el bromocresol que tienen un viraje de color a violeta por encima de pH=7,5 y a amarillo por debajo de pH=5,5. Como se muestra en la figura 3.



CONCLUSIONES

Como prototipos a desarrollar una vez finalizado las diferentes líneas de investigación se pretende obtener pañales y mascarillas con mejores propiedades y obtenidas a partir de materiales más respetuosos con el medio ambiente.

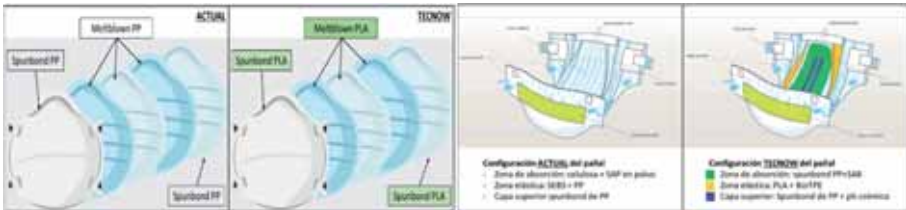


Figura 4. Prototipos finales que se pretende obtener a la finalización del proyecto TECNOW.

La conclusión fundamental que se desprende de este proyecto es la posibilidad de fabricar no-tejidos para diferentes aplicaciones y con diferentes tecnologías mediante la utilización de materiales respetuosos con el medio ambiente y que además poseen alto valor añadido debido a sus nuevas propiedades (elasticidad, capacidad bactericida, propiedades antiestáticas, filtración, respirabilidad, etc.)

AGRADECIMIENTOS

El proyecto TECNOW, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE, y está cofinanciado por los fondos FEDER de la UE, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020. (IMAMCI/2021/1)



DESARROLLO Y FABRICACIÓN DE CIRCUITOS ELECTRÓNICOS HÍBRIDOS SOBRE SUSTRATO TEXTIL

Ferri, Josué ⁽¹⁾, Silvestre, Rocío ⁽¹⁾, Martínez, Edgar ⁽¹⁾

(1) Grupo de Investigación de Textiles Inteligentes y Digitalización,
Asociación de Investigación de la Industria Textil (AITEX),
Alcoy 03801, Spain, josue.ferri@aitex.es

RESUMEN

La electrónica impresa sobre sustratos flexibles ha despertado un especial interés en los últimos años gracias a sus potenciales aplicaciones. Algunas de las aplicaciones están directamente relacionadas con textiles, o sustratos de tejidos para aplicaciones *wearables*. La tecnología de impresión electrónica está en constante evolución tanto a nivel de materiales, como de procesos industriales, no obstante, ciertas limitaciones existen en cuanto a las aplicaciones existentes en la actualidad, así como los procesos de aplicación. Para salvar estas limitaciones surge la electrónica impresa híbrida, esta tecnología permite combinar la electrónica impresa junto con tecnologías más maduras como es la electrónica de silicio. En este trabajo se aborda esta nueva tecnología evaluando su aplicación para soluciones impresas con aplicación en el textil.

Palabras clave: sensor, electrónica, impresión, híbrida, textiles inteligentes, *wearable*

INTRODUCCIÓN

Los dispositivos electrónicos que imitan el mundo natural al doblarse, flexionarse y estirarse se están volviendo cada vez más importantes a medida que la tecnología se integra en nuestras vidas, nuestros entornos e incluso en nuestros cuerpos. Una de las aplicaciones más desafiantes es combinar productos electrónicos con textiles o tejidos. Esta idea se definió como textiles inteligentes o tejidos inteligentes donde inicialmente productos como fibras y filamentos conductores, hilos junto con estructuras tejidas, tricotadas o no tejidas, que pueden interactuar con el entorno o los usuarios [1].



Figura 1. Detalle sensores de tipo electrodo impresos multicapa sobre sustrato textil.

Los textiles inteligentes normalmente se utilizan como sensores y se combinan con unidades de microprocesadores externos, para analizar la información y generar algún tipo de acción como alerta o activación. Los sensores textiles inteligentes se pueden clasificar principalmente en función de si miden variaciones de resistividad o la

capacitancia. Por un lado, los sensores resistivos miden variaciones de la resistencia de una estructura conductora que puede ser un hilo o un tejido conductora. Por otro lado, los sensores capacitivos utilizan estructuras más complejas que permiten medir una capacitancia entre dos materiales conductores como hilos o tejidos [2].

La electrónica impresa permite realizar impresiones multicapa combinando tintas con diferentes propiedades eléctricas. Además, es una solución muy flexible en cuanto a diseños y estructuras permitiendo desde embeber buses de comunicaciones o alimentación hasta realizar sensores con diferentes formas con gran precisión.

Esta idea ha sido desarrollada con éxito para medir parámetros como presión, respiración, humedad, compuestos químicos gaseosos [3], movimiento [4] o temperatura entre otros. Además, también se han implementado sensores basados en superficies conductoras como electrocardiograma (ECG), electromiografía (EMG) o electroencefalograma (EEG) entre otros.

OBJETIVOS

La electrónica impresa ofrece un gran potencial tanto para nuevas aplicaciones, como dispositivos electrónicos integrados y soluciones *wearables*. Sin embargo, hasta la fecha, sólo un número contenido de funciones electrónicas y sensores pueden realizarse mediante procesos de impresión. Además, en comparación con otras tecnologías de fabricación electrónica las densidades de integración presentan ciertos límites, que también vienen afectados por los sustratos empleados, así como el uso al que esté destinado. En el caso de emplear sustratos textiles estas limitaciones se incrementan especialmente si el tejido es muy rugoso y la superficie no es fina y homogénea.

Para dar solución temporal a estos retos surge la electrónica impresa híbrida. La electrónica impresa híbrida trata de combinar el mundo de la electrónica impresa junto con el montaje de componentes electrónicos de silicio. De este modo es posible aplicar soluciones como sensores impresos, electrodos, o elementos como pistas de interconexión y combinar con elementos más complejos como microcontroladores, memorias, pantallas o sensores avanzados.

Otro de los aspectos importantes a considerar es que los procesos deben ser adaptados a las condiciones a las que serán sometidos durante posteriores procesos en la producción dentro de la cadena de valor textil. Aspectos como la durabilidad o el uso al que van destinados también deben ser considerados. Para ello es necesario tener en cuenta estos aspectos desde la fase de diseño, así como incorporar elementos adicionales que permitan la protección de todos los componentes.

El presente proyecto aborda los retos de emplear la tecnología impresa híbrida partiendo de circuitos impresos donde se montan componentes electrónicos de silicio. Dado que tanto los materiales impresos, como los procesos evolucionan continuamente, se requiere una metodología de desarrollo adecuada que los acompañe. Es fundamental establecer un flujo de trabajo adecuado desde el diseño hasta la fabricación.

RESULTADOS

En primer lugar, cabe señalar que es necesario emplear una plataforma común de diseño que permita aunar ambas tecnologías. Por una parte, los procesos de fabricación de electrónicas basadas en silicio emplean herramientas de automatización de diseño electrónico, también denominadas herramienta EDA (*Electronic Design Automation*).

Estas herramientas permiten abordar diferentes flujos de trabajo como la simulación, diseño, análisis, verificación y preparación a fabricación. Por otra parte, es necesario realizar una impresión sobre el textil que habitualmente se realiza mediante impresión por *screen* donde los diseños se hacen en herramientas CAD (*Computer-Aided Design*).

La parte de fabricación se aborda mediante la exportación de cada uno de los procesos en ficheros denominados *Gerber* así como otras actividades como pueda ser taladros, encapsulados, y montaje. Es por esto por lo que se necesitó adaptar y realizar diferentes pruebas hasta encontrar el proceso más adecuado que mantuviera la información.

Respecto a la electrónica impresa empleada en tejidos inteligentes se emplean diferentes herramientas CAD y diseño gráfico que deben ser adaptadas para compatibilizar con el montaje de componentes electrónicos de silicio. Para ello, es necesario establecer un flujo de trabajo que permita la exportación e importación de diseños con ficheros estandarizados que sean compatibles.

Durante la presente investigación se han realizado diferentes test para adaptar por una parte los diseños textiles y de impresión con la parte más electrónica. Para ello ha sido necesario adaptar los diseños para compatibilizar.



Figura 2. Proceso montaje superficial electrónica híbrida con componentes de silicio.

Otro aspecto a destacar es la realización del montaje superficial de componentes. Este proceso puede ser automatizado mediante uso de *stencil* o mediante deposición de pasta de soldadura o adhesivo conductor. Cabe señalar que este proceso debe ser optimizado atendiendo al tipo de sustrato, así como el adhesivo conductor o pasta de soldadura. Estos pasos se han realizado empleando varios tipos de pastas de soldadura con diferente viscosidad para evaluar su comportamiento.

Tras los diferentes ensayos realizados se han obtenido mejores resultados seleccionando pastas de soldadura más densas que no se esparcen en exceso sobre el textil. Esto se debe al tamaño del *pad*. También se ha considerado que las aperturas diseñadas en las *stencil* deben cumplir un grosor máximo, así como la inclusión de un *offset* reduciendo la ventana para contrarrestar el esparcimiento.

Ambos procesos precisan de un proceso de curado que puede ser realizado por calor o radiación ultravioleta (UV). En el caso de emplear calor, los tiempos y temperaturas de curado deberán ser compatibles con los sustratos. Para ello se han seleccionado pastas conductoras adhesivas que permiten curado a baja temperatura. Cuando el adhesivo cura por calor, el aglutinante y el disolvente se eliminan, formando un punto de contacto entre la superficie impresa y el componente. La temperatura de curado requerida depende del tipo de adhesivo, pero su rango típico es de 100 °C a 250 °C de 5 a 30 min.

Se han obtenido mejores resultados desde el punto de vista electrónico empleado curado por UV debido a que es más rápido de fijar el componente. Al ser más rápido la

pasta de soldadura aplicada no se esparce en exceso. Por el contrario, el curado UV puede deteriorar el sustrato, por lo que es conveniente una selección adecuada de materiales para cumplir con este fin. En caso de que el sustrato no soporte el curado UV debería considerarse un acabado de protección UV previamente para optimizar.

Con el fin de mejorar la durabilidad y proteger los puntos de soldadura se han empleado materiales protectores de tipo resinado. Estos materiales permiten por una parte proteger las soldaduras de agentes externos como la humedad y el oxígeno que pueda deteriorar u oxidar la soldadura y por otra parte le confieren cierta rigidez en este punto.

CONCLUSIONES

Se han realizado diferentes ensayos de caracterización de diferentes pastas de soldadura y adhesivos conductores sobre placas de circuito impresos sobre muchos sustratos, evaluando la temperatura y el tiempo óptimo de curado.

Por una parte, cabe señalar que es posible combinar diferentes herramientas de diseño gráfico junto con herramientas de diseño electrónico mediante el empleo de fichero temporales. Aunque la mayoría de las herramientas ofrecen posibilidades de importar ficheros CAD, es recomendable para óptimo resultados emplear ficheros de intercambio como DXF (Drawing Exchange Format) o DXB (Drawing Interchange Binary).

Por otra parte, es necesario y fundamental ajustar los tiempos de curado de los diferentes materiales empleados tanto en la impresión como en el montaje de componentes para asegurar máxima adherencia y conductividad eléctrica.

Finalmente, cabe remarcar que para mejorar la adherencia debe ser consideradas opciones adicionales como la deposición de siliconas o epoxis. Estas soluciones además de mejorar la adhesión permiten protección de las soldaduras y componentes frente a agentes externos evitando roturas, corrosiones y también oxidaciones.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto HYBRID II, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la GVA a través del IVACE. (IMAMCI/2021/1).

REFERENCIAS

- [1] Baurley, Sharon; (2004). "Interactive and experiential design in smart textile products and applications." *Pers. Ubiquitous Comput.* vol. 8, no. 3–4. pp. 274–281, doi: 10.1007/s00779-004-0288-5.
- [2] Gehrke, Inga; Vadim Tenner; Volker Lutz; David Schmelzeisen; and Thomas Gries; *Sensor and Production Technologies for Industrial Smart Textiles Smart Textiles Production.*; ISBN 9783038974970.
- [3] Chuang, Min Chieh; *et al.*; (2010). "Textile-based Electrochemical Sensing: Effect of Fabric Substrate and Detection of Nitroaromatic Explosives." *Electroanalysis*. vol. 22, no. 21. pp. 2511–2518, doi: 10.1002/elan.201000434.
- [4] Ferri, J.; J. V. Lidón-Roger; J. Moreno; G. Martínez; and E. García-Breijo; (2017). "A wearable textile 2D touchpad sensor based on screen-printing technology." *Materials (Basel)*. vol. 10, no. 12, doi: 10.3390/ma10121450.

rGENERA: Reutilización de fibras de carbono para la generación de artículos textiles destinados a la fabricación de composites termoplásticos.

Doménech, Iván⁽¹⁾; Giner, Salvador⁽¹⁾; Pascual, Javier⁽¹⁾; Balart, Rafael A.⁽²⁾

(1) *Grupo de Investigación: Fibras técnicas y materiales textiles. Instituto Tecnológico Textil (AITEX), Plaza Emilio Sala nº1, Alcoi, (Alicante); e-mail: idomenech@aitex.es*

(2) *Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia (UPV) Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante). e-mail: rbalart@mcm.upv.es*

RESUMEN

El presente estudio, se centra en la revalorización de la fibra de carbono reciclada (rCF) a través su combinación con fibras termoplásticas (TP) que permitan el desarrollo y optimización de procesos textiles de carda, hilatura y tejeduría con la finalidad de obtener artículos textiles (hilos, tejidos, no-tejidos, cintas, etc..) destinados a la fabricación de composites termoplásticos con buenas propiedades mecánicas respecto a sus homólogos obtenidos a partir de fibra virgen. La revalorización de estas fibras disminuirá la acumulación de residuos de difícil reciclaje, permitirá la reconversión de la tradicional industria textil hacia mercados más técnicos y fomentará la implementación de la economía circular en el sector de los composites.

Palabras clave: fibra de carbono reciclada, hilos híbridos, carda, hilatura, composites termoplásticos, economía circular.

INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo de industria de los composites de fibra de carbono en los últimos años hace necesaria la introducción de nuevas técnicas de fabricación que permitan la reutilización de estas fibras tras el fin de su vida útil, fomentando un modelo de economía circular, en detrimento del insostenible modelo actual de economía lineal y los problemas asociados a la acumulación de residuos de composites en vertederos. Actualmente, existen numerosas investigaciones e instalaciones industriales que permiten la recuperación de estas fibras de refuerzo mediante procesos de pirólisis tradicional, pirólisis en lecho fluidificado y pirólisis asistida por microondas. Estos métodos eliminan la matriz termoestable o termoplástica del composite y su *sizing*, llegando a obtener fibras recicladas con longitudes de hasta 100-120 mm de longitud [1].

El estado actual de la técnica, únicamente permite a nivel industrial la revalorización de estas fibras rCF mediante la obtención de tejidos no-tejidos, los cuales presentan bajas propiedades mecánicas. Mediante el desarrollo y optimización de técnicas tradicionales de cardado e hilatura de fibra cortada se pretende generar conocimiento hacia la obtención de hilados y estructuras textiles, destinadas a la fabricación de composites termoplásticos que mejoren sus propiedades mecánicas y las posicionen a niveles similares a sus homólogos, fabricados con fibra de refuerzo continua (no reciclada) [2].

Con el fin de mejorar el procesado de estos materiales compuestos, se apuesta por la combinación de la fibra de carbono reciclada con fibras de polímeros termoplásticos como el PP, PET, PPS, PBS, etc., los cuales presentan menores tiempos de procesado

y no precisan de condiciones de almacenamiento controladas. Además, se prescinde de las diferentes etapas de curado posterior y se cuenta con la posibilidad de poder ser reprocesados, unidos mediante fusión y reutilizados tras su conformado. Esto permite abrir las puertas a nuevas técnicas de procesado y de producción no posibles con el uso de resinas termoestables, con mayor versatilidad y con un menor impacto ambiental [3].

OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto rGENERA es la reutilización y revalorización de fibras de carbono para la generación de productos textiles, mediante procesos de: cardado, hilatura y tejeduría, que posteriormente se destinen a la fabricación de composites termoplásticos con propiedades mecánicas medio-altas con costes más competitivos.

Todo ello se llevará a cabo mediante la consecución de objetivos técnicos como la optimización de los procesos de apertura de fibra y cardado, con fibra de carbono reciclada y fibra matriz termoplástica. La definición y optimización de la tipología y composición del *sizing* y ensimaje necesario para favorecer la adhesión entre la fibra refuerzo y la fibra matriz. La correcta obtención y optimización de hilados híbridos a partir de diversos procesos de carda e hilatura de fibra cortada, así como la obtención de no-tejidos de fibra de carbono reciclada y matriz termoplástica mediante tecnología de carda (Drylaid) y diversas técnicas de consolidado. Estos métodos permitirán la obtención de tejidos de calada con distintos ligamentos a partir de los hilados híbridos obtenidos con tecnología de hilatura *ring*. Y finalmente, el desarrollo y caracterización de prototipos a partir de los composites termoplásticos que se desarrollen a partir de fibras de refuerzo de carbono de origen reciclado y matriz de fibra termoplástica a partir de la combinación de estructuras textiles tejidas y no tejidas desarrolladas en el estudio.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

A continuación, se describen los métodos experimentales a utilizar para la obtención de los diversos artículos textiles destinados a la fabricación de composites termoplásticos a partir de fibra de carbono reciclada combinados con fibra de matriz termoplástica:

- **Proceso de cardado:** se emplea una planta piloto de cardado adaptada para la manipulación de fibra de carbono con un ancho útil de 500mm, y compuesta por cuatro pares de rodillos trabajadores y limpiadores. En ella se homogeneizan, paralelizan y alinean los *blends* de fibra termoplástica con fibra de carbono reciclada a distintas proporciones, mediante su paso a través de los distintos grupos de rodillos recubiertos por la guarnición específica para no dañar la rCF. En este proceso se obtienen las fibras agrupadas en forma de velo (tejido no -tejido, sin consolidar) y en formato de cinta para posteriores procesos de hilatura o consolidación de tejidos no-tejidos por tecnologías de acabado como: *needle-punch*, *thermo-bond* o *stitch-bond*.
- **Manipulación de cinta e hilatura.** La cinta híbrida obtenida mediante la carda es reprocesada y afinada para adelgazar el título inicial de 4.0-7.0 kTex a 0.8-1.0 kTex y dotarla con una ligera torsión entre 10-25 v/m. Posteriormente, esta cinta híbrida pre-torcida es hilada mediante tecnología de hilatura por anillos con la finalidad de obtener hilados de fibra cortada estirando la cinta con ratios de hasta x400, y con velocidades de hasta 25000 rpm que permiten obtener títulos entre 10-150 Nm.

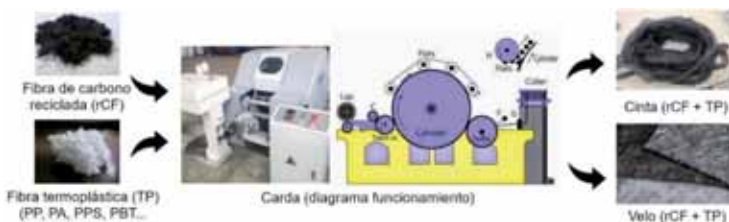


Figura 1. Proceso de cardado y productos obtenidos (cinta, velo).



Figura 2. Manipulación de cinta y proceso de hilatura

- **Tejeduría.** Para el proceso de tejeduría se emplea un telar y urdidor de muestras, adaptado para trabajar con rCF que permite la obtención de tejidos de 50x200 cm a partir de una única bobina de hilo. Este telar permite la alimentación de diversos hilos de trama y el diseño de todo tipo de estructuras y ligamentos a partir de los fundamentales (sarga, tafetán y satén). Siendo necesario optimizar los diseños y la combinación y/o cantidad de lizos necesaria, para evitar la flexión excesiva y en consecuencia la degradación/rotura de las fibras rCF en los procesos de tisaje.
- **Fabricación de prototipos – Termoconformado.** Para la fabricación de prototipos a partir de los tejidos, de los tejidos no-tejidos, trenzados y sus combinaciones se cuenta con una prensa de platos calientes en la cual, aumentando de forma progresiva la temperatura, se estabilizan dimensionalmente y pre-consolidan los tejidos. Con esta prensa se obtienen los “prepegs” termoplásticos que posteriormente se conformarán con el molde de termocompresión para la obtención de prototipos.

RESULTADOS

Con la ejecución del proyecto rGENERA se espera obtener los siguientes resultados:

- El diseño, adaptación y puesta en marcha de una planta piloto con los procesos de cardado, manipulación de cinta, hilatura, hibridación de hilados y tejeduría que permita el desarrollo de composites termoplásticos formados por fibras de refuerzo de carbono a partir de fibras recicladas, combinadas con fibras de matriz termoplástica en hilados de fibra cortada y velos obtenidos por tecnología *dry-laid*.
- La definición de la longitudes de corte necesarias de la fibra rCF a ofrecer por parte de los recicladores, que permita la mejora de la procesabilidad de estas fibras en procesos de carda, manipulación de cinta e hilatura, con el fin de poder revalorizarlas

hacia mercados técnicos con aplicaciones de mayor valor añadido. Así como la definición de los *sizings* o encolantes necesarios a incorporar en las fibras de origen reciclado para favorecer la adhesión y compatibilidad entre fibras y que a su vez mejoren el procesado y productividad en la obtención de los hilados híbridos, siempre sin perjudicar los procesos de termocompresión posteriores, y su escalado industrial.

- Desarrollo de estructuras innovadoras para tejidos de calada a partir de hilados híbridos con fibra de carbono reciclada con altas prestaciones mecánicas.
- Diseño y desarrollo de prototipos demostradores funcionales y prototipos estéticos que permitan la comparación de las características mecánicas y el análisis de la microestructura respecto a sus homólogos obtenidos con fibra continua (virgen).
- Generación de conocimiento para la reconversión de la tradicional industrial textil de la hilatura y tejeduría hacia mercados más técnicos y competitivos empleando rCF.

CONCLUSIONES

La reutilización de la fibra de carbono reciclada (rCF) en forma de hilados de fibra cortada y tejidos obtenidos a partir de estos hilados, ampliará las posibilidades de reutilización de este material en aplicaciones con alto valor añadido (*upcycling*), dado que en la actualidad su reutilización se limita a la obtención de tejidos no-tejidos con muy bajas prestaciones mecánicas y campos de aplicación limitados. La reconversión y adaptación de procesos textiles tradicionales como el cardado, la hilatura y la tejeduría, permitirá la obtención de estructuras textiles que se destinen a la fabricación de composites termoplásticos con propiedades mecánicas medio-altas y costes competitivos al provenir de residuos. El desarrollo de la técnica permitirá la reindustrialización de la industria textil tradicional hacia mercados más técnicos, y la adaptación de la industria de los composites hacia un nuevo modelo de economía circular, además de mejorar la huella medioambiental de la industria de los composites y ofrecer productos técnicos a costes más competitivos al provenir de material reciclado.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto rGENERA, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE.



REFERENCIAS

- [1] Oliveux, Géraldine. (2015). "Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties". *Progress in Materials Science*, v. 72, p.p. 61-99; <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.004>.
- [2] Pakdel, Esfandiar. (2021). "Recent progress in recycling carbon fibre reinforced composites and dry carbon fibre wastes". *Resources, Conservation & Recycling*, v. 166, 105340, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105340>
- [3] Akonda, Mahmudul. (2011). "Recycled carbon fibre-reinforced polypropylene thermoplastic composites", *Composites: Part A*. v. 43, p.p. 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.09.014>

PLABITEX: I+D para la mejora de propiedades mecánicas y térmicas de polímeros de origen bio y su aplicación en estructuras textiles

Giner-Grau, S. ⁽¹⁾, Domenech-Martínez, I. ⁽¹⁾, Pascual-Bernabeu, J. ⁽¹⁾, Boronat-Vitoria, T. ⁽²⁾

(1) Instituto Tecnológico Textil (AITEX), Departamento de Fibras Técnicas y nanotecnología. Plaza Emilio Sala 1, Alcoi (Alicante) e-mail: sginer@aitex.es

(2) Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM), Universitat Politècnica de Valencia (UPV) Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante) e-mail: tboronat@dimm.upv.es

RESUMEN

Mediante el desarrollo del proyecto PLABITEX, se pretenden obtener nuevos biomateriales creados a partir de la aditivación física del PLA. Estos aditivos se introducen en la matriz termoplástica con el fin de mejorar, tanto las propiedades mecánicas como térmicas del polímero. Se utilizarán como aditivos óxidos metálicos, antioxidantes naturales y aditivos comerciales que prometen dotar al PLA de propiedades mejoradas con las que será capaz de competir con los polímeros más presentes actualmente en la industria, obtenidos de fuentes no renovables. La introducción de estos nuevos biopolímeros en sectores como la inyección, la impresión 3D y el textil es la clave para acercar estos mercados a la sostenibilidad.

Palabras clave: biomateriales, sostenibilidad, aditivos, inyección, impresión 3D, textil.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el uso de polímeros de origen bio está creciendo en muchos sectores industriales, esta gran demanda obliga a estos materiales a igualarse en prestaciones ante los polímeros termoplásticos más utilizados. La gran versatilidad de uso convierte a los biopolímeros en una gran apuesta para ser introducidos en los procesos de manufactura de termoplásticos actuales y con el tiempo poder sustituir a los polímeros convencionales [1], obtenidos a partir de recursos no renovables, lo que provocará la reducción de la huella ambiental producida por la fabricación de productos plásticos.

El hecho de introducir los biomateriales en procesos de manufactura a escala industrial conlleva el tener que adaptar su estructura a las exigencias y requisitos de las empresas, por lo que la incorporación de aditivos a la estructura de los biopolímeros es necesaria para llegar a proporcionar unas propiedades mejoradas que garanticen el correcto desempeño de este tipo de materiales en la producción de piezas poliméricas [2]. Procesos de fabricación como la impresión 3D y sectores industriales como el textil, en los que el uso de biopolímeros está muy extendido, proporcionan información sobre las características de estos materiales. Otros procesos como la inyección, donde el uso de los biopolímeros empieza a aumentar, se puede ver beneficiado por la incorporación de estos materiales, obteniendo piezas con altas prestaciones y un gran valor añadido.

El proyecto PLABITEX se centra en encontrar los aditivos y utilizar las técnicas nece-

sarias para dotar de estas propiedades mejoradas a los biomateriales como el PLA, haciendo posible su incorporación en los procesos de inyección, impresión 3D y el textil, adaptándose a las exigencias actuales del mercado.

OBJETIVOS

El proyecto PLABTEX tiene como objetivo principal el desarrollar nuevos biomateriales con propiedades mejoradas a partir de la incorporación de aditivos u otros polímeros, con el fin de involucrar este tipo de materiales en la industria. Cuenta con varias líneas de investigación, ambas se centran en el uso del PLA (Ácido Poliláctico) como matriz termoplástica.

En primer lugar, se pretende desarrollar nuevos materiales a partir de la aditivación física del PLA con diversos aditivos en polvo derivados de los óxidos metálicos y los antioxidantes naturales, además de con otros biopolímeros. Estos aditivos prometen reforzar las propiedades tanto térmicas como mecánicas del PLA, dotándolo de características mejoradas que le permitan competir con otros polímeros obtenidos a partir de fuentes no renovables, cuyo uso está mucho más extendido actualmente. Concretamente, el proyecto PLABITEX en esta línea de estudio, centrara su desarrollo en la introducción de estos biomateriales en los procesos de impresión 3D e inyección de termoplásticos, marcando como objetivo llegar a producir piezas funcionales a escala industrial. Por otro lado, incluyendo el uso del PLA y acercando éste al sector textil, se desarrollan multifilamentos tanto bicomponente de tipo CORE/SHETH (núcleo recubierto) como mono-componente, combinando varios grados de PLA. Mediante estos hilos, se pretende obtener tejidos de calada a partir del uso de diferentes configuraciones de ligamentos. De este modo, se consigue acercar los biopolímeros a un mercado más específico dentro del sector textil.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Compounding

Para incorporar los diferentes aditivos a la matriz de PLA se utiliza una extrusora *compoundig*. Mediante al acción de dos husillos co-rotantes se produce una mezcla homogénea del polímero fundido con los aditivos, que en este caso vienen dados en formato de polvo y de masterbatch. La extrusora cuenta con varios dosificadores gravimétricos encargados de añadir cada componente de la mezcla en las proporciones adecuadas.

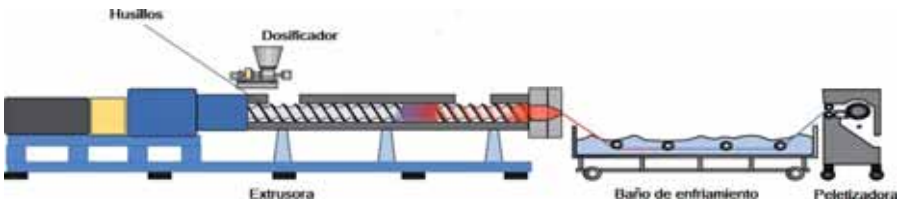


Figura 1. Esquema del método de extrusión y partes de la planta de *compoundig*.

Inyección

A partir de la granza de polímero obtenida tras el proceso de compounding se realizan las diferentes probetas para utilizarlas en los métodos de ensayos posteriores. Mediante el uso del proceso de inyección de termoplásticos se fabrican tanto las probetas como los prototipos del proyecto.

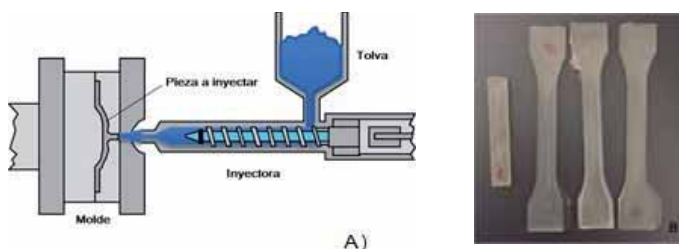


Figura 2. A) Esquema del proceso de inyección. B) Probetas inyectadas según norma para los ensayos mecánicos.

Impresión 3D

Mediante el método de impresión 3D se imprimen las probetas para los ensayos mecánicos de los diferentes materiales, de este modo se pueden comparar los resultados obtenidos con los de los ensayos practicados a las probetas fabricadas por inyección. Previamente al proceso de impresión, se realizan los monofilamentos de cada uno de los materiales en la planta piloto de extrusión de monofilamento.

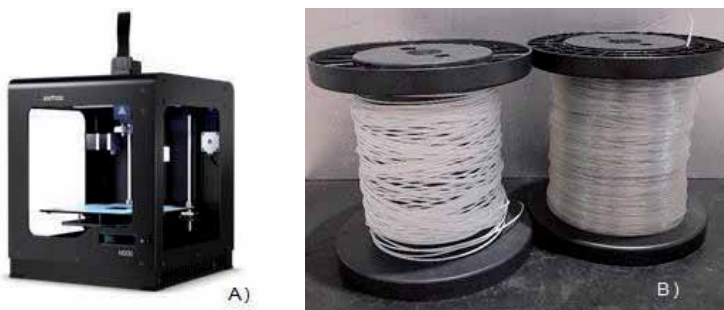


Figura 3. A) Ejemplo de impresora 3D que utiliza la técnica de deposición de polímero o FDM. B) Monofilamentos para impresión 3D fabricados a partir de los polímeros extruidos.

Tejeduría

Paralelamente al desarrollo de los nuevos biomateriales descritos y su caracterización mecánica y térmica. Se desarrollan hilos multifilamento mediante hilatura por fusión que se emplean para el desarrollo de tejidos de calada en los que se usan diferentes combinaciones de ligamentos. Para la confección de estos tejidos, una vez obtenidos los hilos multifilamento de PLA se les debe realizar un texturizado, que le proporciona las propiedades finales. Para este proceso se ha elegido el texturizado ATY que es el empleado en la industria para dar el acabado a los hilos destinados a la confección textil.

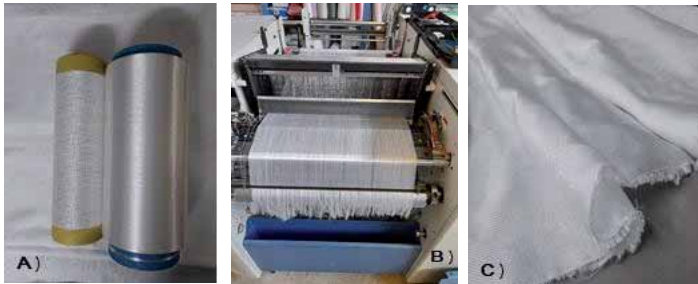


Figura 4. A) Bobinas de los hilos multifilamento de PLA texturizado (izq.) y sin texturizar (dcha.). B) Urdido colocado en el telar de calada para realizar el tejido. C) Tejido de PLA.

RESULTADOS ESPERADOS

Se espera obtener biomateriales con propiedades mejoradas a partir de la aditivación del PLA, aumentando su capacidad de deformación y su resistencia tanto a esfuerzos mecánicos como ante la exposición a la radiación UV. Además, se pretende poder introducir estos biopolímeros mejorados en procesos de fabricación industriales, concretamente en la inyección de piezas termoplásticas y que también puedan ser utilizados en métodos de prototipado como la impresión 3D.

Por último, se pretende introducir los tejidos de PLA desarrollados en la confección de tejidos de calada utilizando diferentes combinaciones de ligamentos.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto PLABITEX, cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana a través del IVACE. (EXPEDIENTE: IMAMCI/2021/1)



REFERENCIAS

- [1] B. Jiang, M. H. Fang, Z. H. Huang, Y. G. Liu, P. Peng, and J. Zhang, "Mechanical and thermal properties of LaMgAl11O19," *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 10, pp. 1506–1508, 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.06.014.
- [2] C. F. J. Kuo, W. L. Lan, C. Y. Chen, and H. C. Tsai, "Property modification and process parameter optimization design of polylactic acid composite materials. Part I: Polylactic acid toughening and photo-degradation modification and optimized parameter design," *Text. Res. J.*, vol. 85, no. 1, pp. 13–25, 2015, doi: 10.1177/0040517514540766.

Economía Circular aplicada a residuos textiles de naturaleza termoplástica

Burgada Vilaplana, Francisco⁽¹⁾, Torres Roca, Elena⁽²⁾.

Asociación de investigación de la Industria Textil - AITEX, Plaza Emilio Sala 1, Alcoi (Alicante)

(1) Grupo de Investigación en Sostenibilidad y Tecnología de Materiales.

(2) Grupo de Investigación en Fibras Técnicas y Materiales Textiles.

e-mail: (1) fburgada@aitex.es, (2) etorres@aitex.es

RESUMEN

El proyecto MELTEX 2021 afronta la revalorización de residuos textiles termoplásticos post industriales con objeto de ser introducidos nuevamente en la cadena de valor de la industria textil. De tal modo, se desarrollarán materiales reciclados basados en poliolefinas (PP, PE), poliéster (PET) y poliamida (PA), reduciendo notablemente el impacto medioambiental. En los casos que se requiera el ajuste de las propiedades intrínsecas de los polímeros reciclados se contará con la tecnología de extrusión reactiva. La gran versatilidad que ofrece esta técnica permite la modificación química de la cadena polimérica para adaptar su estructura a las necesidades requeridas en cada sector de aplicación. De tal modo, se podrá lograr el ajuste de la viscosidad, índice de fluidez y tamaño de cadenas poliméricas de los termoplásticos reciclados, para adaptarlos al proceso productivo al cual vayan destinados.

Palabras clave: valorización residuos, textil, termoplástico, economía circular, reciclaje, poliéster, polipropileno, polietileno.

INTRODUCCIÓN

El proyecto MELTEX 2021 nace para dar continuidad a una línea de investigación desarrollada en 2020, focalizada en el reciclado de textiles termoplásticos con objeto de ser introducidos nuevamente en la cadena de valor de la industria textil. Esta vuelta a la cadena de valor se plantea en varias formas. Por una parte, mediante la obtención de materiales reciclados destinados a procesos de hilatura por fusión, que pueden ser devueltos a productos textiles. Por otra parte, mediante la obtención de materiales que por sus propiedades tienen como destino otros procesos que son de utilidad en la fabricación de componentes auxiliares para la industria textil.

En esta anualidad 2021 se llevará a cabo el desarrollo de esta línea de investigación a una escala preindustrial. Mediante el uso de instalaciones industriales se replicarán los procedimientos de triturado y granceado realizados a escala de laboratorio. Esta fase de escalado es totalmente necesaria de cara a la futura implantación de estos procedimientos de reciclaje a escala industrial, que permitirán la recuperación de toneladas de residuos termoplásticos en formatos textiles diversos, que actualmente no son reciclados de manera adecuada.

También se abordará la modificación de los materiales obtenidos para garantizar unas propiedades óptimas en función del proceso y producto de destino, asegurando así su aplicabilidad. Finalmente se construirán prototipos de productos finales en entornos productivos a partir de los materiales desarrollados y se caracterizarán para validar su funcionalidad en un entorno real.



Figura 1. Modelo de Economía circular en el sector textil

OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto MELTEX 2021 es validar la aplicabilidad de los materiales reciclados a partir de textiles termoplásticos en nuevas materias primas textiles y productos de industrias afines. Esto conlleva la creación de un sistema circular de valorización de residuos textiles implicando a principales actores valencianos de la cadena de valor textil. Para tal fin, se establecerán modelos de reciclado de residuos textiles termoplásticos, que actualmente tienen como destino la valorización energética, mediante la cooperación intersectorial entre empresas textiles generadoras de residuos termoplásticos y empresas transformadoras del plástico. Para ello se llevará a cabo una investigación centrada en el escalado preindustrial y la modificación de polímeros con el fin de optimizar sus propiedades en función del proceso de fabricación y producto objetivo, para posteriormente obtener prototipos para validar su funcionalidad en un entorno real.

De tal modo, se desarrollarán materiales reciclados aplicables a la fabricación de productos textiles y plásticos, reduciendo notablemente su impacto medioambiental. Dicha estrategia mejorará la competitividad y productividad del sector gracias a un consumo eficiente de los recursos y una reducción en la generación de residuos, siendo estos dos pilares fundamentales para un modelo textil sostenible, competitivo y respetuoso con el medioambiente.

Por tanto, los objetivos específicos del proyecto son los que se detallan a continuación:

- Estudio de posibilidades de reciclado de residuos textiles termoplásticos orientado a la generación de oportunidades de negocio
 - Empresas generadoras de residuo.
 - Empresas con potencial de implementar los materiales reciclados desarrollados.
- Definición de requisitos técnicos exigibles a los polímeros termoplásticos de origen textil para su suprarreciclaje (upcycling) o infrarreciclaje (downcycling).
- I+D centrada en la modificación de polímeros con el fin de optimizar sus propiedades en función del proceso de fabricación y producto objetivo.
- Definición de modelos de reciclaje de residuos textiles termoplásticos. Establecer flujo de trabajo y posibilidades de los residuos procesados en función de su origen, formato y composición. Estudio de costes.

Las líneas de investigación a desarrollar se detallan a continuación:

- 1) UPCYCLING - Nuevos materiales textiles (multifilamento, monofilamento).
- 2) DOWNCYCLING - Productos afines al textil (moldeo por inyección, extrusión de perfilera, extrusión de film, rotomoldeo, etc).

- 3) Análisis de nuevas oportunidades. Evaluación preliminar de reciclabilidad de residuos textiles generados en la zona.

El amplio abanico de productos objetivo al cual irán destinados los materiales reciclados resultantes incluye la extrusión monofilamento de polipropileno y polietileno para la fabricación de redes, extrusión de multifilamento de poliéster para la fabricación de cintas para persianas, inyección de componentes de interior de vehículo, piezas huecas voluminosas fabricadas mediante moldeo rotacional, extrusión de film mediante casting, extrusión de perfiles para mobiliario de boutique de moda.

RESULTADOS

El proyecto MELTEX 2021 está alineado con los principios de la Estrategia Española de Economía Circular en la que se prioriza el textil y confección como uno de los sectores económicos clave en los que impulsar un nuevo modelo de producción y consumo circular. Con el objetivo de cumplir la nueva normativa europea, recogida en el Pacto Verde Europeo (Green Deal) (Directiva UE 2018/851), donde se prioriza al sector textil para perseguir la neutralidad climática para 2050, será necesario establecer un sistema integral de reciclaje que transforme los residuos textiles en nuevos productos de alto valor añadido.



Figura 2. Ejemplos de valorización de residuos de mascarillas y de cintas de persiana mediante la obtención de monofilamento y cinta plana.

Por ello, en el transcurso del proyecto se han identificado aquellas empresas que inevitablemente generan residuos textiles de naturaleza termoplástica en sus procesos de fabricación, y desean adquirir el compromiso de conferir una nueva vida a estos materiales. Del mismo modo, se ha identificado aquellas empresas recicladoras dedicadas al triturado y granceado de materiales termoplásticos, cuya colaboración será crucial para alcanzar la viabilidad de implantación de los materiales reciclados obtenidos.

Los resultados obtenidos del proyecto MELTEX 2021 permitirán aplicar soluciones basadas en modelos de reciclaje, bien sea orientados al uso de los materiales reciclados obtenidos en la fabricación del mismo producto del cual proceden, o bien orientados a la fabricación de productos totalmente diferentes mediante procesos productivos fuera del ámbito de actuación de la empresa generadora del desperdicio.

La valorización de los diferentes residuos estudiados dependerá de los valores de fluidez (MFI) del residuo una vez reciclado. Atendiendo a estos valores, se presentan diferentes metodologías de procesado aptas para su valorización:

Tabla 1. Metodologías de procesado de residuos según los valores de fluidez obtenidas para las diferentes granzas recicladas.

Proceso	Melt Flow Index recomendado (g/10min)
Inyección	5-50
Película TWQ, Cast	7-11
Extrusión monofilamento (fibras/cintas)	2-10
Extrusión multifilamento	18-35
Spunbond	25-50

CONCLUSIONES

La ejecución del proyecto MELTEX 2021 supone una fuente de generación de oportunidades de negocio, tanto para las empresas que necesiten valorizar sus materiales de desecho que actualmente tienen como destino la valorización energética o vertedero, como para las empresas que tengan posibilidad de incorporar materiales termoplásticos reciclados en otros procesos de la industria del plástico.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto Meltex 2021 cuenta con el apoyo de la "Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana", a través del IVACE, y está cofinanciado por los fondos FEDER de la UE, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020. (Expediente IMDEEA/2021/43)

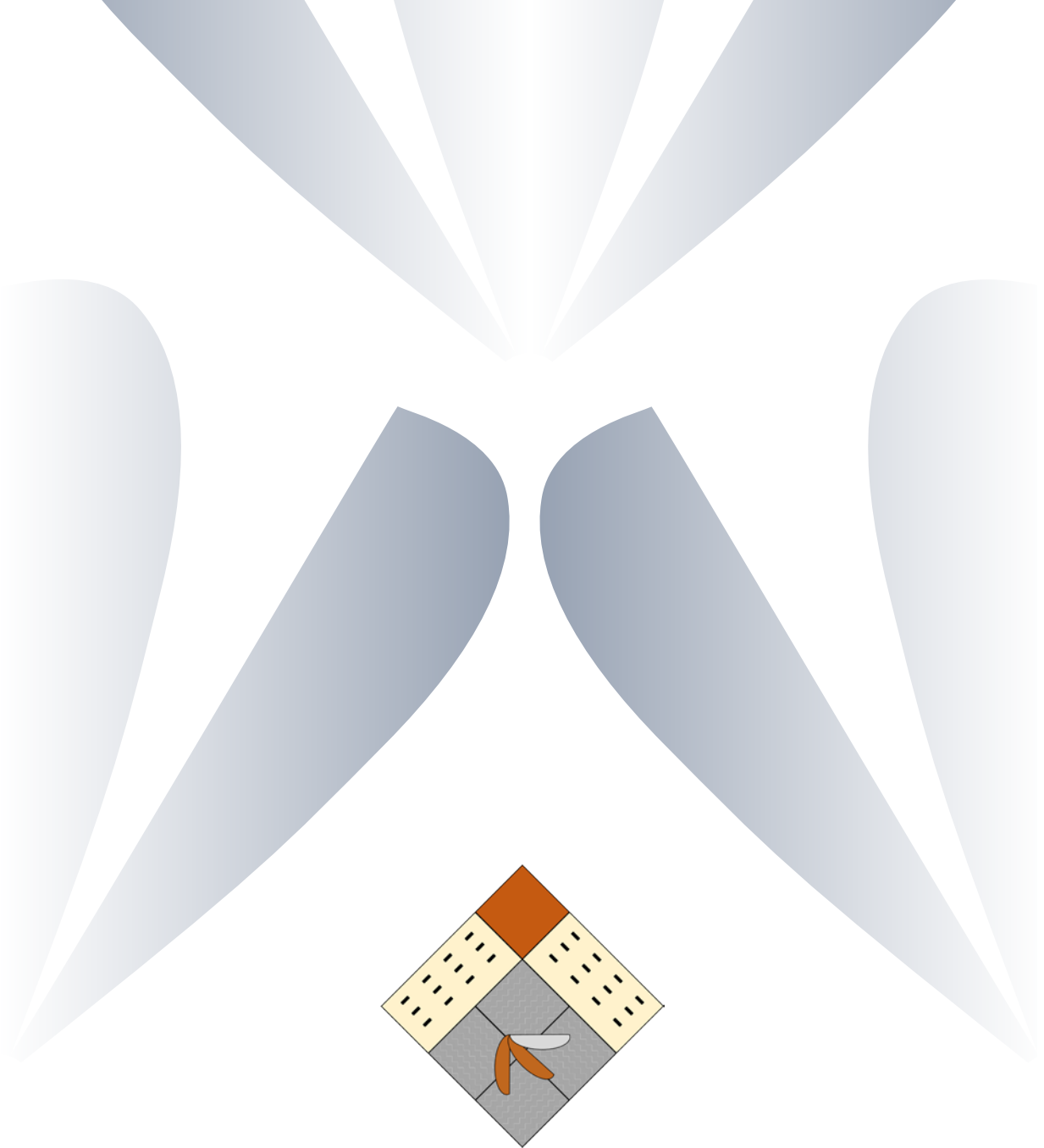
LISTADO DE PARTICIPANTES

Listado de autores**Páginas**

Albero, T.	157			
Aldas, M.F.	195	199	211	
Andrés, B.	145			
Antón, F.J.	101			
Aristidis, P.	25			
Ariza, R.	101			
Arques, A.	3			
Arrieta, M.P.	117	149	195	199
Bacete, L.	101			
Balaguer-Beser, A.	33			
Balart, R.	65	113	125	235
Barandarian, A.	101			
Bas, B.	219			
Belda, R.	25			
Blanes, M.	219			
Blasco, A.M.	175			
Boronat, T.	153	239		
Bou-Belda, E.	129	133	137	
Cantó, B.	49			
Cantó, R.	49			
Cardona, S.C.	97	109		
Cerdá, R.	125	149		
Company, L.	153			
D'Angelo, E.	25			
De la Rosa-Ramírez, H.	179	195	199	
De Miguel-Molina, B.	207			
Del Valle, F.	85			
Díaz-García, P.	25	137		
Diez, I.	163			
Dimopoulou, N.	25			
Dolçà, C.	69	149		
Domenech-Martínez, I.	227	235	239	
Domenech-Pastor, J.	183			
Domingo, M.	171			
Domínguez-Candela, I.	105	109		
Escudero-Oñate, C.	3			
Fenollar, O.	149			
Fernández, G.	101			
Ferrándiz, S.	117			
Ferri, J.M.	89	175	179	191 199
Ferri, Josué	223	231		
Figuerola, M.	227			
Fombuena, V.	89	97	105	109
Formica, C.	25			

Francisco, A.	13			
Fuentes, J.M.	117			
Gaona, A.	141			
García-Díaz, J.C.	45	167	203	
García-García, D.	57	89	109	125 191
García-Sanoguera, D.	57			
Gavalas, D.	25			
Giner, S.	227	235	239	
Gómez-Caturla, J.	57	113		
Guillem, C.	219			
Guillén, I.	81	85		
Gutiérrez, B.	13			
Hernández, C.	227			
Hernández-Fernández, J.	179			
Ivorra-Martínez, J.	113	153		
Jordá, M.	53	65		
Jordán-Nuñez, J	29	129	133	
Karpova, Y.	37	41		
Kazantzidou, N.	25			
Kostas, A.	25			
Kyriellou, R.	25			
Lerma-Cantó, A.	89	109		
López-Borrell, A.	97			
López-Jiménez, P.A.	73	79		
López-Martínez, J.	179	195	199	
López-Pérez, M.F.	97	105		
López-Rodríguez, D.	129	133	137	
Lora-García, J.	97	105		
Luna, R.	171			
Macias-Ávila, C.	73			
Makrides, G.	25			
Marsset, D.	61	121		
Martínez, E.	223	231		
Martínez, G.	223			
Mendiguchia, F.A.	81	85		
Mercedes, A.V.	77			
Micó-Vicent, B.	29	129	133	137
Millán, C.	171			
Molina-Picó, A	29	157		
Montañés, N.	53	121		
Morcillo, M.C.	57	61		
Mula, J.	145			
Muñoz, M.	141	227		
Oller, I.	3			
Pascual, C.	215			
Pascual-Bernabeu, J.	141	235	239	

Pavón, C.P.	187	195			
Peinado, F.	187	211			
Peiró-Signes, A.	45	163	167	203	207
Pérez-Nakai, A.	89	101	105		
Pérez-Porras, F.J.	157				
Pérez-Sánchez, M.	73	77			
Pérez-Sánchez, N.J.	153				
Pernalete, E.A.	93				
Poler, R.	145				
Prats, J.	175				
Quiles-Carrillo, L.	61	65	69	121	
Quintana-Gallardo, A.	81	85			
Rayón, E.	187				
Rojas, S.P.	65	125			
Romero, A.	215	219			
Roselló, S.	215				
Salinas-González, D.	33				
Samper, M.D.	175	179	187	191	199
Sánchez-Nácher, L.	53	61			
Sanchis, R.	21	145			
Santamarina-Campos, V.	207				
Santonja, C.	171				
Satorre, M.A.	93	171			
Sciscenko, I.	3				
Segarra-Oña, M.	203	207			
Sempere, J.	101	191			
Shorer, A.	25				
Silvestre, R.	223	231			
Sobrino, J.A.	33				
Tejada, R.	69	121			
Terroba, E.	53	69			
Torres, E.	141	243			
Tórrez, E.M.	175				
Trujillo-Adriá, Y	17				
Trull, O.	45	167	203		
Urbano, A.M.	49				
Valencia, Y.	101				
Vallada, E.	37	41			
Vallés, I.	101				
Vecina, M.A.	37	41			
Vilaplana, B.					
Villa, F.	37	41			



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI