





Fabricación de filamentos de impresión 3D con ácido poliláctico comercial y reciclado rellenos con residuos de café

Carlos Augusto Murillo Usuga^{1a} ; Santiago del Valle Tirado² ; David Volkmar Vélez³ ;
Luis Frey Zapata Henao³ 

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia; UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

²Health, Business and Hospitality campus, Torrens University, 17-51 Foveaux Street Surry Hills, Sydney, Australia.

³Facultad de Arquitectura e Ingeniería, Grupo de Investigación Ambiente, Hábitat y Sostenibilidad, Colegio Mayor de Antioquia; Colmayor, Carrera 78 # 65 - 46, Medellín, Colombia.

^acarlos.murillo@udea.edu.co

Fecha recepción: septiembre 28 de 2022

Fecha aceptación: febrero 6 de 2023

Resumen

En el presente trabajo se realizó un diseño experimental ²² para evaluar el efecto en las propiedades mecánicas del uso de Residuos de Café (RC) procesados para la industria cosmética como relleno en filamentos de Ácido Poliláctico (PLA) comercial y reciclado. Los factores seleccionados para el estudio en cuestión fueron el tipo de PLA utilizado y el contenido de residuos de café usado como relleno. La significancia estadística de los factores fue estudiada mediante análisis de varianza (ANOVA). Según los resultados obtenidos, el módulo elástico de las muestras fabricadas depende del tipo de PLA utilizado ($p=0,0025$), al igual que la elongación en la ruptura ($p=0,0035$); sin embargo, dichas variaciones no son significativamente altas. Se observa una distribución de partículas homogénea y el análisis infrarrojo por transformada de Fourier muestra que la incorporación de los RC fue exitosa.

Palabras clave: PLA; Filamento; Relleno; Residuo de café.

Manufacture of 3D printing filaments with commercial and recycled polylactic acid filled with coffee waste

Abstract

In the present work, an experimental design 2^2 was carried out to evaluate the effect on the mechanical properties of the use of Coffee Waste (RC) processed for the cosmetic industry as filler in commercial and recycled Polylactic Acid (PLA) filaments. The factors selected for the study were the type of PLA used and the content of coffee waste used as filler. The statistical significance of the factors was studied by analysis of variance (ANOVA). According to the results obtained, the elastic modulus of the manufactured samples depends on the type of PLA used ($p=0.0025$), as does the elongation at break ($p=0.0035$); however, these variations are not significantly high. Homogeneous particle distribution was observed, and the Fourier transform infrared analysis shows that the incorporation of the RCs was successful.

Keywords: *PLA; Filament; Filler; Spent coffee grounds.*

Fabricação de filamentos de impressão em 3D a partir de ácido poliláctico comercial e reciclado recheado com resíduos de borra de café

Resumo

No presente trabalho foi feito um desenho experimental 2^2 com o propósito de avaliar o efeito dos Resíduos de Café (RC) da indústria cosmética nas propriedades mecânicas de filamentos de Ácido Poliláctico (PLA) comercial e reciclado. Os fatores selecionados no estudo foram o tipo de PLA e o conteúdo de resíduos de café que foi usado como recheio. A significância estatística dos fatores foi calculada fazendo uma análise de variância (ANOVA). De acordo com os resultados obtidos, o módulo de elasticidade das amostras preparadas depende do tipo de PLA usado ($p=0,0025$) assim como a elongação de ruptura ($p=0,0035$); não entanto, essas variações não são significativas. Observa-se uma distribuição homogênea das partículas e a análise no infravermelho por transformada de Fourier permitiu determinar que a incorporação dos RC foi exitosa.

Palavras-chave: *PLA; Filamento; Envase; Borra de café gasto.*

Introducción

El uso de plásticos en la vida cotidiana juega un papel importante en diversas aplicaciones debido a su fácil procesamiento, bajo costo y versatilidad [1]; sin embargo, la contaminación generada por estos plantea retos dirigidos a minimizar el impacto ecológico que tienen los residuos que se producen con su uso, lo que obliga a las industrias a participar activamente en el desarrollo de una economía circular, a través del reciclaje como iniciativa para contribuir al mejoramiento medioambiental y económico [2].

El modelado arquitectónico suele ser la base previa que se utiliza para la toma de decisiones con base en los cálculos estructurales, y para ello, los modelos de impresión 3D se han convertido en una alternativa eficiente, ya que permiten obtener rápidamente modelos impresos con diferentes tipos de materiales [3,4]. No obstante, cuando se trata de realizar un modelo de impresión 3D, el material más utilizado es el Ácido Poliláctico (PLA, por sus siglas en inglés), un polímero termoplástico obtenido a partir del almidón de maíz por medio de la policondensación del ácido láctico [5].

Con el fin de minimizar costos de producción, o añadir características adicionales como color o textura, en la industria de la impresión 3D existe un interés amplio por reciclar los residuos de PLA provenientes de impresiones fallidas, así como el uso de diferentes rellenos tales como talco, hidroxiapatita, celulosa, residuos de material vegetal, entre otros [2,6]. En esa dirección, los residuos producidos por la industria del café (RC) han llamado la atención, ya que este alimento es uno de los más consumidos a nivel global, por lo tanto, produce grandes cantidades de residuos que pueden ser aprovechados por diferentes tipos de industrias como la cosmética, la extracción de biocombustibles y como material de relleno en matrices poliméricas [7–10].

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto que tiene en las propiedades mecánicas el utilizar residuos de café como relleno en filamentos de impresión 3D fabricados a partir de una referencia comercial de PLA y a partir de PLA reciclado. Se tomaron microscopías ópticas para observar la distribución de los RC en la matriz de PLA, y se evaluó el éxito de la incorporación de estos residuos a través de análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Para el estudio en cuestión se utilizó un diseño 2^2 con el fin de examinar, a través de análisis de varianza (ANOVA), el efecto

estadístico de los factores del diseño experimental en las variables de respuesta [11].

Materiales y métodos

Preparación de filamentos

Los filamentos se prepararon a partir de dos referencias de PLA, la primera, PLA Luminy LX175® adquirido en Químico Plásticos (Antioquía, Colombia), y la segunda, obtenida a partir de residuos post impresión triturados a un tamaño de partícula aproximado de 4 mm, producto de impresiones fallidas en el Grupo de Investigación Ambiente, Hábitat y Sostenibilidad del Colegio Mayor de Antioquía. Los residuos de café tratados y procesados originalmente para la industria cosmética bajo protocolos protegidos por propiedad intelectual fueron donados por la empresa EcoffeBeauty Co (Sídney, Australia). Para la preparación de los filamentos, los dos tipos de PLA fueron secados previamente a 50 °C durante 12 h. Posteriormente, fueron procesados en una extrusora de mono usillo (Filabot, Barrem VT) a una temperatura de 160 °C. Para la producción de los filamentos rellenos con RC, se dejaron secar dichos residuos a 110 °C durante 24 h, luego fueron mezclados con el PLA a concentraciones de 10 % en RC y las mezclas se procesaron en la extrusora a las mismas condiciones de trabajo que se usaron para los filamentos sin relleno.

Diseño experimental

El estudio del efecto del uso de residuos de café como relleno en filamentos para impresión 3D se realizó mediante un diseño experimental 2^2 en el cual se utilizaron como factores el tipo de PLA utilizado y el contenido de RC trabajado, como se muestra en la **Tabla 1**. Todos los cálculos estadísticos y el esquema del diseño experimental fueron realizados en el software *Statgraphics Centurion 19*®. Para el estudio en cuestión, cada combinación de factores y niveles fue realizada 5 veces, como resultado, el diseño experimental completo tuvo un total de 20 corridos, los cuales fueron aleatorizados para evitar sesgo estadístico [12]. La significancia de los factores fue estudiada mediante análisis de varianza (ANOVA), de manera tal que los parámetros con un valor p menor a 0,05 tuvieron significancia estadística con un 95 % de confianza [12]. La nomenclatura de cada una de las muestras generadas en este diseño experimental se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 1. Factores y niveles trabajados en el diseño experimental.

Factores	Niveles	
Tipo de PLA	-1	1
Contenido de RC (%)	Luminy LX175 ® 0	Reciclado 10

Tabla 2. Nomenclatura para las muestras generadas en el diseño experimental.

Muestra	Nomenclatura
PLA Luminy LX175 ® sin residuos de café	PLA-LX-0
PLA Luminy LX175® con 10 % de residuos de café	PLA-LX-10
PLA Reciclado sin residuos de café	PLA-REC-0
PLA Reciclado con 10 % de residuos de café	PLA-REC-10

Microscopía óptica

Se realizó un análisis de la distribución de los RC en las matrices de PLA, para ello, los filamentos rellenos se observaron en un estereoscopio Stemi 508, además de esto, se hicieron cortes transversales de dichos filamentos y fueron observados en un microscopio óptico Nikon MA100.

Análisis estructural por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis estructural y presencia de grupos funcionales se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier utilizando un equipo SHIMATZU IR-TRACER 100. Para este propósito, se barrió el rango espectral entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} durante 34 ciclos.

Caracterización mecánica

Se imprimieron probetas según la norma ASTM D-638 [13] para realizar las pruebas de tracción. Todas las probetas impresas fueron caracterizadas en una máquina universal de ensayos Shimadzu UH-X a una velocidad de 2mm/min. De estas pruebas se calcularon para cada probeta

la resistencia a la tracción, el porcentaje de elongación a la ruptura y el módulo elástico, los datos se reportan como el promedio de las 5 probetas con su desviación estándar.

Resultados y discusión

Análisis microscópico

Los procesos de extrusión son ampliamente utilizados en la industria de producción de filamentos para impresión 3D ya que con esta metodología los productos finales tendrán una homogeneidad que se extenderá a lo largo del filamento como se muestra en la **Figura 1**. Allí se observan las muestras PLA-LX-10 y PLA-REC-10 en direcciones longitudinales y transversales (respectivamente), con una dispersión de partículas relativamente homogénea a través de todo el polímero. Además, se observan algunos aglomerados con tamaños entre 50 y 100 μm , por lo tanto, teniendo en cuenta que las impresoras 3D suelen trabajar con boquillas de 400 μm , se concluye que los filamentos producidos pueden trabajar en la mayoría de las impresoras convencionales.

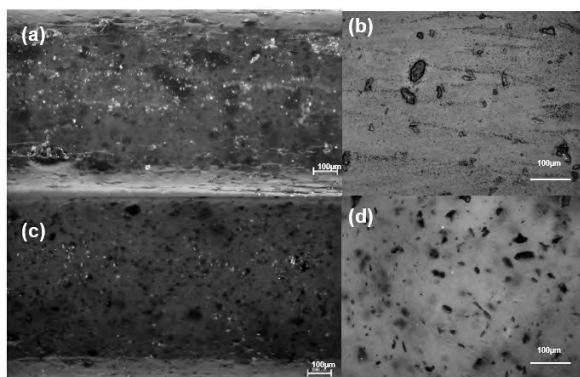


Figura 1. (a) Muestra PLA-LX-10 en dirección longitudinal, (b) Muestra PLA-LX-10 en dirección transversal, (c) Muestra PLA-REC-10 en dirección longitudinal, (d) Muestra PLA-REC-10 en dirección transversal.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la **Figura 2** se muestran los espectros FTIR de todos los filamentos fabricados, según las descripciones de la **Tabla 2**.

La estructura molecular del PLA se caracteriza por la repetición consecutiva del monómero de ácido láctico, y en ésta, algunas de las bandas características se presentan en 1045 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} y 1124 cm^{-1} , correspondientes a la extensión C-O del grupo -O-C=O presente en toda la estructura molecular del PLA, seguido de la banda de extensión C-O que se presenta en 1178 cm^{-1} , y las bandas de extensión y flexión del grupo C=O que se presentan en 1748 cm^{-1} y 1268 cm^{-1} , respectivamente. De este modo, cuando se agregan los residuos de café, tanto en el PLA Luminy LX175® como en el PLA reciclado, se observa que la intensidad de todas las bandas mencionadas previamente aumenta significativamente, sobre todo aquellas relacionadas con la extensión C=O, el cual no solo está presente en la estructura del PLA, sino también en los grupos de ácido clorogénico que contienen los residuos de café [14], complementados con las bandas presentes en 1180 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} , correspondientes a las

extensiones C-O en los enlaces C-O-H que se dan en los enlaces glicosídicos de la estructura de los residuos de café. Esto es muestra de una incorporación exitosa de los RC en la matriz de PLA [5,14,15].

Análisis mecánico

Los valores calculados para la resistencia a la tracción, módulo elástico y elongación en la ruptura de todas las muestras se presentan en la **Tabla 3**, y las curvas esfuerzo vs deformación que dan cuenta de dichos cálculos se presentan en la **Figura 3**.

De acuerdo con los resultados del análisis de varianza, la resistencia a la tracción no cambia significativamente cuando se utilizan residuos de café como relleno tanto en los filamentos preparados con la referencia Luminy LX175®, como para los filamentos reciclados. Por otra parte, el módulo elástico depende del tipo de PLA utilizado ($p=0,0025$), al igual que la elongación en la ruptura ($p=0,0035$), sin embargo, como se muestra en la **Tabla 3**, dichas variaciones no son significativamente altas.

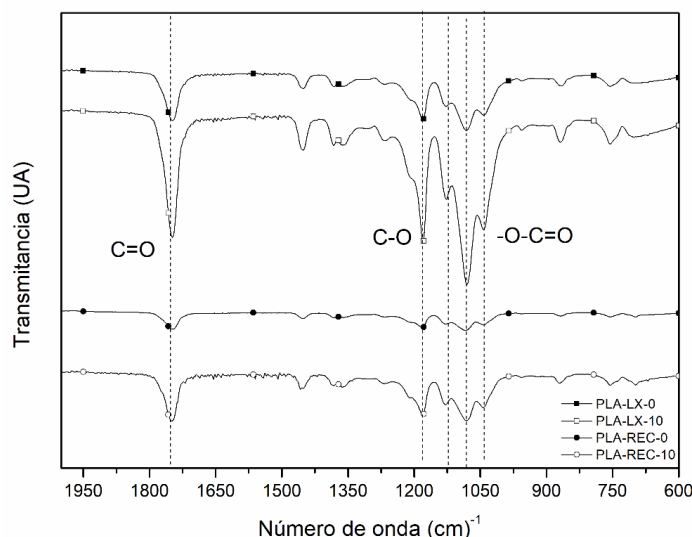


Figura 2. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier de los filamentos fabricados.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de todos los filamentos fabricados.

Tipo de PLA	Contenido de RC (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Elongación en la ruptura (%)
Luminy LX175®	0	$38,94 \pm 3,79$	$1,10 \pm 0,18$	$7,7 \pm 1,19$
Luminy LX175®	10	$36,92 \pm 0,47$	$1,07 \pm 0,07$	$8,67 \pm 0,51$
Reciclado	0	$36,17 \pm 1,61$	$0,84 \pm 0,18$	$13,66 \pm 3,27$
Reciclado	10	$36,20 \pm 0,65$	$0,81 \pm 0,05$	$9,31 \pm 1,58$

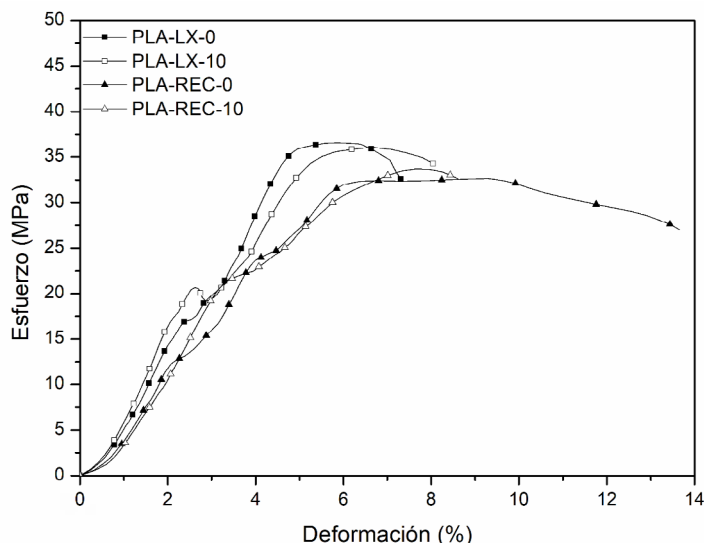


Figura 3. Curvas esfuerzo vs deformación promedio para las muestras trabajadas en el diseño experimental.

Los resultados anteriores muestran que se pueden utilizar residuos de café como relleno tanto en los filamentos fabricados con una referencia comercial de PLA (Luminy LX175 ®), como en filamentos a partir de PLA reciclado sin afectar de forma significativa las propiedades mecánicas del producto final. Por ejemplo, Suaduang, *et al.* [16], encontraron que la adición de residuos de café provenientes de desechos de cafeterías molidos hasta 90 μm , disminuyen casi 75 % la resistencia a la tracción y casi un 60 % de la rigidez en biopelículas de PLA, lo que sugiere que el tratamiento hecho a estos residuos por EcoffeBeauty permite que se incorporen mejor a la matriz de PLA ya que desde el punto de vista mecánico, sus propiedades no se verán significativamente afectadas. Por su parte, el efecto del reciclado de PLA no es significativamente alto, lo que se explica debido a que solo se realizó un ciclo de reciclaje. Como se ha reportado antes, Fabio Cruz, *et al.* [17] encontraron que los filamentos de PLA pueden ser reciclados hasta 5 veces sin afectar de forma significativa sus propiedades mecánicas, sin embargo, dichos ciclos de reciclaje redujeron el peso molecular del PLA en un poco menos del 60 % como consecuencia de la degradación del PLA, razón por la cual, es necesario balancear como esto puede afectar los productos de impresión.

Conclusiones

Según los resultados de microscopía óptica, los residuos de café se distribuyeron de forma

exitosa alrededor de la matriz de PLA. Además de esto, los resultados de espectroscopía infrarroja muestran que dichos residuos se incorporaron satisfactoriamente, lo que se evidencia por el incremento en la intensidad de las bandas características de los espectros IR. Finalmente, el análisis estadístico realizado a las caracterizaciones mecánicas muestra que la adición de residuos de café a la matriz de PLA Luminy LX175 ® y reciclado no afecta de forma significativa ninguna de las propiedades calculadas a partir de las curvas esfuerzo vs deformación.

Referencias

- [1] Mikula K, Skrzypczak D, Izydorczyk G, Warchol J, Moustakas K, Chojnacka K, *et al.* 3D printing filament as a second life of waste plastics—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021;28(10):12321–33. doi.org/10.1007/s11356-020-10657-8
- [2] Pakkanen J, Manfredi D, Minetola P, Iuliano L. About the use of recycled or biodegradable filaments for sustainability of 3D printing: State of the art and research opportunities. *Smart Innov. Syst. Technol.* 2017;68:776–785. doi.org/10.1007/978-3-319-57078-5_73
- [3] Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KT, Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. Part B Eng.* 2018;143:172–196. doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012

- [4] Rael R, San Fratello V. *Printing Architecture: Innovative Recipes for 3D Printing*. New York: Princet. Archit. Press; 2018.
- [5] Chang YC, Chen Y, Ning J, Hao C, Rock M, Amer M, *et al.* No Such Thing as Trash: A 3D-Printable polymer composite composed of oil-extracted spent coffee grounds and polylactic acid with enhanced impact toughness. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019;7(18):15304–15310.
- [6] Murariu M, Dubois P. PLA composites: From production to properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016;107:17–46. doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003
- [7] Kanlayavattanakul M, Lourith N, Chaikul P. Valorization of spent coffee grounds as the specialty material for dullness and aging of skin treatments. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 2021;8(1):1–12. doi.org/10.1186/s40538-021-00252-5
- [8] Panusa A, Zuorro A, Lavecchia R, Marrosu G, Petrucci R. Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds. *J. Agric. Food Chem.* 2013;61(17):4162–4168. doi.org/10.1021/jf4005719
- [9] Campos-Vega R, Loarca-Piña G, Vergara-Castañeda HA, Dave Oomah B. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends Food Sci. Technol.* 2015;45(1):24–36. doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012
- [10] Ortiz-Barajas DL, Arévalo-Prada JA, Fenollar O, Rueda-Ordóñez YJ, Torres-Giner S. Torrefaction of coffee husk flour for the development of injection-Molded green composite pieces of polylactide with high sustainability. *Appl. Sci.* 2020;10(18):1–17. doi.org/10.3390/app10186468
- [11] Enis IY, Sezgin H, Sadikoglu TG. Full factorial experimental design for mechanical properties of electrospun vascular grafts. *J. Ind. Text.* 2018;47(6):1378–1391. doi.org/10.1177/1528083717690614
- [12] Kuehl RO. *Diseño de experimentos Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. 2 ed. México D.F.: Thomson Learning; 2000.
- [13] ASTM (D638-02a). American Society for Testing and Materials. Standard test method for tensile properties of plastics (D 638 - 02a) - SCAN VERSION. *Astm.* 2003;08:46–58.
- [14] Ballesteros LF, Teixeira JA, Mussatto SI. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol.* 2014;7(12):3493–3503. doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z
- [15] Darie-Nițǎ RN, Vasile C, Irimia A, Lipșa R, Râpe M. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016;133(13):1–11. doi.org/10.1002/app.43223
- [16] Suaduang N, Ross S, Ross GM, Pratumshat S, Mahasaranon S. Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly(lactic acid) bio-composite films. *Mater. Today Proc.* 2019;17(4):2104–2110. doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.260
- [17] Cruz F, Lanza S, Boudaoud H, Hoppe S, Camargo M. Polymer recycling and additive manufacturing in an open source context: Optimization of processes and methods. En: *26th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*; 2015 Aug 10-12; Austin, Texas. Austin: University of Texas at Austin; 2015. p. 1591–1600.