



MÁSTER EN INGENIERIA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER RECICLADO POR EXTRUSIÓN DE MATERIALES PARA IMPRESIÓN 3D

Autor: Gonzalo Casado Llordén

Directora: Eva Paz Jiménez

Directora: Sara López de Armentia Hernández

Madrid

Agosto 2022

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título
Reciclado por extrusión de materiales para impresión 3D
en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el
curso académico 2021/22 es de mi autoría, original e inédito y
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos.

El Proyecto no es plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido
tomada de otros documentos está debidamente referenciada.



Fdo.: Gonzalo Casado Llordén

Fecha: 08/ 08/ 2022

Autorizada la entrega del proyecto

LAS DIRECTORAS DEL PROYECTO



Fdo.: Eva Paz Jiménez

Fecha: 08/ 08/ 2022



Fdo.: Sara López de Armentia Hernandez

Fecha: 08/ 08/ 2022



MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER RECICLADO POR EXTRUSIÓN DE MATERIALES PARA IMPRESIÓN 3D

Autor: Gonzalo Casado Llordén

Directora: Eva Paz Jiménez

Directora: Sara López de Armentia Hernández

Madrid

Agosto 2022

Agradecimientos

Gracias a mis padres por su dedicación sobre mí para que tuviera el tiempo y la educación que quisiera.

Gracias a mis directoras, Eva y Sara, en toda la ayuda proporcionada ya sea en la parte teórica del proyecto como en la parte de los diversos ensayos realizados.

RECICLADO POR EXTRUSIÓN DE MATERIALES PARA IMPRESIÓN 3D

Autor: Casado Llordén, Gonzalo.

Directora: Paz Jiménez, Eva.

Directora: López de Armentia Hernández, Sara.

Entidad Colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia Comillas.

RESUMEN DEL PROYECTO

Palabras clave: Reciclaje mecánico, PLA reciclado, Impresión 3D, Propiedades mecánicas, Propiedades térmicas.

1. Introducción

La impresión 3D es una técnica típica de fabricación aditiva (AM) para fabricar productos de diversas estructuras y geometrías. En virtud de su capacidad para fabricar productos altamente personalizables, la impresión 3D se ha aplicado ampliamente en muchos sectores, como la construcción, la energía, la alimentación, la medicina, la creación de prototipos y la fabricación. La implantación de la nueva tecnología de fabricación aditiva como la impresión 3D trae consigo nuevos problemas medioambientales como las emisiones y la eliminación de residuos. Sin embargo, la cantidad de desechos de plásticos se incrementa año a año por el incremento de su uso y la gestión de los residuos se centra en una economía lineal, de uso y desecho, sin tener propuestas que valoricen el estado residual de los plásticos empleados, acumulándose en vertederos o en el medio natural.

Reducidas investigaciones se preocupan por el problema de la sostenibilidad de los materiales de impresión 3D, es decir, la eliminación de los residuos de los productos impresos en 3D que son generados a la hora de fabricar los diferentes productos. Aunque la impresión 3D posee una mayor eficiencia de materiales, la sostenibilidad de los materiales es una cuestión que ya no puede ignorarse debido a la amplia adopción de la impresión 3D. El reciclaje mecánico puede ser una medida prometedora para abordar este problema por las siguientes razones:

1. A pesar de los intensos esfuerzos realizados en el desarrollo de nuevos materiales para la impresión 3D, solo un número limitado de materiales son comercialmente viables.
2. La producción mundial de materiales de impresión 3D como el ácido poliláctico (PLA) sigue siendo limitada, aunque ha disfrutado de un crecimiento sustancial durante la última década.

3. El reciclaje mecánico de los residuos plásticos se está convirtiendo en una práctica común y medioambiental para mitigar los problemas de los residuos plásticos sólidos.

Aunque el estudio del rendimiento mecánico es crucial en las aplicaciones de impresión 3D, también hay otras propiedades que deben tenerse en cuenta durante el reciclaje. Como las propiedades térmicas son importante para el modelado por deposición fundida (FDM), el proceso de impresión 3D más común y frecuentemente estudiado. Las impresoras FDM sólo pueden adoptar materiales que tengan una viscosidad en un rango limitado, ya que la viscosidad debe ser lo suficientemente alta para proporcionar soporte estructural y lo suficientemente baja para permitir la extrusión.

El PLA se estudia debido a su característica como biopolímero, es decir, que su fabricación es mediante recursos naturales y es biodegradable, se descompone de forma natural en determinadas condiciones de humedad, temperatura y radiación. Sin embargo, esto no significa que su producción sea ilimitada debido a que es necesario material alimenticio, como el maíz, para su polimerización por lo que su producción ilimitada generaría una brecha mayor en el aspecto alimentario y agua. Estas características justifican la elección del material, ya que prolongar la vida útil del PLA utilizado en la impresión 3D es esencial para reducir el consumo de material y la generación de residuos.

2. Definición del proyecto

El objetivo de este trabajo es investigar el potencial del reciclaje mecánico del ácido poliláctico (PLA) que se utiliza en la impresión 3D, desde la perspectiva de las propiedades mecánicas y térmicas del material. Mediante un material comercial de PLA, en forma de *pellets*, es extruido en filamento para ser sometido a un proceso de impresión 3D por deposición fundida (FDM). El material impreso fue, posteriormente, triturado y re-extruido para repetir el proceso hecho previamente, similar el ciclo de reciclaje del material PLA.

Se realizan muestras de cada ciclo de repetición y se caracterizaron en términos de propiedades mecánicas, térmicas y una inspección visual del material para comprender el desempeño del material en cada ciclo de reciclaje mecánico al que es sometido. Para poder realizar los determinados ensayos es necesario obtener un filamento viable para la impresión por FDM, por lo que se requiere calibrar los diferentes parámetros de la extrusora de filamento para cada ciclo a realizar.

3. Metodología de trabajo

La metodología que se sigue en la consecución de este proyecto es la mostrada en la Figura 1. Se trata de un método circular con el fin de realizar diferentes extrusiones de filamento apto para la impresión 3D mediante la tecnología FDM del material PLA reciclado de forma mecánica. Una vez conseguido el filamento y las probetas impresas, con dicho filamento se caracterizará el material extruido, tanto para el filamento como para las probetas, e intentar determinar cuáles son sus propiedades mecánicas y térmicas en cada extrusión del material PLA.

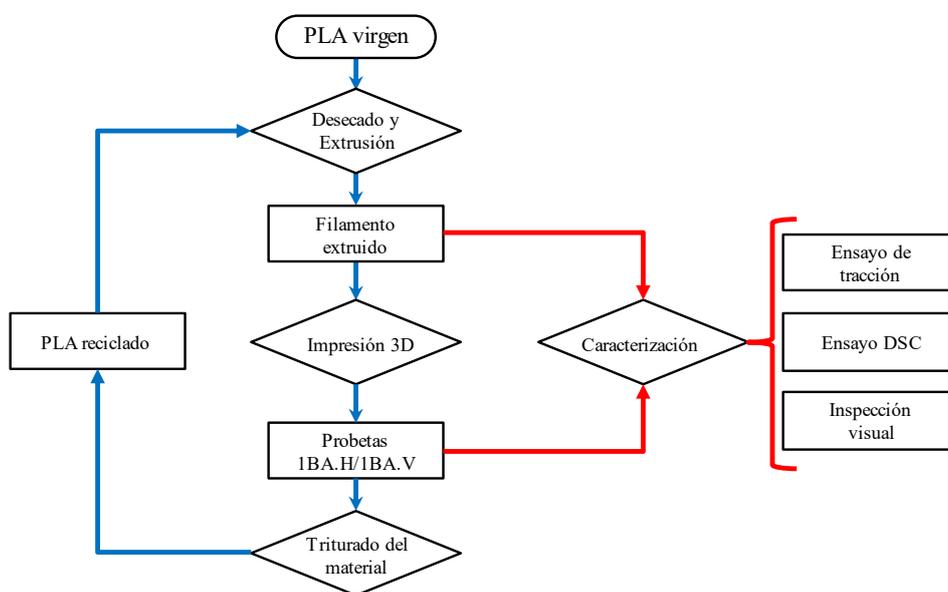


Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología del trabajo.

Fuente: Elaboración propia.

En la primera extrusión se utiliza los *pellets* de PLA virgen provisto por la empresa *3devo* para iniciar el ciclo de reciclaje mecánico del PLA para obtener las propiedades mecánicas de cada ciclo, mediante ensayos de tracción, y las propiedades térmicas, mediante ensayos de DSC (Differential Scanning Calorimetry). Para comprobar cuál es el efecto de la impresión 3D sobre el material se realizan los ensayos tanto al filamento de cada extrusión como a las probetas impresas por el filamento de dicha extrusión. El ensayo de tracción utiliza las probetas de la norma ISO 527 con dos orientaciones de impresión con el fin de considerar la anisotropía de las muestras. El ensayo de calorimetría se realiza calentando la muestra, entre 5 – 10 mg, de una temperatura de 25 °C a 250 °C con una velocidad de 20 °C/min.

En cada extrusión del filamento se verifica que sea apto para la impresión FDM, es decir, que no tenga ningún defecto en el interior y que el diámetro extruido se encuentre entre los límites de seguridad de 1,65 mm y 1,80 mm, para no atascar la impresora. Con el fin de conseguir un filamento extruido viable de la impresión se varían los diferentes parámetros de la extrusión.

Una vez se haya finalizado los diferentes ensayos para caracterizar las diferentes propiedades del material en cada ciclo de reciclaje, se tritura para la obtención de los *pellets* necesarios para realizar la siguiente extrusión del filamento en la extrusora.

4. Resultados

Los resultados realizados en este trabajo se disgregan entre las propiedades mecánicas y térmicas del filamento extruido y de las probetas impresas con dicho filamento, para diferenciar los resultados de *a priori* y *a posteriori* de la impresión. Además, se realiza una inspección visual con un microscopio digital para visualizar tanto el filamento extruido como las probetas impresas e identificar posibles defectos.

No obstante, para poder realizar los diferentes ensayos con el fin de caracterizar el material es necesario obtener un filamento que sea viable para la impresión. En las primeras extrusiones realizadas se generaron diferentes defectos, como lacras en el interior del filamento extruido o que el diámetro extruido no fuera lo suficientemente consistente entre los límites definidos previamente, hasta encontrar una configuración de parámetros de extrusión idónea para cada extrusión. Además, de utilizar el deshumificador, para eliminar la humedad de los *pellets*, como el *fedder*, para repartir el material triturado de forma homogénea en la alimentación de la extrusora.

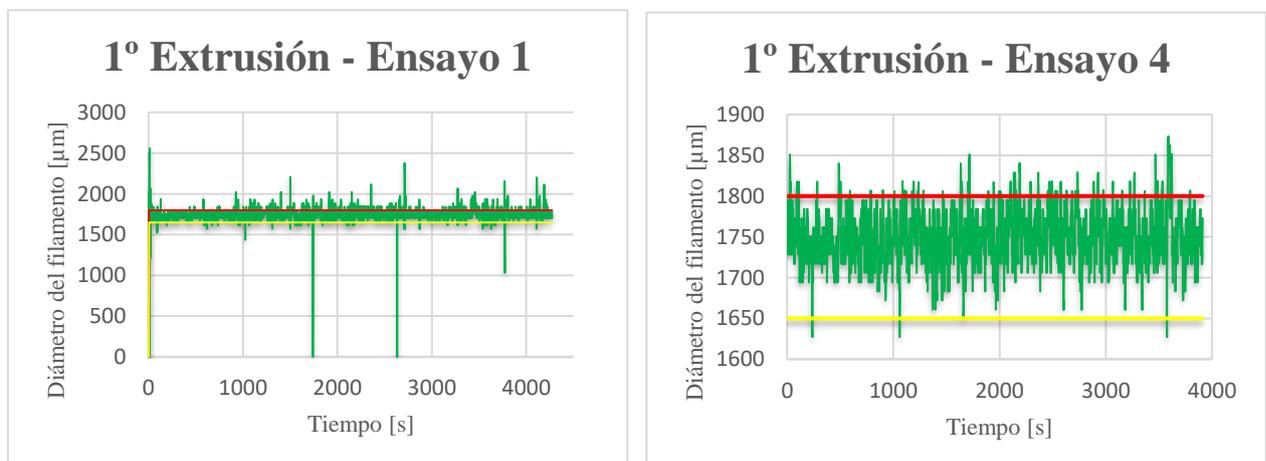


Figura 2. Comparativa del valor del diámetro extruido en función de los parámetros de extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 2 se muestra una comparativa de como los parámetros de extrusión afectan considerablemente el valor del diámetro extruido del filamento con el mismo material. En el Ensayo 1 el valor del diámetro se muestra inconsistente y en bastantes ocasiones de la extrusión se encuentra fuera de los valores límites establecidos, tanto el límite superior como el límite inferior, mientras que el Ensayo 4, también, supera los límites establecidos, aunque en menor medida obteniendo un filamento viable para la extrusión.

Los parámetros de extrusión para un filamento viable son independientes entre sí del material utilizado para cada una de las extrusiones, es decir, que para cada material empleado en cada ciclo de reciclado utiliza unos parámetros de extrusión específicos. Por lo tanto, se trata de buscar mediante iteraciones de los diferentes parámetros de extrusión, cuáles son los óptimos para la extrusión del filamento.

Caracterización del filamento

Las propiedades mecánicas del filamento de las tres extrusiones muestran una reducción de los valores obtenidos en la primera extrusión.

- La resistencia a tracción no sufre una gran pérdida entre extrusiones (ciclos de reciclado), la diferencia entre el valor medio de la primera y la tercera extrusión es de 3,41 MPa, cerca de un 6,5%.
- En la deformación a rotura el material con más extrusiones tiene menor valor a la deformación, su comportamiento no es tan dúctil, cercano al frágil, como en la primera extrusión con un valor de 5,59% de alargamiento a rotura.
- El módulo de elasticidad obtiene el valor medio más alto en la primera extrusión con un valor medio de 3606 MPa, para la segunda extrusión la reducción del módulo de Young es del 26,16% y para la tercera extrusión del 35,58%, cercano a una reducción de 1000 MPa.
- La tensión a rotura de la primera y segunda extrusión tienen un valor similar, aunque su comportamiento en el ensayo de tracción es diferente. La primera extrusión tiene un comportamiento dúctil donde en algunos ensayos el filamento no se ha llegado a romper, mientras que en la segunda extrusión su comportamiento es de un material más frágil, pero en ambas extrusiones el valor último del ensayo es análogo.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los filamentos extruidos según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

Propiedades mecánicas de filamento			
	1° Extrusión	2° Extrusión	3° Extrusión
Resistencia a tracción (MPa)	55,60 ± 1,20	53,30 ± 2,36	52,19 ± 3,15
Deformación a rotura (%)	7,74 ± 0,23	6,20 ± 0,39	5,59 ± 0,59
Módulo de Young (MPa)	3.607 ± 231	2.859 ± 286	2.660 ± 312
Tensión a rotura (MPa)	47,85 ± 0,64	46,77 ± 1,11	21,98 ± 1,39

Las propiedades térmicas del filamento obtenidas muestran una variación en la forma entre muestras por lo que sugiere que el proceso de reciclaje cambia la estructura macromolecular del PLA empleado. Se observa como los valores de la temperatura de la transición vítrea (T_g) sufren una breve reducción de sus valores empezando en 64,34 °C, en la primera extrusión, y 61,64 °C, para la tercera extrusión. Cuanto más se recicla el material del PLA más sencillo resulta la que el propio material realice la cristalización en frío, confirmando que el reciclado mecánico cambia la estructura molecular del polímero. Además, que el material realice con mayor facilidad la cristalización en frío se necesita una mayor entalpía de fusión en el proceso de reciclado, pudiendo afectar a la calidad del material impreso.

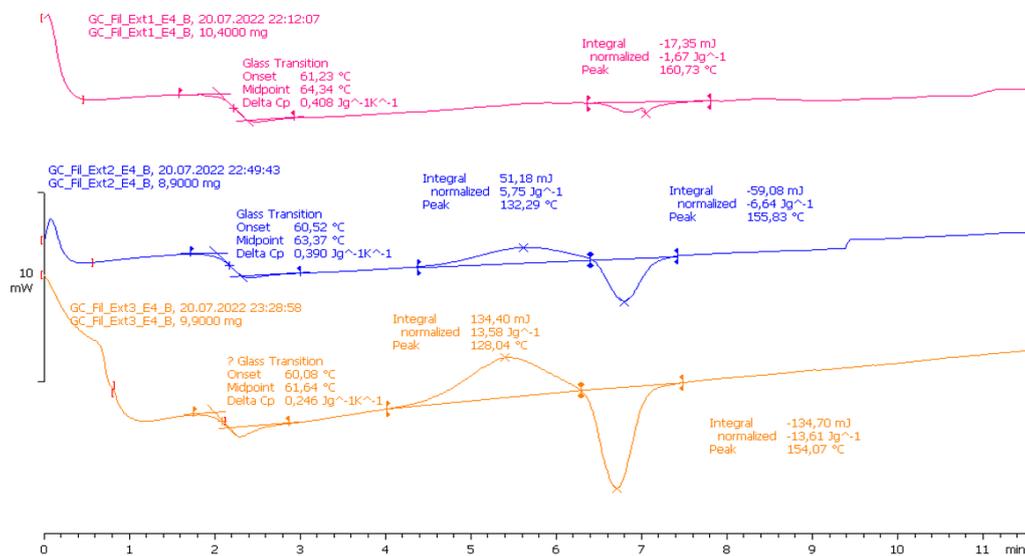


Figura 3. Termogramas de los filamentos de las tres extrusiones.

Fuente: Elaboración propia.

Caracterización de las probetas impresas

Las propiedades mecánicas de las probetas impresas poco tienen que ver con las obtenidas con los filamentos, provocado, sin duda, por la forma y orientación de impresión de las probetas según la norma ISO 527. Además, esta anisotropía propia de la impresión 3D hace que se obtengan resultados tan dispares.

En la Tabla 2 se representa los valores medios obtenidos de todas las probetas impresas en sus diferentes impresiones, de forma horizontal (1BA.H) y de forma vertical (1BA.V). En ella se demuestra como las probetas impresas de forma vertical (1BA.V) obtiene un mayor rendimiento en las propiedades mecánicas teniendo los valores más altos de resistencia a tracción, del módulo de Young y de la tensión a rotura.

Sin embargo, la deformación a rotura para las diferentes orientaciones de impresión sufre un rendimiento muy peculiar. Mientras que las probetas ensayadas con la orientación de impresión horizontal (1BA.H) la deformación aumenta en cada extrusión, las probetas impresas de forma vertical (1BA.V) la deformación disminuye para cada extrusión realizada al material. Es un comportamiento inusual y causado por la anisotropía propia de las impresiones por FDM dado que para las probetas 1BA.H el material se vuelve más tenaz, las probetas 1BA.V se vuelve más frágil en cada extrusión.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las tres extrusiones según la orientación de impresión.

Fuente: Elaboración propia.

Propiedades mecánicas - 1BA.H			
	1º Extrusión	2º Extrusión	3º Extrusión
Resistencia a tracción (MPa)	38,51 ± 2,75	35,30 ± 0,64	31,76 ± 0,38
Deformación a rotura (%)	1,46 ± 0,18	1,75 ± 0,64	2,12 ± 0,09
Módulo de Young (MPa)	3.189 ± 334	2.343 ± 229	2.001 ± 119
Tensión a rotura (MPa)	37,57 ± 2,57	34,13 ± 0,94	29,40 ± 1,44
Propiedades mecánicas - 1BA.V			
	1º Extrusión	2º Extrusión	3º Extrusión
Resistencia a tracción (MPa)	52,90 ± 0,43	41,87 ± 0,97	42,68 ± 0,41
Deformación a rotura (%)	4,47 ± 1,61	2,97 ± 0,97	2,06 ± 0,05
Módulo de Young (MPa)	3.391 ± 299	2.489 ± 228	2.547 ± 234
Tensión a rotura (MPa)	47,90 ± 1,73	38,33 ± 1,57	40,83 ± 1,21

Las propiedades térmicas, mostrada en la Figura 4, se vuelve a ver el mismo comportamiento en las probetas impresas que en el filamento extruido, que para ciclo de reciclaje la estructura macromolecular del material varía significativamente, puesto que los valores de las áreas correspondientes a la cristalización en frío y a la fusión de muestran aumentan considerablemente en cada ciclo. Además, la relación entre ambas áreas no se mantiene constante como ocurría en el filamento y esto sugiere un mayor grado de cristalinidad en el material que no se refleja en las propiedades mecánicas mostradas anteriormente.

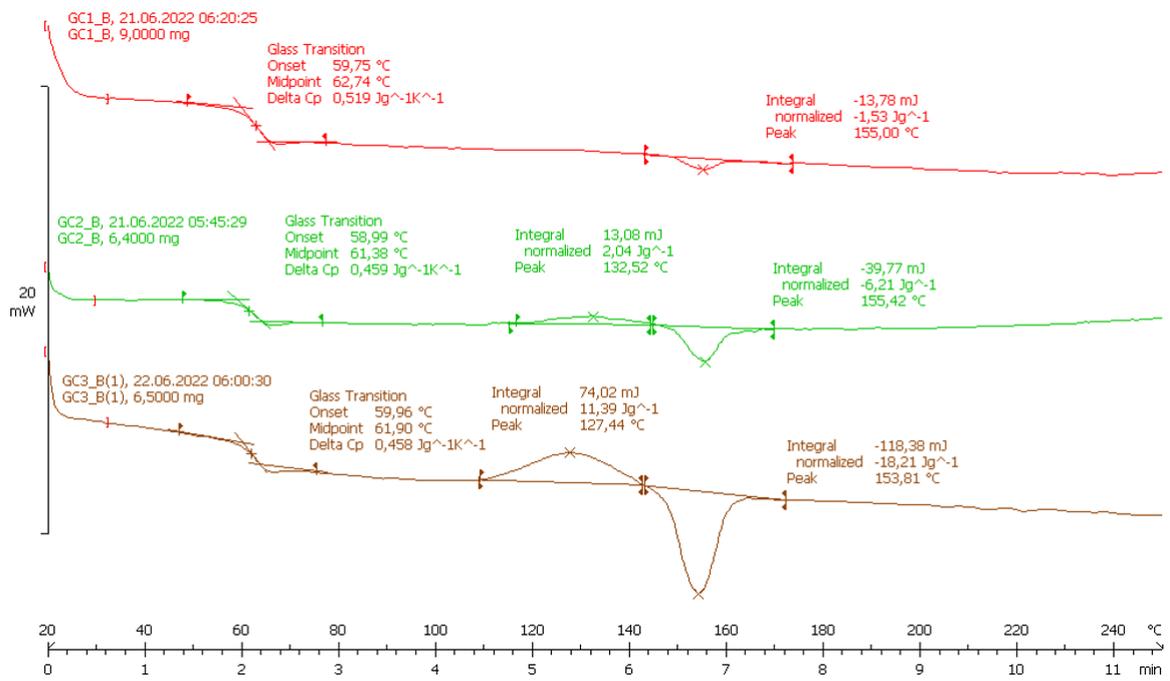


Figura 4. Termogramas de material impreso de las tres extrusiones.

Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, el grado de cristalinidad calculado, según el ensayo de DSC aumenta para cada ciclo al que es sometido el material. Un material con mayor grado de cristalinidad posee una mejor composición estructural con mejores propiedades mecánicas y térmicas, rendimiento que difiere de los obtenidos en apartados anteriores ya que el comportamiento del material descendía en las propiedades térmicas sugiriendo un comportamiento amorfo del material. La causa del aumento del grado de cristalinidad sin que se refleje un aumento de las propiedades del material es debido al seccionamiento y reducción de las partículas del material en la etapa del triturado para la recolección de los *pellets* y acentuado por el proceso al que es tratado el filamento en la impresión FDM.

5. Conclusiones

Tras el análisis de los diferentes procedimientos y ensayos realizados al PLA a lo largo de los diferentes ciclos de reciclaje al que fue sometido se pueden considerar varias conclusiones.

Con el fin de conseguir un filamento viable, el valor del diámetro extruido debe de estar dentro de los límites de seguridad y sin contener defectos en el interior del filamento, para poder ser utilizado en la impresión.

Se realizaron varios ensayos de extrusiones en busca de la optimización del filamento con la variación de los parámetros de extrusión, cuyo resultado ha sido que para unas determinadas condiciones de extrusión el material presenta casi una reducción del 100% en sus propiedades mecánicas respecto a otro ensayo. El material ensayado tiene un comportamiento mucho más frágil como se demuestra en la inspección visual realizada.

El rendimiento de las propiedades mecánicas se reduce cada vez que se aplica un nuevo ciclo de reciclaje al material tanto en los ensayos de tracción realizados al filamento como a las probetas impresas. Como conclusión principal el material se vuelve un material menos tenaz al reducirse los valores de tensión y su deformación se ve reducida, salvo en la orientación vertical de la impresión de las probetas 1BA.V como consecuencia de la anisotropía propia de la impresión 3D.

La anisotropía causada por la orientación de impresión característica de la tecnología FDM afecta a las diferentes propiedades mecánicas en el ensayo de tracción, puesto que las probetas 1BA.V tiene mejor rendimiento que las probetas 1BA.H. Destacando el comportamiento de la deformación a rotura del compuesto por cada extrusión realizada dado que en una orientación el material se vuelve más frágil (1BA.V) y en la otra orientación el material se vuelve más tenaz (1BA.H).

Respecto a las propiedades térmicas sucede un comportamiento similar al ocasionado en las propiedades mecánicas, donde con cada ciclo de reciclaje la estructura macromolecular del PLA empleado varía debido a los distintos termogramas obtenidos. La disminución de las macromoléculas del polímero permite una mayor movilidad dentro de la estructura del polímero que facilita la transición vítrea.

Además, el seccionamiento de las macromoléculas dentro de la estructura del PLA facilita que la energía de cristalización en frío y de fusión aumenten en cada ciclo, aumentando el grado de cristalinidad en el material reciclado sin que las propiedades mecánicas no aumenten al tener más espacio libre dentro de la estructura del polímero.

EXTRUSION RECYCLING OF 3D PRINTING MATERIALS

Author: Casado Llordén, Gonzalo.

Director: Paz Jiménez, Eva.

Director: López de Armentia Hernández, Sara.

Collaborating Entity: ICAI - Universidad Pontificia Comillas.

ABSTRACT

Keywords: Mechanical recycling, Recycled PLA, 3D printing, Mechanical properties, Thermal properties.

1. Introduction

3D printing is a typical additive manufacturing (AM) technique for manufacturing products of various structures and geometries. By virtue of its ability to manufacture highly customisable products, 3D printing has been widely applied in many industries, such as construction, energy, food, medicine, prototyping and manufacturing. The implementation of new additive manufacturing technology such as 3D printing brings with it new environmental issues such as emissions and waste disposal. However, the amount of plastic waste is increasing year by year due to increased use and waste management focuses on a linear, use-and-dispose economy, with no proposals to valorise the residual state of the plastics used, accumulating in landfills or in the natural environment.

Limited research is concerned with the issue of the sustainability of 3D printing materials, i.e. the disposal of 3D printed product waste that is generated in the manufacturing of different products. Although 3D printing has a higher material efficiency, the sustainability of materials is an issue that can no longer be ignored due to the widespread adoption of 3D printing. Mechanical recycling can be a promising measure to address this problem for the following reasons:

1. Despite intensive efforts to develop new materials for 3D printing, only a limited number of materials are commercially viable.
2. Global production of 3D printing materials such as polylactic acid (PLA) remains limited, although it has enjoyed substantial growth over the last decade.
3. Mechanical recycling of plastic waste is becoming a common and environmental practice to mitigate the problems of solid plastic waste.

Although the study of mechanical performance is crucial in 3D printing applications, there are also other properties that need to be taken into account during recycling. As thermal properties are important for fused deposition modelling (FDM), the most common and frequently studied 3D printing process. FDM printers can only adopt materials that have a viscosity in a limited range, as the viscosity must be high enough to provide structural support and low enough to allow extrusion.

PLA is studied due to its characteristic as a biopolymer, i.e. it is manufactured using natural resources and is biodegradable, it decomposes naturally under certain conditions of humidity, temperature and radiation. However, this does not mean that its production is unlimited because food material, such as corn, is necessary for its polymerisation, so that its unlimited production would generate a major gap in the food and water aspect. These characteristics justify the choice of material, as prolonging the lifetime of PLA used in 3D printing is essential to reduce material consumption and waste generation.

2. Project definition

The aim of this work is to investigate the mechanical recycling potential of polylactic acid (PLA) used in 3D printing from the perspective of the mechanical and thermal properties of the material. Using a commercial PLA material, in *pellet form*, it is extruded into filament to be subjected to a fused deposition 3D printing (FDM) process. The printed material was subsequently shredded and re-extruded to repeat the cycle done previously, similar to the recycling cycle of the PLA material.

Samples of each repetition cycle are made and characterised in terms of mechanical properties, thermal properties and a visual inspection of the material to understand the performance of the material each time it is subjected to the mechanical recycling cycle. In order to perform the certain tests it is necessary to obtain a viable filament for FDM printing, so it is necessary to calibrate the different parameters of the filament extruder for each cycle to be performed.

3. Methodology of work

The methodology followed in the achievement of this project is shown in Figure 1. It is a circular method with the aim of making different extrusions of filament suitable for 3D printing using FDM technology from mechanically recycled PLA material. Once the filament and the specimens printed with this filament have been obtained, the extruded material, both the filament and the specimens, will be characterised to find out what their mechanical and thermal properties are for each extrusion of the PLA material.

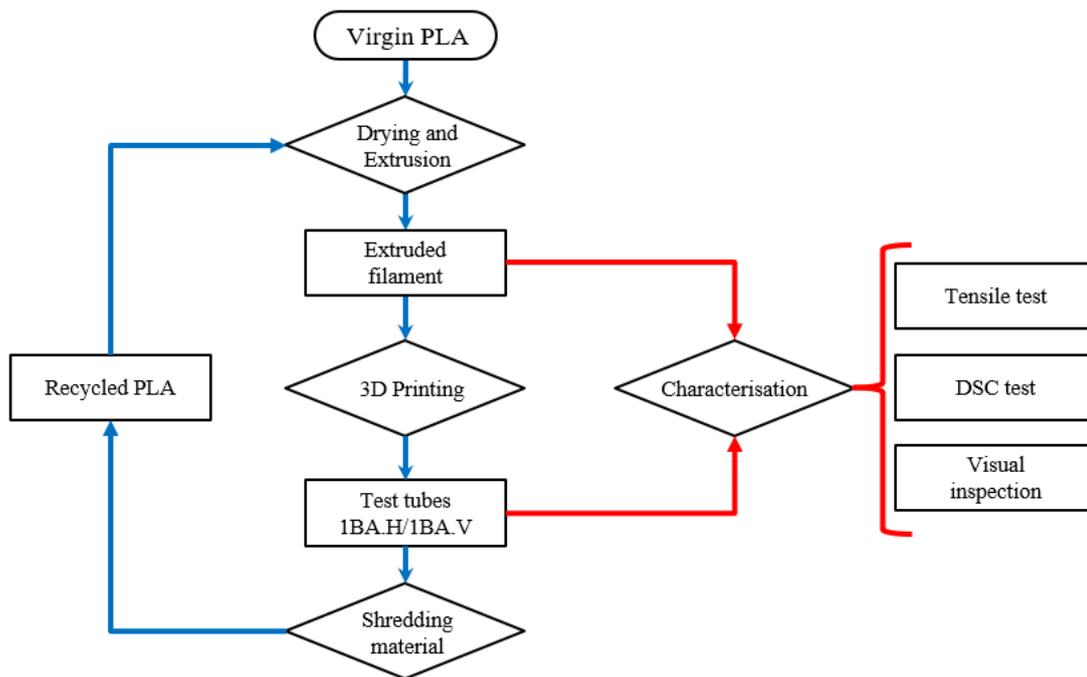


Figure 1. Flow chart of the work methodology.

Source: Own elaboration.

In the first extrusion, virgin PLA *pellets* supplied by the company *3devo* are used to start the PLA mechanical recycling cycle in order to obtain the mechanical properties of each cycle, by means of tensile tests, and the thermal properties, by means of DSC tests.

In order to check the effect of 3D printing on the material, tests are carried out both on the filament of each extrusion and on the specimens printed by the filament of that extrusion. The tensile test uses the ISO 527 standard specimens with two printing orientations in order to take into account the anisotropy of the samples. The calorimetry test is carried out by heating the sample, between 5 - 10 mg, from a temperature of 25 °C to 250 °C at a speed of 20 °C/min.

Each time the filament is extruded, it is checked to ensure that it is suitable for FDM printing, i.e. that it has no defects inside and that the extruded diameter is between the limits of 1.65 mm and 1.80 mm. In order to achieve a viable extruded filament for printing, the different extrusion parameters are varied.

Once the different tests have been completed to characterise the different properties of the material in each recycling cycle, it is crushed to obtain the *pellets* necessary for the next extrusion of the filament in the extruder.

4. Results

The results obtained in this work are disaggregated between the mechanical and thermal properties of the extruded filament and the specimens printed with this filament in order to differentiate the *a priori* and *a posteriori* result of the printing. In addition, a visual inspection with a digital microscope is performed to visualise both the extruded filament and the printed specimens and to identify possible defects.

However, in order to carry out the different tests to characterise the material, it is necessary to obtain a filament that is viable for printing. For the first extrusions, several defects were formed, such as shape problems inside the extruded filament or that the extruded diameter was not consistent enough between the limits in which it should be, until an ideal configuration of extrusion parameters was found for each extrusion. In addition to using the dehumidifier, to remove moisture from the *pellets*, as well as the *fedder*, to distribute the crushed material homogeneously in the extruder feed.

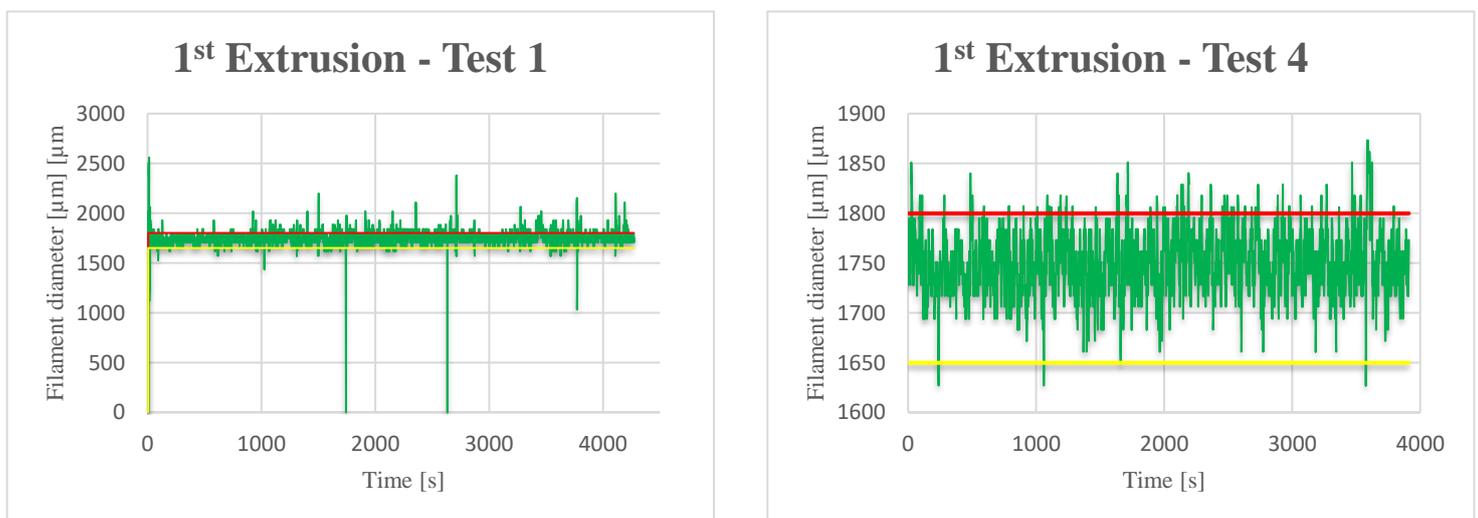


Figure 2. Comparison of extruded diameter value as a function of extrusion parameters.

Source: Own elaboration.

Figure 2 shows a comparison of how the extrusion parameters considerably affect the extruded diameter value of the filament with the same material. In Test 1, the diameter value is inconsistent and on several occasions of the extrusion is outside the established limits, both the upper and lower limits, while Test 4 also exceeds the established limits, although to a lesser extent, obtaining a viable filament for extrusion.

The extrusion parameters for a viable filament are independent of the material used for each of the extrusions, i.e. each material used in each recycling cycle uses specific extrusion parameters. Therefore, it is a matter of searching through iterations of the different extrusion parameters, which are the optimal ones for the extrusion of the filament.

Characterisation of the filament

The mechanical properties of the filament of the three extrusions show a reduction of the values obtained in the first extrusion compared to the others.

- The tensile strength does not suffer a large loss between extrusions, the difference between the average value of the first and third extrusion is 3,41 MPa, about 6,5%.
- In the deformation at break, the material with more extrusions has a lower deformation value, its behaviour is not as ductile, close to brittle, as in the first extrusion with a value of 5,59% elongation at break.
- The modulus of elasticity obtains the highest average value in the first extrusion with an average value of 3606 MPa, for the second extrusion the reduction of Young's modulus is 26,16% and for the third extrusion 35,58%, close to a reduction of 1000 MPa.
- The stress at break of the first and second extrusion have a similar value, although their behaviour in the tensile test is different. The first extrusion has a ductile behaviour where in some tests the filament has not broken, while in the second extrusion its behaviour is of a more fragile material, but in both extrusions the final value of the test is similar.

Table 1. Mechanical properties of extruded filaments according to extrusion.

Source: Own elaboration.

	Mechanical properties of filament		
	1 st Extrusion	2 nd Extrusion	3 rd Extrusion
Tensile strength (MPa)	55,60 ± 1,20	53,30 ± 2,36	52,19 ± 3,15
Deformation at break (%)	7,74 ± 0,23	6,20 ± 0,39	5,59 ± 0,59
Young's modulus (MPa)	3.607 ± 231	2.859 ± 286	2.660 ± 312
Stress at break (MPa)	47,85 ± 0,64	46,77 ± 1,11	21,98 ± 1,39

The thermal properties of the filament obtained show a variation in shape between samples, suggesting that the recycling process changes the macromolecular structure of the PLA used. It is observed that the values of the glass transition temperature (T_g) suffer a brief reduction of their values starting at 64.34 °C, in the first extrusion, and 61.64 °C, for the third extrusion. The more the PLA material is recycled, the easier it is for the material itself to undergo cold crystallisation, confirming that mechanical recycling changes the molecular structure of the polymer. In addition, the easier it is for the material to undergo cold crystallisation, the higher the melting enthalpy required in the recycling process, which may affect the quality of the printed material.

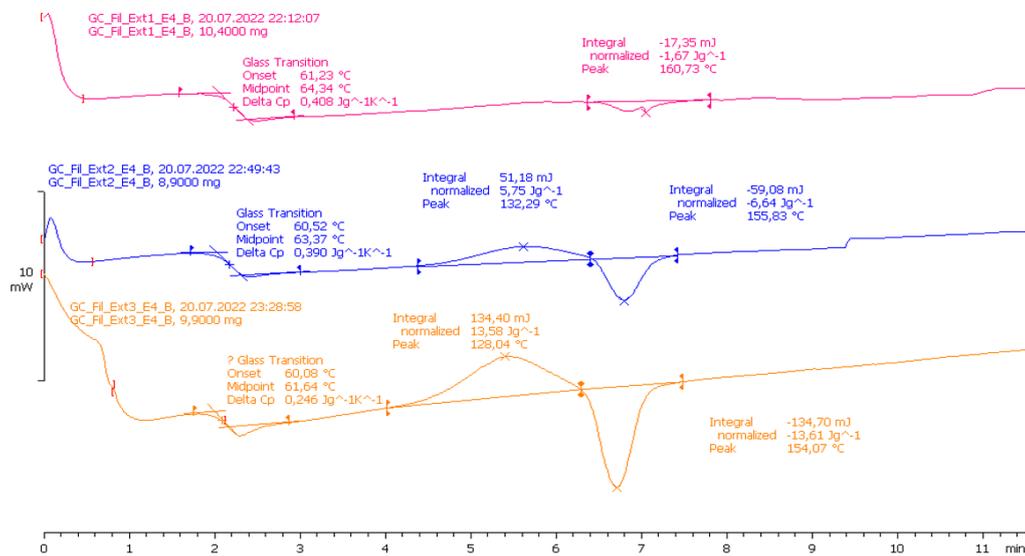


Figure 3. Thermograms of the filaments of the three extrusions.

Source: Own elaboration.

Characterisation of printed specimens

The mechanical properties of the printed specimens have little to do with those obtained with filaments, undoubtedly due to the shape and printing orientation of the specimens according to ISO 527. In addition, the anisotropy inherent to 3D printing leads to such disparate results.

Table 2 shows the average values obtained for all the printed specimens in their different printings, horizontally (1BA.H) and vertically (1BA.V). It shows how the vertically printed specimens (1BA.V) obtain a higher performance in the mechanical properties, having the highest values of tensile strength, Young's modulus and stress at break.

However, the deformation at break for the different printing orientations suffers a very peculiar performance. While the specimens tested with the horizontal printing orientation (1BA.H) the deformation increases for each extrusion, the specimens printed vertically (1BA.V) the deformation decreases for each extrusion made to the material. This is an unusual behaviour and caused by the anisotropy of FDM printing, since for the 1BA.H specimens the material becomes more tenacious, the 1BA.V specimens become more brittle with each extrusion.

Table 2. Mechanical properties of the three extrusions according to printing orientation.

Source: Own elaboration.

Mechanical properties - 1BA.H			
	1 st Extrusion	2 nd Extrusion	3 rd Extrusion
Tensile strength (MPa)	38,51 ± 2,75	35,30 ± 0,64	31,76 ± 0,38
Deformation at break (%)	1,46 ± 0,18	1,75 ± 0,64	2,12 ± 0,09
Young's modulus (MPa)	3.189 ± 334	2.343 ± 229	2.001 ± 119
Stress at break (MPa)	37,57 ± 2,57	34,13 ± 0,94	29,40 ± 1,44
Mechanical properties - 1BA.V			
	1 st Extrusion	2 nd Extrusion	3 rd Extrusion
Tensile strength (MPa)	52,90 ± 0,43	41,87 ± 0,97	42,68 ± 0,41
Deformation at break (%)	4,47 ± 1,61	2,97 ± 0,97	2,06 ± 0,05
Young's modulus (MPa)	3.391 ± 299	2.489 ± 228	2.547 ± 234
Stress at break (MPa)	47,90 ± 1,73	38,33 ± 1,57	40,83 ± 1,21

The thermal properties, shown in Figure 4, again show the same behaviour in the printed specimens as in the extruded filament, that for each recycling cycle the macromolecular structure of the material varies significantly, since the values of the areas corresponding to cold crystallisation and melting show a considerable increase in each cycle. Moreover, the ratio between both areas does not remain constant as in the filament and this suggests a higher degree of crystallinity in the material which is not reflected in the mechanical properties shown above.

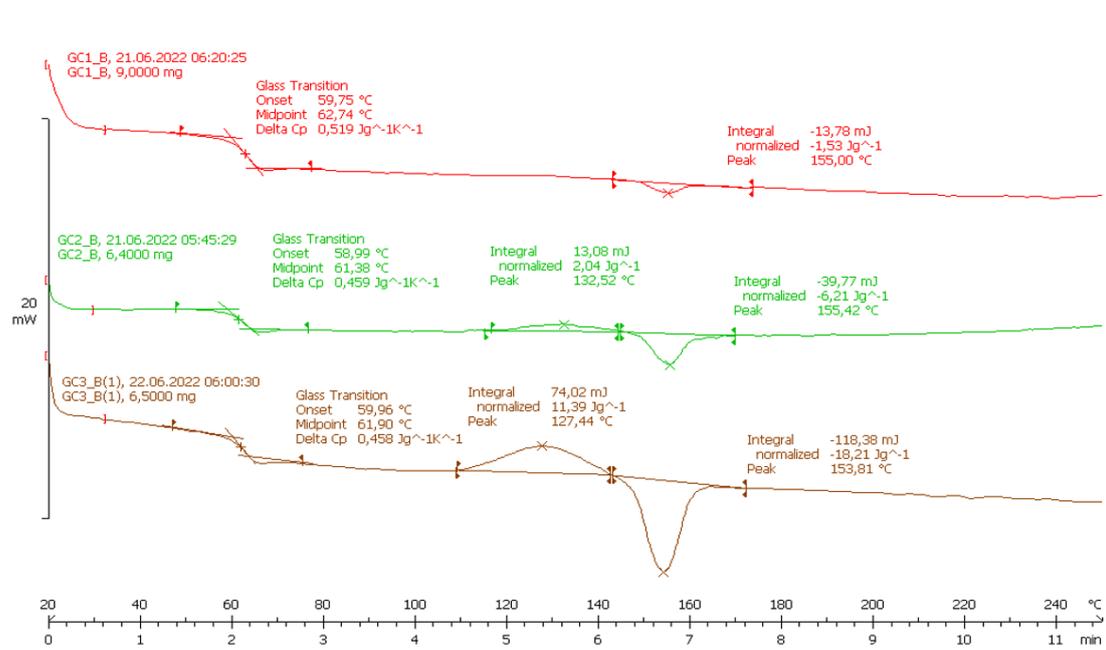


Figure 4. Thermograms of printed material from the three extrusions.

Source: Own elaboration.

However, the calculated degree of crystallinity, according to the DSC test, increases for each cycle to which the material is subjected. A material with a higher degree of crystallinity has a better structural composition with better mechanical and thermal properties, a performance that differs from those obtained in previous sections, since the behaviour of the material decreased in the thermal properties, suggesting an amorphous behaviour of the material. The cause of the increase in the degree of crystallinity without reflecting an increase in the material properties is due to the sectioning and reduction of the material particles in the crushing stage for the collection of *pellets* and accentuated by the process to which the filament is treated in FDM printing.

5. Conclusions

After the analysis of the different procedures and tests carried out on PLA throughout the different recycling cycles to which it is subjected, several conclusions can be drawn.

In order to obtain a viable filament, the value of the extruded diameter within the safety limits and without containing defects inside the filament, so that it can be used in printing. Several extrusions were carried out in search of the optimisation of the filament with the variation of the extrusion parameters, with this succession of extrusion tests it is demonstrated how for the same material and with different values in the extrusion they have an uneven performance in the tensile test.

For certain extrusion conditions, the material shows almost a 100% reduction in its mechanical properties compared to the other test. The tested material has a much more brittle behaviour as shown in the visual inspection.

The performance of the mechanical properties is reduced each time a new recycling cycle is applied to the material both in the tensile tests on the filament and on the printed specimens. The main conclusion is that the material becomes less tenacious as the stress values are reduced and its deformation is reduced, except for the vertical orientation of the printed 1BA.V specimens as a consequence of the anisotropy of 3D printing.

The anisotropy caused by the printing orientation characteristic of FDM technology affects the different mechanical properties in the tensile test, since the 1BA.V specimens perform better than the 1BA.H specimens. The behaviour of the deformation at break of the composite for each extrusion performed stands out, since in one orientation the material becomes more brittle (1BA.V) and in the other orientation the material becomes more tenacious (1BA.H).

Regarding the thermal properties, the behaviour is similar to that of the mechanical properties, where with each recycling cycle the macromolecular structure of the PLA because the thermograms are quite different from each other. The decrease in the value of the glass transition temperature is due to the reduction in the size of the macromolecules of the PLA structure used caused by the grinding process to which it is subjected. Therefore, the reduction of the macromolecules allows a higher mobility within the polymer structure which facilitates the glass transition.

In addition, the sectioning of the macromolecules within the PLA structure allows the cold crystallisation and melting energy to increase in each cycle, increasing the degree of crystallinity in the recycled material without the mechanical properties not increasing due to more free space within the polymer structure.

Índice de la memoria

Capítulo 1. Introducción	8
1.1 Motivación del proyecto.....	9
1.2 Objetivos del proyecto.....	9
1.3 Alineación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).....	10
Capítulo 2. Estado del Arte.....	12
2.1 Contexto del plástico	12
2.1.1 Biopolímeros.....	18
2.1.2 Reciclaje de plástico.....	21
2.2 Impresión 3D.....	26
2.2.1 Tecnologías de impresión 3D.....	30
2.2.2 Tecnología de FDM.....	38
2.2.3 Materiales para FDM.....	45
2.3 PLA	51
Capítulo 3. Metodología de Trabajo	56
3.1 Material empleado.....	58
3.2 Obtención del filamento	58
3.3 Impresión de probetas	63
3.4 Ensayo de tracción de las probetas	66
3.5 Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	71
3.6 Inspección visual del material extruido.....	74
3.7 Obtención de los pellets	76
Capítulo 4. Resultados.....	77
4.1 Optimización de la extrusión del filamento.....	77
4.1.1 Primera Extrusión	78
4.1.2 Segunda Extrusión.....	81
4.1.3 Tercera Extrusión.....	84
4.2 Influencia de los parámetros de extrusión	86
4.2.1 Propiedades mecánicas	86
4.2.2 Inspeccion visual	90

4.3	Ensayo de tracción del filamento	93
4.4	Ensayo de tracción probetas	99
4.4.1	<i>Orientación horizontal</i>	99
4.4.2	<i>Orientación vertical</i>	108
4.4.3	<i>Anisotropía de las probetas impresas</i>	115
4.5	Análisis térmico (DSC)	117
4.5.1	<i>Filamento extruido</i>	117
4.5.2	<i>Material impreso</i>	120
Capítulo 5. Conclusiones		122
Capítulo 6. Bibliografía		124

Índice de figuras

Figura 1. Los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).	10
Figura 2. Cantidades de producción y transformación de plásticos en la Unión Europea. .	13
Figura 3. Esquema del funcionamiento de la economía lineal.	14
Figura 4. Esquema del funcionamiento de la economía circular.	14
Figura 5. Reparto de los desechos plástico en la Unión Europea.	15
Figura 6. Evolución del reparto de los desechos plásticos en España.	16
Figura 7. Diagrama del reciclado mecánico.	17
Figura 8. Evolución prevista para la producción de plásticos biodegradables y/o biobasados.	19
Figura 9. Clasificación de los plásticos según si son biodegradables y/o biobasados.	21
Figura 10. Ciclo de reciclaje mecánico de los plásticos.	23
Figura 11. Ciclo estándar de la impresión 3D	26
Figura 12. Coste por pieza en diferentes tecnologías de fabricación.	29
Figura 13. Esquema típico de la tecnología de SLA.	31
Figura 14. Esquema típico del proceso de extrusión de material.	32
Figura 15. Esquema típico del proceso de deposición de energía directa.	33
Figura 16. Esquema típico de la tecnología de SLS.	34
Figura 17. Esquema típico de la tecnología de Material Jetting.	35
Figura 18. Esquema típico de la tecnología de Binder Jetting.	36
Figura 19. Esquema típico de la tecnología de fabricación por laminado.	37
Figura 20. Esquema típico de la tecnología de FDM.	38
Figura 21. Orientación de impresión de la pieza por FDM (Anisotropía).	40
Figura 22. Diferentes densidades de relleno en una impresión FDM.	41
Figura 23. Tipos de patrones de impresión por FDM.	42
Figura 24. Impresiones con diferentes valores de altura de capa.	42
Figura 25. Warping.	44
Figura 26. Desplazamiento entre capas de impresión.	44
Figura 27. Clasificación de los termoplásticos usados en FDM.	45

Figura 28. Estructura química del ácido poliláctico.	51
Figura 29. Estructura de los isómeros L y D del ácido poliláctico.	52
Figura 30. Ciclo de vida del compuesto ácido poliláctico (PLA).	55
Figura 31. Esquema de la metodología de trabajo.	56
Figura 32. Extrusora Composer 350 3devo.	58
Figura 33. Esquema interno de la extrusora 350 Composer.	60
Figura 34. Deshumificador.	61
Figura 35. Fedder en la tolva de alimentación.	62
Figura 36. Impresora 3D de FDM Prusa i3 MK3s.	63
Figura 37. Dinamómetro digital IMADA ZP-220N.	65
Figura 38. Orientación de impresión de las probetas respecto a los ejes 1-2-3.	66
Figura 39. Probeta normalizada por la ISO 527 para ensayo de tracción.	67
Figura 40. Gráfico típico de una tensión - deformación de un ensayo de tracción.	68
Figura 41. Máquina Mettler Toledo DSC 822e.	71
Figura 42. Representación esquemática de un ensayo DSC.	72
Figura 43. Termograma resultante tras un ensayo de DSC.	72
Figura 44. Microscopio digital Olympus DSX1000.	75
Figura 45. Trituradora ShredIT 3devo.	76
Figura 46. Gráfica del diámetro extruido de la 1º Extrusión – Ensayo 1.	79
Figura 47. Gráfica del diámetro extruido de la 1º Extrusión - Ensayo 4.	80
Figura 48. Comparación de la forma de los pellets de las tres extrusiones.	82
Figura 49. Gráfica del diámetro extruido de la 2º Extrusión - Ensayo 3.	83
Figura 50. Gráfica del diámetro extruido de la 3º Extrusión - Ensayo 2.	85
Figura 51. Gráfica tensión - deformación comparativa entre el Ensayo 3 y Ensayo 4.	88
Figura 52. Gráfica tensión - deformación comparativa entre el Ensayo 3 y Ensayo 4.	88
Figura 53. Comparativa visual del filamento después el ensayo de tracción.	90
Figura 54. Comparativa de la rotura longitudinal de las probetas 1BA.V.	91
Figura 55. Comparativa de la rotura transversal de las probetas 1BA.V.	92
Figura 56. Gráficas tensión - deformación comparativa del filamento según la extrusión.	93
Figura 57. Comparativa de resistencia a tracción de los filamentos según la extrusión.	95

Figura 58. Comparativa de la deformación a rotura de los filamentos según la extrusión.	95
Figura 59. Comparativa del módulo de Young de los filamentos según la extrusión.....	96
Figura 60. Comparativa de la tensión a rotura de los filamentos según la extrusión.....	97
Figura 61. Gráficas tensión – deformación comparativa de las probetas 1BA.H según la extrusión.	99
Figura 62. Comparativa de la resistencia a tracción de las probetas 1BA.H según la extrusión.	100
Figura 63. Comparativa de la deformación a rotura de las probetas 1BA.H según la extrusión.	101
Figura 64. Comparativa del módulo de Young de las probetas 1BA.H según la extrusión.	103
Figura 65. Comparativa de la tensión a rotura de las probetas 1BA.H según la extrusión.	104
Figura 66. Comparativa visual de la impresión de las probetas 1BA.H según la extrusión.	106
Figura 67. Comparativa visual de la rotura transversal de las probetas 1BA.H según la extrusión.	107
Figura 68. Gráficas tensión - deformación comparativa de las probetas 1BA.V según la extrusión.	108
Figura 69. Comparativa de la resistencia a tracción de las probetas 1BA.V según la extrusión.	109
Figura 70. Comparativa de la deformación a rotura de las probetas 1BA.V según la extrusión.	110
Figura 71. Comparativa del módulo de Young de las probetas 1BA.V según la extrusión.	111
Figura 72. comparativa de la tensión a rotura de las probetas 1BA.V según la extrusión.	112
Figura 73. Comparativa visual de la rotura longitudinal de las probetas 1BA.V según la extrusión.	114
Figura 74. Gráficas tensión - deformación comparativa de las probetas según orientación y extrusión.	115

Figura 75. Comparativa de la deformación a rotura según la orientación de impresión...	116
Figura 76. Termogramas de las tres extrusiones del filamento.	117
Figura 77. Termogramas de las tres extrusiones con material impreso.....	120

Índice de tablas

Tabla 1. Calor específico de la combustión de diversos compuestos.....	24
Tabla 2: Clasificación de tecnologías de fabricación aditiva	30
Tabla 3. Propiedades mecánicas de los materiales de FDM.....	49
Tabla 4. Propiedades mecánicas y físicas del ácido poliláctico (PLA).	52
Tabla 5. Parámetros de impresión de las probetas.....	63
Tabla 6. Dimensiones normalizadas por la ISO 527 para probetas de ensayo a tracción. ..	67
Tabla 7. Parámetros de extrusión de la 1º Extrusión - Ensayo 1.....	78
Tabla 8. Análisis estadístico de la 1º Extrusión - 1º Ensayo.	79
Tabla 9. Parámetros de extrusión de la 1º Extrusión - Ensayo 4.....	80
Tabla 10. Análisis estadístico de la 1º Extrusión - Ensayo 4.	81
Tabla 11. Parámetros de extrusión de la 2º Extrusión - Ensayo 3.....	83
Tabla 12. Análisis estadístico de la 2º Extrusión - Ensayo 3.	84
Tabla 13. Parámetros de extrusión de la 3º Extrusión - Ensayo 2.....	84
Tabla 14. Análisis estadístico de la 3º Extrusión - Ensayo 2.	85
Tabla 15. Parámetros de extrusión de la 1º Extrusión - Ensayo 3.....	86
Tabla 16. Parámetros de extrusión de la 1º Extrusión - Ensayo 4.....	86
Tabla 17. Comparativa de los análisis estadísticos entre el Ensayo 3 y el Ensayo 4.	87
Tabla 18. Tabla comparativa de las propiedades mecánicas entre el Ensayo 3 y Ensayo 4.	89
Tabla 19. Propiedades mecánicas de los filamentos extruidos según la extrusión.....	97
Tabla 20. Propiedades mecánicas de las probetas 1BA.H según la extrusión.....	105
Tabla 21. Propiedades mecánicas de las probetas 1BA.V según la extrusión.....	113
Tabla 22. Propiedades térmicas del filamento.....	119
Tabla 23. Propiedades térmicas del material impreso.	121

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos son cada vez más usados en nuestra sociedad, no solo porque tengan unas propiedades mecánicas y químicas que sea útiles para diversas aplicaciones sino porque su precio es muy bajo. Sin embargo, la contaminación que provocan a la hora de su creación y, sobre todo, la cantidad de residuos que se generan cuando finaliza su vida útil es muy grande, causado por su baja descomposición afectando al medio ambiente.

Para intentar bajar la incidencia de contaminación que provocan los plásticos en el medio ambiente se intentan reciclar para que tengan otra vida de uso. No obstante, la tasa de reciclaje se encuentra en porcentajes muy bajos, alrededor del 15%, únicamente de los plásticos que son recogidos para su reciclaje y no de la producción total de plásticos en el mundo.

Aunque se esté intentado implementar la estrategia de una economía circular para tratar un desarrollo sostenible en todas las etapas de la vida útil de los plásticos, intentando incluso reutilizarlos, la estrategia predominante en la sociedad es la economía lineal, la de obtener el plástico, utilizarlo y luego desecharlo. Esta estrategia genera efectos negativos en el medio ambiente, provocando grandes acumulaciones de residuos plásticos, el agotamiento de los recursos naturales para la fabricación de estos productos y una economía no sostenible con el medio ambiente.

Sin embargo, la irrupción de la fabricación aditiva en los procesos de fabricación industriales es una buena noticia a la hora de reducir la generación de plásticos innecesarios en la manufactura de productos plásticos. La mayoría de los productos obtenidos por fabricación aditiva evitan excedentes de material plástico porque se generan agregando material capa por capa. Además, se están empleando nuevos polímeros denominados biopolímero, es decir, un material que su fabricación se origine con materiales biológicos y que su descomposición se produzca de forma natural en el medio ambiente.

El PLA es un material biopolímero y que se encuentra en auge en la impresión 3D gracias a sus características mecánicas, térmicas y su biocompatibilidad, pero para su fabricación consume diversos recursos naturales (maíz, agua).

1.1 MOTIVACIÓN DEL PROYECTO

Con el aumento de la producción de piezas mediante la fabricación por impresión 3D, la demanda de los diferentes materiales utilizados también aumenta. Aunque la tecnología de fabricación aditiva desperdicia menos material en comparación con la fabricación tradicional, tanto el material de aporte como el fin de la vida útil de las piezas provoca la acumulación de materiales plásticos en el medio natural.

Por ello, este proyecto busca la viabilidad de la reextrusión de material ya utilizado, con el fin de limitar los residuos plásticos y tratar de dar otro uso al material desechado mediante diferentes ensayos térmicos y mecánicos a lo largo de este proyecto.

1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo principal del trabajo se centra en el estudio de la degradación de las propiedades mecánicas del PLA impreso en 3D. El proceso de degradación se refiere al número de veces al que el PLA será sometido al ciclo de reciclaje.

Mediante el desarrollo del objetivo principal aparecerán otros objetivos parciales, que se identifican y plantean para conseguir la consecución del trabajo. Estos objetivos parciales son:

- Además de centrarse en cómo afecta el proceso de reciclaje a las propiedades mecánicas del PLA se verá cómo afecta a sus propiedades térmicas.
- Como segundo objetivo parcial será la optimización de las diferentes variables de la extrusora para obtener un filamento viable para la impresión, ya que será necesario extruir el material una vez reciclado para obtener nuevas probetas por la impresión 3D.

1.3 ALINEACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS)

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) son los fines que en el año 2015 acordaron los estados miembros de las Naciones Unidas como concienciación universal para la erradicación de la pobreza, la protección del planeta y la mejora de vida y perspectiva de las personas del todo el planeta. Estos objetivos quedan encuadrados dentro de la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible.

Las ODS constan de 17 objetivos que abarcan desde el fin de la pobreza al fin del hambre, así como en la innovación en las industrias y en las infraestructuras, la introducción de energía no contaminante y un desarrollo sostenible a la paz y la igualdad de género.



Figura 1. Los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

Fuente: Elaboración [1]

Al tratarse de un trabajo enfocado en el reciclaje de los termoplásticos y la utilización de la impresión 3D en la fabricación de las piezas, se encuentran varios Objetivos alineados:

➤ **Objetivo 12: Producción y consumo responsable.**

Con la implementación del reciclaje se trata de cambiar nuestros hábitos de consumo hacia una economía circular tratando de evitar el desperdicio y desechos de la cadena. Actualmente, se hace uso de la economía lineal, es decir, utilizar los productos que se necesitan para luego desecharlos sin darle ninguna oportunidad de reutilizar o reciclar esos productos o materiales.

➤ **Objetivo 13: Acción por el clima.**

El objetivo principal de este trabajo trata del reciclaje de los plásticos, concretamente el termoplástico PLA. Al reciclar los desechos de los plásticos se trata de evitar la contaminación que se genera al fabricar nuevos productos hechos por plásticos que tanto se utilizan en la sociedad. Además, utilizar la tecnología de fabricación de la impresión 3D es más eficiente energéticamente que las grandes producciones de fabricación convencional.

➤ **Objetivo 14: Vida submarina**

Objetivo 15: Vida de ecosistemas terrestres.

Al tratar de evitar que los residuos generados por necesidad de productos plásticos, se evita la contaminación tanto del medio acuático como del medio terrestre y que los desechos no interfieran en el desarrollo natural de ambos ecosistemas. Se trata de evitar que aparezcan grandes superficies de desechos plásticos en los medios naturales. Por ejemplo, el caso una gran masa de desperdicios y desechos plásticos que flota a la deriva por el Océano Pacífico y que es conocida como la Isla de Basura, con una extensión superior a Francia.

Capítulo 2. ESTADO DEL ARTE

2.1 CONTEXTO DEL PLÁSTICO

El término plástico se utiliza a nivel comercial para designar a un polímero cuya composición se ha modificado mediante la incorporación de pequeñas cantidades de aditivos. El objetivo es mejorar sus propiedades para la aplicación comercial en la que se va a utilizar. Los polímeros son compuestos orgánicos de estructura macromolecular, obtenidos por la unión de una gran cantidad de monómeros mediante un proceso químico llamado polimerización.

Los plásticos son materiales versátiles muy adecuados para una gran variedad de aplicaciones industriales y de consumo. Casi todos los tipos de plásticos tienen una densidad baja (menor o próxima a 1g/cm^3), por lo que estos productos tienen la ventaja de ser ligeros. Aunque la mayoría de ellos tienen evidentes propiedades de aislamiento eléctrico, también se pueden fabricar conductores si es necesario, combinando las matrices de plástico con carga de alta conductividad eléctrica. Existen gran variedad de materiales plásticos de distinta naturaleza química y propiedades físicas, pero además de esta versatilidad se pueden añadir distintos aditivos a las formulaciones plásticas para cumplir con los requisitos demandados por una aplicación determinada. [1]

La industria del plástico es de gran importancia para la economía mundial aportando innumerables puestos de trabajo alrededor del mundo y generando un gran volumen de negocio. Centrando la atención en Europa, los productores de materias primas plásticas, los procesadores de plásticos, el reciclaje del plástico y los fabricantes de máquinas forman juntos una cadena de valor con más de 1,5 millones de empleados en Europa, abarcando todas las áreas del uso del plástico desde la materia prima y el diseño del producto hasta su fin de uso y reciclaje.

Estas empresas crearon un volumen de negocio de más de 350.000 millones de euros y contribuyeron con más de 30.000 millones de a las finanzas públicas de europeas durante el año 2019. Los plásticos hacen nuestras vidas más fáciles, seguras y agradables, mejorando la calidad de vida de millones de personas en todo el mundo [2].

Los materiales plásticos son muy longevos, pudiendo abarcar una vida útil de entre un año a más de cien [2]. Esta durabilidad se añade a las buenas características de estos materiales y los hace todavía más rentables. Estos materiales continuarán dando forma a nuestro presente y nuestro futuro, pero si no se abordan los desafíos globales relacionados con su impacto ambiental negativo jamás se podrá aprovechar todo su potencial.

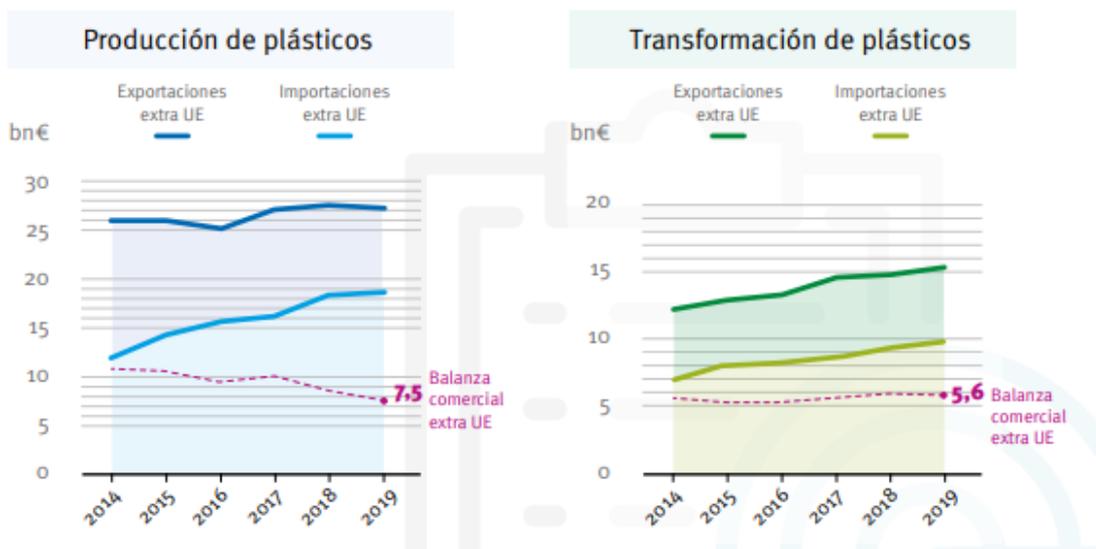


Figura 2. Cantidades de producción y transformación de plásticos en la Unión Europea.

Fuente: Elaboración [4]

Los residuos plásticos son un problema global, y los problemas globales deben de ser combatidos globalmente. Uno de los principales fines de la cadena de valor del plástico es la de resolver el problema del fin de vida y dar soluciones sostenibles, desarrollando un marco en el cual se promueve la economía circular, buscando que este material siga beneficiando enormemente a la sociedad sin un impacto negativo en el medio ambiente y dejando atrás la economía lineal que se encuentra asentada en la sociedad.

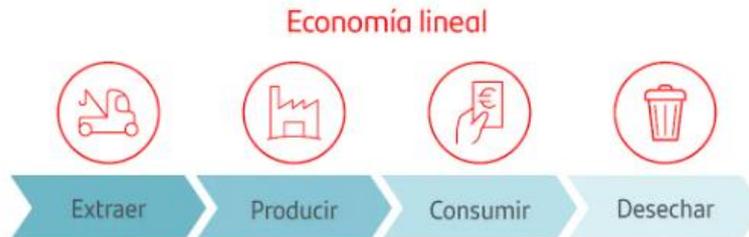


Figura 3. Esquema del funcionamiento de la economía lineal.

Fuente: Elaboración propia.

La economía lineal consiste en fabricar, utilizar y desechar, mientras que la economía circular plantea un sistema mediante el cual, al terminar su vida útil o fase de uso, en vez de desechar los materiales se generan nuevos productos a partir de ellos. En contraposición, la economía circular es un sistema cerrado que promueve la reutilización de los plásticos centrándose en optimizar su cadena de valor, oponiéndose a la tradicional economía lineal. Para mejorar la circularidad del plástico es esencial asegurar la recuperación de un volumen cada vez mayor de plásticos, evitando que terminen en el vertedero o en el medio ambiente.

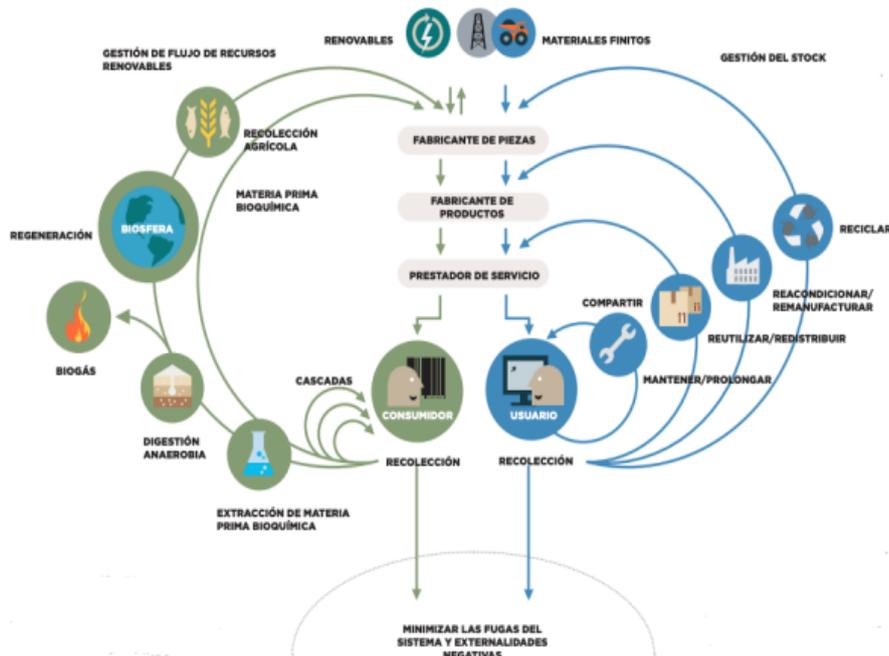


Figura 4. Esquema del funcionamiento de la economía circular.

Fuente: Elaboración [5]

Al finalizar la vida útil de un plástico pueden establecerse diferentes escenarios: envío a un vertedero como cualquier residuo desechable, reciclaje del material o incineración para conseguir energía mediante la combustión del material. Obviamente los plásticos enviados a vertederos no se recuperan de ninguna manera siendo la forma menos sostenible de darles fin porque se envían a que se degraden por sí mismo. Por ello muchos países han adoptado políticas de restricción en el volumen de plásticos que se permite enviar a los vertederos, buscando el “zero landfilling” o en español cero vertidos, lo que sería la forma óptima de gestionar los residuos plásticos [3].

En la Figura 5 se indica el comportamiento de los países europeos frente al tratamiento de los residuos plásticos, observándose la diferencia entre los países que propugnan políticas de restricción de vertidos y los que no. En la Figura 6 se muestran los datos en España, indicando su evolución a lo largo de los años. El porcentaje de plástico reciclado es bastante alto, pero el poco aprovechamiento energético unido a la ausencia de unas directrices que restrinjan el envío de residuos a vertederos hace que una gran parte de estos materiales no sean reciclados. [2]

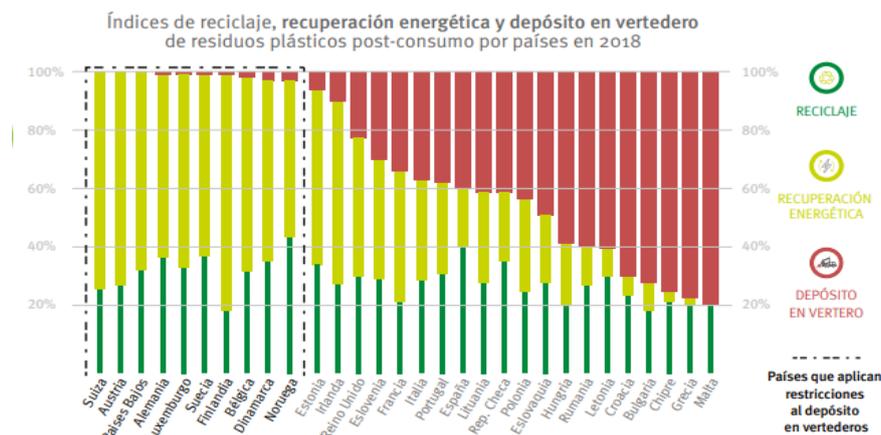


Figura 5. Reparto de los desechos plástico en la Unión Europea.

Fuente: Elaboración [4]

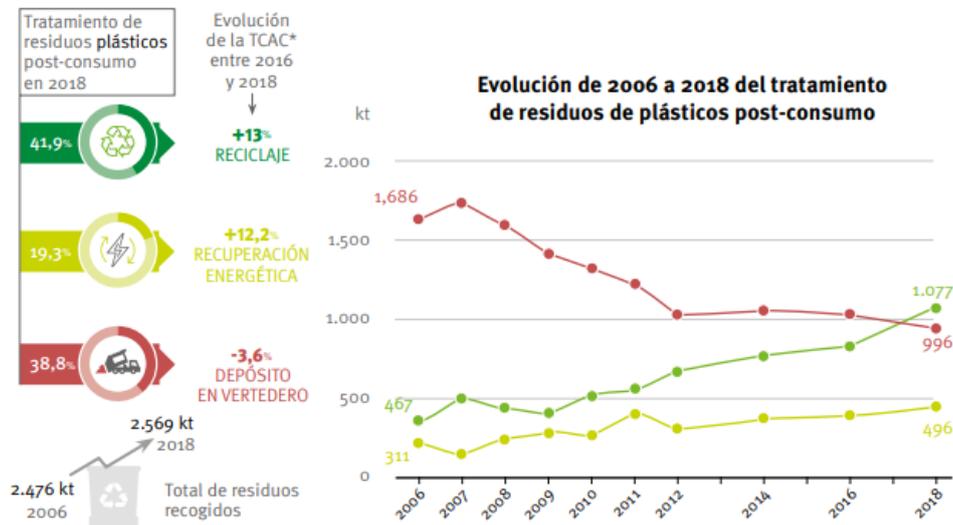


Figura 6. Evolución del reparto de los desechos plásticos en España.

Fuente: Elaboración [4]

Existen distintos procesos que pueden ser utilizados para reciclar los plásticos. Esto puede ser un reciclado mecánico, de forma que a partir de los plásticos se obtengas materias primas o productos secundarios sin cambiar significativamente su estructura química, o un reciclado químico, modificando esta estructura para reducirlos a monómeros y poder reutilizarlos en nuevas reacciones químicas. Los plásticos reciclados pueden utilizarse para aplicaciones muy diversas, desde muebles o fibras para ropa hasta emplearse para la construcción en forma de ladrillos o tuberías.

El reciclaje mecánico es prácticamente el único utilizado en Europa, suponiendo en torno a un 99% del total de plástico reciclado en el continente. Esto es posible debido a un alto porcentaje de los plásticos utilizados son termoplásticos y es viable calentarlos, fundirlos y enfriarlos para un nuevo ciclo en su vida útil sin que sus propiedades se vean considerablemente afectadas. Un flujo de residuos que puede proporcionar plásticos limpios de un solo tipo en grandes cantidades es ideal para el reciclaje mecánico.

Además, es una solución beneficiosa desde un punto de vista ambiental y económico: los beneficios ambientales de reemplazar los materiales originales por reciclados superan el impacto medioambiental de los procesos de recolección, clasificación, transporte y reciclaje, y el coste de estas operaciones se compensa con los ingresos por la venta de productos reciclados en el mercado. [3]

Los pasos para la realización del reciclaje mecánico son los expuestos en la Figura 15 y consisten en la recogida del material, la separación según el tipo de polímero, triturado, lavado, homogeneizado y procesado del material reciclado.



Figura 7. Diagrama del reciclado mecánico.

Fuente: Elaboración propia.

Los residuos plásticos que no se adecuan al reciclaje mecánico, como los materiales compuestos con polímeros termoplásticos, se pueden tratar mediante el reciclaje químico. Otra opción para los residuos plásticos difícilmente aprovechables mediante el reciclaje mecánico es el aprovechamiento energético. Las plantas de cogeneración, es decir, generación de energía y calor conjuntamente, utilizan cada vez más residuos plásticos combinados con productos de alta aportación calorífica. En algunos países europeos esta fuente puede satisfacer hasta un 10% de sus necesidades energéticas.

La mayoría de los residuos plásticos no son puramente plásticos, puesto que acostumbran a aparecer en ellos restos de otros materiales como alimentoso etiquetas de papel. La mayoría de estos residuos proviene de métodos de recogida mixtos en los cuales el porcentaje de plásticos oscila por valores inferiores al 10%, mientras que en métodos de recogida selectiva el porcentaje de plástico reciclable aumenta considerablemente, llegando al 70 u 80 %.

2.1.1 BIOPOLÍMEROS

Los biopolímeros son polímeros sintetizados por plantas u organismos con una estructura química más compleja que los polímeros fabricados por el hombre [6]. Recientemente la definición de biopolímero se ha ampliado a cualquier polímero sintetizado con monómeros naturales, como el ácido poliláctico, que está compuesto por ácidos lácticos.

Los biopolímeros han despertado un gran interés en diversas aplicaciones en las que se necesitan soluciones sostenibles y biodegradables. La utilización de métodos de administración de fármacos para aumentar el rendimiento de las moléculas bioactivas sigue siendo una técnica esencial para lograr de la terapia de la enfermedad, y el avance en esta área ha sido crítico. Los polímeros sintéticos, naturales y polímeros sintéticos se emplean habitualmente en el desarrollo de sistemas de administración de fármacos en este contexto [5,6]. La utilización estándar de polímeros sintéticos y químicos en las industrias industria alimentaria y médica suscita diversas preocupaciones medioambientales. El aumento de la conciencia medioambiental sobre la sostenibilidad, los controles de los contaminantes y la eliminación de los residuos sólidos municipales son fuerzas que impulsan el desarrollo de materiales de envasado basados en biopolímeros. El uso de biopolímeros minimiza las emisiones de dióxido de carbono, los residuos sólidos municipales y la dependencia de recursos derivados del petróleo [7].

Global production capacities of bioplastics



Figura 8. Evolución prevista para la producción de plásticos biodegradables y/o biobasados.

Fuente: Elaboración [9]

En la Figura 8 se muestra el crecimiento de los bioplásticos dentro del mercado de los plásticos en los últimos dos años y cuáles son las expectativas de crecimiento. Sin embargo, estos valores del mercado de producción de los bioplásticos representan, en la actualidad, menos del 1% de los más de 367 millones de toneladas de plástico que se producen anualmente.

No obstante, a diferencia de un ligero descenso en la producción global de plástico, el mercado de los bioplásticos ha crecido continuamente. Esta evolución está impulsada por el aumento de la demanda y la aparición de aplicaciones y productos más sofisticados. La capacidad de producción mundial de bioplásticos aumentará considerablemente, pasando de unos 2,41 millones de toneladas en 2021 a aproximadamente 7,59 millones de toneladas en 2026. Por lo tanto, el porcentaje de bioplásticos en la producción mundial de plásticos superará por primera vez la marca del dos por ciento. por primera vez. [8]

Los biopolímeros se deben diferenciar en dos conceptos muy distantes. El primero es el concepto de los polímeros biodegradables y el segundo concepto es el biobasado.

Los polímeros biodegradables son aquellos polímeros cuya descomposición puede dar como resultado agua, gases (CO_2 , CH_4 , N_2) y biomasa bajo unas condiciones específicas. La descomposición de un polímero biodegradable se genera mediante distintas etapas, constando la última etapa por procesos metabólicos de microorganismos (bacterias, hongos, algas) disponibles en el medio ambiente. Por lo tanto, todos los polímeros biodegradables pueden descomponerse de forma natural, aunque dependerá el tiempo de descomposición según las condiciones del entorno donde se encuentre el material (temperatura, humedad, radiación) [9]. Los polímeros biodegradables pueden formarse tanto de recursos de origen fósil como de origen renovable, por lo cual la característica de biodegradabilidad no depende del origen de la materia prima de la que provenga el material [10].

Los polímeros biobasados pueden tener un origen de recursos biológicos o creados de forma sintética, utilizando monómeros producidos a partir de estas materias primas, haciendo referencia a su origen y no a su estructura química o capacidad de degradación en el medio [11].

Los polímeros biobasados no tiene que ser estrictamente biodegradables y viceversa, los polímeros biodegradables no son necesariamente biobasados. En la Figura 17 se hace referencia a los polímeros clasificados según las características anteriormente mencionadas, la biodegradabilidad y si el origen del polímero es de fuentes renovables [12].

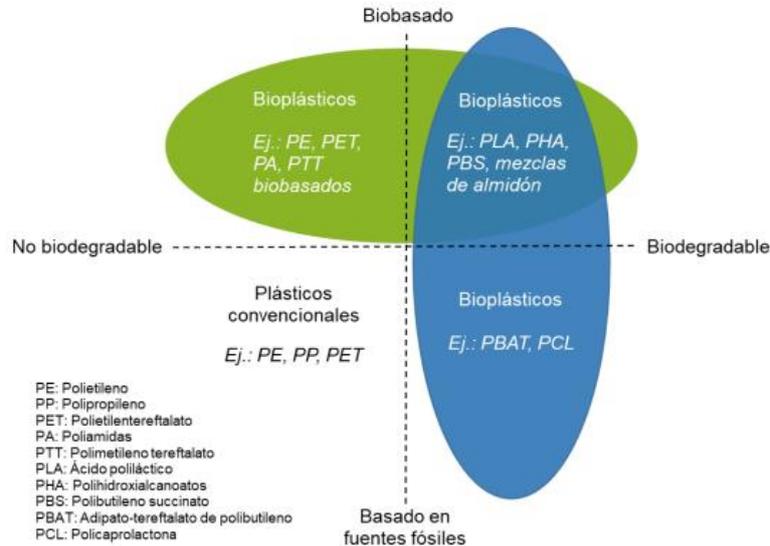


Figura 9. Clasificación de los plásticos según si son biodegradables y/o biobasados.

Fuente: Elaboración [9]

En la Figura 9 se puede observar cómo los polímeros convencionales se encuentran ubicados en la esquina inferior izquierda, donde se demuestra que no son biodegradables y el origen de estos polímeros es mediante recursos de origen fósil. Empero, en la esquina opuesta, parte superior derecha, se encuentran los polímeros que son de origen de fuentes renovables y son biodegradables, donde se destaca el PLA.

2.1.2 RECICLAJE DE PLÁSTICO

El uso de los polímeros en la sociedad es cada vez más frecuente, por lo que se producen productos hechos de plásticos que son tienen mejores propiedades para el uso específico, generando polímeros más complejos y/o más difíciles de reciclar. Aunque este mayor interés también genera que las industrias produzcan polímeros que sean más fáciles de reciclar e incluso de reusar [13].

Indistintamente, el polímero tenga una facilidad en su proceso de reciclaje o no, los polímeros tienen un número de veces que puede ser reciclado, ya que a partir de dicho número de ciclo de reciclaje el material pierde drásticamente las propiedades que lo hacen útil para su desempeño. Este descenso en las propiedades del material, sobre todo las mecánicas, esta provocado por la degradación térmica a la que el material es sometido por el ciclo de reciclaje del polímero.

Dependiendo del tipo de polímero que se utilice o del número de veces que el material ha sido reciclado, el reciclaje de polímeros se puede dividir en cuatro categorías:

2.1.2.1 Reciclaje primario o re-extrusión

Reciclaje primario, mejor conocido como re-extrusión, proceso de ciclo cerrado o reprocesamiento, es un reciclado de material que se realiza al reintroducir en el proceso de fabricación residuos, recortes, rebabas de un mismo polímero. Este tipo de reciclaje se aplica en procesos donde las especificaciones de calidad son tan elevadas como las de los productos para los que fueron pensados originalmente [14].

2.1.2.2 Reciclaje secundario o mecánico

Esta categoría de reciclaje agrupa a los polímeros que experimentan un proceso físico de reciclaje, sin que se modifique la estructura química o la composición del polímero. La práctica habitual de este tipo de reciclaje se enfoca en la recolección de productos manufacturados con el mismo polímero, tratando de eliminar los residuos generados por el producto una vez llegado al fin de su vida útil.

Al tratar con productos de posconsumo la calidad del producto resultante será inferior al original debido a que el polímero puede estar contaminado con otros polímeros u otros materiales, como aluminio, papel, etc. Para intentar mantener unos mínimos de propiedades del material reciclado, se suele mezclar el material reciclado con material virgen.

El reciclaje mecánico tiene las mismas etapas para cualquier material, no obstante, se puede añadir alguna etapa más, sobre todo en tema relacionado de limpieza del material para que sea lo más puro posible y evitar cualquier aditivo en el proceso de extrusión.

En la Figura 10 se muestran las etapas más usuales utilizadas en el reciclaje mecánico. Donde primero el material recolectado pasa por la trituradora para conseguir la granza, que después será limpiada de cualquier impureza para conseguir el material más homogenizado y limpio posible para que en el proceso de extrusión el producto salga sin la menor imperfección de forma. El proceso de extrusión se pueden añadir aditivos u otros polímeros para mejorar el producto resultante de este proceso [15].

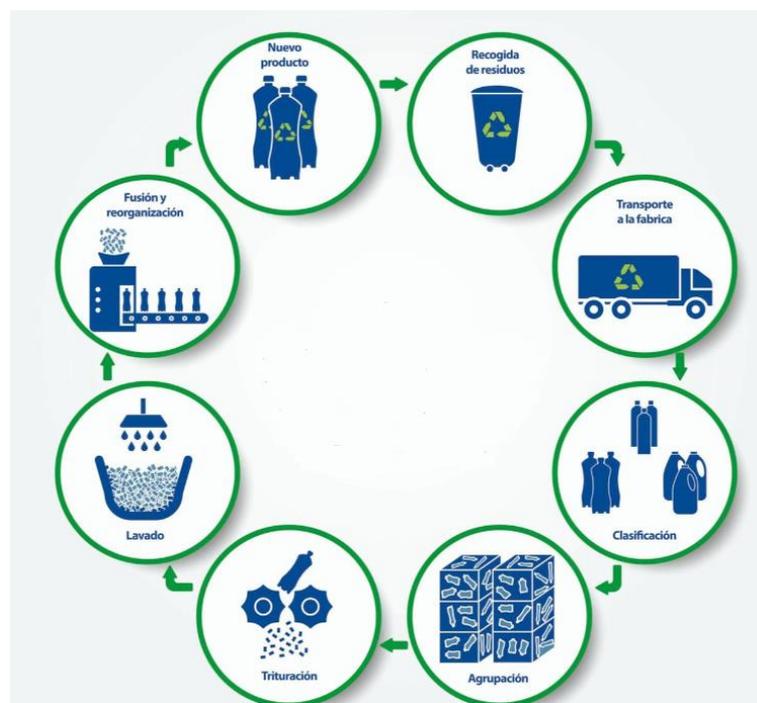


Figura 10. Ciclo de reciclaje mecánico de los plásticos.

Fuente: Elaboración [17]

2.1.2.3 Reciclaje terciario o químico

El reciclaje primario y secundario son denominados procesos físicos, donde la estructura química del polímero no es alterada. Además, estos procesos físicos están considerados de una labor más tediosa debido a que es necesario realizar una selección y una preparación del material para poder realizar dichos reciclajes.

El reciclaje terciario se basa en la degradación de los polímeros en compuestos químicos básicos y combustibles, denominados monómeros, a través de la despolimerización, mediante los procesos de termólisis, pirolisis, craqueo, gasificación y quimiólisis [13].

Su mayor ventaja frente a los reciclajes mencionados con anterioridad es la posibilidad de tratar los materiales contaminados y mezclados, sin necesidad de un pretratamiento complejo, así como de obtener subproductos de un alto valor energético. Sin embargo, para poder realizar la despolimerización de los materiales en el reciclaje terciario es necesario un alto valor energético en el proceso [16].

2.1.2.4 Reciclaje cuaternario o recuperación de energía

Los polímeros cuyo origen fósil proviene de las poliolefinas, están compuesto en su totalidad por carbono e hidrógeno. Estos compuestos durante la combustión generan un gran valor energético comparables con el petróleo o gasóleo [13].

Tabla 1. Calor específico de la combustión de diversos compuestos.

Fuente: Elaboración [19]

Item	Calorific value (MJ kg ⁻¹)
Polyethylene	43.3–46.5
Polypropylene	46.50
Polystyrene	41.90
Kerosene	46.50
Gas oil	45.20
Heavy oil	42.20
Petroleum	42.3
Household PSW mixture	31.8

El calor liberado por la combustión de los polímeros se suele usar para calentar algún fluido que aporte la energía suficiente que haga ser capaz de funcionar turbomáquinas para transformarse en electricidad. Dependiendo de la composición de los productos a incinerar pueden formarse contaminantes como óxidos de nitrógeno o de azufre, compuestos volátiles y partículas que son productos que están regulados por las emisiones contaminantes.

Por lo que para la realización de este reciclaje cuaternario es necesario disponer de unas instalaciones que sean capaz de limitar las emisiones hacia el medio natural, mediante adición de carbono activado, enfriamiento de gases de combustión, neutralización de ácidos, adición de amoníaco a la cámara de combustión y/o filtración.

2.2 IMPRESIÓN 3D

La fabricación aditiva, conocida en inglés como *Additive Manufacturing* (AM), se basa en la fabricación de piezas o conjunto de piezas añadiendo material. La impresión 3D es la tecnología de fabricación aditiva más desarrollada. Para la fabricación de dicha pieza mediante la impresión 3D es necesario la utilización de un software informático para el diseño del modelo (DA) y de otro software para la fabricación asistida por ordenador del objeto en un volumen tridimensional (CAM) [17].

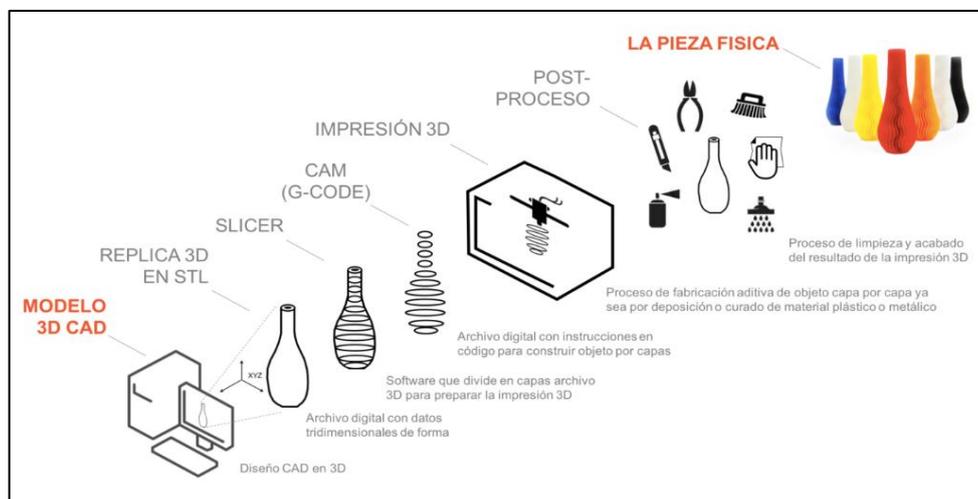


Figura 11. Ciclo estándar de la impresión 3D

Fuente: Elaboración [20]

En la Figura 11 se muestra el proceso de manufactura de una pieza mediante la impresión 3D. Este proceso consta de los siguientes pasos sucesivos:

- Diseño de la pieza mediante un *software* de diseño asistido por ordenador (DA) o mediante la ingeniería inversa.
- Con el diseño modelado en 3D se transforma en un archivo de datos tridimensionales en lenguaje informático, denominado “*stl*”.

- El archivo “*stl*” se transforma mediante un *software slicer* en sucesivas capas de un espesor determinado en la componente Z, con los parámetros de impresión especificados, como la temperatura, la densidad, material de aporte y/o la velocidad de impresión.
- Con ayuda de una herramienta computacional *CAM* se genera un archivo *G-CODE* que sea viable en la comunicación con la impresora a utilizar. Cada archivo con las coordenadas de la pieza es específico para cada impresora debido a que no hay un *software* genérico y cada impresora tiene unas características de impresión distintas.

El desarrollo de la fabricación aditiva está siendo cada vez mayor tanto en el espacio de la manufactura industrial como en la investigación en el ámbito docente. La impresión 3D se trata de una tecnología que cambia el paradigma de la fabricación en los sistemas de producción. Con esta nueva tecnología de fabricación, el sistema de producción se centra en la fabricación de baja demanda, reduciendo los tiempos de fabricación y el almacenaje de piezas manufacturadas en almacenes. En consecuencia, la impresión 3D se enfoca en la dirección opuesta de los sistemas productivos tradicionales que se basan en la alta producción de un mismo producto para abaratar los costes indirectos de estos [18].

La impresión 3D supone un cambio en las tecnologías de fabricación tradicionales provocando que la impresión 3D suponga una mejora de respecto a la fabricación tradicional o que suponga un paso atrás en la manufactura de piezas industriales respecto a la forma convencional de fabricarlas. A continuación, se enumeran las ventajas más destacadas de la impresión 3D respecto a la fabricación tradicional:

- Se eliminan en su mayoría los desperdicios al no tener que eliminar material para conformar la pieza final. Sin embargo, la utilización de material soporte para la mejor impresión 3D al final serán un desperdicio de material. Este material de aporte o que la pieza tenga algún defecto tienen la posibilidad de reciclarse [19].

- Realizar un análisis digital topológico para la reducción de material impreso. Como se necesita un modelo 3D de la pieza final para utilizar el *software* que genere la impresión 3D.
- Reducir el número de operaciones para el ensamblaje final haciendo innecesario el uso de utillaje de montaje y aumentando la fiabilidad del montaje.
- Facilitación de creación de productos únicos o personalizables. Es sencillo modificar el modelo 3D en el ordenador para añadir o retirar partes del producto a fabricar según el gusto del cliente.
- Fabricación de geometrías complejas con alto grado de precisión, sin incluir en un gasto de presupuesto y tiempo alto [20].

Sin embargo, la impresión 3D es inferior respecto a la manufactura de piezas mediante las diversas tecnologías de fabricación convencionales:

- Difícil acceso a las producciones de escala causado por la baja producción de piezas simultáneas en la impresora.
- Problemática en la correcta elección de los parámetros en la impresión para la consecución de la pieza sin ningún deterioro en su proceso de fabricación. No hay especificación de valores en los procesos de fabricación como es espesor de capa, porcentaje de relleno, material de fabricación, etc. [21].
- Limitación de escala y tamaño a la hora de imprimir el producto debido a la limitación de las dimensiones de la impresora. Restringiendo el número de lote por tirada y el tamaño de la pieza [20].
- Actualmente el coste de las impresoras 3D es elevado. El estado de desarrollo de la tecnología no consigue que sea accesible para todo el nivel industrial.

- Aplicación de fases de post-procesado para la correcta consecución del producto final. Utilización de productos y tratamientos para retirar el material de aporte y la obtención del acabado superficial necesario.

Observando las ventajas y desventajas que se distinguen de la impresión 3D por la fabricación tradicional se puede aseverar que la importancia de la fabricación mediante impresión 3D reside en su adaptación a la nueva situación industrial y económica. Suponiendo un crecimiento en la adaptación y en la innovación de esta nueva tecnología que supondrá un cambio de paradigma en el ámbito de la fabricación. El aumento exponencial de nuevas innovaciones que hacen asequibles y mejorables en esta tecnología es causado por las patentes que mantenían recluido el conocimiento a unas pocas empresas están expirando.

Sin embargo, como se indica la Figura 12 la fabricación aditiva resulta ser más económica en los casos en que los lotes de producción sean reducidos y complejos, puesto que realizar los moldes para piezas tan exclusivas y complejas es bastante más caro para la producción unitaria o de lotes pequeños en comparación con las tecnologías tradicionales como la fabricación por moldes o de sustracción de material de un tocho macizo.

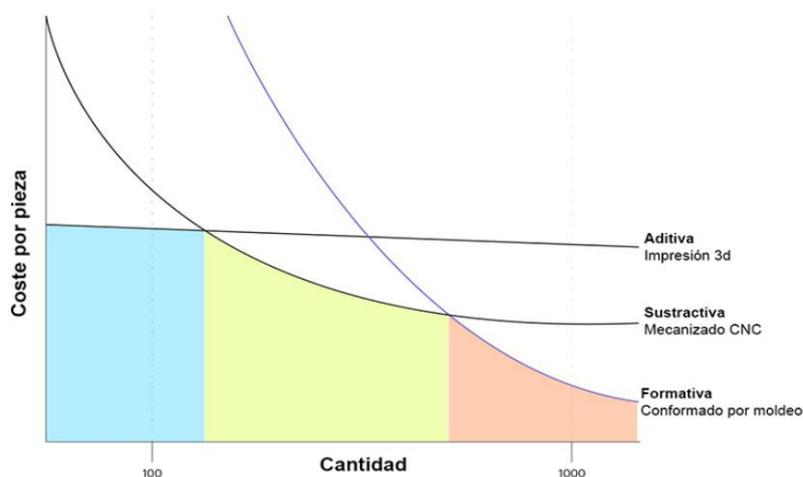


Figura 12. Coste por pieza en diferentes tecnologías de fabricación.

Fuente: Elaboración [22]

2.2.1 TECNOLOGÍAS DE IMPRESIÓN 3D

La impresión 3D es una tecnología de fabricación aditiva creada a partir del desarrollo de la estereolitografía por Charles Hull en 1986. Con el desarrollo de la estereolitografía en busca del perfeccionamiento de esta nueva tecnología, se desarrollaron un amplio abanico de distintas tecnologías dentro de la impresión 3D. La reducción de los diferentes defectos en la impresión, la reducción en los tiempos de la impresión, la capacidad de imprimir piezas o estructuras de mayor volumen o la capacidad de imprimir con distintos materiales para la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas son algunos de los elementos más importantes en la creación y desarrollo de nuevas tecnologías dentro de la impresión 3D [18].

La impresión 3D se puede clasificar de diversas formas atendiendo a los diferentes tipos que hacen característica a cada tecnología. La forma de clasificar las tecnologías puede ser en base a la composición de la materia prima, polímero, composite, cerámico o aleaciones metálicas, según el estado de la materia prima, en estado sólido, líquido o en polvo o según la tecnología que se emplea para el proceso de fabricación. Esta última clasificación es el procedimiento que se establece desde la ISO. En la Tabla 2 se muestran las diferentes tecnologías descritas en la norma ISO 17926 con los materiales más frecuentes utilizados en la manufactura de piezas.

Tabla 2: Clasificación de tecnologías de fabricación aditiva

Fuente: Elaboración propia a partir de la ISO 17926

Categoría del Proceso	Tecnologías	Materiales
Foto-Polimerización	SLA Estereolitografía	Fotopolímero
	DLP Proceso Digital de Luz	Resina Líquida
Extrusión del Material	FFF Modelado por Deposición Fundida	Plástico/Composite
Proyección de Material	MJ	Plástico/Cerámica
Proyección de Aglutinante	BJ	Arena/Metal/Yeso
Fusión de Lecho de Polvo	SLS Sinterización Selectiva por Láser	Termoplásticos/Metal en Polvo
	DMLS/SLM Fusión Selectiva por Láser	Metal
Deposición de Energía Focalizada	LENS	Metal
	EBAM	Metal
Laminado de Hojas	LOM	Papel/Composite
	UC	Metal

2.2.1.1 Foto-Polimerización

El proceso de impresión mediante el uso de la fotopolimerización para la fabricación de piezas en 3D utilizan el mismo procedimiento base: un fotopolímero líquido se vierte en una cuba (o tanque) para que sea endurecido (curado) mediante una fuente de radiación (rayos gamma, rayos X, haz de electrones, UV, etc) según el modelo a producir [22].

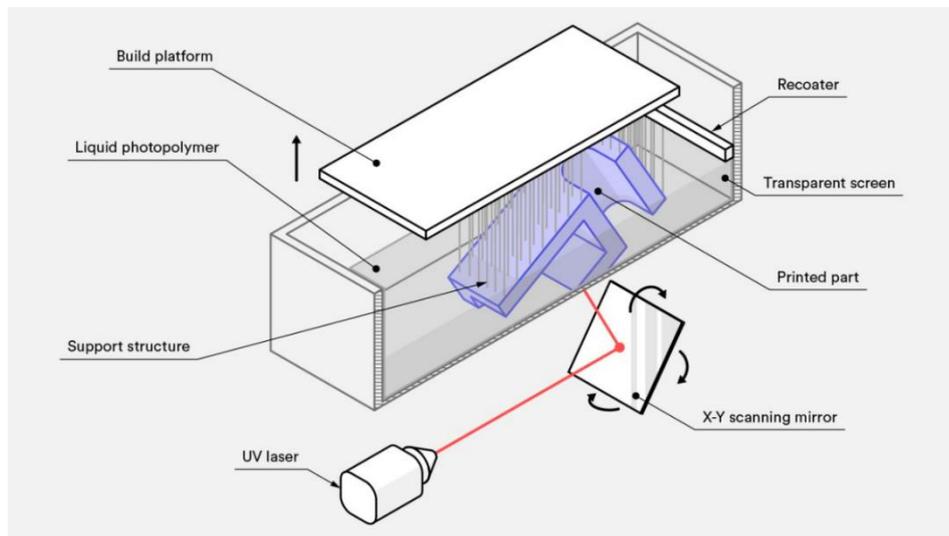


Figura 13. Esquema típico de la tecnología de SLA.

Fuente: Elaboración [23]

Los materiales utilizados en esta tecnología de la fotopolimerización son termoplásticos. No hay modo de volver al estado líquido inicial del proceso a partir de la pieza fabricada o de desechos de este proceso, ya que el material curado se quemará en vez de fundirse de nuevo en el material de partida [23].

Las tecnologías basadas en fotopolimerización permiten realizar piezas con un alto detalle y con un elevado acabado superficial. Esto es muy útil en la fabricación de moldes, en piezas para el uso médico o dental o en piezas para la industria de la joyería [24].

Las principales tecnologías basadas en este proceso son: la estereolitografía (SLA) y la fotopolimerización con proyector (DLP).

2.2.1.2 Extrusión de material

Este proceso de impresión 3D es capaz de fabricar debido a la deposición de las capas mediante una extrusión del material en un proceso continuo. Los termoplásticos son los materiales más usuales en utilizar este proceso debido a sus propiedades térmicas, que es capaz de pasar de un estado sólido a líquido y otra vez a sólido en poco tiempo causado a su baja temperatura de transición vítrea.

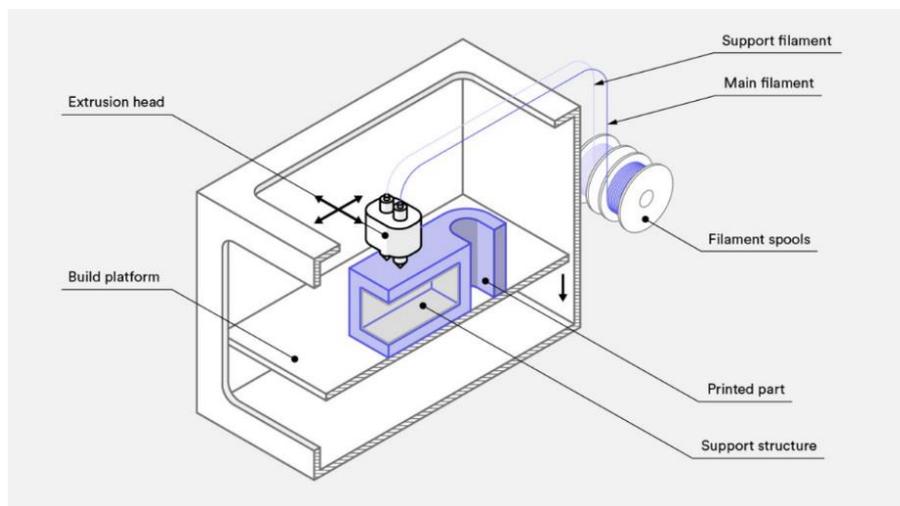


Figura 14. Esquema típico del proceso de extrusión de material.

Fuente: Elaboración [25]

Para la fabricación mediante la extrusión de material, las impresoras 3D necesitan de un cabezal en el extrusor que sea capaz de calentar el material. El extrusor tiene que ser capaz de calentar el filamento hasta un estado vítreo. El conformado de la pieza se produce por la consecución de depositar el filamento del material. La unión entre capas extruido del material se consigue con la presión y el calor que ejerce el cabezal al depositar la capa, consiguiendo que estos se funden y después se solidifican. Este proceso es muy bueno en fabricación aditiva a causa de su sencillez y el tiempo de postprocesado una vez la pieza ha acabado la impresión es reducido [22].

La tecnología más destacada de extrusión de material es el modelado por deposición fundida (DMF) o *Fused Deposition Modeling* (FDM).

2.2.1.3 Deposición de energía focalizada

El proceso de impresión 3D de deposición de energía focalizada (DEF) imprime piezas fundiendo el material y depositando el material capa por capa para la obtención de la pieza. La DEF imprime las piezas con materiales metálicos en estado polvo. Además, existe la posibilidad de fabricar una pieza desde cero (con frecuencia se utilizan máquinas CNC, ya sea de fresado o de torneado) o de la reparación de piezas dañadas.

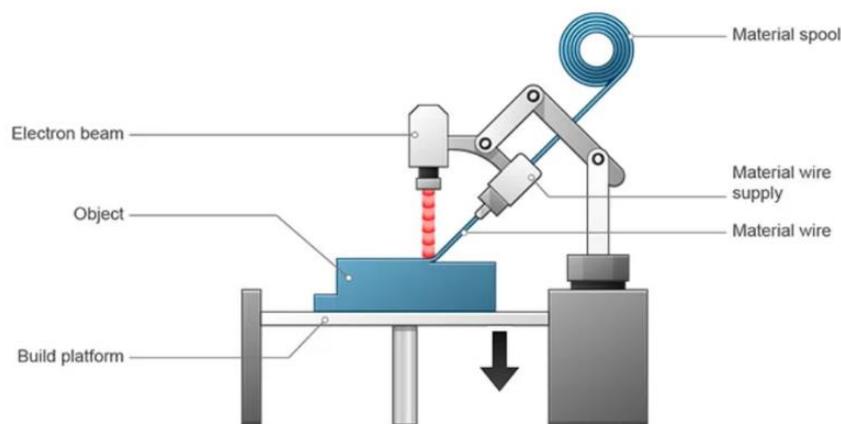


Figura 15. Esquema típico del proceso de deposición de energía directa.

Fuente: Elaboración [26]

La mayoría de las impresoras 3D de DEF son máquinas industriales de gran tamaño que requieren un entorno cerrado y controlado para funcionar. El proceso de fabricación es similar al de la técnica de impresión 3D de extrusión de material, pero con el DEF, una boquilla puede moverse en múltiples direcciones, con hasta cinco ejes diferentes en comparación con sólo tres para la mayoría de las máquinas que utilizan la tecnología DMF [25]. Sin embargo, no ofrece una buena calidad superficial y la precisión obtenida en la impresión no es elevada. Además, se trata de una tecnología de impresión que ofrece una cierta dificultad y complejidad a la hora de imprimir en comparación con otras tecnologías que utilizan polvo metálico como material de imprimación.

Destacan dos técnicas de impresión en la tecnología de deposición de energía focalizada: la creación de redes diseñadas por láser (LENS) y la fabricación aditiva por haz de electrones (EBAM).

2.2.1.4 Fusión de lecho de polvo

El proceso de fabricación aditiva de fusión de lecho de polvo utiliza una fuente de energía para sinterizar las partículas de polvo contenidas en una cubeta. El lecho de polvo puede ser de diferentes materiales, aunque los más comunes son para fabricar piezas de metal y en menor medida polímeros.

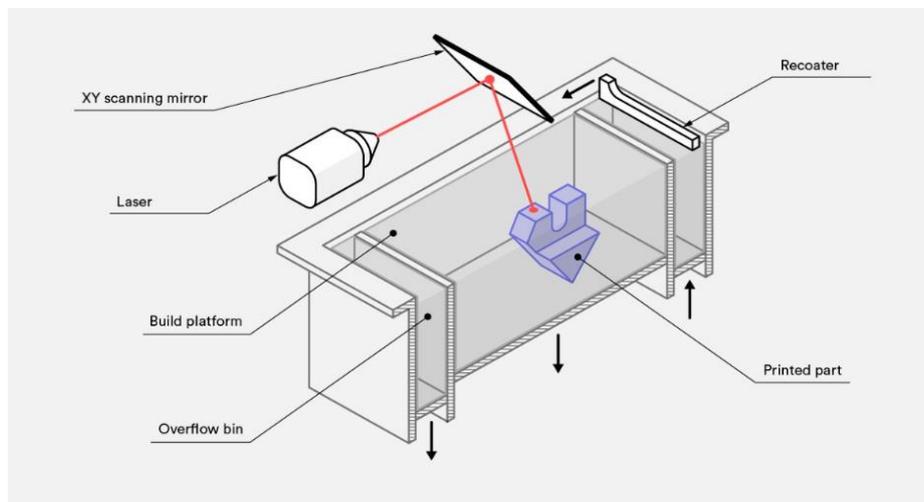


Figura 16. Esquema típico de la tecnología de SLS.

Fuente: Elaboración [28]

Las piezas fabricadas por esta tecnología tienen buenas propiedades mecánicas. Esto permite la utilización de tratamientos postprocesado para mejorar el acabado superficial. Es por esto por lo que tienen una gran aplicación en la elaboración de productos finales.

Las desventajas de esta tecnología son la rugosidad de la superficie de las piezas impresas y la porosidad interna que presentan, sobre todo cuando se utilizan la impresión en polímeros. Esto es causado a consecuencia de que la fusión del material empieza en estado sólido a diferencia de la fusión en estado líquido de la fotopolimerización. Destacando las tecnologías de sintetizado láser selectivo (SLS) y el sinterizado directo de metal por láser (DMLS).

2.2.1.5 Proyección de material (*Material Jetting*)

Este proceso también conocido como inyección de material, puesto que está basado en la deposición por lanzamiento controlado de material sobre una superficie. Al mismo tiempo que es depositado, este material recibe una radiación que hace que se cure o se endurezca. Por tanto, los materiales empleados serán aquellos que puedan experimentar este proceso de curado, entre los que encontraremos fotopolímeros y ceras o derivados de ellas.

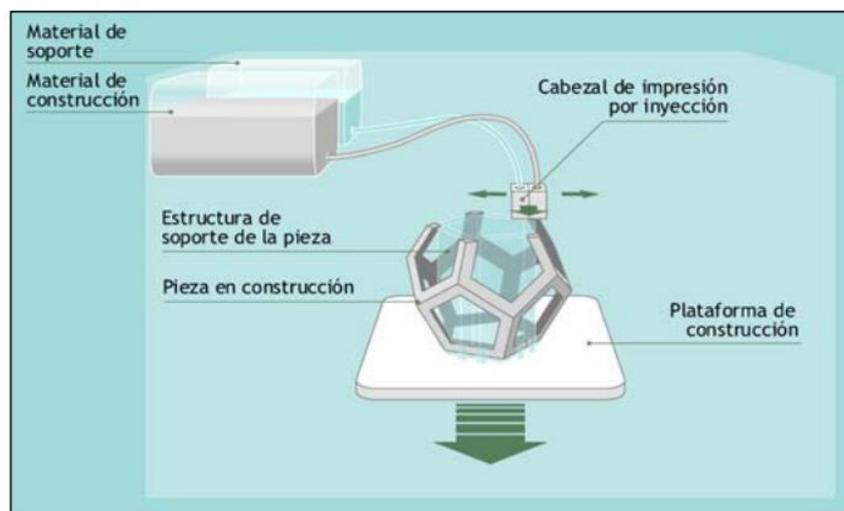


Figura 17. Esquema típico de la tecnología de *Material Jetting*.

Fuente: Elaboración [29]

Esta metodología se caracteriza por la posibilidad de fabricar con distintos materiales al mismo tiempo. Esto permite elaborar piezas complejas empleando estructuras de soporte en materiales diferentes que sean solubles en un componente inerte para el material de la pieza, lo que facilitará en gran medida el post-procesado de retirada de material.

El método de inyección de material es ideal para fabricar prototipos realistas, puesto que ofrece un excelente nivel de detalle, gran precisión y un liso acabado superficial. Este proceso permite fabricar en distintos colores y materiales al mismo tiempo, ajustándolos a las propiedades deseadas de rigidez, transparencia, acabado, etc. Su uso también está extendido en el ámbito industrial para la elaboración de moldes muy precisos, que serán empleados en otros procesos como la fabricación a la cera perdida.

2.2.1.6 Proyección de aglutinante (*Binder Jetting*)

La también llamada inyección de aglutinante es un proceso de prototipado rápido e impresión en 3D en el que se deposita selectivamente un aglutinante líquido para unir las partículas de polvo. La tecnología de inyección de aglutinante utiliza un aglutinante químico a chorro sobre el polvo esparcido para formar la capa [26]. Además, como ocurre con la tecnología de inyección de material, es capaz de imprimir una pieza en distintos materiales y colores sin interrumpir la impresión.

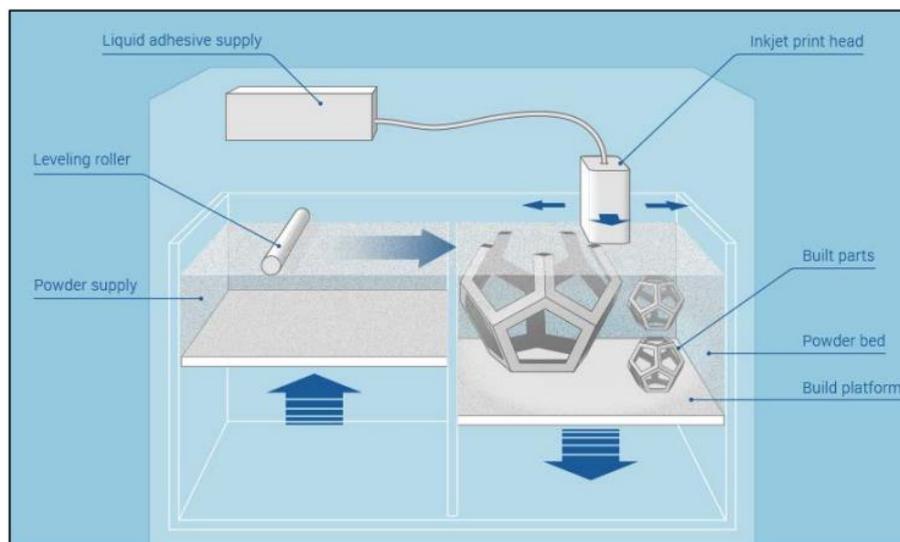


Figura 18. Esquema típico de la tecnología de Binder Jetting.

Fuente: Elaboración [29]

La aplicación de la inyección de aglutinante sería producir los patrones de fundición, los productos sinterizados en bruto o productos similares de gran volumen a partir de la arena. La inyección de aglutinante puede imprimir una variedad de materiales, incluyendo metales, arenas, polímeros, híbridos y cerámicas. Algunos materiales, como la arena, no requieren un procesamiento adicional. Además, el proceso de inyección de aglutinante es sencillo, rápido y barato, ya que las partículas de polvo se pegan entre sí. Por último, la inyección de aglutinante también tiene la capacidad de imprimir productos muy grandes [27].

2.2.1.7 Laminado de hojas

La laminación de hojas es un proceso de fabricación aditiva donde el material se forma por láminas sobre las que se realizan cambios en él para obtener la pieza final.

Las ventajas de esta tecnología son que no requieren de altas temperaturas ni de cámaras de vacío para su formación y ser una tecnología con un bajo coste de entrada en ella. Sin embargo, la gran desventaja es la necesidad de tener que aplicar etapas de post-procesados para retirar el material de aporte de la pieza final y también para que la pieza realice funciones mecánicas. Destacando la tecnología de fabricación por laminación (LOM).

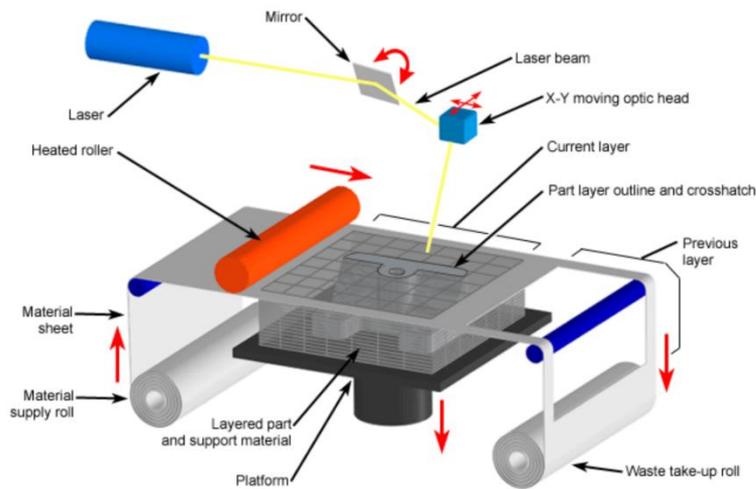


Figura 19. Esquema típico de la tecnología de fabricación por laminado.

Fuente: Elaboración [32]

2.2.2 TECNOLOGÍA DE FDM

El Modelado de Deposición Fusión fue desarrollado por *Stratasys* en Eden Prairie, Minnesota. En este proceso, un material plástico o de cera es extruido a través de una boquilla que traza la geometría de la sección transversal de la pieza capa por capa. El material de construcción se suministra normalmente en forma de filamento, pero algunos montajes utilizan en su lugar bolitas de plástico alimentadas desde una tolva. La boquilla contiene calentadores resistivos que mantienen el plástico a una temperatura justo por encima de su punto de fusión para que fluya fácilmente a través de la boquilla y forme la capa. El plástico se endurece inmediatamente después de fluir de la boquilla y se adhiere a la capa que está debajo. Una vez que se forma una capa, la plataforma baja, y la boquilla de extrusión deposita otra capa [28].

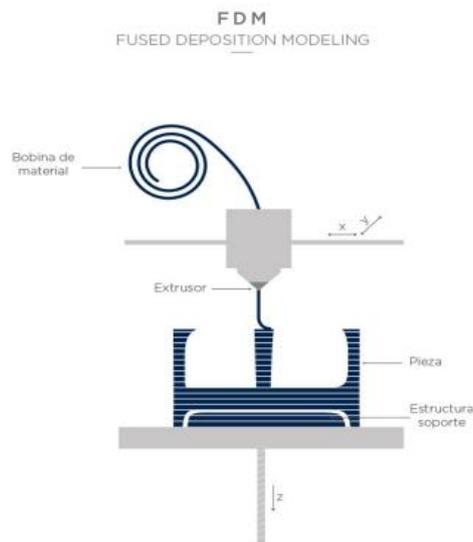


Figura 20. Esquema típico de la tecnología de FDM.

Fuente: Elaboración [34]

La configuración de impresión de este tipo de tecnología se basa en la modificación de diversos parámetros como: el relleno interno de la pieza, la altura y grosor del filamento en cada capa o la orientación de impresión conocido como la anisotropía. Además, se puede imprimir con la diversidad de termoplásticos que se permite en esta tecnología.

Los materiales más utilizados son el ABS o el PLA, dos termoplásticos que ofrecen una rápida impresión con aceptables propiedades mecánicas a un precio reducido.

Las principales ventajas de la tecnología FDM son la simplicidad del método de impresión y la alta eficiencia en la impresión si se es comparada con las demás tecnologías de impresión 3D y el precio de obtención de una impresora FDM es relativamente accesible.

Gracias a la innovación en esta tecnología se están desarrollando composites agregando a las termoplásticas fibras de materiales con mejores propiedades para mejorar el material para extruir. Sin embargo, la orientación de la fibra y la formación de huecos en el propio composite son dos grandes desafíos en cuanto a la acogida de este nuevo material [20].

Una importante limitación de la impresión FDM es la anisotropía natural de las piezas que se producen. La anisotropía es un comportamiento donde las características o propiedades físicas son diferentes en función de la dirección en la que sean medidas.

Como se muestra en la Figura 21 podemos distinguir dos direcciones en cuanto a la unión entre las fibras del material: longitudinal y transversal.

- Dirección longitudinal: se corresponde con la dirección del extrusor en las direcciones X, Y. Cuando el material es extruido a través de la boquilla, este queda unido mediante la formación de un cordón continuo debido al estado de viscosidad que adquiere en la fusión.
- Dirección transversal: se refiere a la dirección a través de la cual se unen los sucesivos cordones gracias a la soldadura que se crea cuando el material se extruye y se apila en capas.

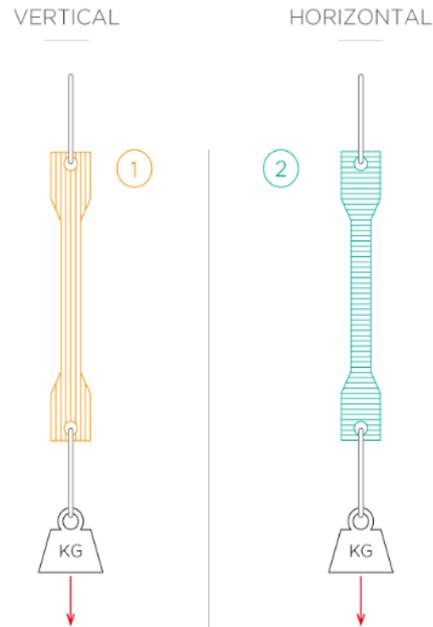


Figura 21. Orientación de impresión de la pieza por FDM (Anisotropía).

Fuente: Elaboración [35]

La tecnología FDM es la que induce una mayor anisotropía. Se parte de un filamento sólido que se funde antes de ser extruido de forma selectiva; dicha extrusión es continua durante la generación del volumen en una misma capa, y la capa sucesiva consiste en otro ciclo de extrusión continua selectiva que se apoya en la anterior. Por tanto, mientras que la cohesión del material en una misma capa viene dada por una continuidad del material extruido, entre capas se da una unión mecánica o pegado producido por la deposición del material fundido sobre el material consolidado de la capa precedente. La consecuencia práctica supone una menor resistencia mecánica entre capas: módulo elástico, límite elástico, tensión de rotura...

2.2.2.1 Parámetros de la impresión 3D

Para la correcta impresión de las diferentes piezas mediante la tecnología de fabricación aditiva de FDM se deben realizar diferentes ajustes para evitar cualquier tipo de defecto en la impresión 3D. Esta incertidumbre a la hora de realizar la impresión hace posible que una misma pieza tenga diferentes propiedades o acabados superficiales. Los parámetros de impresión abarcan desde la propia configuración de la impresora a utilizar hasta los diferentes puntos configurables desde el *software* utilizado para conseguir el archivo a utilizar en la impresora. A continuación, se muestran los parámetros más relevantes de la impresión de FDM:

- Densidad del relleno: es la cantidad de material que forma la estructura interna de la pieza impresa. La cantidad de material que se encuentre en el interior hace variar tanto el tiempo de impresión como su comportamiento mecánico a los esfuerzos.



Figura 22. Diferentes densidades de relleno en una impresión FDM.

Fuente: Elaboración [29]

- Tipo de relleno: Es el patrón que forma la estructura interna de la pieza. Normalmente suele utilizarse el relleno rectilíneo al ser perfectamente válido y no incrementa en exceso el tiempo de impresión.

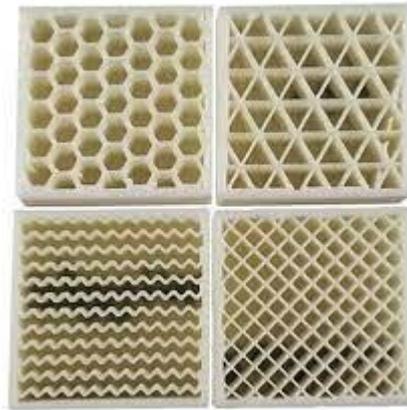


Figura 23. Tipos de patrones de impresión por FDM.

Fuente: Elaboración [21]

- Altura de capa o resolución: se refiere a la calidad de la impresión. Es un parámetro que depende tanto de la impresora como del material a utilizar. Cuanto más pequeña sea la altura de capa más resolución o calidad tendrá la impresión, aunque con un aumento significativo del tiempo de impresión.

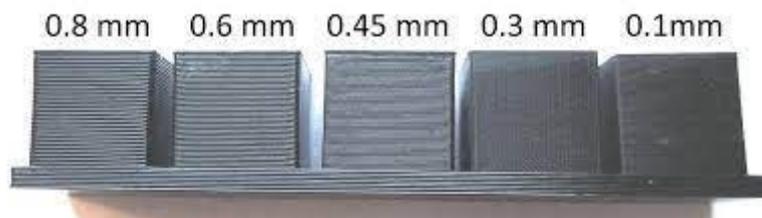


Figura 24. Impresiones con diferentes valores de altura de capa.

Fuente: Elaboración [30]

- Espesor de pared: es el grosor de la capa externa de la pieza impresa. Es una capa externa que envuelve la estructura interna que contendrá mayor o menor medida de material dependiendo del valor de la densidad del relleno seleccionada.

- Tipo y emplazamiento de soportes. Dependiendo de la morfología y complejidad de la pieza, es necesario utilizar un material de aporte que mantenga la pieza en su posición para la correcta deposición del material capa a capa. Este parámetro depende de cómo sea la orientación de la capa, intentado ser el mínimo posible para limitar el tiempo tanto en la impresión como en el postprocesado.
- Temperatura del extrusor: dependiendo del material a utilizar en la impresión, la temperatura necesaria para que el material fluya por el extrusor varía. La temperatura del extrusor afecta directamente al acabado superficial y de adherencia entre capas de la impresión.
- Temperatura de la cama de impresión: para evitar defectos en la primera capa de la impresión, se calienta la cama de impresión cuyo valor de temperatura varía en función del material extruido.
- Velocidad de impresión: es la rapidez con el que el cabezal de la impresora se mueve describiendo la pieza capa a capa. Este parámetro afecta al acabado de la pieza impresa y de la duración de la impresión. Cuanto mayor sea el valor de la velocidad, mayor porcentaje de defectos contendrá la pieza impresa.

2.2.2.2 Defecto de FDM

Al realizar una impresión 3D pueden aparecer diversos defectos en función de los parámetros de impresión elegidos, el material escogido para la impresión y diámetro del filamento. A continuación, se muestran los errores típicos que ocurren en una impresión:

- No adherencia de la primera capa: la primera capa de la impresión no se fija en la cama de impresión provocado por una temperatura errónea en la cama de impresión o que la distancia entre la boquilla y la cama de impresión sea elevada.
- Extrusión con poco plástico: debido a un diámetro insuficiente del filamento de la impresión, la impresora no es capaz de suministrar la cantidad necesaria obteniendo huecos en la impresión.

- Extrusión con demasiado plástico: el extrusor no controla el flujo de plástico correctamente que sale, consiguiendo puntos con mayor cantidad de material que el requerido en la impresión.
- Warping: es un defecto común en las impresiones de grandes superficies, donde las esquinas pierden la adherencia de la primera capa. Es causado por la diferencia de temperatura del material extrudido y la temperatura de la cama de impresión creando una contracción del material.



Figura 25. Warping.

Fuente: Elaboración[29]

- Desplazamiento de capas: Durante la impresión se desplaza una capa en alguno de los ejes X, Y. La principal causa es una excesiva velocidad del hot-end de la impresora, lo que puede provocar que algún motor pierda pasos o también una mala regulación en cuanto a la tensión de las correas puede provocar irregularidades en la transmisión de movimiento.

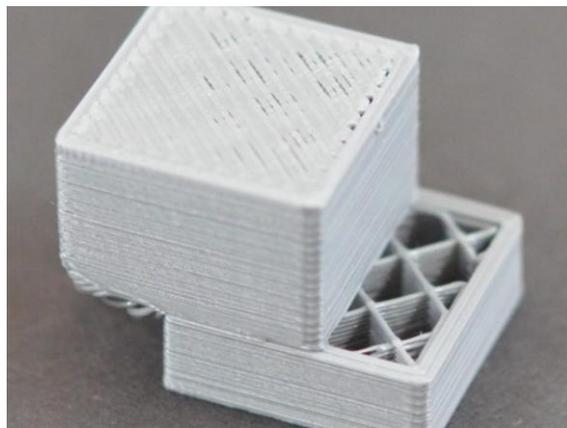


Figura 26. Desplazamiento entre capas de impresión.

Fuente: Elaboración[31]

2.2.3 MATERIALES PARA FDM

La tecnología de FDM permite la impresión de piezas en una amplia variedad de distintos materiales, en su mayoría termoplásticos, y en distintos colores. Existen termoplásticos que no son equiparables a otros materiales como los metálicos en cuanto a las propiedades mecánicas y térmicas (ABS, PLA), otros que tiene una gran resistencia química o que son capaces de poder deformarse sin llegar a la fractura (PC, PP, PA 6) y otros que son termoplásticos de alto rendimiento desarrollados últimamente (PEI, PEEK). Consecuentemente cada termoplástico que tiene mejores propiedades mecánicas o térmicas necesita de una mayor temperatura de extrusión y por ende un mayor coste de fabricación.

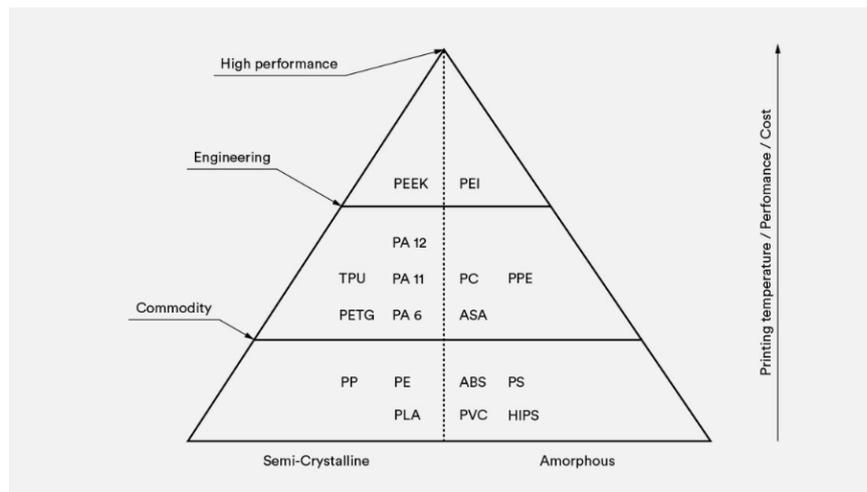


Figura 27. Clasificación de los termoplásticos usados en FDM.

Fuente: Elaboración [29]

PP

El polipropileno es un termoplástico semirrígido que presenta unas notables propiedades mecánicas destacando su resistencia a la abrasión y su resistencia al impacto, ofreciendo una cierta elasticidad en el esfuerzo. Además, tiene buenas propiedades térmicas recalcando su resistencia a la temperatura.

Como inconveniente principal es la dificultad a la hora de imprimir el material promovidos por problemas en la solidificación del material y la falta de adhesión de las capas iniciales imprimidas en la cama de impresión. También, no destacan sus propiedades mecánicas en ambientes donde la temperatura sea baja.

Se usan en industrias médicas al contener una resistencia química y que sea un material inerte, también se usa en industrias de automoción para la elaboración de piezas que resistan impactos y que no se agrieten por el impacto, como los parachoques de un coche[32].

PLA

El ácido poliláctico o PLA se obtiene a partir del almidón de productos vegetales y por ende es un material biodegradable. Es un material rígido, de fácil impresión al necesitar una temperatura de extrusión no muy elevada (~ 170 °C). Sin embargo, el material puede sufrir alteraciones en su fase de enfriamiento, puede deteriorarse en condiciones humedad y empieza a deformarse cuando alcanza la temperatura de 60 °C [33].

PET

El tereftalato de polietileno o PET es un copolímero translucido apto para el uso alimenticio y con una buena resistencia química. Aparece en la mayoría de los plásticos: botellas, envases, etc.

En la impresión 3D se usa un derivado PET modificado con glicol, PETG. Es un material más fácil para la impresión y menos frágil. Consta de una notable resistencia al impacto, pero no destaca por la elongación a rotura bajo carga. Se trata de un material enteramente reciclable y combina la facilidad de impresión del PLA con las propiedades mecánicas del ABS.

ABS

El acrilonitrilo butadieno estireno o ABS es un termoplástico amorfo que contiene una base de elastómeros a base de polibutadieno, lo que provoca que el material sea resistente al impacto y tenga una cierta flexibilidad. La propiedad más característica es su buen comportamiento frente a la temperatura, teniendo un rango de temperatura de funcionamiento entre los -20 °C y 80 °C . Por otra parte, no se trata de un material biodegradable, sufre contracciones en su proceso de fabricación causadas por el aire y libera humos tóxicos en la impresión.

PC

El policarbonato es un material de alta resistencia para aplicaciones de ingeniería. Destaca por su gran resistencia térmica manteniendo sus propiedades inamovibles a altas temperaturas, por su resistencia bajo carga y por su color transparente. Sin embargo, el material es higroscópico que dificulta el almacenamiento y la impresión del material.

Gracias a la solidez, transparencia y a una menor densidad del vidrio el policarbonato es empleado en la manufactura de lentes protectoras, piezas ópticas discos compactos, etc

NYLON

Las poliamidas o nilones son mayoritariamente utilizadas para otras tecnologías de impresión, pero la PA 6 es utilizada para la tecnología de DMF. Debido a su estructura cristalina posee unas notables propiedades mecánicas como la resistencia al impacto y flexibilidad antes de la rotura, teniendo una gran resistencia al desgaste.

Sus aplicaciones suelen ser del campo industrial donde se utilizan en la fabricación de herramientas, en sujeciones y montajes y en la utilización de engranajes sobre todo en mercado aeroespacial y de automotriz.

Nuevos materiales

Los materiales derivados de la poliariletercetona son utilizados gracias a sus buenas propiedades mecánicas y térmicas, aunque no se suelen utilizar debido a la necesidad de emplear una impresora que sea capaz de generar la temperatura necesaria para que el material entre en el estado vítreo. Además, la impresora tiene que generar una alta temperatura en la cama de impresión de la pieza impresa para retirar la pieza final y el material de soporte. Comúnmente estos materiales son utilizados con la tecnología de FDM también se pueden utilizar con la tecnología SLS ya que el acabado superficial es superior y no es necesario aportar material de soporte reduciendo el tiempo de impresión.

Debido a sus buenas propiedades mecánicas y térmicas el uso de estos materiales se está utilizando en el sector industrial para sustituir a piezas o componentes manufacturados en acero o aleaciones mecánicas. La razón de sustituirlos es debido a que para unas propiedades similares la reducción del peso en las piezas se encuentra al 70-80%.

PEI: polieterimida es un polímero amorfo con grandes propiedades térmicas y una alta resistencia química. Además, posee buenas propiedades eléctricas como la resistividad superficial y constante dieléctrica estable [34].

PEEK: poliéter éter cetona es un termoplástico semicristalino que consta de una alta resistencia y rigidez. Se trata de un material muy dúctil y buena resistencia al impacto, tanto que se puede reemplazar por el aluminio o el acero en el ámbito estructural debido a que sus propiedades son similares pero su densidad es menor, reduciendo los costes y el número de operaciones. Al mismo tiempo es un material inerte y con buena resistencia química ideal para las industrias alimentarias o médicas [34].

En la Tabla 3 que se encuentra a continuación, se clasifican los distintos materiales utilizados en la tecnología de DMF según sus propiedades mecánicas. Los materiales con mejores propiedades son los mencionados con anterioridad PEEK y PEI, que se tratan de termoplásticos de alto rendimiento. Sin embargo, en algunas propiedades mecánicas son mejores los otros materiales y dependiendo de la utilidad de la pieza impresa es mejor utilizar estos materiales más económicos.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los materiales de FDM.

Fuente: Elaboración propia según ISO 4287

Material	Resistencia a Tracción [Mpa]	Límite Elástico [Mpa]	Elongación a Rotura [%]	Módulo de Elasticidad [Gpa]
ABS-M30	32,0-28,0	31,0-26,0	2,0-7,0	2,23-2,18
PC	50,0-35,0	60,0	1,8-5,2	2,25-2,21
Nylon 6	67,6-36,5	49,3-28,3	3,2-3,8	2,2-1,8
PLA	48,0-26,0	45,0-26,0	1,0-2,5	3,1-2,6
PEKK	70,0-55,0	90,0	1,9-6,0	2,9
PEI	47,0-33,0	30,0-45,0	1,1-4,0	3,0

Los resultados obtenidos en la Tabla 7 se han obtenido según la norma ISO 4287 para las especificaciones geométricas de las probetas, con una altura de capa impresa de 0,254 mm. Los ensayos realizados para la recolección de estos resultados se ha utilizado la norma ISO 178.

Composites

Como se ha comentado en los apartados anteriores, la variedad de materiales que se utilizan en la impresión 3D es amplia y cada uno de los materiales tiene unas propiedades que son mejores que otros materiales y viceversa.

Aquellos materiales cuyas propiedades mecánicas y térmicas sean bajas, pero que mantengan una consistente estructura se desarrollan en la obtención de una matriz reforzada con partículas, fibras o nanomateriales aumentando sus propiedades. Los refuerzos añadidos pueden ser de carácter natural para dar lugar a composites biodegradables, para su implementación en los campos industriales de la biomedicina, textil o dental.

Uno de los materiales más utilizados como agente de refuerzo a la matriz principal del composite es el grafeno. El grafeno es un material compuesto en su totalidad por carbono y que posee unas grandes propiedades tanto mecánicas, térmicas y conductividad eléctrica. Además, el grafeno es capaz de resistir la radiación ionizante lo que lo hace un material muy interesante para la industria sanitaria. Por lo tanto, trata de aumentar todas estas propiedades en los polímeros usados usualmente en la impresión 3D [35].

2.3 PLA

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático que deriva de recursos renovables. En la actualidad, es el poliéster alifático renovable y biodegradable más utilizado e investigado. El PLA fue sintetizado por primera vez en 1932 por Carothers en la empresa DuPont. Carothers obtuvo un polímero de bajo peso molecular calentando ácido láctico bajo vacío mientras eliminaba el agua condensada [36].

Los investigadores han demostrado que el PLA puede ser utilizado en la industria como sustituto de polímeros petroquímico no degradables y en la medicina como biomaterial. Es un polímero termoplástico, de alta resistencia y alto módulo que puede ser fabricado a partir de recursos renovables anualmente para producir diferentes componentes en el ámbito del envasado, industria o textil, o como dispositivo biocompatible y bioabsorbible en el espectro de la medicina. Se comporta como un termoplástico rígido que puede ser tanto semicristalino como amorfo, dependiendo de su estructura química [37].

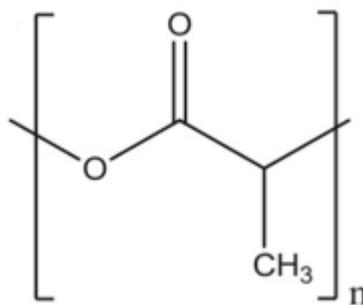


Figura 28. Estructura química del ácido poliláctico.

Fuente: Elaboración[38]

La temperatura de fusión (T_m) y el grado de cristalinidad (X_c) dependen de la masa molar, de la historia térmica del material y de la pureza del polímero. El grado de cristalinización influye en las propiedades mecánicas como, módulo de elasticidad, dureza y resistencia a la tracción. Por lo tanto, el control de la estereoquímica sobre la velocidad de cristalización es importante en la variación de la cristalinidad del material.

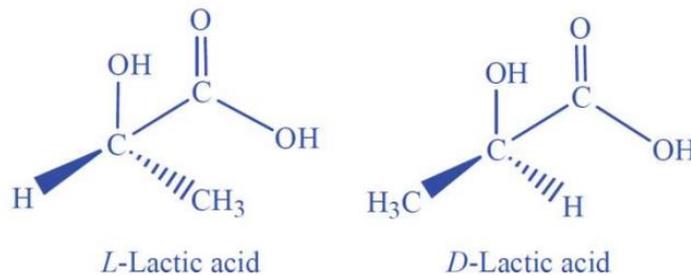


Figura 29. Estructura de los isómeros L y D del ácido poliláctico.

Fuente: Elaboración[39]

El PLA de alta masa molar puede tener una estructura amorfa o semicristalina, dependiendo de la composición en la estructura de los isómeros L y D. El PLA cuando contiene más del 93 % de L-ácido láctico es semicristalino, mientras que si contiene entre 50 y 93 % es amorfo. El PLA amorfo con aplicaciones comerciales contiene aproximadamente un 4% de isómero D, también hay amorfos con una mezcla de D y L-lactida de entre 50% de D y 50 % de L [38].

Tabla 4. Propiedades mecánicas y físicas del ácido poliláctico (PLA).

Fuente: Elaboración [40]

Propiedades mecánicas y físicas del PLA	
Módulo elástico	3 – 4 GPa
Alargamiento a la rotura	2 – 5 %
Resistencia mecánica a la flexión	100 MPa
Resistencia mecánica a la tracción	27 – 41 MPa
Temperatura de transición vítrea	60 – 70 °C
Temperatura de fusión	170 – 200 °C

En general, el polímero PLA disponible en el mercado tiene una temperatura de transición vítrea en el rango de 60-65 °C y una temperatura de fusión de 160-180 °C [41]. Para mejorar las propiedades del PLA comercial se utilizan antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de la luz, modificadores de impacto y varios otros aditivos [42].

Comparándolo con otros biopolímeros, la producción de PLA tiene numerosas ventajas [40,43]:

- Se procesa rápidamente. El PLA tiene mejor procesabilidad que otros biopolímeros, como el PHA, el PEG o el PCL. Puede ser procesado de diferentes formas: extrusión de película, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoconformado, extrusión, moldeo por compresión.
- Es biocompatible, por lo que puede ser utilizado en el interior de un cuerpo vivo sin problemas de toxicidad o carcinogénesis. Además, los productos de la degradación no son tóxicos, por lo que es adecuado para aplicaciones biomédicas. El PLA se hidroliza a su componente ácido hidroxilo cuando se utiliza en el interior del cuerpo humano. Los metabolitos resultantes se incorporan en el ciclo del ácido tricarboxílico después de la hidrólisis, y se excretan del cuerpo [44].
- Consume menos energía. El PLA consume un 25–55% menos de energía en comparación con polímeros de base petroquímica y algunas estimaciones muestran que puede reducirse a menos de un 10% en el futuro.
- Respetuoso con el medio ambiente. No sólo por el hecho de que derive de recursos renovables, sino porque es biodegradable, reciclable y compostable. Su producción también consume dióxido de carbono, por lo que la huella de carbono es bastante inferior a otros polímeros petroquímicos [45].

A pesar de sus numerosas ventajas, el PLA también tiene una serie de limitaciones y desventajas.

- Baja tenacidad. El PLA es un material muy frágil con una elongación de rotura de menos del 10%. Su resistencia a la tracción y módulo elástico son equiparables a otros polímeros como el PET, pero su baja tenacidad limita el uso en aplicaciones que necesitan una deformación plástica a niveles de tensión elevados.

- Reactividad baja. El PLA es químicamente inerte con grupos de cadena lateral no reactivos, lo que hace que las modificaciones en superficie o en volumen supongan un reto.
- Hidrofobicidad. El PLA es relativamente hidrofóbico, con un ángulo de humectancia de 80° aproximadamente. Puede provocar en algunos casos una respuesta inflamatoria en el organismo en contacto directo con fluidos biológicos [46].

En conclusión, el polímero PLA es biodegradable y reciclable ya que se degrada por la hidrólisis de los grupos ésteres de la cadena principal y, a veces, por ataque microbiano. La velocidad de degradación del PLA depende de sus propiedades, como la cristalinidad, el peso molecular, la morfología, la de difusión del agua y el contenido estereoisomérico. En general, el PLA tiene una tasa de degradación lenta, lo que es útil en algunas aplicaciones biomédicas, pero supone un problema en la eliminación de los productos de consumo, como las películas de embalaje [47]. El uso del PLA como material de sutura y como material de injertos humanos que estén en contacto con fluidos biológicos está homologado por la administración gubernamental de salud de Estados Unidos (FDA) [48]. Sin embargo, el PLA es un polímero relativamente hidrofóbico con un ángulo de contacto con el agua aparente de 75° - 85° y su afinidad celular es baja, y a veces se produce una respuesta inflamatoria por el contacto con el tejido circundante [49].

En las últimas dos décadas, los filamentos de polímero de PLA puro que se utilizan en el método FDM se han convertido en la fuente termoplástica más importante en la fabricación de tres productos. fuente termoplástica más importante en el campo de la impresión tridimensional (3D) [50]. La producción de polímero PLA es preferible desde el punto de vista medioambiental, ya que generalmente se obtiene de fuentes renovables (por ejemplo, maíz, caña de azúcar, trigo y arroz) y también se consumen grandes cantidades de dióxido de carbono durante su producción [51]. El PLA tiene muchas ventajas, como que es biodegradable, reciclable y fácilmente procesable térmicamente, como se muestra esquemáticamente en la Figura 30.

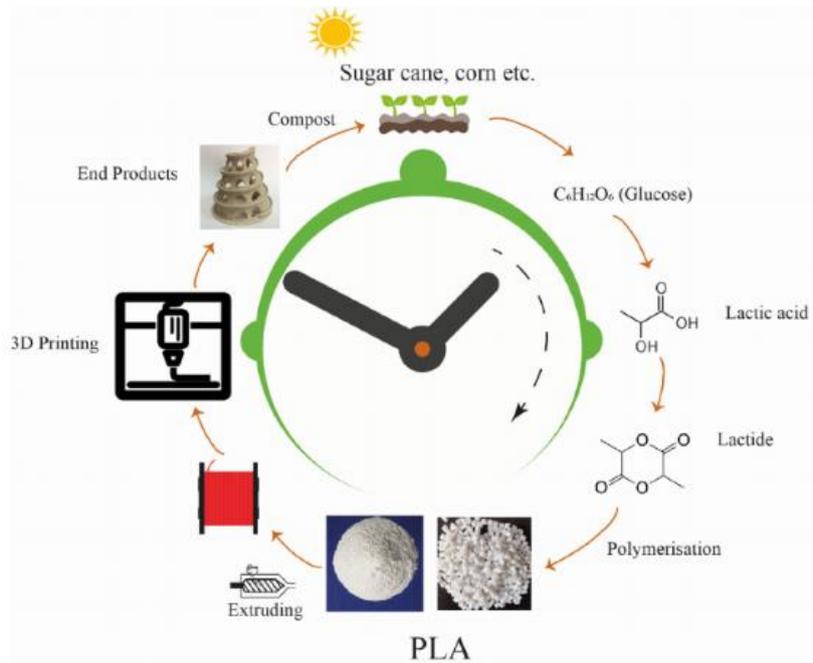


Figura 30. Ciclo de vida del compuesto ácido poliláctico (PLA).

Fuente: Elaboración[52]

Una de sus características más importantes es que se puede hacer a partir de recursos orgánicos, como el maíz o el trigo, al contener almidón, con el que se puede conseguir el ácido láctico, y por tanto ser un polímero biodegradable. La primera afirmación es positiva, ya que se reduce el uso de combustibles fósiles, pero surge la duda de cuanto afectaría a la población mundial, sobre todo de países pobres, que se redujera la cantidad de maíz o trigo o incluso el agua necesaria para su cultivo, ya que para la fabricación de 1 kilogramo de PLA, se necesita aproximadamente 2,65 kilogramos de maíz y para su cultivo se emplean 2385 litros de agua [53].

En cuanto a la biodegradabilidad, es un término muy amplio que, si no se especifica, se podría pensar que simplemente se degrada a la intemperie en poco tiempo. Sin embargo, la realidad es que el PLA es un material compostable, es decir, que puede ser degradado en el medio ambiente bajo unas condiciones determinadas de temperatura, humedad y radiación. Además, si se descomponen sus monómeros mediante hidrólisis, se podría volver a producir PLA sin perder la calidad [52].

Capítulo 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

Para la consecución de este proyecto se seguirá la metodología mostrada en la Figura 31. Se trata de una metodología circular cuyo primer paso es la obtención de un filamento viable de PLA mediante pellets de este mismo material empleando una extrusora.

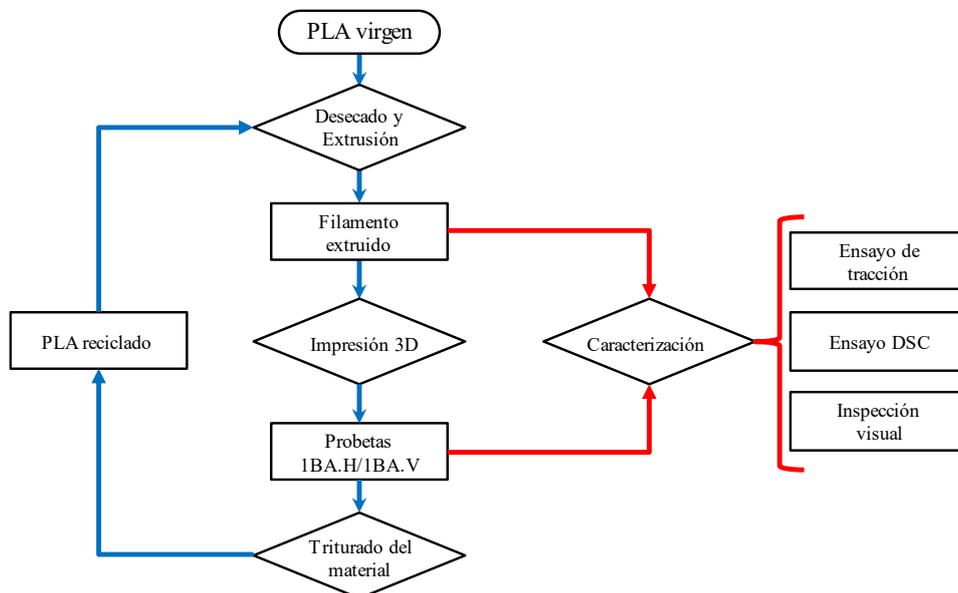


Figura 31. Esquema de la metodología de trabajo.

Fuente: Elaboración propia.

Una vez obtenido el filamento viable, este se empleará tanto para la impresión de las diferentes probetas como para un ensayo de tracción para su caracterización mecánica. Asimismo, con las probetas impresas, estas se caracterizarán mecánicamente mediante un ensayo de tracción para obtener valores de tensión, deformación y módulo de Young. Además, mediante un microscopio digital se realizará un estudio visual del material extruido para comprobar la adhesión entre capas de la impresión y de las roturas del material en el ensayo a tracción de las diferentes extrusiones.

Adicionalmente, mediante un ensayo de calorimetría se caracterizará térmicamente el material usado en cada extrusión con el fin de conseguir las temperaturas de transición vítrea y de fusión, como la entalpía de fusión de cada material extruido.

Una vez finalizado los ensayos para caracterizar el material, en cada extrusión se usará la trituradora que permitirá obtener nuevos pellets para poder realizar una nueva extrusión con el material reciclado mecánicamente, preparado para un nuevo ciclo de reciclaje.

Todo el proceso de fabricación del filamento, la impresión de las distintas probetas y los diferentes ensayos tanto mecánicos como térmicos se realizaron en los laboratorios de materiales y química de ICAI. Para la elaboración del filamento necesario para imprimir por la tecnología de FDM se requirió la extrusora *Composer 350* de la empresa *3devo*. Para la impresión de las probetas no hacía falta de una impresora de grandes dimensiones por lo que se utilizó la impresora *Prusa i3 MK3s* con las dimensiones necesarias para realizar una impresión eficiente de las probetas.

El material usado durante todo el trabajo fue el PLA. El material inicial del proyecto es la granza/pellets de PLA *Granulate* de la empresa *3devo* para fabricación del filamento. Para conseguir la granza necesaria para volver a fabricar el filamento se utilizó la trituradora *ShredIT* de la empresa *3devo*.

Para la caracterización mecánica del material se procedió a realizar ensayo a tracción del filamento extruido, con la máquina *IMADA*, y ensayo a tracción de las probetas impresas por FDM, con la máquina *Ibertest Elib 20*.

Para la inspección visual del filamento extruido, de las probetas impresas y de sus respectivas roturas, se realizó mediante el microscopio óptico *Olympus DSX 1000*.

Para la caracterización térmica se procedió a realizar un ensayo de calorimetría diferencial de barrido o DSC de muestras impresas, con la máquina *Mettler Toledo DSC822e*.

3.1 MATERIAL EMPLEADO

Para la realización de este proyecto se utilizará el material polímero PLA, descrito con anterioridad todas sus ventajas e inconvenientes y la forma de utilización una vez ha finalizado la vida útil del producto.

El compuesto a utilizar en este proyecto es el PLA *Granulate* de la empresa 3devo. Se utiliza este compuesto debido a que a lo largo de este proyecto se utilizarán máquinas de la misma empresa por lo que se presupone una mayor facilidad en su uso y mayor precisión en la impresión final. El material PLA *Granulate* se trata de PLA virgen en formato de pellets preparado para extruir y obtener el filamento para la impresión por FDM.

3.2 OBTENCIÓN DEL FILAMENTO

La extrusora utilizada es el modelo *Composer 350* de la compañía holandesa *3devo*. La serie *Composer* está diseñada para la fabricación de filamento embobinado necesario para la impresión 3D. Equipado con una tolva de alimentación donde depositar la granza/pellets de material puro o mezclas de ellos que alimenta un tornillo mezclador de alto rendimiento, tratando de mantener el diámetro extruido lo más constante posible dentro del diámetro objetivo.

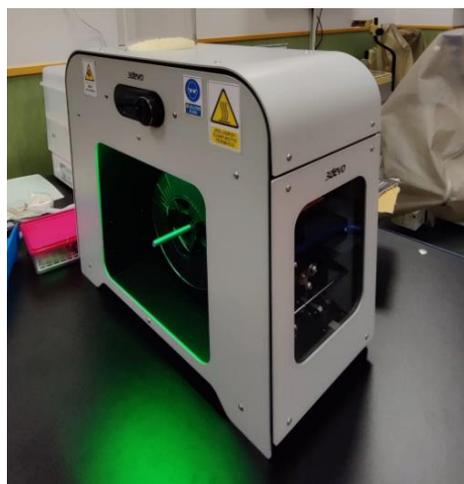


Figura 32. Extrusora Composer 350 3devo.

Fuente: Elaboración propia.

El modelo *Composer 350* puede calentar los materiales hasta una temperatura máxima de 350 °C, dentro de sus cuatro zonas equipados por calentadores de banda cerámica por los que transita el material. Por lo que es adecuado para procesar materiales como el PLA / ABS / PET / PETG / TPU / TPE, etc.

Para los materiales mencionados anteriormente, existen programas específicos por la empresa suministradora donde todos los parámetros están preparados para que la extrusión del material tenga la mínima desviación sobre el diámetro extruido, el filamento no tenga ningún defecto en su forma y sea viable para imprimir.

Sin embargo, los parámetros de temperatura por donde transita el material fundido, la potencia de los ventiladores que enfrían el filamento extruido y la velocidad de bobinado del filamento pueden ser modificados para que tanto el diámetro como el estado del filamento sea el mejor posible con el fin de evitar la inconsistencia del diámetro del filamento y los defectos en él.

A continuación, se muestran los factores que afectan directa o indirectamente a la consistencia del valor del diámetro y de la calidad del filamento extruido [62]:

- Temperatura de extrusión: El control de la temperatura de las tres zonas, como alimentación, transición y dosificación es el elemento más importante para conseguir un grosor de filamento consistente. El perfil de temperatura varía según el material y su composición, en relación al reciclaje, siendo el parámetro más importante de conseguir para la elaboración de un filamento viable para la impresión. Mediante la elaboración de este proyecto se demuestra que el aumento de la temperatura desde el calentador cuatro al calentador uno, es decir, el aumento de la temperatura desde la zona de alimentación hasta la zona de dosificación proporciona un flujo y una mezcla óptimos del material.

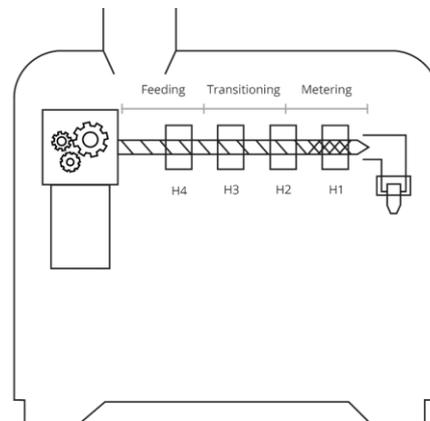


Figura 33. Esquema interno de la extrusora 350 Composer.

Fuente: Elaboración [63]

- Velocidad de giro del extrusor: la velocidad del extrusor en línea influye en el diámetro del filamento, una variabilidad en el valor de giro del extrusor afecta a la tasa de salida del material de la boquilla. Los principales factores que afectan a la velocidad del extrusor son un control de temperatura de extrusión incorrecto, una alimentación de material escasa, la contaminación del material y la degradación del polímero causado por el proceso de reciclaje. Analizando las diferentes extrusiones, a velocidades de giro del extrusor más bajas, la cantidad de fluctuación en el diámetro del filamento es menor, es más sencillo para la extrusión mantener un diámetro uniforme en el filamento.
- Degradación del polímero: La degradación del polímero se debe principalmente a las circunstancias ambientales, afectado por el calor, el oxígeno, la luz o los productos químicos del entorno. Estas circunstancias ambientales influyen en la viscosidad del material provocando que el polímero necesite menor temperatura para entrar en estado vítreo necesario para la extrusión. Si la viscosidad del material es demasiado baja, es imposible que el tornillo extrusor empuje el material en estado vítreo y conforme el nuevo material extruido en el diámetro especificado.

Además, una degradación del material puede producir burbujas y puntos negros en el filamento. Estas burbujas se forman debido al contenido de humedad en el material granulado, el vapor o el aire atrapado durante el proceso de extrusión del filamento.

Las manchas negras se producen debido a que el material granulado es carbonizado (quemado) disminuyendo la calidad del filamento.

Para eliminar el exceso de vapor o agua que contenga el material reciclado, este se deposita en un deshumificador que palia los posibles defectos causados por la contaminación del material, como las burbujas de aire previamente comentado.



Figura 34. Deshumificador.

Fuente: Elaboración propia.

- Contaminación del material: La contaminación del material tiene que ver con la pureza del material en la entrada de la extrusora. En la preparación del material de PLA reciclado, existe la posibilidad de que algunas impurezas u otros materiales distinto al PLA se mezclen en el material reciclado. Estas impurezas u otro material pueden ralentizar la extrusión de material incluso bloqueándola y produciendo alguna reacción química entre los distintos materiales o que el material distinto al PLA tenga distinto punto de fusión y no se funda en la extrusión generando alguna inclusión en el filamento resultante.
- Enfriamiento del filamento mediante ventiladores: la velocidad de los ventiladores que enfrían el filamento influye en el valor del diámetro de este. El posicionamiento adecuado del ventilador es esencial para el correcto enfriamiento del filamento en la boquilla. Un enfriamiento excesivo en el filamento provoca una solidificación del material produciendo que el mecanismo de bobinado no genere el diámetro especificado en el programa, incluso llegando a fisurar el filamento a causa de la fuerza de tracción del mecanismo de bobinado.

- Mecanismo de bobinado: la fuerza de tracción que ejerce el mecanismo de bobinado influye en el valor final del diámetro extruido. Para un correcto bobinado es necesario especificar los datos físicos de la bobina, como el diámetro y el ancho de la bobina, a fin de generar una fuerza concreta para enrollar el filamento con el diámetro especificado. Si el mecanismo de la bobinadora tira o estira el filamento, cambia el diámetro de este [62].
- Alimentación del material: para una alimentación adecuada se utiliza el *fedder*, que garantiza un flujo continuo de material al tornillo extrusor de materiales con formas difíciles, como los remolidos/fragmentos triturados y los polvos. Mediante impulsos vibratorios, el alimentador evita que se produzcan *ratholings*, apelmazamientos o atascos. Estos problemas son especialmente comunes cuando se trabaja con plásticos reciclados, ya que la forma de las partículas suele ser más áspera y menos homogénea. Al romper cualquier estructura cohesiva en la tolva, el alimentador garantiza un flujo más rápido y estable.



Figura 35. Fedder en la tolva de alimentación.

Fuente: Elaboración propia.

3.3 IMPRESIÓN DE PROBETAS

En este proyecto no se pretende estudiar cual es la influencia de los distintos parámetros de impresión que afectan a las propiedades mecánicas de las probetas. Por lo tanto, independientemente del material empleado para la impresión, los parámetros de este proceso se mantienen fijos en los siguientes valores:

Tabla 5. Parámetros de impresión de las probetas.

Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de impresión	
Altura de la capa (mm)	0,15
Densidad del relleno (%)	100
Tipo de relleno	Líneas
Espesor de las paredes (mm)	0,8
Temperatura del extrusor (°C)	215
Temperatura de la cama de impresión (°C)	60
Velocidad de impresión (mm/s)	60
Velocidad del ventilador (%)	100



Figura 36. Impresora 3D de FDM Prusa i3 MK3s.

Fuente: Elaboración

[64]<https://www.prusa3d.com/es/producto/kit-original-prusa-i3-mk3s-3/>

Se trata de una impresora de tecnología FDM bastante premiada y a un precio reducido. Sus principales características son que la zona de la cama caliente es intercambiable por otras, por lo que las dimensiones de impresión son variables, posee un eje en la coordenada Y de aluminio mejorando la exactitud de la impresión. Cuenta con un volumen de impresión XYZ de 25 x 21 x 21 cm y una gran resolución a la hora de imprimir, pudiendo conseguir capas desde 0,05 a 0,35 mm. Además, es una impresora 3D muy poco ruidosa, que cuenta con dos modos: silencioso y normal (que se caracteriza por ser capaz de imprimir a una velocidad superior a 200 mm/s). La última característica principal es la capacidad de detectar la pérdida de alimentación eléctrica, desconectándose para proteger las partes eléctricas de la impresora y volver a continuar con la impresión una vez reestablecido la energía eléctrica a la impresora [64].

Se decidió realizar ensayo de tracción al filamento extruido para caracterizar diferentes propiedades mecánicas y saber cuál es la influencia de la impresión 3D al compararlo con el ensayo de tracción de las probetas.

Para realización de los ensayos de tracción del filamento extruido se utilizó el dinamómetro digital IMADA ZP-220N al ser la única máquina que realiza ensayos de tracción cuyos acoples pueden sujetar perfectamente, sin resbalar, los extremos del filamento. El modelo utilizado tiene la capacidad de procesar hasta 1000 datos por segundo y una capacidad máxima de carga de 1000 N [65].



Figura 37. Dinamómetro digital IMADA ZP-220N.

Fuente: Elaboración propia.

Se utilizaron fragmentos del filamento de 100 mm de longitud, con una distancia entre mordazas de 60 mm, con una velocidad de ensayo de 10 mm/min. Se realizaron 5 ensayos de tracción para determinar la tensión de rotura del filamento, el módulo de elasticidad y el alargamiento a rotura. Sin embargo, el dinamómetro digital solo es capaz de registrar la fuerza que ejerce en el ensayo de tracción, por lo que se le añade un micrómetro digital para saber cuál es la deformación durante el ensayo. En consecuencia, para representar la curva tensión-deformación a de procesarse de manera manual, siendo este un proceso largo y tedioso.

3.4 ENSAYO DE TRACCIÓN DE LAS PROBETAS

Para la realización del ensayo de tracción de las probetas impresas mediante FDM, se siguió lo marcado por la norma ISO 527, para poder caracterizar el material las propiedades mecánicas tales como tensión a rotura, límite elástico y alargamiento a rotura.

Para el análisis de la anisotropía de las probetas impresas mediante la tecnología FDM, se imprimieron a través de 2 métodos distintos, como se indica en la Figura 38. Obviando la última forma de impresión al tratarse de una forma poco representativa ya que las capas depositadas al realizar la impresión tienen la misma dirección que el ensayo de tracción y los resultados son pocos representativos.

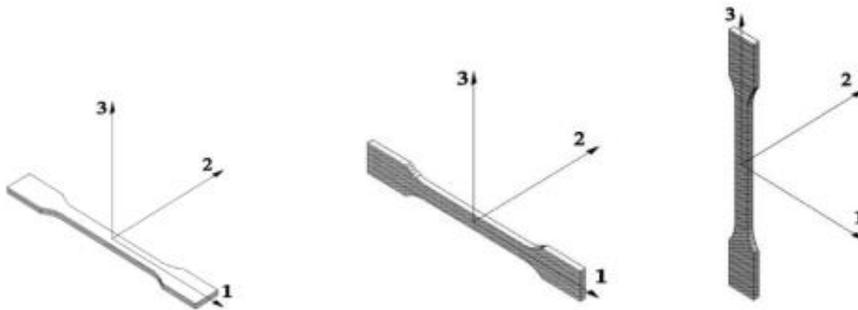


Figura 38. Orientación de impresión de las probetas respecto a los ejes 1-2-3.

Fuente: Elaboración [66]

La denominación para este proyecto de la primera orientación de impresión es 1BA.H, haciendo referencia al tipo de probeta según las dimensiones de la Tabla 6 y a la orientación vertical de la impresión de la propia probeta. La segunda orientación de impresión es 1BA.V, debido a la orientación vertical de la impresión de la probeta.

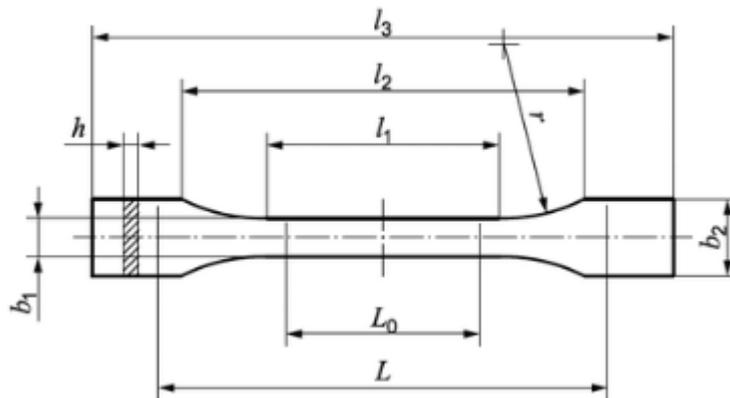


Figura 39. Probeta normalizada por la ISO 527 para ensayo de tracción.

Fuente: Elaboración [67,68]

Tabla 6. Dimensiones normalizadas por la ISO 527 para probetas de ensayo a tracción.

Fuente: Elaboración [67,68]

Medidas en milímetros

	Tipo de probetas	1BA	1BB
l_3	Longitud total	≥ 75	≥ 30
l_1	Longitud de la parte estrecha de caras paralelas	$30,0 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,5$
r	Radio	≥ 30	≥ 12
l_2	Distancia entre las partes anchas de caras paralelas	58 ± 2	23 ± 2
b_2	Anchura en los extremos	$10,0 \pm 0,5$	$4 \pm 0,2$
b_1	Anchura de la parte estrecha	$5,0 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,2$
h	Espesor	≥ 2	≥ 2
L_0	Longitud de referencia	$25,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,2$
L	Distancia inicial entre las mordazas	l_2^{+20}	l_2^{+10}

NOTA Los tipos de probetas 1BA y 1BB son una reducción proporcional de las probetas tipo B con un factor de reducción del 1:2 1:5, respectivamente, con excepción del espesor.

Para la realización del ensayo de tracción de las probetas impresas se requirió de la máquina Ibertest ELIB 20 (Ibertest, Madrid, España). Se trata de una máquina ya descatalogada por parte de la empresa y cuyo modelo similar por características técnicas es la máquina Eurotest 200 con la diferencia de que el modelo actual contiene ordenador y teclado incorporado en la máquina de ensayo, mientras que el modelo utilizado en este trabajo tiene un ordenador externo donde modificar y recoger los datos del ensayo.

Esta máquina es capaz de realizar tanto ensayos de tracción, como ensayos de compresión, como ensayos a flexión tan solo modificando los agarres de la máquina. Dependiendo de la célula de carga que se incorpore puede ejercer una fuerza máxima de 200 kN y aplicar un a velocidad de desplazamiento en el ensayo desde 0,001 mm/min hasta 500 mm/min [69].

Gracias a este ensayo se podrá caracterizar las diferentes propiedades mecánicas del material PLA Granulate y sus ciclos de reciclaje, comprobando como varían sus propiedades mecánicas por cada ciclo de reciclaje. El ensayo se realizó con las probetas descritas anteriormente y con una velocidad de desplazamiento de 10 mm/min para representar las curvas de tensión – desplazamiento y obtener los datos de tensión máxima, tensión a rotura, alargamiento máximo, alargamiento a rotura y el módulo de Young del material ensayado.

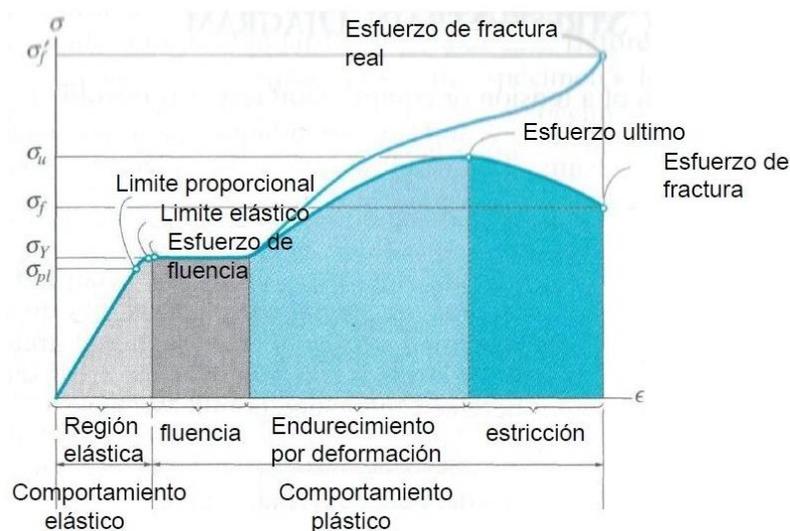


Figura 40. Gráfico típico de una tensión - deformación de un ensayo de tracción.

Fuente: Elaboración [70]

Como el ensayo de tracción realizado por la máquina Ibertest junto con el extensómetro de la propia marca Ibertest, modelo: 3442-010M-050-ST, es capaz de recoger datos de fuerza, tiempo, carrera y deformación del extensómetro. En consecuencia, se precisa de las siguientes ecuaciones para poder obtener los datos de tensión y deformación y poder realizar la gráfica de tensión-deformación:

- Esfuerzo de tracción (σ)

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación 1}$$

σ es el valor de tensión calculado, expresado en megapascasles (MPa).

F la fuerza registrada en el ensayo, expresado en newtons (N).

A el área de la sección transversal, expresada en milímetros cuadrados (mm^2).

- Deformación (ε)

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

ε es el valor de la deformación calculado, expresado en relación adimensional.

$L - L_0$ es el incremento de longitud de la probeta medida por el extensómetro, expresado en milímetros (mm).

L_0 la longitud de medición del extensómetro, expresada en milímetros ($L_0 = 10 \text{ mm}$).

- Módulo de Young (E)

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{Ecuación 3}$$

E es el valor del módulo de Young calculado, expresado en megapascales (MPa).

$\sigma_2 - \sigma_1$ es la diferencia de tensión dentro de la zona lineal del ensayo, expresado en megapascales (MPa).

$\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ es la diferencia de deformidades dentro de la zona lineal del ensayo, expresado como adimensional.

3.5 ENSAYO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El ensayo de calorimetría diferencial de barrido o DSC se encarga de medir el flujo de calor de una muestra en función de una referencia, calentando o enfriando a velocidad constante o en proceso isotérmico. Mide las transiciones endotérmicas, que son aquellas en las que el calor fluye en la muestra como la fusión o la transición vítrea y las transiciones exotérmicas que son aquellas en las que el calor fluye fuera de la muestra como la cristalización, el curado o la oxidación [71].



Figura 41. Máquina Mettler Toledo DSC 822e.

Fuente: Elaboración [71]

El DSC se encarga de medir el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente y de medir las temperaturas instantáneas de cada una de las células (T_R y T_M) y compararlas continuamente con el valor programado T_P [72].

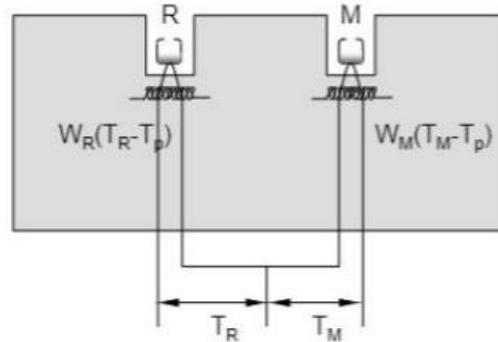


Figura 42. Representación esquemática de un ensayo DSC.

Fuente: Elaboración [73]

Como se muestra en el esquema de la Figura 42 un crisol contiene la muestra a ensayar (M) y el otro la referencia con la que comparar (R). Ambos crisoles se calientan mediante calentadores separados, aunque sus temperaturas se mantienen a una misma temperatura programada (T_p), gracias a que están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura y unas resistencias de calentamiento independientes [74].

El termograma es un registro del cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura y el tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas.

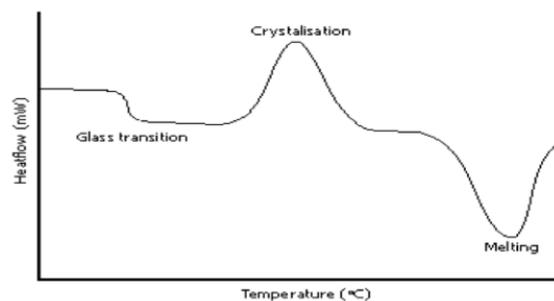


Figura 43. Termograma resultante tras un ensayo de DSC.

Fuente: Elaboración [71]

- **Transición vítrea:** es un proceso por el cual el material en un estado rígido se calienta hasta que las cadenas del polímero realizan movimientos vibratorios para conseguir un estado viscoelástico, es decir, un estado intermedio entre el estado líquido y sólido. Para el rango de temperatura donde se produce este proceso se realizan cambios importantes en la estructura y propiedades del material, debido al cambio de un estado viscosa a un estado rígido y relativamente frágil y viceversa.
- **Cristalización:** Es un proceso por el cual una estructura sólida amorfa (cristalización fría en calentamiento) o una estructura líquida (enfriamiento) se convierte en una estructura más ordenada, un mayor grado de cristalización. Cuando los polímeros cristalizan, desprenden calor por tratarse de un proceso exotérmico y este hecho provoca que el calefactor correspondiente a la cápsula de la muestra no tenga que aportar más calor para hacer que la temperatura aumente.
- **Fusión:** Es un proceso por el cual una estructura cristalina se convierte en una estructura amorfa tipo líquido, donde las cadenas del polímero ordenadas se desarrollan a un estado desordenado y de movilidad libre. La temperatura de fusión se sitúa en el mínimo del pico y la entalpía de fusión se evalúa con el valor del área. Además, con el valor del área del pico de la zona de fusión es viable calcular el grado de cristalinidad del polímero, ya que conociendo el calor necesario para fundir el material se puede obtener su grado de cristalinidad respecto al material si fuese 100% cristalino.

El ensayo de calorimetría ejecutado en este proyecto con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH_m) de los filamentos y del material impreso para cada una de las extrusiones realizadas. El ensayo se realizó con muestras comprendidas entre los valores de 5 – 10 mg, con una dinámica de temperatura de 25°C a 250°C con una velocidad de 20°C/min. Se realizaron dos ensayos térmicos con las mismas condiciones con el fin de eliminar el historial térmico de la muestra con el primer ensayo y utilizar los datos del segundo ensayo térmico.

Con los datos proporcionados por los ensayos de calorimetría se puede establecer el grado de cristalinidad de cada muestra con la siguiente ecuación:

$$X_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{CC}}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

X_C es el grado de cristalinidad calculado, expresado en tanto por ciento (%).

ΔH_m es la entalpía de fusión de cada muestra obtenido en el ensayo térmico, expresado en julios entre gramos (J/g).

ΔH_{CC} es la entalpía de cristalización fría de cada muestra obtenida en el ensayo térmico, expresado en julios entre gramos (J/g).

ΔH_m^0 es el valor de la entalpía de fusión estipulado para el material PLA 100% cristalino, expresado en julio entre gramo ($\Delta H_m^0 = 93$ J/g) [75].

3.6 INSPECCIÓN VISUAL DEL MATERIAL EXTRUIDO

La inspección visual de los diferentes filamentos y probetas impresas se realiza con el fin de establecer una relación visual con los diferentes datos concluidos de los ensayos de tracción y de calorimetría, visualizar la adhesión entre capas de las probetas impresas en las diferentes direcciones por cada extrusión ejecutada y de la zona de rotura tras la realización del ensayo de tracción.

El microscopio digital DSX1000 se utiliza para observar y medir una variedad de muestras, incluyendo componentes electrónicos y materiales metálicos. El microscopio requiere poca formación para su uso; basta con colocar la muestra y realizar fácilmente una serie de operaciones que van desde la observación en 3D hasta la medición y la elaboración de informes.



Figura 44. Microscopio digital Olympus DSX1000.

Fuente: Elaboración propia.

El microscopio DSX1000 está dotado con lentes de x1, x5, x10 y x20 más un zoom óptico motorizado de 10x permite una magnificación total máxima de 7000x en monitor y con seis métodos de observación del microscopio para observar y medir una gran variedad de objetos. Por ejemplo, se dispone de técnicas para resaltar las irregularidades de la superficie de una muestra o enfatizar los contornos. La unidad principal y la platina pueden ajustarse libremente $\pm 90^\circ$ para acomodar muestras con muchas formas y para ver las muestras desde todos los ángulos. Además, se pueden utilizar algoritmos recientemente desarrollados para adquirir imágenes en 3D aproximadamente diez veces más rápido que los microscopios digitales convencionales y permite tanto la visualización y análisis de muestras como practicar mediciones en las mismas con una precisión de $\pm 5\mu$ [76].

3.7 OBTENCIÓN DE LOS PELLETS

Para poder efectuar este trabajo es necesario obtener la granza/pellets del PLA utilizado en las impresiones y poder reutilizarlo en las siguientes extrusiones, fomentando la implantación de la economía circular. Por lo que se utilizó la trituradora Shr3dIT de la empresa *3devo*, la misma que la extrusora, para garantizar que la granza resultante sea lo óptimo posible para la extrusión.



Figura 45. Trituradora ShredIT 3devo.

Fuente: Elaboración propia.

La trituradora consta de unas pequeñas dimensiones, pero es capaz de realizar un reciclado mecánico de 5,1kg en una hora, utilizando el alimentador. La tolva de alimentación, al tener dimensiones reducidas, obligó a realizar un triturado manual para que el material cupiera por la alimentadora de la trituradora. Además, hubo que realizar varias pasadas del material por esta para obtener una granza lo más homogénea posible, y evitar problemas en la extrusora.

Capítulo 4. RESULTADOS

4.1 OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRUSIÓN DEL FILAMENTO

Una parte importante del desarrollo de este proyecto es la utilización y optimización de los diferentes parámetros de la extrusora para obtención de un filamento viable en la impresión 3D mediante la tecnología de FDM. Para que un filamento sea viable para la impresión debe de cumplir las siguientes características:

- Mantenerse dentro de unos límites el diámetro extruido del filamento. Para este proyecto se debe extruir un diámetro de 1,75 mm, manteniendo lo más constante posible sin que supere el límite superior de 1,80 mm y sin mantenerse por debajo del límite inferior de 1,65 mm.
- No debe contener ninguna inclusión de material no fundido correctamente ni bolsas de aire en su interior.

Para controlar que el diámetro extruido se encuentra dentro de los límites establecidos, la extrusora posee unos sensores que marca durante todo el proceso la dimensión del diámetro del filamento. El control de la formación de inclusiones o pompas de aire en el interior del hilo se realizan de forma visual, descartando el filamento que no sea homogéneo en su interior.

Si no se cumplen estos requisitos a la hora de la extrusión del filamento, éste no podrá ser utilizado en la impresión debido a que se provocaría atascos de material en la boquilla de la impresora o que en ciertos momentos no hubiera material suficiente fluyendo por la boquilla, permitiendo que la pieza impresa no sea correcta.

Para mantener el diámetro del filamento dentro de los límites e intentar que el filamento extruido sea lo más homogéneo posible y no contenga ningún defecto en el interior, la extrusora utilizada contiene determinados parámetros a modificar que permitirán

la mejora del filamento extruido. Estos parámetros modificables son la temperatura de los cuatro calentadores que se distribuyen a lo largo del usillo mezclador, la intensidad de los ventiladores para la solidificación del hilo en estado vítreo y la velocidad de giro que enrolla el filamento en la bobina preparado para ser impreso en la impresora de FDM.

La extrusora contiene unos parámetros preconfigurados por la misma empresa para los diferentes materiales en *pellets* que comercializan, dependiendo de la dimensión del diámetro extruido. Además, se puede utilizar el dispositivo *fedder* y la posibilidad de desecar el material antes de alimentar a la extrusora.

La metodología para la consecución de un filamento viable para la impresión se basa en prueba y error. La variación de cada parámetro puede influir en la calidad del filamento siendo en algunos casos algo tedioso hasta conseguir unos valores que extruyan un filamento viable.

4.1.1 PRIMERA EXTRUSIÓN

Con lo expuesto anteriormente, se decide realizar el primer ensayo de la primera extrusión con los parámetros establecidos ya que se va a utilizar el material virgen PLA *Granulate*. Los parámetros del Ensayo 1 son los siguientes:

Tabla 7. Parámetros de extrusión de la 1º Extrusión - Ensayo 1.

Fuente: Elaboración propia

Parámetros de extrusión						
Temperatura 4 (°C)	Temperatura 3 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 1 (°C)	Velocidad de rotación (rpm)	Ventiladores (%)	FEDDER
170	190	185	170	3,5	70	NO

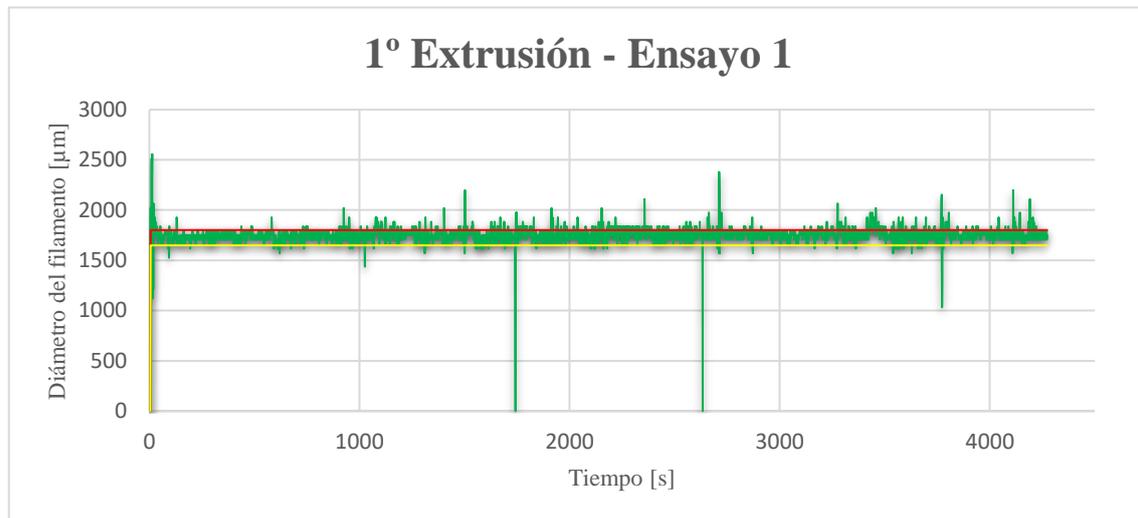


Figura 46. Gráfica del diámetro extruido de la 1ª Extrusión – Ensayo 1.

Fuente: Elaboración propia

Como se muestra en la Figura 46, visualmente, el filamento no sería viable porque hay varios tramos que exceden el límite superior, lo que podría producir un atasco en la impresora. Para tener un control más exhaustivo de la medición del diámetro extruido se realizó un análisis estadístico de los datos recogidos en este primer ensayo de la primera extrusión.

Tabla 8. Análisis estadístico de la 1ª Extrusión - 1º Ensayo.

Fuente: Elaboración propia.

1ª Extrusión - Ensayo 1	
Media (µm)	1737
Error típico	2,58
Mediana (µm)	1751
Moda (µm)	1739
Desviación estándar	190,64
Varianza de la muestra	36343,93
Curtosis	51,05
Coefficiente de asimetría	-5,99
Rango (µm)	2457
Mínimo (µm)	0
Máximo (µm)	2457
Nivel de confianza (95%)	5,06

Como datos estadísticos relevantes a comentar están: la media de la muestra que se encuentra cercana a los 1,75 mm requeridos en la extrusión y los valores de la desviación estándar y la varianza de la muestra que son bastantes elevados. El nivel de confianza de la muestra al 95% es superior a 5, desestimando el ensayo como una muestra representativa.

Tras varios intentos de nuevas extrusiones para la consecución de un filamento extruido que sea viable tanto porque los valores se mantengan dentro de los límites establecidos, como que el interior del hilo no contenga ningún defecto que perjudique la impresión, los parámetros finales utilizados en la primera extrusión se fijan en los siguientes valores:

Tabla 9. Parámetros de extrusión de la 1º Extrusión - Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de extrusión						
Temperatura 4 (°C)	Temperatura 3 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 1 (°C)	Velocidad de rotación (rpm)	Ventiladores (%)	FEDDER
170	190	185	170	3,5	80	NO

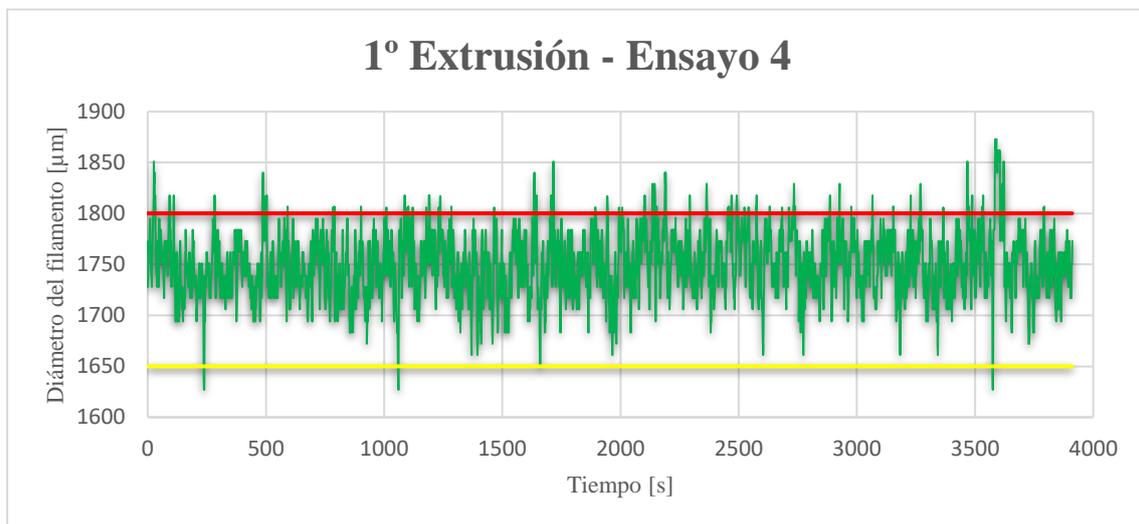


Figura 47. Gráfica del diámetro extruido de la 1º Extrusión - Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

Visualmente la dimensión del diámetro extruido en la Figura 47, se muestra muy correcta casi siempre dentro de los límites establecidos y cuya dispersión no parece muy alta. A continuación, se muestra el análisis estadístico de la muestra del ensayo 4 de la primera extrusión:

Tabla 10. Análisis estadístico de la 1ª Extrusión - Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

<i>1ª Extrusión - Ensayo 4</i>	
Media (μm)	1751
Error típico	0,50
Mediana (μm)	1751
Moda (μm)	1739
Desviación estándar	31,34
Varianza de la muestra	982,39
Curtosis	0,71
Coefficiente de asimetría	0,11
Rango (μm)	246
Mínimo (μm)	1627
Máximo (μm)	1873
Nivel de confianza (95%)	0,98

A diferencia del Ensayo 1, ahora la media de la muestra es casi el valor pedido de 1,75 mm y los valores de desviación estándar y varianza de la muestra son mucho menores respecto al Ensayo 1. El valor del nivel de confianza al 95% es inferior a 1 considerando que se trata de una muestra representativa.

4.1.2 SEGUNDA EXTRUSIÓN

A fin de conseguir los pellets para volver a extruir un nuevo filamento, el proceso de reciclado mecánico precisa de triturar el material extruido en la primera extrusión con el material virgen de PLA *Granualte*. En consecuencia, se emplea la trituradora *Shred3It*, descrita en la sección 3.7, para la obtención de los nuevos pellets que alimenten a la extrusora.

Los *pellets* resultantes de la trituración del material de la primera extrusión determinan el primer ciclo de reciclaje mecánico. Los *pellets* obtenidos tras triturarlos una vez resultan de forma poco homogénea, conteniendo trozos grandes en el resultado final de los pellets, por lo que se decide pasar varias veces los pellets por la trituradora de forma que el resultado final produzca *pellets* lo más uniformes posible.

Como los pellets obtenidos después de triturarlo son de distinto tamaño, como se muestra en la Figura 48, que los utilizados en la primera extrusión (PLA *Granulate*), estos afectan de manera sustancial a los parámetros de la extrusora.

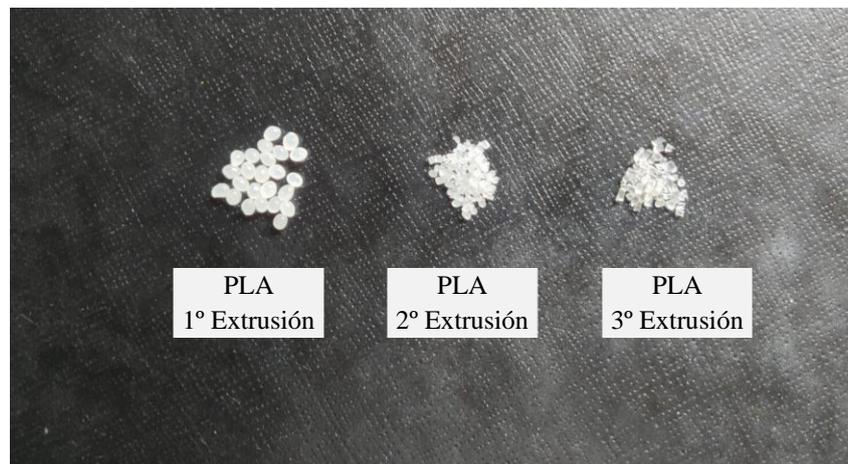


Figura 48. Comparación de la forma de los pellets de las tres extrusiones.

Fuente: Elaboración propia.

Los principales cambios respecto a la primera extrusión son:

- El uso del *fedder*, porque los pellets utilizados son más pequeños, evitando que se queden apelmazados en la tolva de alimentación de la extrusora, y esta se alimente de forma constante.
- Desecar los pellets a 35 °C durante un día para eliminar toda la humedad generada por el proceso de impresión y de triturado evitando posibles defectos en el interior del filamento extruido.

Tras varios intentos cambiando los diferentes parámetros de la extrusora tratando de minimizar la variabilidad del filamento extruido y eliminando los posibles defectos en el interior de él, los valores adoptados para los estos parámetros son los siguientes:

Tabla 11. Parámetros de extrusión de la 2º Extrusión - Ensayo 3.

Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de extrusión						
Temperatura 4 (°C)	Temperatura 3 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 1 (°C)	Velocidad de rotación (rpm)	Ventiladores (%)	FEDDER
170	185	190	170	5	70	SI

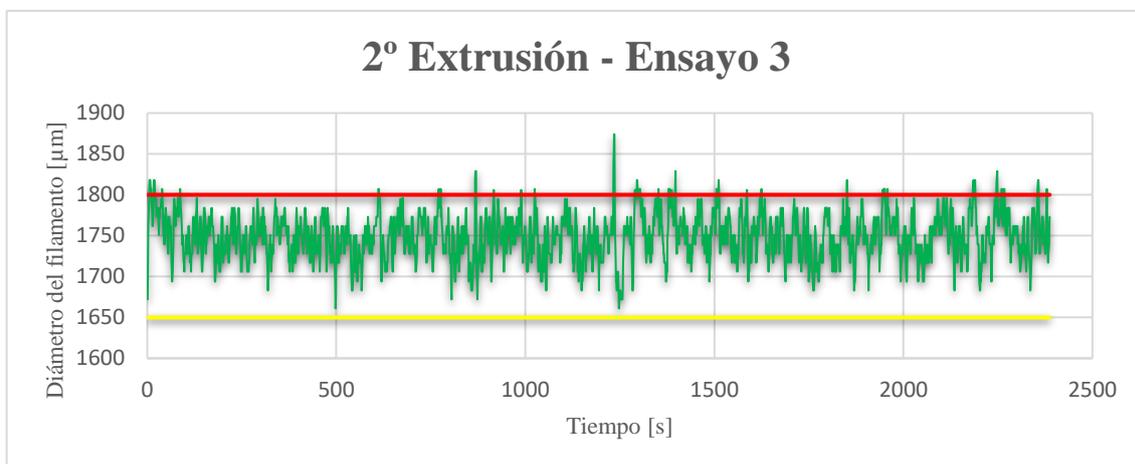


Figura 49. Gráfica del diámetro extruido de la 2º Extrusión - Ensayo 3.

Fuente: Elaboración propia.

Como se muestra en la Figura 49 el diámetro obtenido se encuentra mayoritariamente dentro de los límites superior e inferior y su variabilidad parece ser reducida. Sin embargo, a fin de tener un control exhaustivo se añade el consiguiente análisis:

Tabla 12. Análisis estadístico de la 2º Extrusión - Ensayo 3.

Fuente: Elaboración propia.

2º Extrusión - Ensayo 3	
Media	1749
Error típico	0,58
Mediana	1751
Moda	1751
Desviación estándar	28,13
Varianza de la muestra	791,12
Curtosis	0,17
Coficiente de asimetría	0,02
Rango	213
Mínimo	1661
Máximo	1874
Nivel de confianza(95,0%)	1,13

Como se muestra en la Tabla 12, el valor medio del diámetro extruido está muy cercano al deseado de 1,75 mm y los valores de desviación estándar y varianza de la muestra son inferiores, incluso que el utilizado en la primera extrusión. El valor del nivel de confianza se encuentra inferior al valor de 1,96 por lo que la muestra es viable en términos estadísticos.

4.1.3 TERCERA EXTRUSIÓN

El procedimiento es el mismo seguido en la segunda extrusión, comenzando un nuevo ciclo de reciclaje del material que resulta el filamento reciclado dos veces. Se seguirán utilizando tanto del *fedder* como el desecador para los pellets del segundo triturado. Los parámetros de extrusión son los siguientes:

Tabla 13. Parámetros de extrusión de la 3º Extrusión - Ensayo 2.

Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de extrusión						
Temperatura 4 (°C)	Temperatura 3 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 1 (°C)	Velocidad de rotación (rpm)	Ventiladores (%)	FEDDER
175	195	190	175	4	80	SI

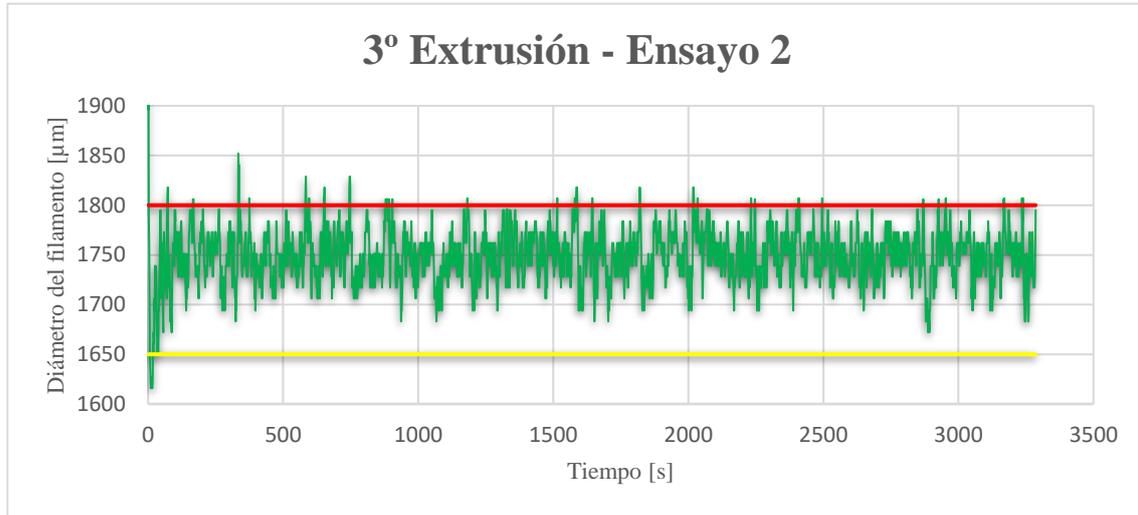


Figura 50. Gráfica del diámetro extruido de la 3ª Extrusión - Ensayo 2.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 50 se muestra la dimensión del diámetro extruido para la tercera extrusión donde visualmente no se superan los límites superior e inferior y la variabilidad de la muestra parece homogénea. A fin de tener un análisis más específico, se muestra el análisis estadístico de la muestra.

Tabla 14. Análisis estadístico de la 3ª Extrusión - Ensayo 2.

Fuente: Elaboración propia.

3ª Extrusión - Ensayo 2	
Media	1749
Error típico	0,47
Mediana	1751
Moda	1739
Desviación estándar	26,65
Varianza de la muestra	710,09
Curtosis	2,07
Coefficiente de asimetría	-0,26
Rango	291
Mínimo	1616
Máximo	1907
Nivel de confianza (95,0%)	0,91

El valor medio de la muestra se encuentra cercano al esperado de 1,75 mm, los valores de desviación estándar y varianza de la muestra son reducidos y el valor de nivel de confianza se encuentra por debajo de 1,96 por lo que es una muestra válida en términos estadísticos.

4.2 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE EXTRUSIÓN

Antes de empezar a valorar los diferentes ensayos que se habían propuesto en la metodología de este proyecto se ha de reseñar la influencia de los parámetros de extrusión de la máquina extrusora en las propiedades mecánicas del material. Se comenta este punto como una consecuencia del trabajo realizado en este proceso, ya que para la primera extrusión se realizaron varias iteraciones modificando los valores de los parámetros para obtener el mejor filamento posible, en términos tanto del diámetro extruido como de los defectos en el interior del hilo.

4.2.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

A continuación, se muestran los parámetros de las extrusiones de los ensayos comentados previamente y el resultado del análisis estadístico:

Tabla 15. Parámetros de extrusión de la 1ª Extrusión - Ensayo 3.

Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de extrusión						
Temperatura 4 (°C)	Temperatura 3 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 1 (°C)	Velocidad de rotación (rpm)	Ventiladores (%)	FEDDER
180	190	185	180	3,5	70	NO

Tabla 16. Parámetros de extrusión de la 1ª Extrusión - Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de extrusión						
Temperatura 4 (°C)	Temperatura 3 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 1 (°C)	Velocidad de rotación (rpm)	Ventiladores (%)	FEDDER
170	190	185	170	3,5	80	NO

Como se muestra en la Tabla 15 y en la Tabla 16 ambas extrusiones realizadas son similares en casi todos sus parámetros de impresión, con variaciones en alguna zona de calentamiento y en la potencia de los ventiladores. La principal teoría de esta variación en las propiedades se focaliza en la diferencia de 10 °C en la zona 1, que se trata de la última zona de la distribución de la extrusora, y de la potencia de los ventiladores siendo mayor en el Ensayo 4 de la 1ª Extrusión.

Por lo tanto, estas diferencias permitirían al filamento extruido en el Ensayo 4 enfriarse con mayor celeridad, al salir a menor temperatura de la extrusora y enfriarlo con más potencia, que en el Ensayo 3 resultando un material de mayor calidad para la impresión posterior.

Tabla 17. Comparativa de los análisis estadísticos entre el Ensayo 3 y el Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

<i>1º Extrusión - Ensayo 3</i>		<i>1º Extrusión - Ensayo 4</i>	
Media (μm)	1745	Media (μm)	1751
Error típico	0,54	Error típico	0,50
Mediana (μm)	1739	Mediana (μm)	1751
Moda (μm)	1739	Moda (μm)	1739
Desviación estándar	37,39	Desviación estándar	31,34
Varianza de la muestra	1398,21	Varianza de la muestra	982,39
Curtosis	1,76	Curtosis	0,71
Coefficiente de asimetría	0,27	Coefficiente de asimetría	0,11
Rango (μm)	381	Rango (μm)	246
Mínimo (μm)	1571	Mínimo (μm)	1627
Máximo (μm)	1952	Máximo (μm)	1873
Nivel de confianza (95%)	1,06	Nivel de confianza (95%)	0,98

En la Tabla 17 se muestra un comparativo del análisis estadístico del diámetro de extrusión de cada proceso de extrusión. En él, no hay grandes diferencias de datos, aunque tiene mejores resultados estadísticos el Ensayo 4 respecto al Ensayo 3, a pesar de que ambas extrusiones tienen un nivel de confianza al 95% por debajo de 1,96 siendo válidas desde el punto de vista estadístico.

Sin embargo, tras realizar los ensayos de tracción de las probetas impresas en distintas direcciones de impresión los resultados fueron muy dispares entre las dos extrusiones. A continuación, en la Figura 51 y en la Figura 52, se visualiza la diferencia de rendimiento de las probetas, dependiendo la forma de impresión de estas.

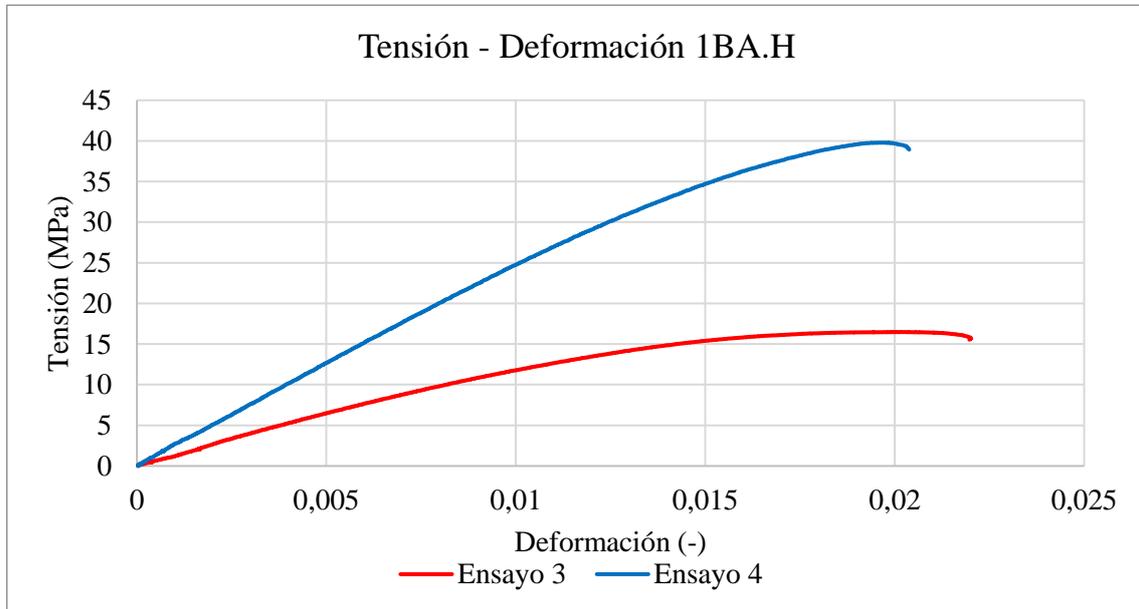


Figura 51. Gráfica tensión - deformación comparativa entre el Ensayo 3 y Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

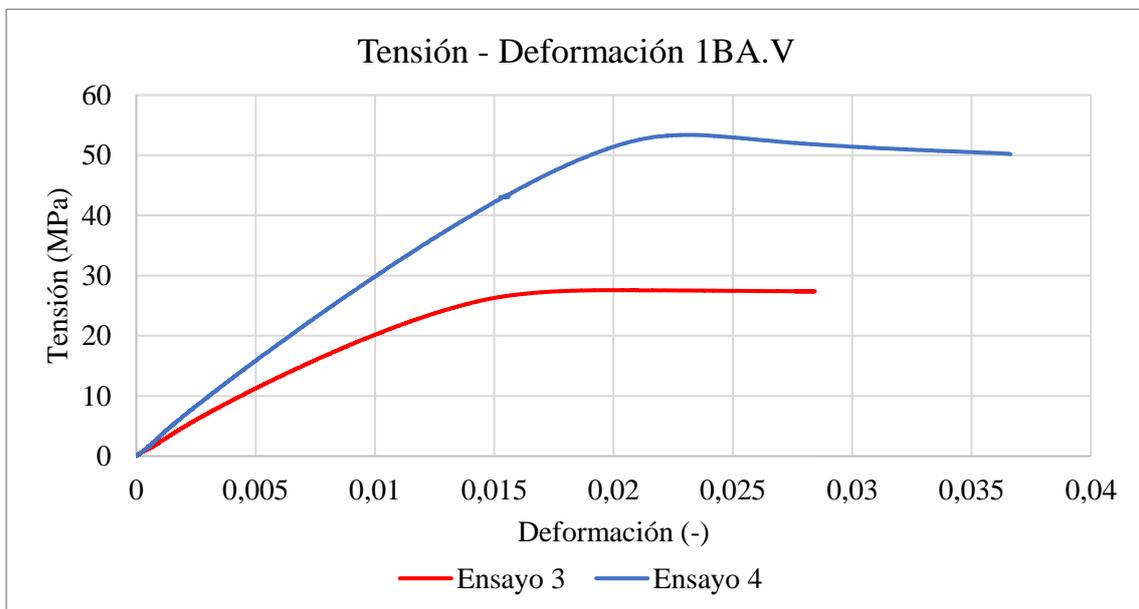


Figura 52. Gráfica tensión - deformación comparativa entre el Ensayo 3 y Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

Como se aprecia en las gráficas de tensión-deformación, el rendimiento de las propiedades mecánicas de las probetas varía considerablemente de una extrusión a otra, independientemente de la orientación a la que se impriman las probetas. Se especifica que los parámetros de impresión, a excepción de la orientación de impresión, son iguales para todas las probetas ensayadas.

En consecuencia, se puede confirmar que los parámetros de extrusión pueden modificar las propiedades mecánicas del material extruido, independientemente de la orientación de impresión utilizada, aunque pertenezcan al mismo material de origen.

Tabla 18. Tabla comparativa de las propiedades mecánicas entre el Ensayo 3 y Ensayo 4.

Fuente: Elaboración propia.

Propiedades mecánicas - 1BA.H		
	Ensayo 3	Ensayo 4
Resistencia a tracción (MPa)	16,39 ± 0,13	38,51 ± 2,75
Deformación a rotura (%)	2,58 ± 1,08	1,46 ± 0,18
Módulo de Young (MPa)	1.226 ± 83	3.189 ± 334
Tensión a rotura (MPa)	12,20 ± 0,81	37,57 ± 2,57
Propiedades mecánicas - 1BA.V		
	Ensayo 3	Ensayo 4
Resistencia a tracción (MPa)	27,64 ± 1,09	52,90 ± 0,43
Deformación a rotura (%)	4,08 ± 0,94	4,47 ± 1,61
Módulo de Young (MPa)	1.722 ± 260	3.391 ± 299
Tensión a rotura (MPa)	21,90 ± 4,78	47,90 ± 1,73

En la Tabla 18 se han agrupado todas las propiedades mecánicas calculadas a partir del ensayo de tracción dependiendo de la orientación de impresión. Atendiendo únicamente a las propiedades mecánicas del ciclo de extrusión, sin focalizarse en la orientación de impresión de las probetas solo en el ensayo de extrusión al que se sometieron.

Ambas extrusiones presentan un comportamiento dúctil durante el ensayo de tracción porque los valores de elongación a rotura son muy similares, pero los valores referidos a las demás propiedades mecánicas difieren bastante entre extrusiones. La extrusión considerada como Ensayo 3, presenta alrededor de la mitad de los valores en comparación con la extrusión considerada como Ensayo 4.

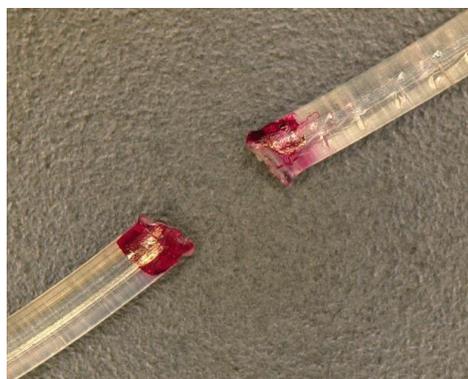
Por ejemplo, en la orientación de impresión vertical, el valor de la resistencia a tracción en el Ensayo 3 es de 27,64 MPa y en el Ensayo 4 es de 52,90 MPa, lo que es una diferencia de 25,26 MPa (alrededor de una reducción de 92%).

En conclusión, para un mismo material utilizado, en este caso el PLA virgen en grana, y siendo filamentos viables para la impresión, los parámetros de extrusión suponen un elemento diferenciador para el comportamiento mecánico de las piezas. Al realizar la impresión de las probetas con la tecnología FDM, la orientación de impresión, también conocida como anisotropía, es un parámetro importante para las propiedades mecánicas como se refleja en el análisis anterior.

4.2.2 INSPECCION VISUAL

Para disponer de otro punto de vista en el análisis del comportamiento de los diferentes ensayos expuestos anteriormente, se realiza un estudio visual de los filamentos y probetas de ambos ensayos.

En la Figura 53 se muestra el ensayo a tracción de los filamentos del Ensayo 3 y del Ensayo 4. Se visualiza como el filamento correspondiente al Ensayo 3 se fracturó en la realización del ensayo de tracción mientras que el filamento del Ensayo 4 se estabilizó en la zona de extrusión del ensayo de tracción y no llegó a fracturarse. En consecuencia, el filamento del Ensayo 4 tiene un comportamiento más dúctil y tenaz que el filamento del Ensayo 3.



(a) Filamento del Ensayo 3

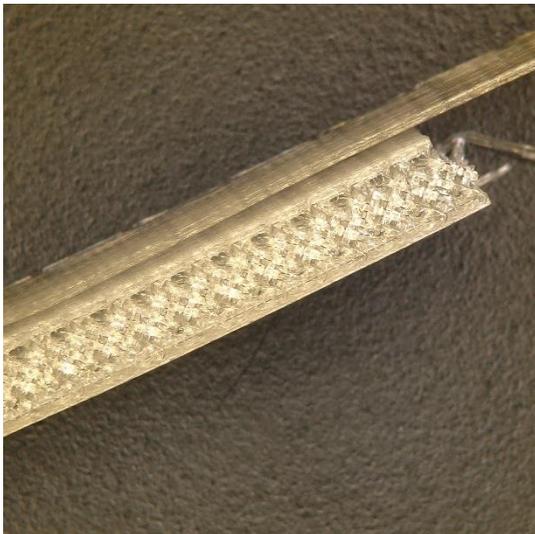


(b) Filamento del Ensayo 4

Figura 53. Comparativa visual del filamento después el ensayo de tracción.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 54 se muestra la rotura longitudinal de las probetas impresas para ambos ensayos con una orientación vertical (1BA.V). La rotura correspondiente al Ensayo 3 muestra una rotura que sufre delaminación en la probeta corroborando un problema grave de la adhesión entre capas durante la impresión, dando respuesta a la incógnita del motivo de tan bajo rendimiento de las propiedades mecánicas correspondientes al Ensayo 3. Mientras que la probeta del Ensayo 4 muestra una buena adhesión entre capas donde casi no se aprecian huecos de aire entre ellas y como las capas están fundidas entre ellas aumentando así las propiedades mecánicas, como se ha visto con anterioridad.



(a) Probeta 1BA.V del Ensayo 3

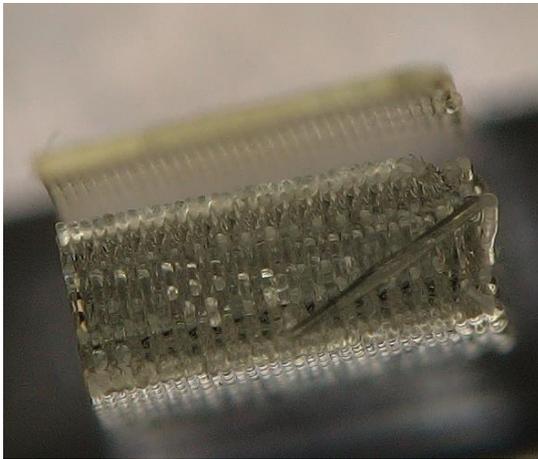


(b) Probeta 1BA.V del Ensayo 4

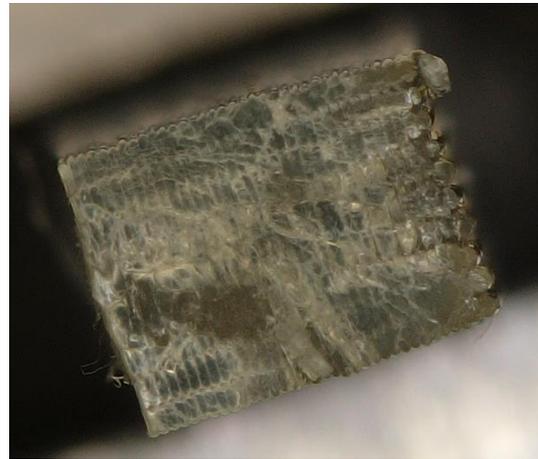
Figura 54. Comparativa de la rotura longitudinal de las probetas 1BA.V.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 55 se visualiza la rotura transversal de las probetas vista en la figura anterior. Se puede ver como la fractura correspondiente al Ensayo 3 es muy limpia, es decir, que se visualiza perfectamente las capas depositadas una encima de otras, sugiriendo que la rotura se trata de un material frágil. Por otro lado, la fractura de la probeta que corresponde al Ensayo 4 se muestra una rotura más dúctil donde ha sido necesario tener más energía para fracturarla, en ella no se ve tan claramente las diferentes capas depositadas durante la impresión.



(a) Probeta 1BA.V del Ensayo 3



(b) Probeta 1BA.V del Ensayo 4

Figura 55. Comparativa de la rotura transversal de las probetas 1BA.V.

Fuente: Elaboración propia.

4.3 ENSAYO DE TRACCIÓN DEL FILAMENTO

Para la caracterización mecánica del filamento extruido en cada una de las iteraciones del proceso de reciclaje se realiza mediante un ensayo de tracción del filamento. Obteniendo los valores de tensión, deformación y módulo de elasticidad.

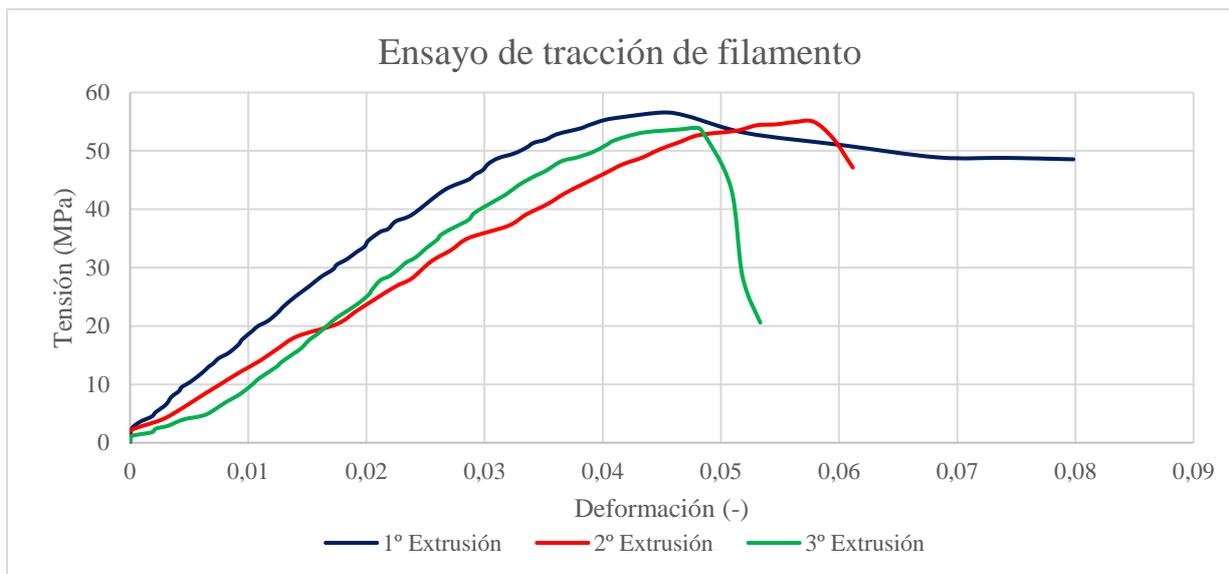


Figura 56. Gráficas tensión - deformación comparativa del filamento según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 56 se muestra una comparativa cualitativa de un ensayo de tracción del filamento de cada extrusión realizada a lo largo de este proyecto. En ella se visualiza como al principio de la gráfica hay un aumento de la fuerza mientras la deformación del material se mantiene constante en cero. Esto es ocasionado porque el filamento se almacena embobinado y los segmentos utilizados para el ensayo no son rectos, sino que tiene una curvatura.

Siguiendo con el conjunto de la gráfica tensión-deformación de los distintos ensayos se destaca que el material extruido en primer lugar obtiene los valores máximos de tensión, de módulo de elasticidad y de deformación máxima a rotura, incluso con algunos ensayos sin llegar a romper el filamento ensayado. La gráfica de la primera extrusión muestra un comportamiento bastante dúctil, su alargamiento plástico es considerable más alto que los demás ensayos mostrados en la Figura 56.

Para los ensayos de la segunda y tercera extrusión las gráficas tienen un menor comportamiento mecánico respecto a la primera extrusión. Este comportamiento es el esperado debido a que por cada ciclo de reciclaje las propiedades mecánicas del material extruido deben empeorar.

Tras la realización del ensayo de tracción, la mayoría de los filamentos empleados en él, sufrieron la rotura en algunos de sus extremos, algo que no suele ser habitual. Los motivos que pueden provocar la rotura del filamento mientras se realiza el ensayo de tracción son diversos. Al tratarse de un ensayo de tracción cuyo material ensayado no tiene mucha sección para que las mordazas la sujeten adecuadamente, el problema más común es que la fuerza provocada por estas mordazas redujera la sección del filamento, generando un punto débil en el ensayo, aumentando la tensión en él. Otro motivo es la curvatura del filamento, que puede producir fuerzas internas que derivan en una rotura en los extremos.

A fin de evaluar el comportamiento de las distintas propiedades mecánicas obtenidas mediante los ensayos de tracción, a continuación se muestran diferentes diagramas de cajas donde poder comparar visualmente los diferentes valores obtenidos en los ensayos de tracción para cada una de las propiedades mecánicas del ensayo.

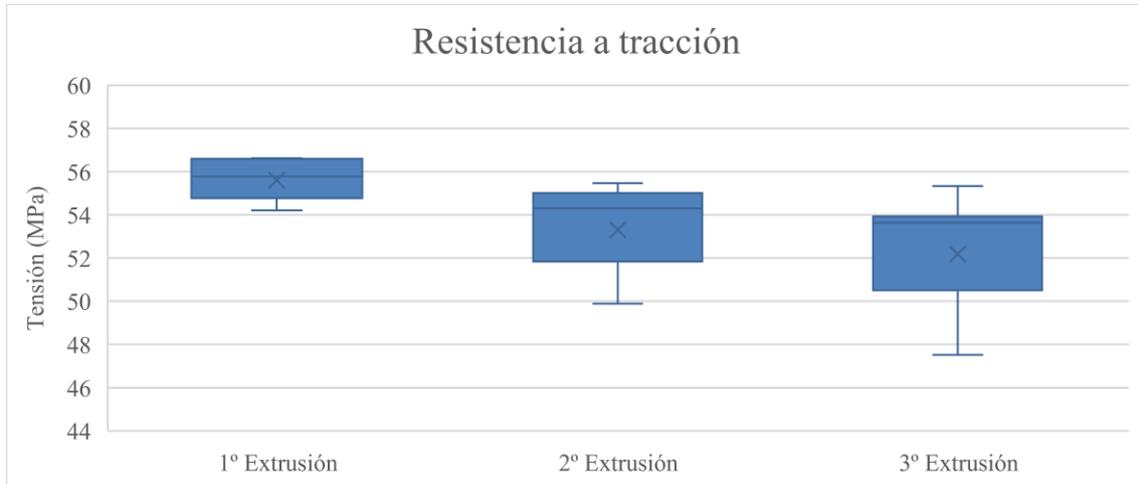


Figura 57. Comparativa de resistencia a tracción de los filamentos según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 57 se muestra la tensión máxima obtenida en los ensayos de tracción. El resultado es el esperado, es decir, que por cada ciclo de reciclaje al que es sometido el material la tensión máxima del ensayo disminuye y como se ha visto en la gráfica comparativa de tensión-deformación. Además, por cada extrusión a la que se somete el material la dispersión de los datos obtenidos aumentan.

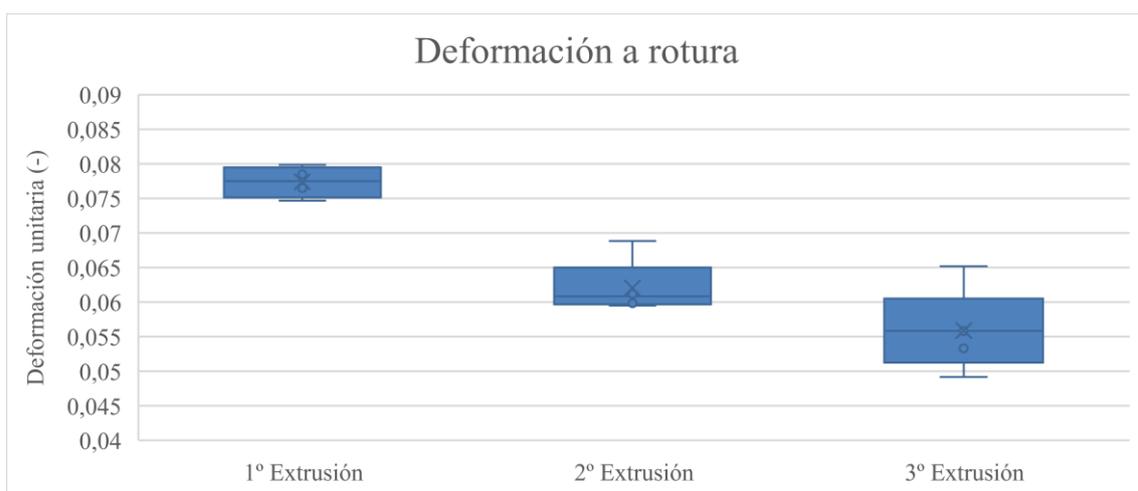


Figura 58. Comparativa de la deformación a rotura de los filamentos según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 58 se muestran los valores de la deformación unitaria a la rotura para cada extrusión realizada en este proyecto. En este caso sigue la idea preestablecida de que el material se degrada, se reducen sus propiedades mecánicas, y el material empleado en la primera extrusión tiene una mayor capacidad de absorber la energía producida en el ensayo sin llegar a romper en comparación con las demás extrusiones.

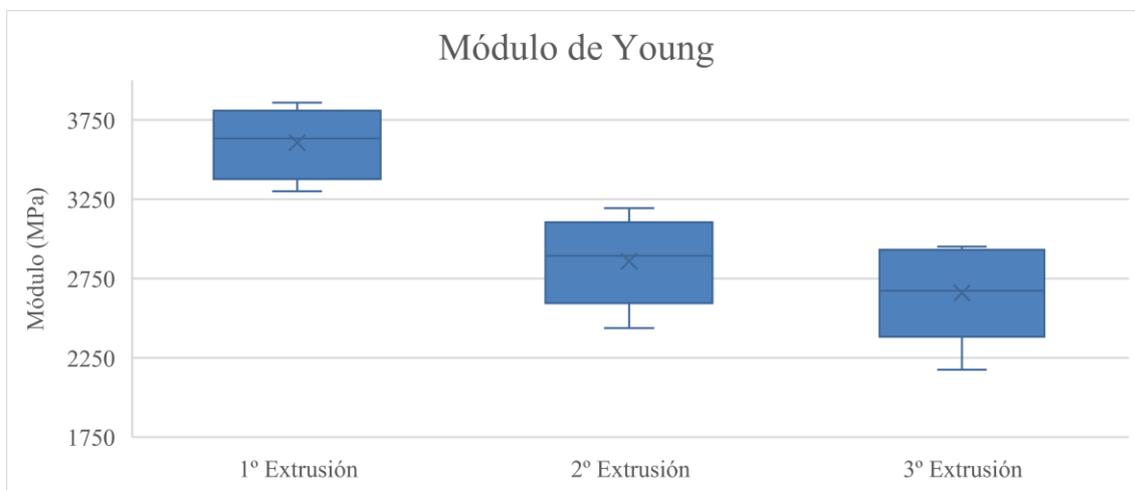


Figura 59. Comparativa del módulo de Young de los filamentos según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 59 se visualiza la comparativa de cada extrusión por la propiedad mecánica del módulo de Young. La primera extrusión es la que tiene mayor valor en el módulo de elasticidad en los ensayos realizados. Como se muestra en la Figura 67, donde la pendiente de la gráfica en la zona elástica es más elevada para la primera extrusión seguida de la segunda extrusión. Hay una reducción del módulo de elasticidad más drástica de la primera a la segunda extrusión que de la segunda a la tercera extrusión.

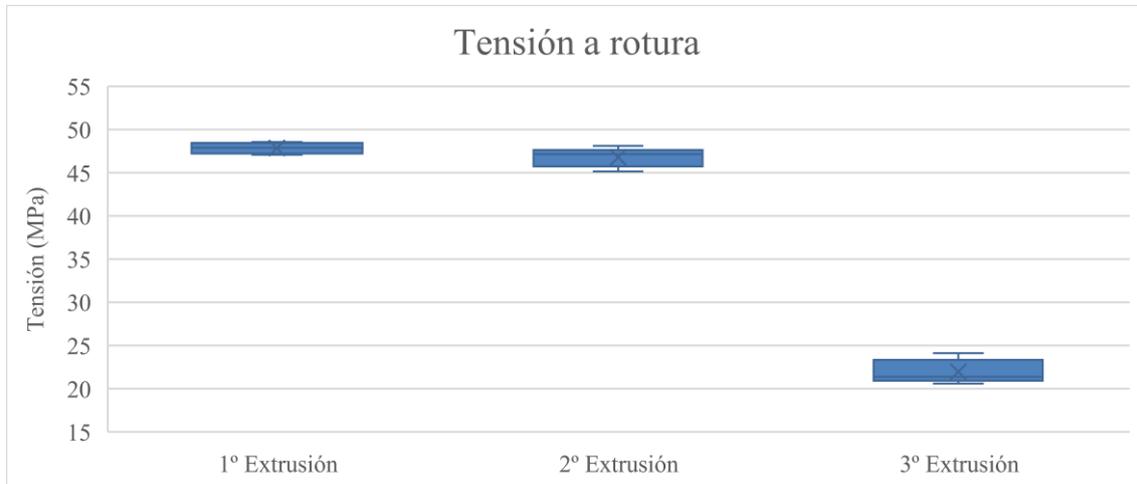


Figura 60. Comparativa de la tensión a rotura de los filamentos según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 60 se representa la comparativa de la tensión a rotura de los ensayos de tracción realizados para cada extrusión. Destaca como la primera y la segunda extrusión están muy parejos, como también se muestra en la Figura 60, donde en la tensión a rotura del filamento tienen un valor similar. Esto es debido a que el material en la primera extrusión, en varios casos, no llega a romperse estabilizando en esa tensión y deformándose, entrando en la zona de deformación plástica localizada.

Tras una valoración cualitativa de las propiedades mecánicas obtenidas en el ensayo de tracción del filamento con las diferentes extrusiones; a continuación, en la Tabla 19 se realiza una comparación cuantitativa de los valores obtenidos.

Tabla 19. Propiedades mecánicas de los filamentos extruidos según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

	Propiedades mecánicas de filamento		
	1º Extrusión	2º Extrusión	3º Extrusión
Resistencia a tracción (MPa)	55,60 ± 1,20	53,30 ± 2,36	52,19 ± 3,15
Deformación a rotura (%)	7,74 ± 0,23	6,20 ± 0,39	5,59 ± 0,59
Módulo de Young (MPa)	3.607 ± 231	2.859 ± 286	2.660 ± 312
Tensión a rotura (MPa)	47,85 ± 0,64	46,77 ± 1,11	21,98 ± 1,39

Como se ha comentado con anterioridad, las principales propiedades mecánicas de filamento empeoran por cada ciclo de reciclaje al que el material es sometido.

La resistencia a tracción no sufre una gran pérdida entre extrusiones, la diferencia entre el valor medio de la primera y la tercera es de 3,41 MPa, cerca de un 6,5%. La desviación estándar de las muestras aumenta por cada extrusión alrededor de un punto y medio, siendo el más alto el de la tercera con un 3,15 MPa.

En la deformación a rotura el material con más extrusiones tiene menor valor a la deformación, su comportamiento no es tan dúctil, cercano al frágil, como en la primera extrusión con un valor de 5,59% de alargamiento a rotura. Como punto destacable está la poca variación que hay en las muestras, con tan solo un 0,59% de valor máximo de desviación estándar. La pérdida de la deformación del material es de 2,15% (variación del 38,46%) entre la primera y la tercera extrusión y del 1,54% (variación del 24,84%) entre la primera y la segunda extrusión.

El módulo de elasticidad sigue en la línea de las demás propiedades mecánicas teniendo sus valores más altos en la primera extrusión con un valor medio de 3606,6 MPa, para la segunda extrusión la reducción del módulo de Young es del 26,16% y para la tercera extrusión del 35,58%, cercano a una reducción de 1000 MPa. La desviación estándar para el módulo de Young es elevada para cualquier extrusión, consecuencia de la manera de obtener los datos al realizar la gráfica de manera manual.

Por último, comentar la tensión a rotura, de manera cuantitativa, como se ha comentado en anteriores evaluaciones, en la primera y segunda extrusión tienen un valor similar, aunque su comportamiento en el ensayo de tracción es diferente. La primera extrusión tiene un comportamiento dúctil donde en algunos ensayos el filamento no se ha llegado a romper, mientras que en la segunda extrusión su comportamiento es de un material más frágil, pero en ambas extrusiones el valor último del ensayo es análogo.

4.4 ENSAYO DE TRACCIÓN PROBETAS

Para el ensayo de tracción se realizan dos tipos de ensayos según la orientación de impresión de las probetas, como se comentó en la sección 3.4 de la metodología del proyecto. Esto se realiza para estudiar también la anisotropía de la impresión y de cómo afecta a la propia impresión el ciclo de reciclaje mecánico.

4.4.1 ORIENTACIÓN HORIZONTAL

En la siguiente Figura 61 se muestra una comparativa de las gráficas del ensayo de tracción de cada extrusión de las probetas impresas con una orientación horizontal.

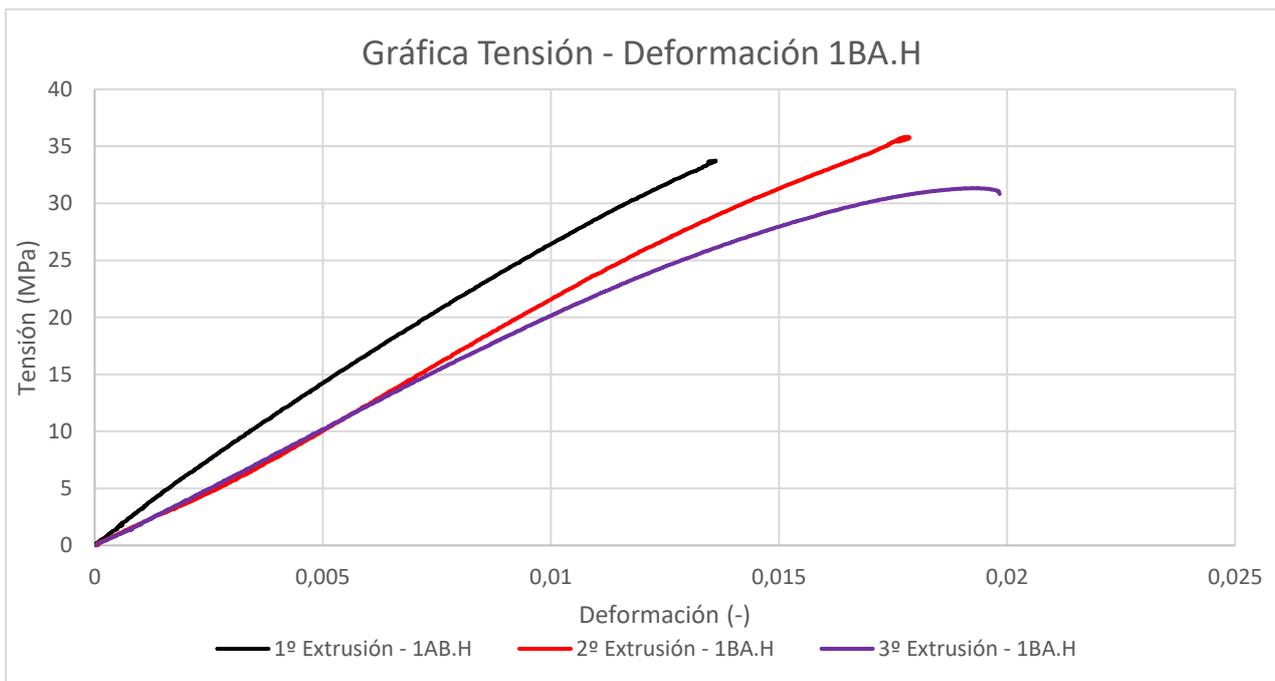


Figura 61. Gráficas tensión – deformación comparativa de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

Como es esperable la gráfica que obtiene mejores valores en las propiedades mecánicas es la primera extrusión y por cada ciclo de reciclaje realizado al material de estudio, éste pierde propiedades en cada extrusión. Aunque, a simple vista el valor del módulo de elasticidad de la segunda y de la tercera se encuentran parejos, pero con un mayor valor en la tensión a rotura de la segunda extrusión.

Además, se aprecia como el material tiene mayor elasticidad por cada extrusión realizada por lo que se puede concluir que el material es más tenaz cada vez que se realiza un ciclo de reciclaje debido a que el área de la curva de la gráfica es mayor.

A fin de evaluar el comportamiento de las distintas propiedades mecánicas obtenidas mediante los ensayos de tracción, a continuación, se muestran diferentes diagramas de cajas donde poder comparar los diferentes valores obtenidos en los ensayos de tracción de cada una de las propiedades mecánicas de las probetas 1BA.H.

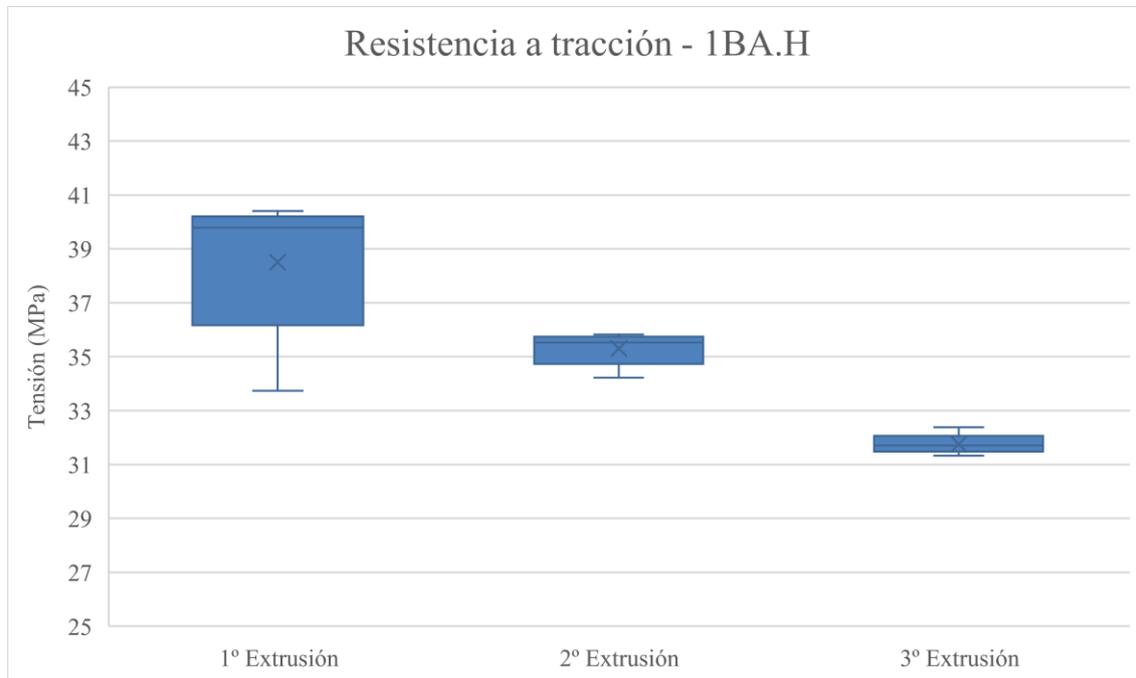


Figura 62. Comparativa de la resistencia a tracción de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 62 se representa la tensión máxima conseguida en los ensayos de tracción a las probetas impresas por cada extrusión. La resistencia a tracción sufre una disminución por cada extrusión realizada al material. La primera extrusión obtiene un valor de 38,51 MPa siendo el valor máximo en todos los ensayos realizados en cada extrusión. En la segunda extrusión se obtiene un valor medio de 35,30 MPa (disminución superior al 9% respecto a la primera extrusión) mientras la tercera tiene un valor medio de 31,76 MPa (disminución superior al 21% respecto a la primera extrusión).

Sin embargo, la variabilidad que sufre la primera extrusión es más acentuada en comparación con las demás siendo un comportamiento no esperable porque la primera extrusión es realizada con el material virgen y los ensayos de tracción tendrán que obtener valores similares. La desviación estándar de la primera se establece en 2,75% mientras que en la segunda es de 0,64% y en la tercera es tan solo de 0,38%.

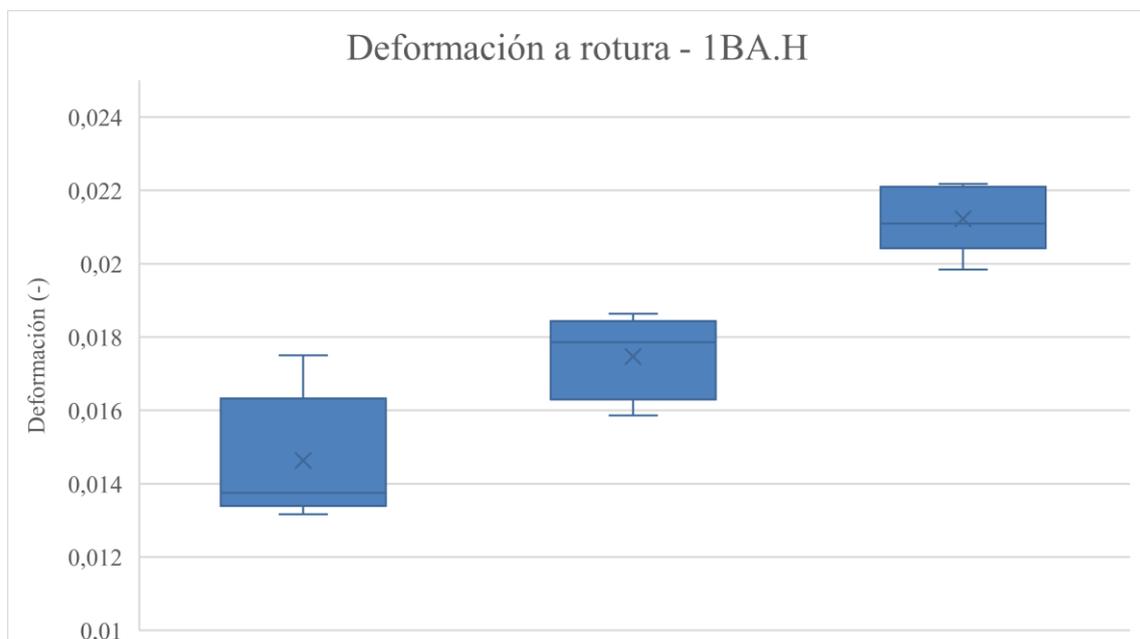


Figura 63. Comparativa de la deformación a rotura de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 63 se presentan los resultados de la deformación a rotura de los ensayos de tracción realizados a las probetas clasificadas por cada extrusión. En ella se confirma lo visto en la Figura 63, donde se comparan las diferentes gráficas tensión-deformación, como la deformación de las probetas aumentan por cada extrusión realizada al material, por lo que el material según se va reciclando aumenta su elongación y por tanto su tenacidad para esta orientación de impresión.

En la primera extrusión se obtiene una deformación a rotura de 1,46% siendo la extrusión más frágil de las tres realizadas. En la segunda se obtiene una deformación a rotura de 1,75% (aumento inferior al 20% respecto a la primera extrusión). En la tercera el valor medio de la deformación a rotura de las probetas es de 2,12% (aumento del 45% respecto a la primera extrusión).

A diferencia de lo visto en la resistencia a tracción, la variabilidad de las probetas ensayadas respecto a la deformación a rotura se encuentra estable en todas las extrusiones. Se alcanza la máxima desviación estándar en la segunda extrusión con un valor de 0,64 mm mientras que la primera y tercera extrusión tienen unos valores de 0,18 mm y 0,09 mm respectivamente. Que el mínimo valor de la desviación estándar sea de la tercera extrusión, sin casi variabilidad en las muestras, es significativo porque era de esperar que esta extrusión tuviera el valor de desviación estándar mayor.

En la Figura 64 se muestra los datos obtenidos del módulo de Young de las diferentes probetas ensayadas ordenadas por extrusiones realizadas al material. Se observa como el valor del módulo de elasticidad se reduce para cada extrusión del material, siendo la primera el que tiene los valores más altos con un valor medio de 3189 MPa. En la segunda se obtiene un valor para el módulo de elasticidad de 2343 MPa con un descenso del 36% del valor, mientras que en la tercera extrusión el valor del módulo de Young es de 2001 MPa, lo que significa un descenso de casi un 60% respecto al valor de la primera.

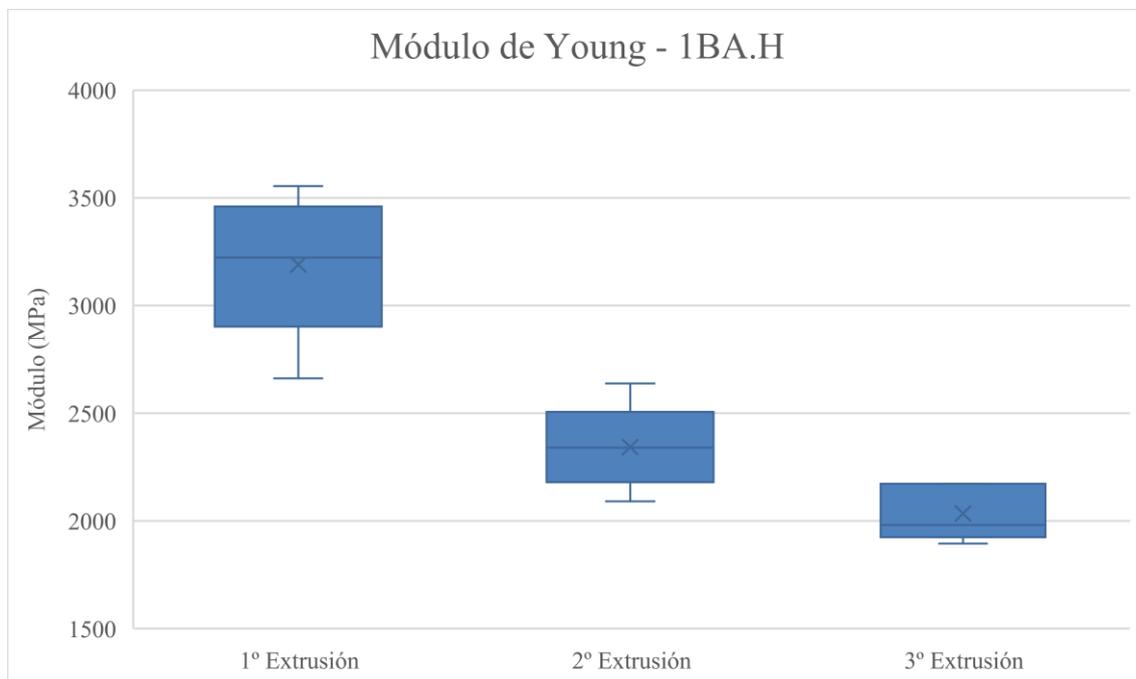


Figura 64. Comparativa del módulo de Young de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

Vuelve a ser reseñable que la variabilidad de las muestras sea más alta en la primera extrusión que en la última. Esta primera extrusión obtiene una desviación estándar de 334 MPa, la segunda una desviación estándar de 229 MPa y la tercera una variabilidad en las muestras de 119 MPa.

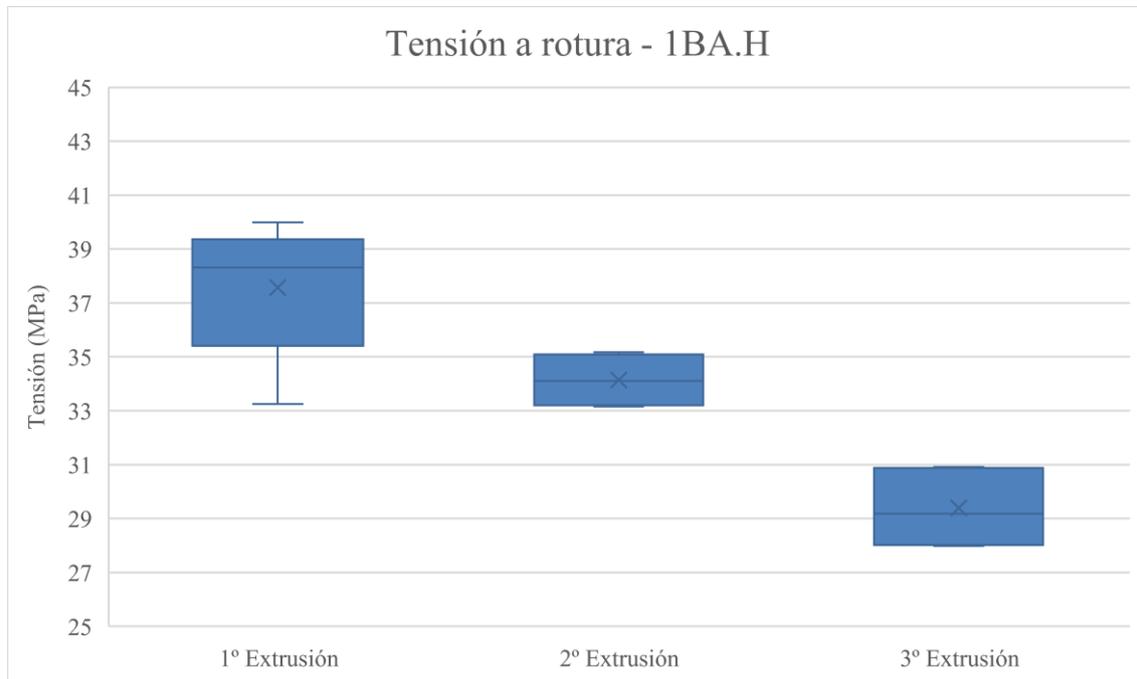


Figura 65. Comparativa de la tensión a rotura de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 65 se visualizan los datos obtenidos de la tensión a rotura de las probetas donde el valor más alto se encuentra en la primera extrusión, empeorando la tensión de rotura por cada extrusión realizada al material. Este es un comportamiento esperable que por cada ciclo de reciclaje la tensión de rotura sea menor que la anterior. La primera extrusión tiene un valor medio de 37,57 MPa para la tensión a rotura. La segunda tiene un valor de 34,13 MPa, disminución del 10 % del valor. En la tercera el valor de tensión a rotura es de 29,40 MPa con una disminución del 28 % respecto a la primera extrusión.

Por último, la variabilidad de los datos obtenidos en los ensayos de las probetas 1BA.H respecto a la tensión a rotura vuelven a ser datos más esperables, pero sin ser los esperados puesto que la primera extrusión vuelve a ser de nuevo aquella que tiene mayor variabilidad. En la primera extrusión la desviación estándar de las muestras es de 2,57 MPa, para la segunda es de 0,94 MPa mientras que para la tercera la variabilidad de las muestras tiene un valor de 1,44 MPa.

Para concluir, en la Tabla 20 se muestra los valores medios y la desviación estándar de las propiedades mecánicas calculados, y comentados previamente, de todos los ensayos de tracción de las probetas 1BA.H (orientación de impresión horizontal) clasificados por la extrusión a la que se sometía el material.

Tabla 20. Propiedades mecánicas de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

	Propiedades mecánicas - 1BA.H		
	1º Extrusión	2º Extrusión	3º Extrusión
Resistencia a tracción (MPa)	38,51 ± 2,75	35,30 ± 0,64	31,76 ± 0,38
Deformación a rotura (%)	1,46 ± 0,18	1,75 ± 0,64	2,12 ± 0,09
Módulo de Young (MPa)	3.189 ± 334	2.343 ± 229	2.001 ± 119
Tensión a rotura (MPa)	37,57 ± 2,57	34,13 ± 0,94	29,40 ± 1,44

4.4.1.1 INSPECCIÓN VISUAL

A continuación, se realiza una inspección visual de las diferentes probetas 1BA.H y a sus correspondientes fracturas después del ensayo de tracción para poder comprobar y/o corroborar el comportamiento de las propiedades mecánicas visto en el apartado anterior.



(a) Primera extrusión 1BA.H

(b) Segunda extrusión 1BA.H

(c) Tercera extrusión 1BA.H

Figura 66. Comparativa visual de la impresión de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

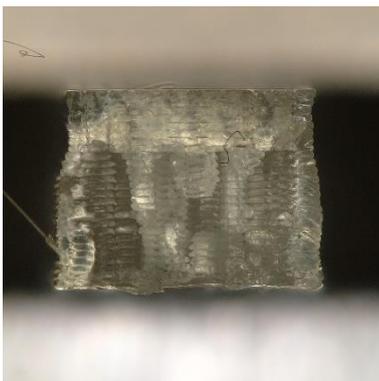
En la Figura 66 se dispone las probetas según la extrusión realizada al material, donde en la primera extrusión se muestra una probeta con las capas muy entrelazadas entre sí, es decir, con poco espacio, sin material entre ellas y donde las capas están muy unidas, incluso fundidas entre ellas. En la segunda extrusión se visualiza como las capas no están tan adheridas como en la primera y como hay más espacio sin material entre las capas. Finalmente, en la tercera extrusión se muestra una probeta de aspecto similar a la segunda, pero con más defectos sobre la consecución de las capas.

Además, hay que destacar el cambio de color que se aprecia en cada una de las extrusiones, donde la primera tiene un color blanco y casi considerado opaco, mientras que para las demás el color blanco va desapareciendo y volviéndose el material más traslucido. Esta variación de color y de claridad de la probeta está relacionado con la cristalinidad del material siendo más cristalino cuanto más opaco sea el material y por tanto tenga mejores propiedades mecánicas como se demostró en el apartado anterior.

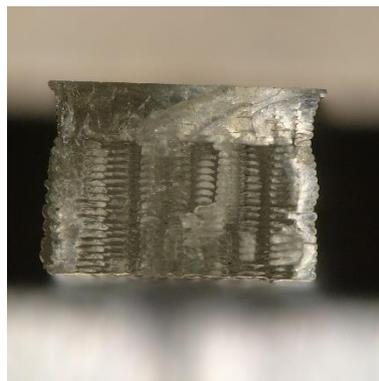
Respecto a la fractura transversal que se visualiza en la Figura 67 la probeta realizada en la primera extrusión no se distingue claramente todas capas depositadas e incluso en la parte superior el material se encuentra fusionada desapareciendo la visualización de las capas. En consecuencia, provoca un aumento de las propiedades mecánicas.

En la probeta correspondiente de la segunda extrusión, también se observa en la parte superior la fusión entre capas, pero en el resto de la fractura se visualiza con normalidad las capas depositadas una tras otra.

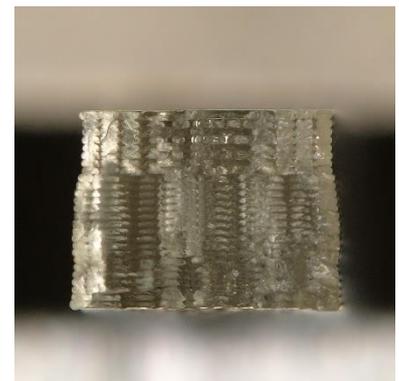
Por último, en la probeta relacionada con la tercera extrusión no se encuentran grandes zonas de fusión entre capas, que aumentaría el rendimiento de las propiedades mecánicas e incluso aparecen algunas zonas con huecos sin material depositado.



(a) Primera extrusión 1BA.H



(b) Segunda extrusión 1BA.H



(c) Tercera extrusión 1BA.H

Figura 67. Comparativa visual de la rotura transversal de las probetas 1BA.H según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

4.4.2 ORIENTACIÓN VERTICAL

En la Figura 68, se muestra una comparativa de las gráficas del ensayo de tracción de cada extrusión de las probetas impresas con una orientación vertical.

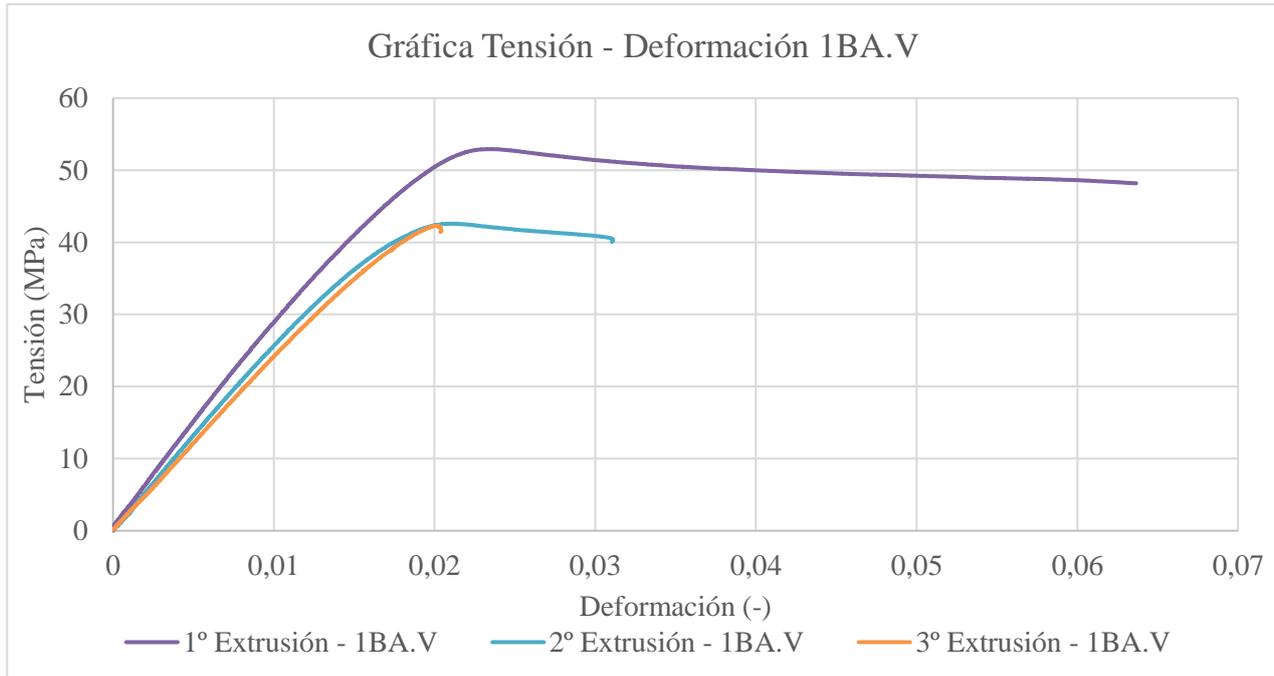


Figura 68. Gráficas tensión - deformación comparativa de las probetas 1BA.V según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la primera extrusión se obtienen los valores más altos de la resistencia a tracción, módulo de Young, deformación a rotura y tensión a rotura de todas las probetas ensayadas. La segunda y tercera extrusión tienen valores similares en el módulo de elasticidad, puesto que la pendiente de ambas gráficas tensión-deformación son análogas. Por lo tanto, las probetas de la primera extrusión tienen un comportamiento muy tenaz debido a que el área de la gráfica es muy amplia. También, se trata de una extrusión que es dúctil puesto que su deformación en la gráfica es muy alta, la diferencia entre la segunda y tercera extrusión el comportamiento dúctil de la segunda porque su valor de la deformación es mayor que en la tercera extrusión.

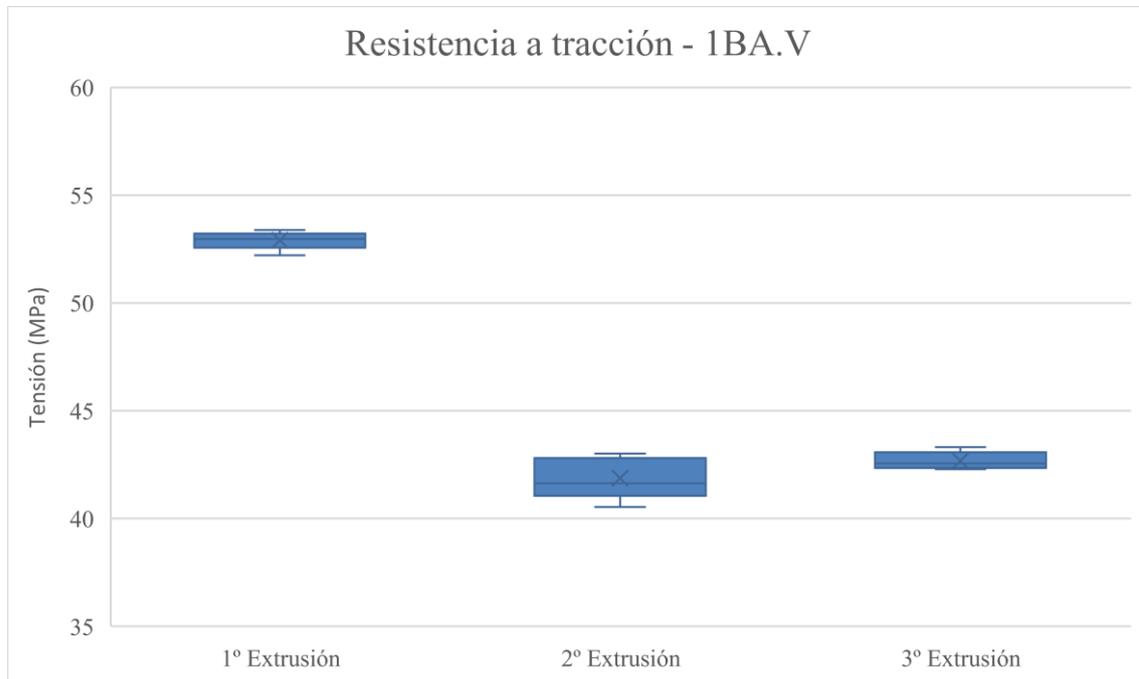


Figura 69. Comparativa de la resistencia a tracción de las probetas 1BA.V según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 69 se representa la resistencia a tracción de las diferentes probetas ensayadas clasificadas por la extrusión realizada. La primera extrusión tiene el valor más alto de las tres extrusiones con un valor medio de 52,90 MPa. Por otro lado, la segunda y tercera extrusión tienen valores análogos incluso la tercera extrusión con un valor de 42,68 MPa es superior al valor de la segunda extrusión de 41,87 MPa, siendo este un comportamiento no esperado debido a que las propiedades mecánicas deberían ser inferiores por cada extrusión realizada al material.

La variabilidad de las probetas no es muy amplia lo que significa una buena homogeneidad en estas. La primera extrusión tiene una desviación estándar de 0,43 MPa, la segunda tiene una variabilidad de las muestras de 0,97 MPa y la tercera con un valor de 0,41 MPa.

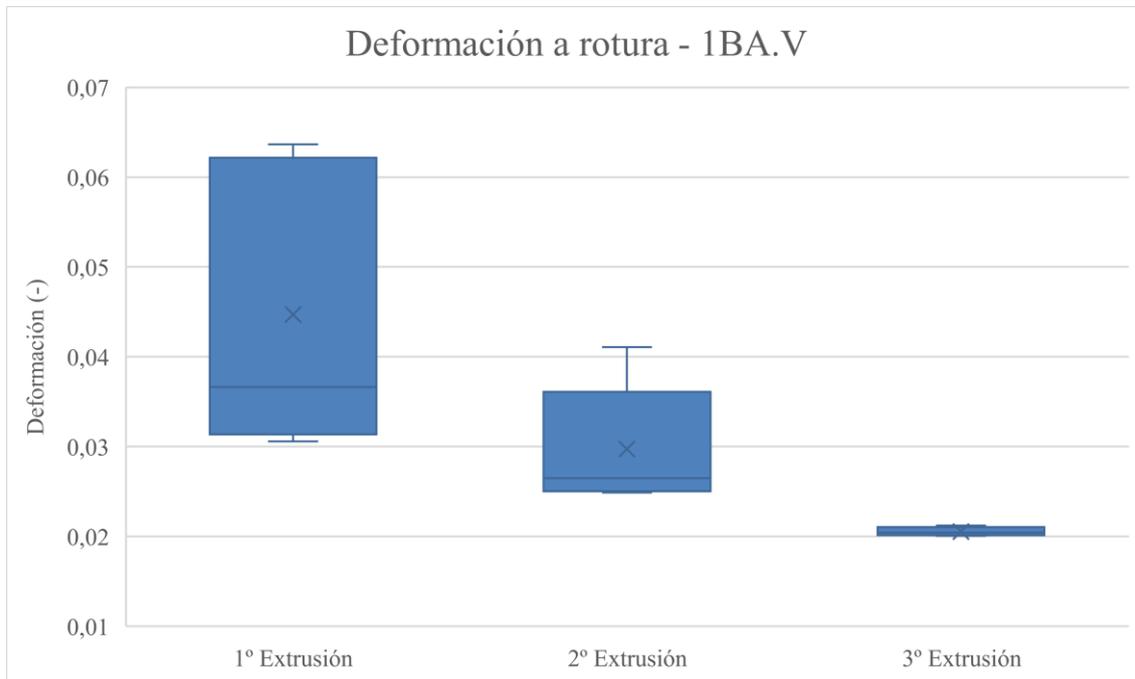


Figura 70. Comparativa de la deformación a rotura de las probetas 1BA.V según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 70 se observa la deformación a rotura de las probetas ensayadas. La primera extrusión tiene el valor más alto con un valor medio de 4,47%. Para cada ciclo de reciclaje esta deformación se reduce, significando la fragilidad en cada extrusión del material. En la segunda se obtiene un valor medio de 2,97%, una disminución del 51%. La tercera tiene un valor de 2,06%, con una disminución del 117% respecto a la primera extrusión.

La variabilidad de las muestras sufre un comportamiento no esperado debido a la suposición de que las primeras extrusiones deben de tener una mayor homogenización en el material extruido y posteriormente impreso. Sin embargo, esto no ocurre en esta propiedad mecánica ya que la primera extrusión sufre una desviación estándar de 1,61%, la segunda tiene una variabilidad de 0,97% y la tercera obtiene un 0,05%.

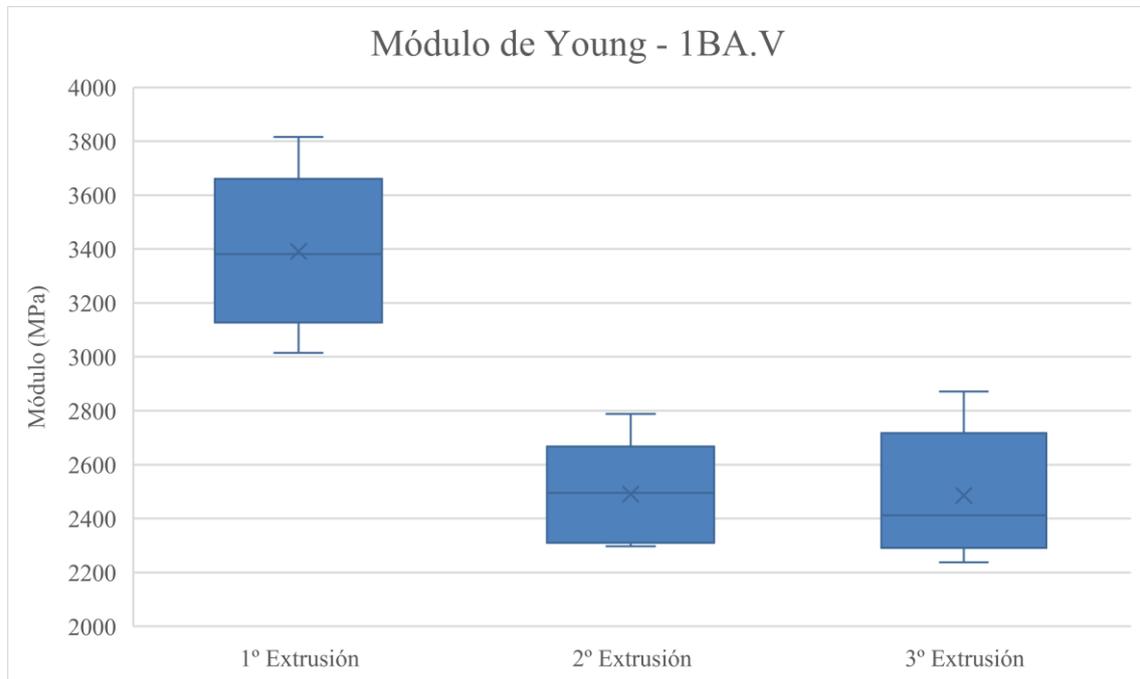


Figura 71. Comparativa del módulo de Young de las probetas 1BA.V según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 71 se muestran los valores del módulo de Young de las probetas ensayadas. La primera extrusión tiene un valor medio de 3391 MPa siendo este valor el mayor de las tres extrusiones. Para la segunda y tercera el valor medio disminuye teniendo ambas extrusiones valores medios similares con 2489 MPa y 2547 MPa respectivamente. La segunda ve reducida su rendimiento un 36% mientras que para la tercera la reducción es de tan solo un 33% respecto a la primera. Es significativo que la segunda extrusión tenga un valor tan bajo siendo superado en rendimiento por la tercera.

Por otro lado, la variabilidad de las probetas ensayadas se mantiene constante en las tres extrusiones realizadas al material, aunque no deja de ser llamativo que exista mayor dispersión en la primera que en las demás. La primera extrusión tiene un valor de desviación estándar de 299 MPa, la segunda un valor de 228 MPa y la tercera de 234 MPa.

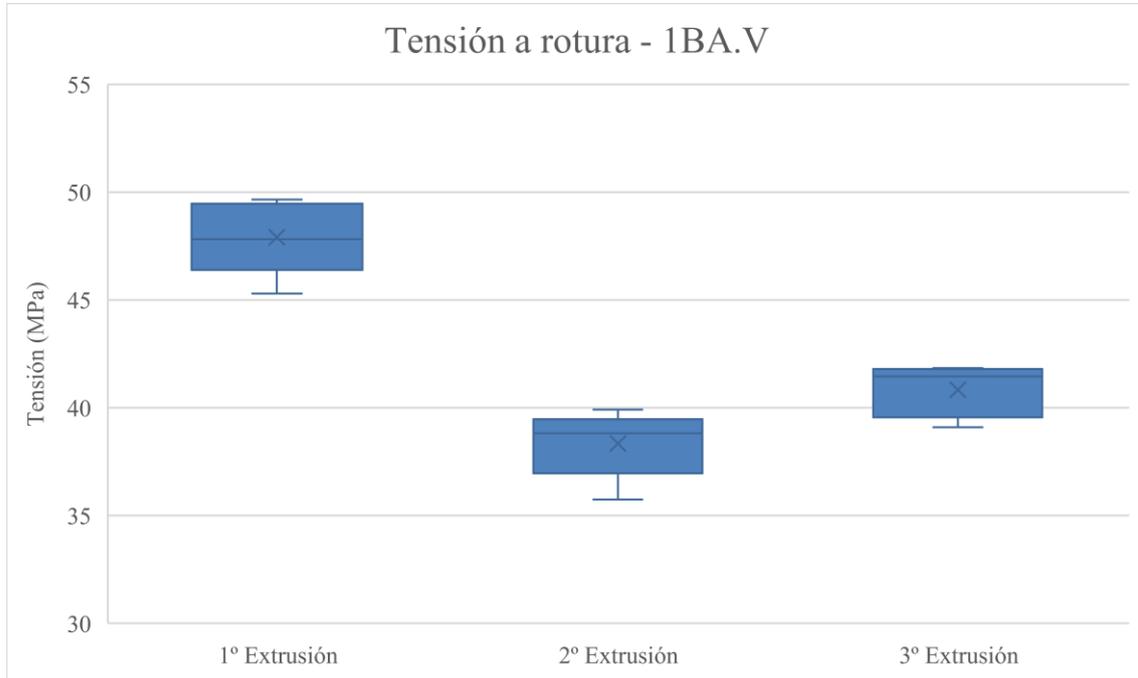


Figura 72. comparativa de la tensión a rotura de las probetas 1BA.V según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 72 se representa los valores de la tensión a rotura de las probetas ensayadas. Como ocurre a lo largo de las probetas ensayadas con la orientación vertical, la primera extrusión tiene el mayor rendimiento, con un valor de 47.90 MPa, y la segunda tiene un desempeño menor que la tercera, saliéndose de la tendencia de que para cada ciclo de reciclaje el rendimiento del material ensayado es menor. La segunda obtiene un valor medio de 38,33 MPa, disminuyendo el rendimiento un 25%, y la tercera con un valor de 40,83 MPa, con una reducción del valor del 17% respecto a la primera.

La dispersión de las probetas no es muy elevada y en las tres extrusiones ejecutadas tiene valores de carácter similar. Sin embargo, vuelve a ser característico que la mayor dispersión de las muestras se encuentre en la primera extrusión, con un valor de 1,73 MPa, y a medida que se suceden las extrusiones del material esta dispersión disminuya. Debido a que la desviación estándar de la segunda es de 1,57 MPa y de la tercera tiene un valor de 1,21 MPa.

Para concluir, en la Tabla 21 se muestran los valores medios y la desviación estándar de las propiedades mecánicas calculados, y comentados con anterioridad, de todos los ensayos de tracción de las probetas 1BA.V (orientación de impresión vertical) clasificados por la extrusión a la que se sometía el material.

Tabla 21. Propiedades mecánicas de las probetas 1BA.V según la extrusión.

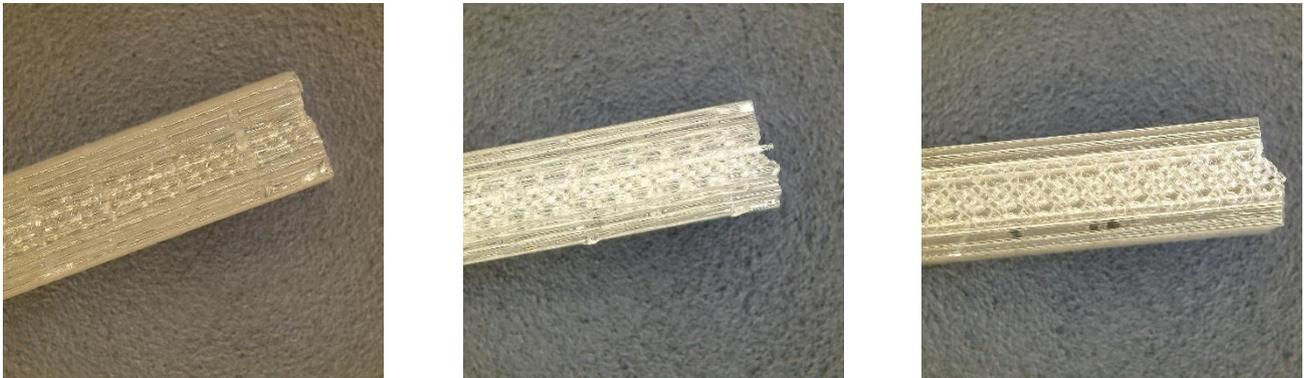
Fuente: Elaboración propia.

	Propiedades mecánicas - 1BA.V		
	1º Extrusión	2º Extrusión	3º Extrusión
Resistencia a tracción (MPa)	52,90 ± 0,43	41,87 ± 0,97	42,68 ± 0,41
Deformación a rotura (%)	4,47 ± 1,61	2,97 ± 0,97	2,06 ± 0,05
Módulo de Young (MPa)	3.391 ± 299	2.489 ± 228	2.547 ± 234
Tensión a rotura (MPa)	47,90 ± 1,73	38,33 ± 1,57	40,83 ± 1,21

4.4.2.1 INSPECCION VISUAL

A continuación, se realiza una inspección visual de las diferentes probetas 1BA.V y a sus correspondientes fracturas después del ensayo de tracción para poder comprobar y/o corroborar el comportamiento de las propiedades mecánicas visto en el apartado anterior.

En la Figura 73 se muestran las diferentes fracturas longitudinales de las probetas impresas con la orientación vertical (1BA.V) para cada extrusión. En la probeta correspondiente a la primera extrusión se visualiza como las capas depositadas se encuentran fusionadas entre sí y es casi inapreciable el tipo de relleno utilizado en la impresión. Por ende, el rendimiento de las propiedades mecánicas es el mejor en comparación a las demás extrusiones y con la forma de romper de la probeta se trata de una fractura dúctil tal y como se demostró en el apartado anterior.



(a) Primera extrusión 1BA.V

(b) Segunda extrusión 1BA.V

(c) Tercera extrusión 1BA.V

Figura 73. Comparativa visual de la rotura longitudinal de las probetas 1BA.V según la extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la probeta que corresponde a la segunda extrusión se representa una probeta con un problema de inclusión o mala impresión en el interior de ella. Además, se visualiza perfectamente el tipo de relleno impreso lo que sugiere una no buena adhesión entre capas como en la primera extrusión que se encontraba fusionadas entre ellas. Por consiguiente, estas pueden ser las razones por el bajo rendimiento respecto a las propiedades mecánicas de la segunda siendo superado en alguna de ellas por la tercera.

Por último, la probeta relacionada con la tercera extrusión tiene un aspecto muy similar a la segunda sin contener ese defecto en el interior que se encuentra en la probeta de la segunda a lo largo de ella. Las capas no se encuentran fusionadas entre ellas y se distingue el tipo de relleno de la impresión. La rotura de la probeta sugiere que se trata de una fractura frágil.

En conclusión, este análisis visual de las probetas corrobora con bastante acierto los valores recogidos por los ensayos de tracción realizados en el anterior apartado, donde el mejor rendimiento se encuentra en la primera extrusión y se han identificado los posibles factores del pobre rendimiento de las probetas impresas en la segunda extrusión con relación a la tercera.

4.4.3 ANISOTROPÍA DE LAS PROBETAS IMPRESAS

A continuación, se profundizará en el análisis de las probetas ensayadas según la orientación de impresión, también conocida como la anisotropía de la impresión. Este parámetro de impresión es capaz de cambiar el rendimiento de las propiedades mecánicas del material como se demuestra en la Figura 74.

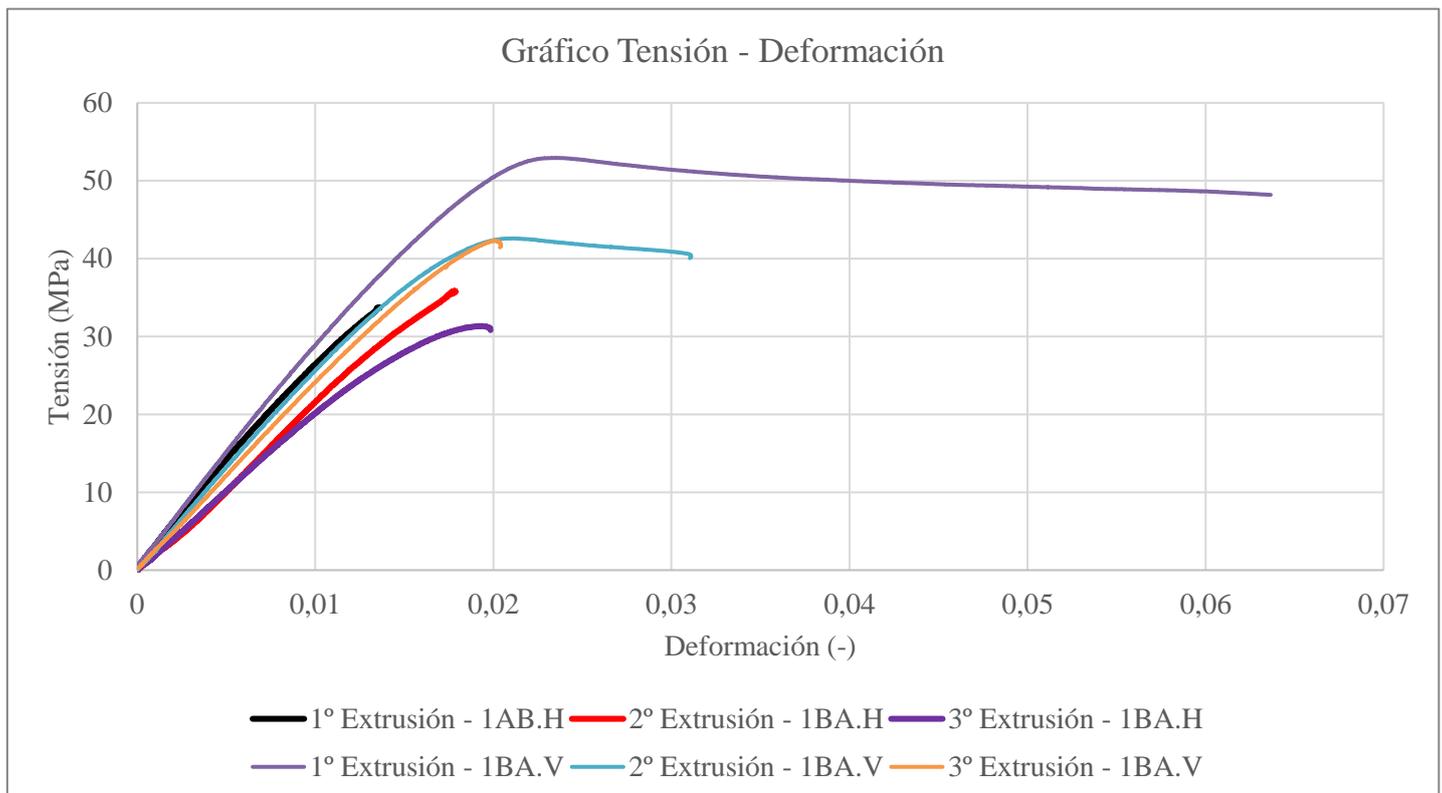


Figura 74. Gráficas tensión - deformación comparativa de las probetas según orientación y extrusión.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 74 se representa un ensayo medio a tracción de cada una de las extrusiones realizadas en las dos orientaciones de impresión, de forma horizontal (1BA.H) y de forma vertical (1BA.V). En ella se demuestra como las probetas impresas de forma vertical (1BA.V) obtiene un mayor rendimiento en las propiedades mecánicas teniendo los valores más altos de resistencia a tracción, del módulo de Young y de la tensión a rotura. También, tiene un mayor valor en la deformación a rotura teniendo un desempeño de material más tenaz que las probetas impresas con la orientación vertical que tiene un rendimiento de material frágil en el ensayo de tracción realizado.

Sin embargo, la deformación a rotura para las diferentes orientaciones de impresión sufre un rendimiento muy peculiar. Mientras que las probetas ensayadas con la orientación de impresión horizontal (1BA.H) la deformación aumenta en cada extrusión, las probetas impresas de forma vertical (1BA.V) la deformación disminuye para cada extrusión realizada al material. Es un comportamiento inusual y no esperado dado que para las probetas 1BA.H el material se vuelve más tenaz, las probetas 1BA.V se vuelve más frágil en cada extrusión, tal y como se muestra en la Figura 75.

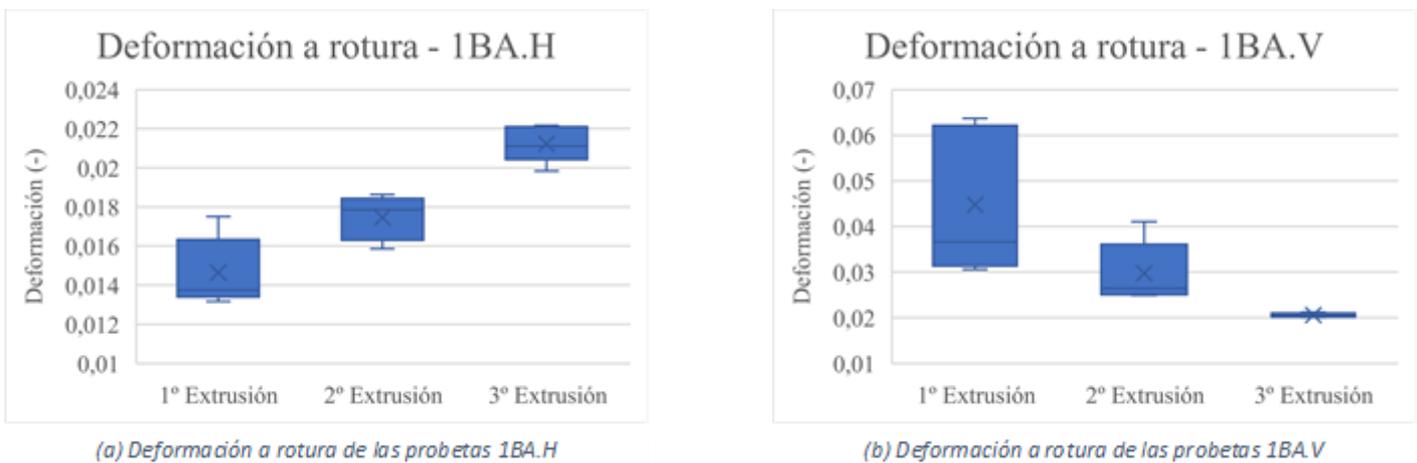


Figura 75. Comparativa de la deformación a rotura según la orientación de impresión.

Fuente: Elaboración propia.

En conclusión, la anisotropía causada por la orientación de impresión característica de la tecnología FDM afecta a las diferentes propiedades mecánicas para el ensayo de tracción, puesto que las probetas 1BA.V tiene mejor rendimiento que las probetas 1BA.H. Destacando el comportamiento del compuesto por cada extrusión realizada dado que en una orientación el material se vuelve más frágil (1BA.V) en la otra orientación el material se vuelve más tenaz (1BA.H).

4.5 ANÁLISIS TÉRMICO (DSC)

A fin de determinar las distintas propiedades térmicas del material extruido y de la influencia de los distintos parámetros y procesos realizados al material se efectúa un ensayo de calorimetría de barrido diferencial o DSC de los filamentos extruidos en cada ciclo de reciclaje mecánico realizado al material de estudio. Además, se realizan este mismo ensayo al material extruido una vez se haya impreso para analizar su efecto en las propiedades térmicas que tan importantes son para la viabilidad de la impresión con la tecnología FDM.

4.5.1 FILAMENTO EXTRUIDO

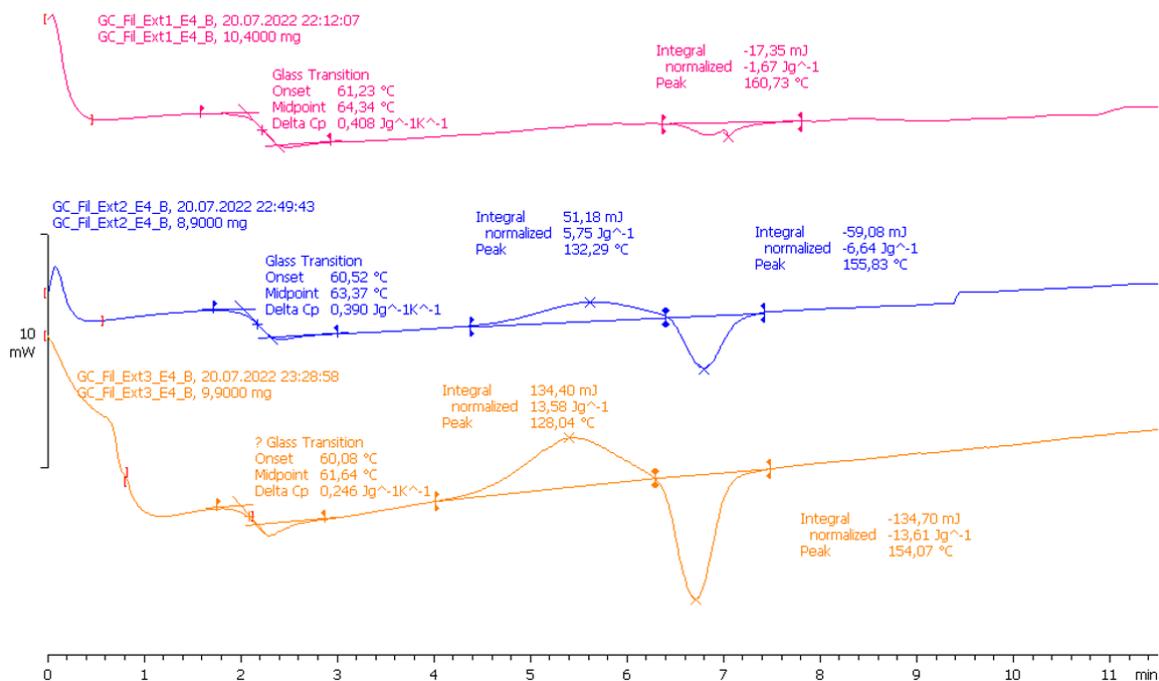


Figura 76. Termogramas de las tres extrusiones del filamento.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 76 se muestra el análisis térmico mediante un ensayo DSC de los tres filamentos de las tres extrusiones determinadas para este trabajo. El reciclaje mecánico de empleado en el material varía considerablemente la estructura macromolecular del propio material a la vista de los tres ensayos tan dispares obtenidos.

Se aprecia una disminución en el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) por cada extrusión ejecutada al material. Esta temperatura es importante al resultar clave en el comportamiento del material extruido debido a que al superar este valor el material pasa de tener un comportamiento rígido a flexible. La disminución del valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) puede ser causado por la disminución de las fuerzas intermoleculares y una mayor separación entre cadenas producido por el ciclo de reciclaje que permite una mayor facilidad en el movimiento de sus moléculas reduciendo el valor de la T_g .

A medida que se calienta el material en el ensayo de DSC se aprecia un pico exotérmico que coincide con la cristalización fría, un proceso asociado a la auto-nucleación exotérmica de las fases cristalinas por encima de la temperatura de transición vítrea, del PLA. A continuación del pico exotérmico, se visualiza un pico endotérmico correspondiente a la fusión del PLA.

Cuanto más extruido es el PLA más fácil resulta la cristalización fría del material debido a que en la primera extrusión no se aprecia este proceso y para la tercera extrusión tiene un valor de 13,58 J/g. Este aumento de la entalpía de la cristalización fría del PLA está directamente relacionado en el aumento de la entalpía de fusión, como se refleja en los picos exotérmicos significativos debidos a la cristalización en frío, cuya magnitud, iguala a los valores de los picos endotérmicos de fusión, lo que indica que, en estas condiciones de enfriamiento, las muestras son amorfas. El grado de cristalinidad del filamento de PLA es muy bajo y decrece, mínimamente, por cada ciclo de reciclaje por lo que tiene una estructura y un comportamiento amorfo, como se demostró en la sección anterior.

En conclusión, la ejecución del ciclo de reciclaje mecánico al filamento acelera el proceso de cristalización fría y de fusión, puesto que sus valores de temperaturas disminuyen. Sin embargo, es necesario un mayor aporte de energía para que el PLA realice los procesos de cristalización fría y de fusión. Además, junto con la Figura 73, donde se visualiza como el material depositado contiene más hueco libres en cada impresión realizada, puede ser debido a que se necesite más energía para fundir el material en cada extrusión. Como los parámetros de impresión son los mismos independientemente de la extrusión realizada, puede ser necesaria para que en la primera extrusión el material depositado funda perfectamente y los huecos libres sean menores, pero para las siguientes extrusiones necesitan diferentes valores en la temperatura y la velocidad de impresión para que el material depositado funda con una mejor adhesión entre capas y limite los huecos libres en la impresión.

Tabla 22. Propiedades térmicas del filamento.

Fuente: Elaboración propia.

Propiedades térmicas del filamento			
	1° Extrusión	2° Extrusión	3° Extrusión
Temperatura de transición vítrea (T_g) [°C]	64,34	63,37	61,64
Temperatura de cristalización fría (T_{CC}) [°C]	-	132,29	128,04
Temperatura fusión (T_m) [°C]	160,73	155,83	154,07
Entalpía de cristalización fría (ΔH_{CC}) [J/g]	-	5,75	13,58
Entalpía de fusión (ΔH_m) [J/g]	1,67	6,64	13,61
Grado de cristalinidad (X_c) [%]	1,79	0,96	0,03

4.5.2 MATERIAL IMPRESO

A diferencia de la sección anterior, en esta se estiman las propiedades térmicas del material utilizado en este trabajo añadiendo la etapa de la impresión 3D y de cómo modifica la estructura macromolecular del filamento extruido evaluado anteriormente.

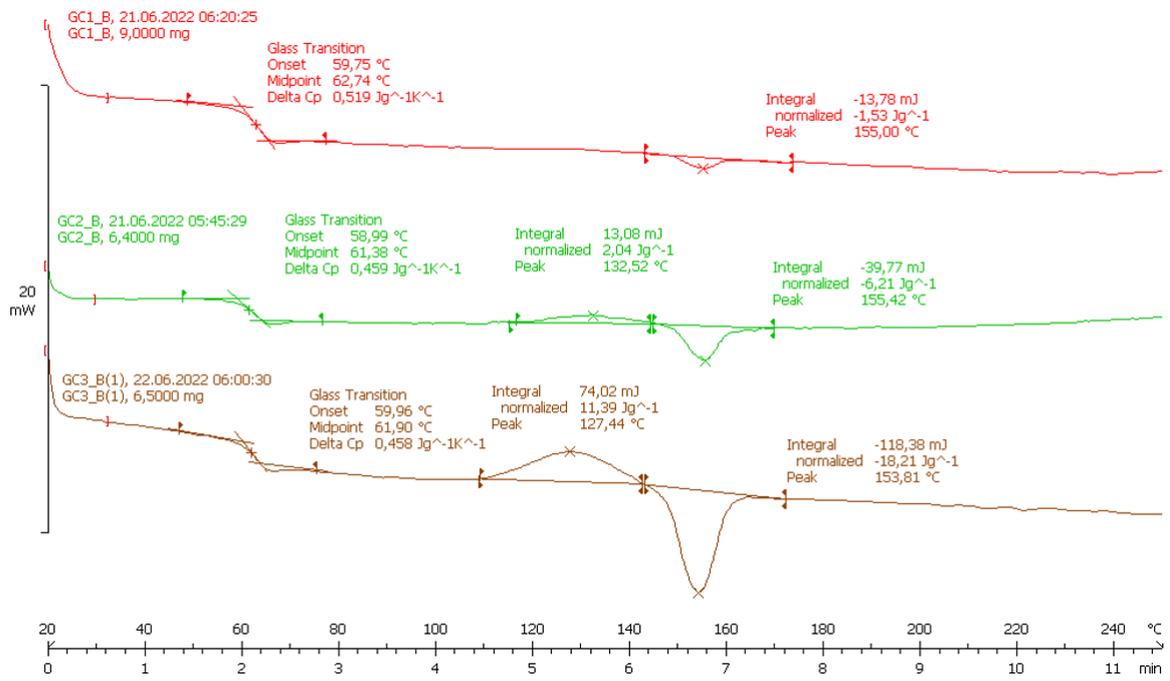


Figura 77. Termogramas de las tres extrusiones con material impreso.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 77 se muestran los tres ensayos ejecutados al material impreso de las diferentes extrusiones realizadas. El comportamiento de los tres ensayos es muy diferente entre ellos con lo que se afirma que el proceso de extrusión e impresión cambia sensiblemente la estructura macromolecular de material empleado por cada impresión.

Las diferencias entre el ensayo de DSC del filamento y del material impreso son casi irrelevantes. Con el material impreso las temperaturas de transición vítrea y de fusión se mantiene estables y la temperatura de cristalización sigue el mismo comportamiento que en el filamento. Sin embargo, el grado de cristalinidad es mayor por cada impresión realizada, este resultado entra en conflicto con los resultados obtenidos en la sección 4.4, donde los valores de las propiedades mecánicas como la inspección visual fomentan un comportamiento del material más amorfo que semicristalino (mayor tenacidad y material resultante más transparente).

Se presenta una diferencia más relevante entre la entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}) y la entalpía de fusión (ΔH_m), sugiriendo más una relación con la separación indistinta de los dos picos de interés que a una tendencia de aumento del grado de cristalinidad del material impreso. No obstante, existe una tendencia al aumento de los valores de ambas entalpías, que podría estar relacionada con un aumento del potencial de cristalización de este material. El aumento del potencial de cristalización se puede llegar a explicar por la reducción del peso molecular, ya que las cadenas más pequeñas tienen mayor movilidad para ser cristalizadas. Además, este fenómeno se produjo a temperaturas más bajas en comparación con el PLA de la primera extrusión, como puede verse en la temperatura de cristalización en frío (T_c), y que hay una tendencia a la reducción de la T_c a lo largo de los ciclos de impresión, probablemente debido a la reducción del peso molecular de este material. Respecto a la temperatura de fusión (T_m) se mostraron resultados similares para todos los ensayos.

Tabla 23. Propiedades térmicas del material impreso.

Fuente: Elaboración propia.

Propiedades térmicas del material impreso			
	1º Extrusión	2º Extrusión	3º Extrusión
Temperatura de transición vítrea (T_g) [°C]	62,74	61,38	61,90
Temperatura de cristalización fría (T_{cc}) [°C]	-	132,52	127,44
Temperatura fusión (T_m) [°C]	155,00	155,42	153,81
Entalpía de cristalización fría (ΔH_{cc}) [J/g]	-	2,04	11,39
Entalpía de fusión (ΔH_m) [J/g]	1,53	6,21	18,21
Grado de cristalinidad (X_c) [%]	1,64	4,48	7,33

Capítulo 5. CONCLUSIONES

En el desarrollo del proyecto se ha tratado de estudiar y estimar el impacto que produce los sucesivos ciclos de reciclaje mecánico, mediante la impresión FDM, al material PLA virgen respecto a las propiedades mecánicas, térmicas e inspección visual tanto al filamento extruido como a las probetas impresas. Buscando la viabilidad del propio material a lo largo del ciclo para que sea apto para la impresión 3D y la consecución de los diversos ensayos realizados.

Extrusión del filamento

Los diferentes parámetros modificables en la máquina de extrusión en el proceso de la extrusión son determinantes a la hora de obtener un filamento viable para la impresión, tanto a la hora de homogeneizar el valor del diámetro extruido sobre el valor de 1,75 mm como de minimizar los posibles defectos internos en el propio filamento que obstaculicen la impresión del material.

Además, la variación de los parámetros de extrusión sobre un mismo material afecta directamente al rendimiento mecánico a través del ensayo de tracción donde para unos determinados valores las propiedades mecánicas son superiores que para el mismo material extruido con parámetros diferentes de extrusión.

Caracterización del filamento

Las propiedades mecánicas del filamento extruido muestran una reducción en los valores mecánicos obtenidos del ensayo de tracción por cada ciclo de reciclaje al que es sometido el material. Se presenta un filamento menos tenaz en cada ciclo debido a la reducción del alargamiento del filamento.

Las propiedades térmicas del filamento presentan un cambio en la estructura macromolecular del filamento extruido, constatado a través de la gran diferencia de termogramas obtenidos entre los ensayos realizados. Además, la reducción de los valores de temperatura sugiere un mayor espacio libre en la estructura del polímero que permite una mayor movilidad dentro de ella. Según el grado de cristalinidad el filamento extruido se mantiene en un valor bajo, y constata que el filamento es amorfo.

Caracterización de las probetas

Las propiedades mecánicas obtenidas de las probetas impresas muestran un comportamiento similar al mencionado en el filamento, donde los valores mecánicos de los diferentes ensayos disminuyen cada vez que al material se le realiza un ciclo completo de reciclaje. Sin embargo, la anisotropía causada por la orientación de impresión característica de la tecnología FDM afecta a las diferentes propiedades mecánicas para el ensayo de tracción, puesto que las probetas 1BA.V tiene mejor rendimiento que las probetas 1BA.H. Destacando el comportamiento del material empleado por cada extrusión dado que en una orientación el material se vuelve más frágil (1BA.V) en la otra orientación el material se vuelve más tenaz (1BA.H).

Las propiedades térmicas del material impreso tienen un comportamiento similar al descrito para el filamento, reduciendo su rendimiento a lo largo del proceso de reciclaje mecánico. La disminución del tamaño de las macromoléculas en la estructura, causado por el seccionamiento de la trituración, permite una mayor movilidad dentro de la estructura del polímero que facilita la transición vítrea. Además, este seccionamiento dentro de la estructura del PLA facilita que la energía de cristalización en frío y de fusión aumenten en cada ciclo, aumentando el grado de cristalinidad en el material reciclado sin que las propiedades mecánicas no aumenten al tener más espacio libre dentro de la estructura del polímero.

Capítulo 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.J. Gamez, Objetivos y metas de desarrollo sostenible, Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (accessed July 30, 2022).
- [2] I. Antonopoulos, G. Faraca, D. Tonini, Recycling of post-consumer plastic packaging waste in the EU: Recovery rates, material flows, and barriers, Waste Management. 126 (2021) 694–705. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.04.002>.
- [3] AF-Plastics-the-facts-2021_250122.pdf. https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/AF-Plastics-the-facts-2021_250122.pdf (accessed July 18, 2022).
- [4] La economía circular de los plásticos. Una visión europea, 36.
- [5] The Circular Economy In Detail, <https://archive.ellenmacarthurfoundation.org/explore/the-circular-economy-in-detail> (accessed July 18, 2022).
- [6] K. Bolton, K. Rousta, Solid Waste Management Toward Zero Landfill, in: 2019: pp. 53–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00004-9>.
- [7] A. Nussinovitch, 13 - Biopolymer Films and Composite Coatings, in: S. Ebnesajjad (Ed.), Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, William Andrew Publishing, Boston, 2013: pp. 295–327. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00013-6>.
- [8] K. Pal, A.T. Paulson, D. Rousseau, 14 - Biopolymers in Controlled-Release Delivery Systems, in: S. Ebnesajjad (Ed.), Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, William Andrew Publishing, Boston, 2013: pp. 329–363. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00014-8>.
- [9] J.M. Ruso, P.V. Messina, eds., Biopolymers for Medical Applications, CRC Press, Boca Raton, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315368863>.
- [10] N. Peelman, P. Ragaert, B. De Meulenaer, D. Adons, R. Peeters, L. Cardon, F. Van Impe, F. Devlieghere, Application of bioplastics for food packaging, Trends in Food Science & Technology. 32 (2013) 128–141. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.06.003>.
- [11] EUBIO_Admin, Bioplastics, n.d. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (accessed July 18, 2022).
- [12] grace, Biodegradable vs. Compostable vs. Oxo-Degradable, Green Dot Bioplastics. (2018). <https://www.greendotbioplastics.com/biodegradable-vs-compostable-vs-oxo-degradable-plastics-a-straightforward-explanation/> (accessed July 18, 2022).
- [13] FA_06_Biokunststoffe_Kurz_es.pdf, (n.d.). https://www.k-online.com/cgi-bin/md_k/lib/all/lob/return_download.cgi/FA_06_Biokunststoffe_Kurz_es.pdf?ticket=g_u_e_s_t&bid=823&no_mime_type=0 (accessed July 18, 2022).
- [14] S.A. Ashter, 1 - Introduction, in: S.A. Ashter (Ed.), Introduction to Bioplastics Engineering, William Andrew Publishing, Oxford, 2016: pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39396-6.00001-4>.

- [15] S.A. Ashter, 5 - Types of Biodegradable Polymers, in: S.A. Ashter (Ed.), Introduction to Bioplastics Engineering, William Andrew Publishing, Oxford, 2016: pp. 81–151. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39396-6.00005-1>.
- [16] S. Srivastava, Plastic Waste Management by Substituting Natural Fibres, JSEMAT. 02 (2012) 292–294. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2012.24044>.
- [17] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I.P.S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali, Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, Composites Part B: Engineering. 115 (2017) 409–422. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>.
- [18] D. Briassoulis, M. Hiskakis, E. Babou, Technical specifications for mechanical recycling of agricultural plastic waste, Waste Management. 33 (2013) 1516–1530. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.004>.
- [19] El Proceso de Reciclaje de Plástico ¿Cómo se hace?  SINTAC, (2021). <https://sintac.es/fases-del-proceso-de-reciclado-del-plastico/> (accessed July 18, 2022).
- [20] C. Barlow, D. Morgan, Polymer film packaging for food: An environmental assessment, Resources, Conservation and Recycling. 78 (2013) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.07.003>.
- [21] ECG-Bulletin-July-2013_tcm18-233368.pdf, (n.d.). https://www.rsc.org/images/ECG-Bulletin-July-2013_tcm18-233368.pdf (accessed July 18, 2022).
- [22] J. Horvath, R. Cameron, Mastering 3D Printing: A Guide to Modeling, Printing, and Prototyping, Edición: 2nd ed., Apress, Berkeley, CA, 2020.
- [23] Q. Zeng, Z. Xu, Y. Tian, Y. Qin, Progress of the Modelling of a Direct Energy Deposition Process in Additive Manufacturing, (2016) 7.
- [24] M. Despeisse, M. Baumers, P. Brown, F. Charnley, S.J. Ford, A. Garmulewicz, S. Knowles, T.H.W. Minshall, L. Mortara, F.P. Reed-Tsochas, J. Rowley, Unlocking value for a circular economy through 3D printing: A research agenda, Technological Forecasting and Social Change. 115 (2017) 75–84.
- [25] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, Composites Part B: Engineering. 143 (2018) 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- [26] L. Kenny, C. Alvarez, F. Regrigo, C. Lagos, Influencia del porcentaje de relleno en la resistencia mecánica en impresión 3D, por medio del método de Modelado por Deposición Fundida (FDM), Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería., 24 (2016) 17–24.
- [27] F. Calignano, D. Manfredi, E.P. Ambrosio, S. Biamino, M. Lombardi, E. Atzeni, A. Salmi, P. Minetola, L. Iuliano, P. Fino, Overview on Additive Manufacturing Technologies, Proceedings of the IEEE. 105 (2017) 593–612. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2016.2625098>.
- [28] A. Varotsis, Introduction to FDM 3D printing, 3D Hubs. (2016). <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-fdm-3d-printing/> (accessed June 23, 2020).
- [29] L. C, Guía completa: Deposición de energía directa, te lo contamos todo!, 3Dnatives. (2019). <https://www.3dnatives.com/es/guia-deposicion-de-energia-directa-100920192/> (accessed July 18, 2022).

- [30] J. Tuominen, Directed energy deposition - Advances in surfacing, remanufacturing & additive manufacturing, 2016.
- [31] S. Oceanz, How to design parts for SLS 3D printing | 3D Hubs, (2016). <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/how-design-parts-sls-3d-printing/> (accessed June 23, 2020).
- [32] Additively, Additively. <https://www.additively.com/en/learn-about/3d-printing-technologies> (accessed July 18, 2022).
- [33] Z.-X. Low, Y.T. Chua, B.M. Ray, D. Mattia, I.S. Metcalfe, D.A. Patterson, Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques, *Journal of Membrane Science*. 523 (2017) 596–613. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.006>.
- [34] N. Shahrubudin, T.C. Lee, R. Ramlan, An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications, (2019). <https://doi.org/10.1016/J.PROMFG.2019.06.089>.
- [35] Process Comparison - CustomPartNet, (2016). <https://www.custompartnet.com/rapid-process-compare?p=89,127,91,90,168,94,169> (accessed June 23, 2020).
- [36] Fused Deposition Modeling (FDM), (n.d.). <https://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling> (accessed July 19, 2022).
- [37] FUSED DEPOSITION MODELING FDM, Blog Ingenius. (2017). <https://eddm.es/blog-ingenius/fused-deposition-modeling-fdm/> (accessed July 18, 2022).
- [38] DESIGN FOR ADDITIVE MANUFACTURING: ANISOTROPÍA, Blog Ingenius. (2019). <https://eddm.es/blog-ingenius/design-for-additive-manufacturing-anisotropia-en-impresion-3d/> (accessed July 19, 2022).
- [39] What is FDM (Fused Deposition Modeling) 3D printing? Explained by Hubs | Hubs, (n.d.). <https://www.hubs.com/knowledge-base/what-is-fdm-3d-printing/> (accessed July 18, 2022).
- [40] Leapfrog 3D Printers, 3D Printing with Polypropylene, Leapfrog 3D Printers. (2018). <https://www.lpfrg.com/guides/3d-printing-polypropylene/> (accessed June 29, 2020).
- [41] S. S, Guía completa: plásticos en la impresión 3D, 3Dnatives. (2020). <https://www.3dnatives.com/es/plasticos-impresion-3d-22072015/> (accessed July 18, 2022).
- [42] MATERIALES AVANZADOS PARA FDM, PAEK: PEEK, PEKK Y PEI, Blog Ingenius. (2019). <https://eddm.es/blog-ingenius/materiales-avanzados-fdm-paek-peek-pekk-pei-ultem/> (accessed July 18, 2022).
- [43] Graphenano | Graphenano Nanotechnologies - Grupo Graphenano, Graphenano Nanotechnologies. (n.d.). <https://www.graphenano.com/> (accessed July 18, 2022).
- [44] K. Masutani, Y. Kimura, Chapter 1 PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer, (2014) 1–36. <https://doi.org/10.1039/9781782624806-00001>.
- [45] A. Jiménez, M. Peltzer, R. Ruseckaite, eds., Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014. <https://doi.org/10.1039/9781782624806>.
- [46] A.Z. Naser, I. Deiab, F. Defersha, S. Yang, Expanding Poly(lactic acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Applications: A Review on Modifications and Effects, *Polymers*. 13 (2021) 4271. <https://doi.org/10.3390/polym13234271>.

- [47] K. Martinez, M. Arias-Tapia, J. Useche, D. Escobar Macías, Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*. 30 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02207-1>.
- [48] R. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, eds., *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470649848>.
- [49] M. Murariu, P. Dubois, PLA composites: From production to properties, *Adv Drug Deliv Rev*. 107 (2016) 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.
- [50] S. Wickramasinghe, T. Do, P. Tran, FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments, *Polymers*. 12 (2020) 1529. <https://doi.org/10.3390/polym12071529>.
- [51] R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt, Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*. 35 (2010) 338–356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.
- [52] V.E.T. H, R.K. R, G.D. A, G.P. R, Applications of life cycle assessment to NatureWorks polylactide (PLA) production, *Polymer Degradation and Stability*. 80 (2003) 403–419.
- [53] Y. Tokiwa, B.P. Calabia, Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), *Appl Microbiol Biotechnol*. 72 (2006) 244–251. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0488-1>.
- [54] A.J.R. Lasprilla, G.A.R. Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini, R.M. Filho, Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - a review, *Biotechnol Adv*. 30 (2012) 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>.
- [55] L. J, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers., *Polymer Degradation and Stability*. 59 (1998) 145–152.
- [56] B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn, Poly(lactic acid) fiber: An overview, *Progress in Polymer Science*. 32 (2007) 455–482. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>.
- [57] K.J. Burg, W.D. Holder, C.R. Culberson, R.J. Beiler, K.G. Greene, A.B. Loeb sack, W.D. Roland, D.J. Mooney, C.R. Halberstadt, Parameters affecting cellular adhesion to polylactide films, *J Biomater Sci Polym Ed*. 10 (1999) 147–161. <https://doi.org/10.1163/156856299x00108>.
- [58] B. N. Turner, R. Strong, S. A. Gold, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling, *Rapid Prototyping Journal*. 20 (2014) 192–204. <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2013-0012>.
- [59] J. Rydz, W. Sikorska, M. Kyulavska, D. Christova, Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development, *Int J Mol Sci*. 16 (2014) 564–596. <https://doi.org/10.3390/ijms16010564>.
- [60] E.H. Tümer, H.Y. Erbil, Extrusion-Based 3D Printing Applications of PLA Composites: A Review, *Coatings*. 11 (2021) 390. <https://doi.org/10.3390/coatings11040390>.
- [61] L. C, ¿Qué tan “ecológico” es realmente el filamento PLA?, *3Dnatives*. (2019). <https://www.3dnatives.com/es/ecologico-realmente-filamento-pla-230720192/> (accessed July 18, 2022).

- [62] Á. Díaz-García, J.Y. Law, A. Cota, A. Bellido-Correa, J. Ramírez-Rico, R. Schäfer, V. Franco, Novel procedure for laboratory scale production of composite functional filaments for additive manufacturing, *Materials Today Communications*. 24 (2020) 101049. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101049>.
- [63] Schematic-overview-of-extrusion-system.png (835×794). <https://support.3devo.com/wp-content/uploads/2018/06/Schematic-overview-of-extrusion-system.png> (accessed July 18, 2022).
- [64] Kit Original Prusa i3 MK3S+ | Impresoras 3D Original Prusa vendidas directamente por Josef Prusa, Prusa3D by Josef Prusa. <https://www.prusa3d.com/es/producto/kit-original-prusa-i3-mk3s-3/> (accessed July 18, 2022).
- [65] ZP Digital Force Gauge - Imada Inc., (n.d.). <https://imada.com/products/zp-digital-force-gauge/> (accessed July 20, 2022).
- [66] UNE 116005:2012 Fabricación por adición de capas en materiales. <https://tienda.aenor.com/norma-une-116005-2012-n0049159> (accessed July 18, 2022).
- [67] Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales.
- [68] Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- [69] Maquina de ensayo de materiales electromecánica EUROTTEST | IBERTEST. <https://www.ibertest.es/products/maquina-de-ensayo-electromecanica-serie-eurotest/> (accessed July 20, 2022).
- [70] <https://www.areatecnologia.com>, ensayo de traccion. <https://www.areatecnologia.com/materiales/ensayo-de-traccion.html> (accessed July 18, 2022).
- [71] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry, 2.*, nd rev. a. enlarged ed. Softcover version of original hardcover edition 2003, Springer Berlin, Berlin, 2010.
- [72] M. Ángel Llorente Uceta, A. Horta Zubiaga, *Técnicas de caracterización de polímeros*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 1991.
- [73] J.M. Albella, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España), *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1993.
- [74] R. Balart Gimeno, J. Lopez Martinez, D. García Sanoguera, F. Parres García, *Técnicas experimentales de análisis de Polímeros*, UPV, 2003.
- [75] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere*. 251 (1973) 980–990. <https://doi.org/10.1007/BF01498927>.
- [76] The New Olympus DSX1000 Digital Microscope Greatly Improves Inspection and Analysis Speed: 2019: News: Olympus. <https://www.olympus-global.com/news/2019/nr01262.html> (accessed July 18, 2022).