

## INFORME TÉCNICO FINAL

El objetivo del proyecto MASTALMOND es desarrollar nuevos masterbatches, o concentrados de color, basados en residuos naturales (cáscara de almendra) en matrices termoplásticas biodegradables, en sustitución de las fibras minerales y sintéticas usadas habitualmente. Estas fibras de naturaleza lignocelulósica son fáciles de procesar y aportan ligereza manteniendo niveles de dureza y rigidez adecuados, lo que las hace interesantes en el campo de los materiales compuestos no estructurales, tanto desde el punto de vista económico como por su menor impacto ambiental. Los concentrados desarrollados permitirán cubrir los requerimientos de dos sectores industriales tradicionales, el juguetero y el auxiliar del mueble. Se persiguen los siguientes objetivos concretos:

- Análisis físico y químico de la cáscara de almendra para su incorporación en matrices plásticas.
- Proceso de incorporación y dispersión de la cáscara de almendra en polímeros biodegradables.
- Incorporación de pigmentos orgánicos e inorgánicos a los compuestos con cáscara de almendra.
- Definición de las especificaciones y diseño de los demostradores finales.
- Optimización del proceso de incorporación de los masterbatches a formulaciones de plásticos biodegradables que cumplan las especificaciones establecidas por los sectores de aplicación.
- Diseño de piezas prototipo y su validación, así como optimización del proceso de inyección.

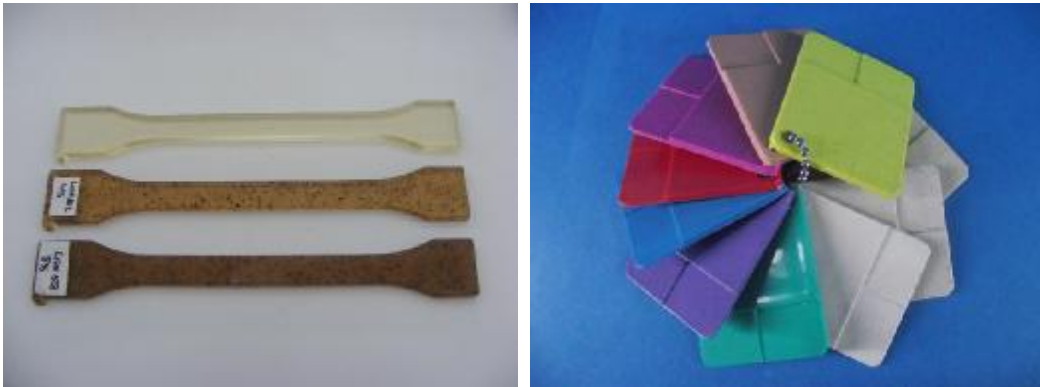


*Figura 1 Masterbatches LIFE MASTALMOND obtenidos en el proyecto*

Los resultados principales clave obtenidos han sido los siguientes:

- Nuevos procesos para la consecución de masterbatches con la incorporación y dispersión de cáscara de almendra molida en una alta concentración en polímeros biodegradables.
- Se han desarrollado 33 nuevas formulaciones de masterbatches biodegradables con cáscara de almendra aptas para inyección, conteniendo distintos pigmentos orgánicos e inorgánicos.
- Demostradores prototipo biodegradables del sector del juguete y mobiliario auxiliar con distintos colores, conteniendo en su formulación cáscara de almendra. Éstos han sido partes de un juguete tipo Ride-on, un arenero, sillas, accesorios de escritorio, papeleras...
- Optimización del proceso de inyección de piezas demostradores biodegradables (con PLA y mezcla de PLA con derivado del almidón) con los nuevos masterbatches.

- Validación técnica según legislación Europea aplicable de los masterbatches y demostradores obtenidos y validación medioambiental. El masterbatch modifica el aspecto de los demostradores, pero no sus propiedades. El masterbatch biopolímero de PLA presenta una reducción de la dependencia de combustibles fósiles no renovables de un 50% con respecto a uno convencional, aunque durante su fabricación se incrementan los valores de la huella de carbono. Se han propuesto recomendaciones para reducir el consumo energético hasta en un 80% en los procesos.



*Figura 2 Probetas y placas inyectadas con los masterbatches MASTALMOND*

Las tareas técnicas realizadas han sido las siguientes:

ACCIÓN A1: Estado de la técnica: situación actual respecto del uso de materiales orgánicos en matrices plásticas: Se ha realizado un estudio previo por parte de los socios del proyecto sobre el estado de la técnica relativo a la cáscara de almendra. Se definieron los demostradores a desarrollar: piezas de mobiliario y mobiliario auxiliar de oficina y piezas de juguete (arenero y ride-on). Se han estudiado los factores que pueden influir en las propiedades finales de las piezas inyectadas. Además de ello, se ha realizado una búsqueda de matrices poliméricas biodegradables, con sus características principales con el objetivo de poder definir qué matrices pueden presentar similitud con los materiales poliméricos que a fecha de hoy se utiliza en la industria juguetera y mobiliario auxiliar. Se ha realizado una búsqueda bibliográfica de diferentes tratamientos de la cáscara de almendra para mejorar la compatibilidad que existe entre fibra y matriz y el elevado contenido de humedad de la fibra. Tras la búsqueda bibliográfica de los diferentes tratamientos que se pueden realizar a la cáscara de almendra para mejorar la compatibilidad entre la fibra y la matriz polimérica, se han estudiado y caracterizado la cáscara de almendra modificada con diferentes tratamientos superficiales, tanto físicos como químicos. Estos tratamientos pueden producir cambios superficiales como incremento de la energía superficial, enlaces o entrecruzamientos entre cadenas a través de las superficies o introducción de radicales y grupos funcionales reactivos que pueden ayudar a incrementar la adhesión carga-matriz. Se seleccionaron para trabajar en la Acción B1 tratamientos de descarga corona, tratamientos alcalinos (NaOH) a diferentes concentraciones y temperatura; y con anhídrido maleico.

Dentro de esta acción se ha realizado una búsqueda legislativa que deben cumplir todos aquellos materiales, así como los demostradores finales para que no supongan un riesgo para el usuario. Por otro lado, se ha estudiado el Ecoetiquetado para el mobiliario, con el objetivo de analizar como los resultados podrían ser incorporados en el sistema de certificación y además se ha llevado a cabo un informe de los factores a tener en cuenta y la metodología para realizar el Análisis de ciclo de vida (LCA) y el cálculo de la eficiencia energética tanto de la producción de los masterbatches como de los demostradores inyectados.

**ACCIÓN B1:** Establecimiento de las especificaciones: Se han definido los siguientes requerimientos de la cáscara, materiales, procesos y productos a desarrollar:

- Se han seleccionado seis variedades de almendra, para estudiar si el tipo de cáscara influye en las propiedades mecánicas de las piezas inyectadas: variedades LARGUETA, DESMAYO ROJO, GUARA, MARCONA, COMUNA, MOLLAR y una MEZCLA de estas variedades. En la Acción siguiente B.2 se realizó el estudio de la influencia del tipo de variedad en las propiedades mecánicas de las piezas inyectadas.
- Tamaño de la cáscara de almendra: Se determinó estudiar un rango de tamaño de partícula de cáscara entre 0.1 y 0.7 mm, tamaños que se consiguieron bien triturando en las instalaciones de los socios fragmentos grandes suministrados por diversos proveedores contactados, bien tamizando de manera controlada la cáscara ya triturada suministrada por los proveedores.
- Se realizó una búsqueda de diferentes matrices poliméricas biodegradables, tales como, dos tipos de ácido poliláctico (PLA), Polihidroxialcanoatos (PHA), Policaprolactona (PCL) y combinaciones de PLA con almidón y PCL + almidón (fécula patata) en función de las propiedades a obtener en los demostradores finales.
- Estudio del % de masterbatch en probetas inyección: se definió la adición de masterbatch en la inyección de piezas al 4 y 8 % en peso para la posterior caracterización de propiedades mecánicas (Tracción, Flexión, dureza, impacto Charpy).
- Estudio de diferentes tratamientos superficiales, tanto físicos como químicos con el fin de comprobar si se ha producido una mejora adhesión en la interfase fibra-matriz y pruebas de secado.
- Estudio de un barrido de colores con el fin de comprobar qué colores pueden comportarse y visualizarse mejor en las matrices poliméricas biodegradables con cáscara de almendra. El estudio del color para los masterbatches fue muy importante puesto que el color marrón de la cáscara de almendra interfiere en muchas otras tonalidades. Inicialmente se hizo una selección de pigmentos que permitiera trabajar con los polímeros biodegradables PLA, PCL, derivados de almidón y PHA. Tras esto se seleccionaron aquellos que podían cumplir las normas de compostabilidad de acuerdo a la norma DIN EN 13432 "Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje". Los mejores resultados se obtuvieron empleando pigmentos de color azul, verde y blanco/beig, ya que presentaban propiedades colorimétricas más compatibles con la cáscara de almendra. Aunque en el demostrador de juguete final se escogió el color rosa, también compatible pero algo inferior que los demás pigmentos, por el impacto que presenta dicho color en el mundo infantil.

**ACCIÓN B2:** Puesta en marcha del proceso de obtención de los nuevos masterbatches: Se ha estudiado el efecto de tipología, tamaño y proveedor de la cáscara de almendra sobre las propiedades mecánicas del masterbatch y diferentes polímeros biodegradables, obteniendo hasta 33 formulaciones de masterbatches biodegradables con cáscara de almendra. En base PLA, PHA, PCL y mezclas de éstos. Las principales conclusiones fueron:

- Tras realizar el estudio de las distintas tipologías de cáscara según la variedad de almendra variedades de cáscara de almendra se concluyó que la mezcla de variedades proporciona

propiedades mecánicas a las piezas similares a las que proporcionan la mayoría de las variedades por separado. Debido a esto y a que la forma habitual de suministro de cáscara por parte de los proveedores es en forma de mezcla, se empleó en todo el proyecto variedades mezcladas. Este estudio se publicó en la revista *Waste and Biomass Valorization* (June 2015, Volume 6, Issue 3, pp 363-370).

- Se concluyó que un rango de tamaño de partícula de la cáscara entre 0.3 y 0.5 mm era el más adecuado para su procesamiento en las máquinas de extrusión del masterbatch e inyección de piezas, debido a las dimensiones de las boquillas por donde fluye el material plástico, un tamaño de partícula de la cáscara superior daba algunos problemas en la extrusión del masterbatch, tales como obturación de la boquilla, acumulación de partículas en ésta y su degradación por el aumento del tiempo de residencia.
- Al adicionar la cáscara de almendra, una carga, la propiedad mecánica que más se ve afectada en la inyección de piezas es la resistencia al impacto. El material rompe antes y se vuelve ligeramente más frágil con tamaños de partícula de cáscara mayores y con la introducción de un 8 % de masterbatch frente a un 4% en la pieza inyectada. El resto de propiedades mecánicas no varían apreciablemente con el porcentaje de masterbatch.
- Tamaños de partícula de cáscara inferiores a 3 mm proporcionan mejores propiedades mecánicas y mayor homogeneidad de aspecto. Tamaños superiores aportan una estética muy interesante.
- La cáscara de almendra suministrada por diferentes proveedores proporciona comportamientos similares en todos los masterbatches, por dicho motivo se podrá trabajar con el proveedor que más interese por precios y disponibilidad.
- Se ha tratado químicamente a la cáscara de almendra empleando agentes compatibilizantes con el fin de mejorar la unión matriz-fibra, ya que existe una pequeña mejora en sus propiedades mecánicas.

A partir de las pruebas preliminares de inyección realizadas se decidió trabajar con el PLA y combinaciones de PLA o PCL + derivados almidón debido al comportamiento en inyección que éstos presentaban de cara a procesar los demostradores finales. Por ello se desarrollaron masterbatches basados en PLA, PLA + derivado almidón y PCL + derivado de almidón para su escalado y empleo en la inyección de los demostradores en la Acción siguiente B.3 siendo estos compatibles con los materiales biodegradables seleccionados para la inyección.

A continuación se decidieron los colores a procesar después de realizar un barrido colorimétrico y observar que la almendra proporciona un color rojizo a las piezas y que los tamaños más pequeños de almendra tienen un efecto más acusado en la variación de color que aquellos tamaños de partículas más grandes, se escogieron los colores rosa, beige y verde, debido al público al que va ir destinado el demostrador final. La matriz polimérica biodegradable de PLA con derivados de almidón sigue manteniendo las propiedades de resistencia al impacto y la flexibilidad algo superiores al resto, independientemente del color que tenga.

Por otro lado, se ha desarrollado una extrusora prototipo, con el objetivo de obtener masterbatches biodegradables, un reto conseguido tras realizar un amplio estudio de configuraciones de husillos, modificación de partes de la extrusora, cambios en los parámetros de proceso, etc.

ACCIÓN B3: Desarrollo de demostradores: piezas de juguete y mobiliario conteniendo en su composición los nuevos masterbatches: Se ha realizado la revisión de las normativas y requisitos de cada sector.

En el caso del mobiliario se seleccionaron: una silla de oficina completa y mobiliario auxiliar (portalápices, bandeja portalápices, papelera y suplemento de papelera) y en el caso del juguete: un arenero y tapacubos y piezas de batería de un vehículo tipo RIDE-ON. En ambos sectores se contemplaron piezas grandes y piezas de menor tamaño.

En el caso del mobiliario auxiliar se encontraron inicialmente dificultades en el procesado de los polímeros biodegradables en sí, antes de adicionar los nuevos masterbatches desarrollados, principalmente en la etapa de desmoldeo de las partes más grandes de dos de los demostradores, la silla de oficina y papelera, pues al enfriarse rápidamente el material se vuelve más frágil. Se realizaron pruebas en otros moldes más pequeños de otros demostradores previstos, correspondientes a material de oficina, tales como portalápices, bandeja portalápices y suplemento de papelera. En éstos los problemas encontrados fueron menores pero aun así se tuvo que poner a punto el proceso de inyección con el material biodegradable y posteriormente se optimizó el proceso de inyección adicionando un 4% de los masterbatches coloreados con cáscara de almendra.

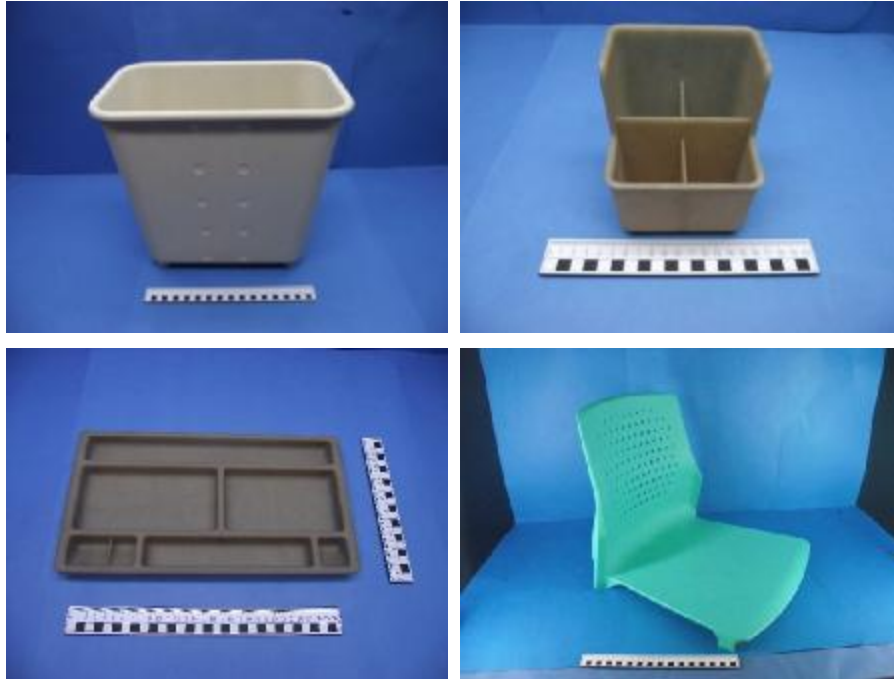
En el caso del sector del juguete, durante el proceso de inyección en piezas grandes se produjeron problemas similares a las del mobiliario auxiliar. Las piezas de gran tamaño, como el arenero, requieren, por una parte, mayor fluidez del material, y por otra atemperar el molde, de manera que la pieza se llene adecuadamente. Se desarrollaron otros demostradores de menor tamaño (tapacubos y piezas de batería de un Ride-on) y una vez optimizado el proceso se inyectaron piezas con material de PLA incorporando un 4% de masterbatch en base PLA+30% cáscara de almendra (y varios colorantes) y piezas con material de PLA+derivado almidón con un 4% de masterbatch en base PLA+derivado almidón con 30% cáscara de almendra (y varios colorantes).

En todos los casos se llevó a cabo el diseño y desarrollo/modificaciones de piezas y moldes de inyección de estos productos para poder finalizar la optimización de los procesos. Durante el procesado se ha visto aumentada la presión de trabajo, incrementando el gasto de energía, es por ello que se buscaron nuevos parámetros de inyección hasta optimizar el tiempo de ciclo.

Se han obtenido demostradores prototipo biodegradables de juguete y mobiliario auxiliar incorporando los nuevos masterbatches de cáscara de almendra en distintos porcentajes y con distintos colores.



*Figura 3 Demostradores del sector juguete*



*Figura 4 Demostradores del sector mueble auxiliar*

**ACCIÓN B4: Evaluación de resultados:** Durante esta acción, se ha determinado y recopilado la normativa y legislación implicada en los demostradores finales que contienen los nuevos masterbatches con cáscara de almendra en una matriz polimérica biodegradable (especificadas en las acciones B.1 y B.2) cuando éstos son inyectados en piezas de un juguete o de una silla y/o otros accesorios similares. Se han realizado los ensayos de seguridad y calidad pertinentes, cumpliendo las especificaciones previstas.

**ACCIÓN C1: Seguimiento del impacto del proyecto por medio de indicadores:** Se ha recopilado la información para el Análisis de ciclo de vida (ACV) por parte de las empresas: cantidades de materiales utilizados, energía requerida para la molturación de la cáscara de almendra, el consumo de energía asociado a la fabricación del masterbatch para considerar si es significativo o no, las tasa de fallo en las empresas, y los datos de los transportes de los materiales (medio de transporte y kilómetros).

Se ha elaborado con la ayuda de la acción A.1 los estudios de LCA (Análisis del Ciclo de Vida de los productos), con el fin de comparar ambientalmente las formulaciones basadas en polímeros convencionales (en este caso polipropileno, material actualmente empleado en los productos de juguete y mobiliario similares a los demostradores desarrollados) y biodegradables. Como conclusión se aprecia una considerable reducción en el impacto de la huella de carbono y en el impacto del agotamiento de combustibles fósiles con el nuevo masterbatch biopolímero respecto al masterbatch convencional de polietileno.

Sin embargo, cuando se procesan los polímeros biodegradables, los valores de la huella de carbono y el agotamiento de los combustibles fósiles tanto en la fabricación del masterbatch por extrusión como en la inyección de la pieza de juguete ride-on y la papelería han aumentado, debido a que se consume una mayor cantidad de electricidad en el proceso debido principalmente a la menor fluidez del material, que requiere más temperatura y tiempo de procesado, incrementando consecuentemente la energía necesaria.



Se ha realizado una auditoria energética con mediciones "in situ" tanto del proceso de fabricación por extrusión del masterbatch, como de la inyección de las piezas de plástico con el masterbatch correspondiente. En este caso se ha llevado a cabo la monitorización de los consumos energéticos de los procesos de extrusión de masterbatch y de inyección de las piezas demostradoras, para así poder comparar la eficiencia energética de cada uno de los procesos, variando la composición de los materiales (tradicionales (PP) vs biodegradables). Para ello se ha realizado una comparativa de la eficiencia energética, entre el proceso de extrusión para la obtención de masterbatch tradicional y biodegradable y el proceso de inyección con material tradicional y biodegradable para la obtención de dos tipos de piezas (sector juguete "ride-on" y sector mobiliario "suplemento de papelería"). Como conclusión de las mediciones realizadas, se ha podido vislumbrar el potencial de mejora en los procesos industriales estudiados (extrusión e inyección). Todo esto ha permitido poder definir una serie de actuaciones que pueden implementarse para mejorar la eficiencia energética de dichos procesos productivos (extrusión e inyección) y así hacerlos más sostenibles.

El empleo de otras matrices biodegradables más fluidas conducen a ciclos de inyección más cortos y mejoras energéticas, tal como se ha comprobado midiendo los ciclos de inyección de las formulaciones de las piezas inyectadas con PLA+almidón + 4 % masterbatch de PLA+almidón con cáscara de almendra.

#### Resumen de las Tareas de Difusión

ACCIÓN D1: Difusión e información. Se han realizado todas las actividades previstas en el Plan de Comunicación así como otras adicionales que refuerzan y potencian el impacto de éstas. Se han realizado 2 tipos de folletos distintos, uno informativo y el otro más comercial, y un tríptico con los resultados más relevantes del proyecto. Éstos se han repartido en 3 congresos internacionales a los que se ha asistido presentando los resultados del proyecto y un evento formativo en la Universidad de Las Palmas de Gran Canarias. El proyecto ha sido publicado en 9 boletines de AIJU. Se han editado 8 Newsletter Mastalmond, publicadas en la página web del proyecto y enviadas por e-mail a los contactos de la contact list Mastalmond (140). Se ha diseñado e impreso un póster y un Roller up, en castellano e inglés, mostrados en 14 Ferias industriales y 4 eventos nacionales.

ACCIÓN E1. Networking. Se han organizado por el consorcio tres eventos para realizar acciones de networking importantes, incluyendo un evento internacional "Evento MASTALMOND: Retos de la industria creativa; de los bio-materiales a los productos personalizados". Se ha participado en cinco acciones de "business to business" de gran interés en Europa. Además se han seleccionado y contactado con 32 proyectos LIFE11 y 48 proyectos LIFE 13 para acciones de Networking.

El proyecto MASTALMOND ha permitido la puesta en marcha de un nuevo proceso encaminado a mejorar/optimizar la gestión y el uso sostenibles de los recursos naturales y los residuos, mejorando, además, la recuperación y reciclado de residuos procedentes del sector agrario lo que constituye, una de las áreas prioritarias del VI Programa de Acción Medioambiental. Los resultados de este proyecto se pueden implantar en la industria del procesado de productos plásticos en cualquier sitio de Europa, y no solamente en los sectores estudiados, sino en cualquier otro de inyección, sin incurrir en costosas inversiones en infraestructura.



Life11 ENV/ES/000513 MASTALMOND