



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“Estudio de materiales compuestos PLA/relleno
lignocelulósico para la generación de filamentos para
impresión en 3D”**

Tesis que presenta

Baltazar David Aké Concha

En opción al título de

Maestro en Ciencias (Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México

septiembre 2022

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: _____

Nombre: Baltazar David Aké Concha

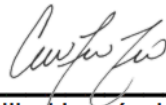
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Baltazar David Aké Concha titulado “**Estudio de materiales compuestos PLA-relleno lignocelulósico para la generación de filamentos para impresión en 3D**”, fue realizado en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Gonzalo Carillo Baeza de tesis y la Dra. Eliana Agaliotis, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencia de los Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 17 de agosto de 2022

Agradecimientos

- Agradecer al financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el proyecto para Ciencia Básica (2017-2018) No. A1-S-8864 y la beca de maestría No.1035613 otorgado para realizar el presente trabajo.
- Al Centro de Investigación Científica de Yucatán por permitirme el uso de su infraestructura e instalaciones; al personal técnico de la unidad de materiales, en especial al M.C. Francisco Koh Dzul por su apoyo general en el desarrollo del proyecto, al Dr. Alejandro May por su colaboración en las técnicas TGA, FTIR, DSC y pruebas reológicas y al IQ. Santiago Duarte Aranda por su importante colaboración en las micrografías SEM.
- A los directores de esta tesis, el Dr. Gonzalo Carrillo Baeza y la Dra. Eliana Agaliotis por su importante dirección, incontable confianza, paciencia y gran apoyo en la consecución de los objetivos; así como sus valiosas enseñanzas que serán reservadas para mi vida profesional.
- Al comité tutorial Dr. Emmanuel Flores Johnson, Dr. Alex Valadez González, por sus valiosas contribuciones, gran apoyo y colaboración otorgados para la conclusión de esta tesis.
- Al comité revisor Dr. Juan Pablo Morales Áreas y Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis por las aportaciones y revisiones realizadas a este trabajo de tesis.

DEDICATORIA

- A Dios, por su bendición; por abrirme la mente, otorgarme salud y fortalezas para alcanzar mis objetivos.
- Agradezco infinitamente a mi esposa Angela Araujo por su apoyo y por siempre alentarme a superar mis objetivos; mi madre, padre y hermana por siempre poner su confianza en mí.
- A mis amigos: Arce Daniel, Francisco y Gerardo por su apoyo incondicional.
- Y a todas las personas que colaboraron de manera directa e indirecta en la realización de esta tesis.

Contenido

RESUMEN	viii
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVOS	3
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
JUSTIFICACIÓN	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1 Material compuesto	5
1.2 Material compuesto plástico madera	5
1.2.1 Ventajas de los <i>WPC</i>	6
1.2.2 Desventajas de los <i>WPC</i>	7
1.3 <i>WPC</i> con matriz de <i>PLA</i>	7
1.4 Ácido Poliláctico	8
1.5 Material lignocelulósico	10
1.5.1 Generalidades del Henequén	12
1.5.2 Generalidades del Jabín	12
1.6 Agente de acoplamiento	13
1.7 Estabilidad dimensional en los <i>WPC</i>	14
1.7.1 Efecto de la absorción de humedad en los <i>WPC</i>	15
1.8 Procesos de manufactura aplicados a polímeros termoplásticos	17
1.8.1 Extrusión de filamentos de polímeros	17
1.8.2 Moldeo por compresión	20
1.9 Impresión 3D	21
1.10 Caracterización físico-química de compuestos <i>PLA</i> -relleno lignocelulósico	24
1.10.1 Reología	24
1.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (<i>SEM</i>)	28

1.10.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>).....	29
1.10.4 Análisis Termogravimétrico (<i>TGA</i>)	31
1.10.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (<i>DSC</i>)	33
CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	35
2.1 Materiales.....	35
2.2 Diseño experimental	36
2.3 Obtención de partículas de material lignocelulósico.	37
2.4 Secado de los materiales	39
2.5 Manufactura de probetas de PLA puro usando la técnica de moldeo por compresión.	39
2.6 Extrusión de filamentos de PLA-relleno lignocelulósico.	40
2.7 Impresión 3D	43
2.8 Discos de material compuesto para pruebas reológicas.....	44
2.9 Estudio por Microscopía Electrónica de Barrido <i>SEM</i>	45
2.10 Estudio por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier <i>FTIR</i>	45
2.11 Estudio por Análisis Termogravimétrico <i>TGA</i>	45
2.12 Estudio por calorimetría Diferencial de Barrido <i>DSC</i>	46
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1 Proceso de tamizado	47
3.2 Análisis mecánico a muestras de control	48
3.3 Análisis mecánico a muestras preliminares	50
3.4 Análisis mecánico a compuestos con henequén	51
3.5 Análisis mecánico a compuestos con jabón.....	52
3.6 Comparación de la resistencia entre las muestras con jabón y henequén.....	53
3.7 Comparación entre procesos de 1ra y 2da extrusión	54
3.8 Análisis comparativo entre muestras con agente acoplante.....	56
3.9 Análisis reológico de compuestos con jabón y henequén	57

3.10 Caracterización morfológica.....	60
3.11 Caracterización físico-química de los compuestos PLA-relleno lignocelulósico.....	63
CONCLUSIONES.....	67
REFERENCIAS	70

Lista de figuras

Figura 1. Diferentes configuraciones de refuerzos en matriz polimérica [16].	5
Figura 2. Rutas de polimerización del PLA[14].	8
Figura 3. a) estructura química de la celulosa, b) estructura del material lignocelulósico [15][33].	10
Figura 4. SEM del polvo de madera de pino[15].	11
Figura 5. Mecanismo del agente acoplador entre la interface refuerzo matriz [18].	14
Figura 6. Absorción de humedad en filamentos extruidos [54].	16
Figura 7. Mecanismo de absorción de humedad en WPC [15].	16
Figura 8. Mecanismo básico del proceso de extrusión [56].	18
Figura 9. Esquema que muestra las funciones de una extrusora mono-tornillo [58].	19
Figura 10. (a) Efecto de escalamiento (Weissenberg) en fluidos poliméricos, (b) Expansión de extrusión [62].	19
Figura 11. Proceso de moldeo por compresión generalizado [57].	21
Figura 12. Moldeo por Deposición Fundida (FDM) [1].	23
Figura 13. El esfuerzo cortante produce una deformación continua en el fluido: (a) elemento deformándose a una velocidad $\delta\theta/\delta t$; (b) esfuerzo cortante en un fluido newtoniano en la zona cercana a la pared [70].	25
Figura 14. Comportamiento de la viscosidad newtoniana y adelgazamiento por esfuerzo cortante [62].	26
Figura 15. Esquema de un sistema de medición de índice de fluidez [62].	26
Figura 16. La influencia de varios parámetros en la viscosidad del polímero[62].	27
Figura 17. Diagrama esquemático de un reómetro de placas paralelas [63].	28
Figura 18. Microscopía óptica (OM); Dispersión de luz de ángulo pequeño (SALS); Microscopía electrónica de barrido (SEM); Microscopía óptica de barrido de campo cercano (SNOM); Microscopía electrónica de transmisión (TEM); Microscopía de túnel de barrido (STM); Microscopía de fuerza atómica (AFM); dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS); Dispersión de rayos X de gran angular (WAXS); Dispersión de electrones de ángulo pequeño (SAES) [76].	29
Figura 19. Espectro electromagnético [77].	30

Figura 20. Transmisión de imágenes FTIR de PA, aceite de silicona y PTFE en la mezcla de polímeros. El tamaño de la imagen es $266 \times 266 \mu\text{m}^2$. (a) Imagen visible de la mezcla de polímeros. Imágenes FTIR creadas integrando, (b) la banda de poliamida entre 1677 y 1597 cm^{-1} , (c) la banda de aceite de silicona entre 1290 y 1240 cm^{-1} , y (d) la banda de PTFE entre 1174 y 1122 cm^{-1} . Las regiones rojas representan una concentración alta, mientras que las regiones azules representan una concentración baja [76].	31
Figura 21. Curva típica de un análisis termogravimétrico[79].	33
Figura 22. Curva DSC del polietileno tereftalato, las áreas sombreadas representan el calor absorbido o liberado[74].	34
Figura 23. Diagrama de flujo de trabajo realizado.	36
Figura 24. Esquema principal de la obtención de partículas de PLA y material lignocelulósico.	38
Figura 25. Proceso de moldeo por compresión: a) bascula, b) lubricación del molde, c) llenado de los moldes con los pellets de PLA, d) inicio de proceso, e) extracción de especímenes.	40
Figura 26. Configuración dimensional de probetas impresas en 3D y de moldeo por compresión.	40
Figura 27. Proceso de extrusión de filamentos.	41
Figura 28. Esquema representativo del proceso de extrusión. a) componentes que conforman el equipo de extrusión para obtener, b) filamentos de 1 proceso de extrusión y c) filamentos con 2 procesos de extrusión.	42
Figura 29. Componentes del equipo de impresión 3D, a) ULTIMAKER S5, b) Entrada del filamento compuesto, c) Boquilla de impresión y d) dirección de impresión.	43
Figura 30. Acabados superficiales por impresión 3D para a) PLA puro, b) con filamentos de primera extrusión y c) con filamentos de segunda extrusión.	44
Figura 31 Geometría y dimensión de muestras para pruebas reológicas.	45
Figura 32. a) Tamaño promedio de partícula y b) Porcentaje de la cantidad de partículas que ocupa un grupo de 100 g de material lignocelulósico.	47
Figura 33. Microscopía óptica para a) henequén y b) jabón.	48
Figura 34. Resultados de las muestras de control a) gráfica esfuerzo-deformación y b) falla en probeta impresa en 3D.	48

Figura 35. Probetas obtenidas por la técnica de a) impresión 3D, b) dirección de impresión 3D y c) moldeo por compresión.	49
Figura 36. Grafica de esfuerzo deformación a grupos preliminares de a) Jabín y b) Henequén.	51
Figura 37. Comportamiento mecánico de muestras de henequén, a) grafica esfuerzo-deformación y b) modo de falla.	51
Figura 38. Comportamiento mecánico de muestras de jabín, a) grafica esfuerzo-deformación y b) Fractura.	53
Figura 39. Comparativa de resistencia entre grupos de jabín y henequén.	54
Figura 40. Comparación mecánica entre procesos de extrusión del jabín sobre su a) resistencia máxima y b) su deformación máxima.	55
Figura 41. Comparación de resistencia y deformación de compuestos con henequén respecto de su a) porcentaje de fibra y b) deformación máxima.	56
Figura 42. Comparación de la resistencia mecánica entre probetas con MA y sin MA.	57
Figura 43. Análisis reológico de PLA-relleno lignocelulósico con henequén de a) viscosidad y b) esfuerzo cortante.	58
Figura 44. Análisis reológico de PLA-relleno lignocelulósico con jabín de a) viscosidad y b) esfuerzo cortante.	59
Figura 45. Micrografías de partículas de a) jabín y b) henequén.	60
Figura 46. Morfología de los compuestos con 3% de jabín para a) J(3%)-1e, b) J(3%)-2e y c) MC-J(3%).	61
Figura 47. Micrográficas de compuestos con 3% de henequén para a) H(3%) y b) MC-H(3%).	62
Figura 48. FTIR de compuestos con 3% de jabín y henequén.	63
Figura 49. Termografías de a) TGA y b) DTGA.	65
Figura 50. Termograma DSC de PLA y compuestos PLA-relleno lignocelulósico.	65

Lista de tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas generales del PLA.	8
Tabla 2. Propiedades físicas del PLA.	9
Tabla 3. Características del PLA Ingeo2003D[31][32].	10
Tabla 4. Ventajas y desventajas de material lignocelulósico.	11
Tabla 5. Conversión de unidades de malla a micrómetros [15].	12
Tabla 6. Propiedades de la fibra de henequén [37][39].	12
Tabla 7. Composición química del jabón [43].	13
Tabla 8. Recomendaciones de tratamientos térmicos para algunos polímeros de especial interés.	17
Tabla 9. Clasificación de extrusoras de polímeros [60].	18
<i>Tabla 10. Definición de algunas tecnologías de impresión 3D [1].</i>	<i>22</i>
Tabla 11. Tecnologías de impresión y materiales poliméricos típicos [68].	23
Tabla 12. Métodos espectroscópicos comunes utilizados para tratar con las regiones del espectro [77].	30
Tabla 13. Técnicas de análisis térmicos [79].	32
Tabla 14. Composición de los materiales compuestos propuestos para este proyecto	37
Tabla 15. Parámetros de extrusión de filamentos.	41
Tabla 16. Valores de rendimiento mecánico de muestras de PLA y MC_PLA	50
Tabla 17. Valores representativos de los grupos de henequén.	52
Tabla 18. Valores representativos de los grupos de jabón.	53
Tabla 19. Propiedades térmicas de los compuestos PLA-relleno lignocelulósico	66

RESUMEN

La manufactura aditiva (o impresión 3D) permite generar prototipos con diseños y dimensiones complejas de manera más eficiente en comparación con sus contrapartes (moldeo por compresión, moldeo manual, etc.). Estudios previos muestran que los materiales compuestos de matriz termoplástica y relleno lignocelulósico poseen propiedades mecánicas importantes, y propiedades amigables con el medio ambiente como reducción del contenido de plástico, susceptibilidad a ser reutilizado y pronta degradación, a diferencia de productos hechos de plásticos sintético puro. Este trabajo se enfoca en la generación de filamentos extruidos para impresión 3D hechos con partículas lignocelulósicas de tamaño promedio en el intervalo de $90\mu\text{m} < d \leq 250\mu\text{m}$ de henequén (*Agave fourcroydes*) y de jabín (*Piscidia piscipula* (L.) Sarg.), plantas endémicas del estado de Yucatán, México; las cuales fueron embebidas en una matriz de ácido Poliláctico (PLA). El efecto del contenido de partículas en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos fue analizado. Se encontró que un contenido entre 1% a 3% de partículas generó rendimientos mecánicos importantes y su modo de falla está relacionado a la rotura del material de modo frágil.

ABSTRACT

Additive manufacturing (or 3D printing) allows prototypes with complex designs and dimensions to be generated more efficiently compared to its counterparts (compression molding, manual molding, etc.). Previous studies show that composite materials of thermoplastic matrix and lignocellulosic filler have important mechanical properties, and environmentally friendly properties such as reduction of plastic content, susceptibility to be reused and rapid degradation, unlike products made of pure synthetic plastics. This work focuses on the generation of extruded filaments for 3D printing made with lignocellulosic particles of average size in the range of $90\mu\text{m} < d \leq 250\mu\text{m}$ from henequen (*Agave fourcroydes*) and Jabín (*Piscidia piscipula* (L.) Sarg.), plants endemic to the state of Yucatan, Mexico; which were embedded in a matrix of Polylactic Acid (PLA). The effect of particle content on the mechanical properties of composite materials was analyzed. It was found that a content between 1% and 3% of particles generated important mechanical yields and its failure mode is related to the breakage of the material in a brittle way.

INTRODUCCIÓN

La manufactura aditiva (*AM*) mejor conocida como impresión 3D, se ha adaptado para la generación rápida y eficiente de prototipos y de objetos con diversas geometrías [1]. El proceso es realizado por capas aditivas donde el material es colocado, compactado y curado al mismo tiempo. La capacidad de apilar el material en diferentes ángulos permite generar propiedades anisotrópicas e isotrópicas además de lograr geometrías 3D complejas de manera rápida sin usar moldes robustos. Las tecnologías que incluye la impresión 3D son variadas; sin embargo, la más utilizada es la de moldeo por deposición fundida (*FDM* por sus siglas en inglés) patentada en 1989, donde su función se basa en la utilización de filamentos termoplásticos como policarbonato *PC*, acrilonitrilo butadieno estireno *ABS*, ácido poliláctico *PLA*, entre otros. Con *FDM* el material se extruye a través de una boquilla que deposita el material fundido sobre una cama o plataforma caliente [2][3]. Con otras técnicas de procesamiento como el apilamiento manual de capas, el moldeo por compresión, inyección, entre otras, muchas veces resulta costoso o tardado poder fabricar prototipos con geometrías específicas, por requerir primero elaborar un molde [4][5].

El enfoque y los alcances aplicativos de esta tecnología son bastantes amplios, comprendiendo desde la industria de polímeros hasta el área médica [6]. En el área de la ciencia se pueden ramificar dos líneas de investigación. La primera está basada en el efecto que tienen los parámetros de impresión (temperatura de impresión, temperatura de cama, ángulo de impresión, grosor de capa, densidad, etc.), en el rendimiento de muestras impresas 3D usando filamentos disponibles comercialmente [7][8]. La segunda se enfoca en la exploración y desarrollo de filamentos de materiales compuestos variando la cantidad y composición de los componentes para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los mismos [9][10].

Los materiales compuestos de matriz termoplástica y material de origen lignocelulósico como las fibras y partículas naturales han ganado importancia en las últimas décadas como producto sostenible capaz de remplazar materiales tradicionales como la madera o algunos polímeros [9]. Estudios previos muestran que poseen ciertas ventajas, tales como una menor densidad que los convencionales [10]-[11] y en algunos casos mejores propiedades mecánicas [12].

Este trabajo se enfoca en el desarrollo de filamentos de *PLA* y partículas naturales de henequén y jabín, cuyo objetivo final es su utilización para la manufactura de muestras por impresión 3D. Variando la formulación del compuesto, se estudiaron posibles mejoras en las propiedades mecánicas. Las muestras fueron diseñadas usando un programa de diseño asistido por computadora y luego manufacturadas empleando una impresora 3D. El *PLA* se caracteriza por ser un poliéster termoplástico alifático lineal obtenido de recursos 100% renovables como el maíz, y que está emergiendo como un sustituto de los polímeros a base de petróleo [13]-[14]. El material lignocelulósico está formado por fibras y microfibras de celulosa embebidas en una matriz de hemicelulosa-lignina que las mantiene unidas y las protege [15]. El desarrollo de estos materiales compuestos como filamentos para impresión 3D promueve la generación de nuevos materiales compuestos como alternativas sostenibles y amigables con el medio ambiente.

HIPÓTESIS

La manufactura por impresión 3D de un material compuesto PLA/relleno lignocelulósico en porcentajes específicos, puede generar propiedades mecánicas atractivas para su aprovechamiento particular.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el efecto del contenido de partículas lignocelulósicas sobre las propiedades mecánicas a tracción uniaxial de materiales compuestos PLA/relleno lignocelulósico obtenidos mediante impresión aditiva (3D).

Objetivos Específicos

- Obtener partículas de material lignocelulósico (jabón y henequén) con diámetros de $90\mu\text{m} < d \leq 250\mu\text{m}$, variando el contenido en proporciones de entre 1-5% en la formulación de los materiales compuestos.
- Formular y extruir filamentos de material compuesto PLA-relleno lignocelulósico usando una extrusora mono husillo.
- Usar los filamentos extrudidos para imprimir en 3D, probetas de material compuesto y de PLA puro para ensayos de tracción uniaxial.
- Determinar el mejor porcentaje de partícula para analizarlo nuevamente con agente compatibilizante y observar posibles mejoras mecánicas.
- Elaborar muestras de material compuesto por prensado térmico con el mejor porcentaje de partícula para compararlo con las muestras impresas a 3D.
- Caracterizar los compuestos mediante reometría, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (*FTIR*), análisis termogravimétrico (*TGA*), calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) y microscopía óptica e barrido (*SEM*).

JUSTIFICACIÓN

Los materiales compuestos son importantes porque tienen muchas aplicaciones en la ciencia y en la industria. Una rama importante de este tipo de materiales son los compuestos que incluyen relleno lignocelulósico; pues muchas investigaciones, estos materiales han reportado propiedades y características mecánicas superiores a las convencionales. Sus diversas combinaciones ofrecen mejoras en las propiedades mecánicas, entre otras cualidades que son muy atractivas y que representan un punto de inflexión en el desarrollo de los compuestos, así como una marcada diferencia entre los materiales sintéticos por poseer características ecológicas. El desarrollo de este trabajo se basa en la manufactura de materiales compuestos PLA-relleno lignocelulósico como filamentos para impresión 3D, con la finalidad de promover la generación de nuevos materiales como alternativas sostenibles y amigables con el medio ambiente. Es bien conocido que las partículas lignocelulósicas poseen propiedades ingenieriles de importante consideración para ser usadas en matrices poliméricas y; además, promueven la sostenibilidad por ser biodegradables y renovables. Por sus propiedades ecológicas, el ácido Poliláctico (*PLA*) funge como la matriz del compuesto propuesto. La búsqueda de nuevos materiales con propiedades mejoradas conduce a la experimentación de embeber partículas lignocelulósicas endémicas de Yucatán en una matriz de *PLA* para conocer su comportamiento mecánico y sus posibles aplicaciones. Al emplear estas diversas partículas se contribuye a la promoción de dos especies de plantas endémica de Yucatán y las ventajas que esta puede ofrecer como materiales compuestos PLA- relleno lignocelulósico. Con las diversas formulaciones se busca conocer el porcentaje adecuado de partículas, que genere altos rendimientos mecánicos ante esfuerzos de tracción uniaxial. También es importante estudiar la interacción entre fases del compuesto, conocer sus propiedades reológicas y encontrar las respuestas a los comportamientos mecánicos suscitados por la evaluación de las muestras. La manufactura aditiva por moldeo por deposición fundida (*FDM*), es una tecnología que está causando interés social. Al direccionar esta tecnología hacia la manufactura de los materiales compuestos, en concordancia con los lineamientos del objetivo general, se espera conocer los rendimientos mecánicos que son posibles de alcanzar y sus posibles aplicaciones.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Material compuesto

Los materiales compuestos han estado a lo largo de la historia resolviendo muchos problemas de ingeniería. Fue alrededor de los años 1960s cuando se comenzó a tomar especial atención sobre estos tipos de materiales, y las industrias comenzaron a introducir compuestos a base de polímeros [16]. Un material compuesto es la combinación de dos o más materiales. Estos se dividen en dos fases, una llamada matriz y la otra refuerzo o relleno. Sus propiedades mecánicas dependen de la cantidad y propiedad relativa de cada constituyente, la geometría, y la distribución y orientación de la fase dispersa [17]. La Figura 1 presenta las diversas composiciones que puede adquirir un material compuesto.

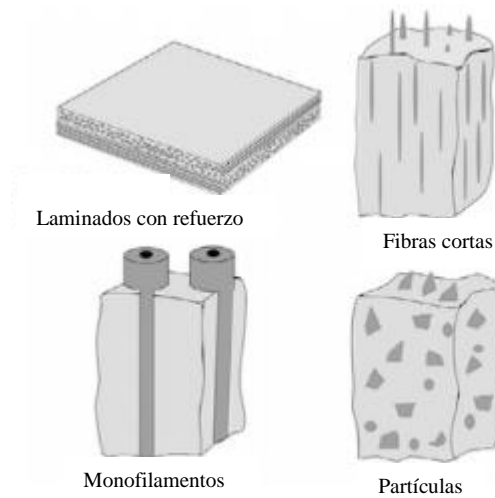


Figura 1. Diferentes configuraciones de refuerzos en matriz polimérica [16].

Para la obtención de estos tipos de materiales, es importante conocer a profundidad las características de los constituyentes del compuesto, ya que cada material puede ser adecuado para un método de manufactura, pero no todos los métodos de manufactura son adecuados para cada material [16].

1.2 Material compuesto plástico madera

Los compuestos plástico madera *WPC* por sus siglas en inglés (*wood-plastic composite*) son compuestos hechos de material lignocelulósico proveniente de un recurso maderero que se usa como refuerzo o relleno embebido en una matriz de algún polímero puro como el PLA [9]. En las últimas dos décadas los compuestos de plástico madera se han utilizado como productos capaces de ser usados como sustituto de la madera natural o algún polímero puro

[10]. El concepto *WPC* fue originado en Italia en el año 1970 y se extendió al norte de América alrededor de los años de 1990 [18]. Para los años posteriores a 1990, la fabricación de los *WPC* incluyó polímeros termoplásticos como el polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), entre otros, y su uso se ha extendido a países desarrollados y en desarrollo [19]. Aunque estos materiales han sido muy populares, aún se siguen buscando nuevas formas de mejorar su rendimiento [20][21].

Los *WPC* son de naturaleza sostenible debido a la combinación típica de mezclar algún polímero reciclable, polvo o fibras de material lignocelulósico proveniente de un recurso maderero, agente acoplante y lubricantes [22][23]. Las propiedades físicas y mecánicas de este material dependen del tipo de formulación que se incluya en la fabricación [5][12]. La investigación realizada por Yerong Huang *et. al.* [24], demostró que utilizar una matriz de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) y relleno de polvo de material lignocelulósico de *Red Gum* y *Grey Box* con diámetros menores a 212 μm mejora las cualidades mecánicas del *WPC*. Según sus resultados las partículas más redondas y con superficies más lisas aumentan la resistencia, rigidez y densidad de los *WPC* impresos en 3D debido a que se genera una mejor adhesión interfacial. Concluyen que la forma y la rugosidad de la superficie de las partículas de madera, más que las especies de madera, juegan un papel importante en las propiedades de los productos de *WPC* impresos en 3D. Jordan Gardís *et al.* [9] demostró que en un material compuesto de PLA-nuez de macadamia, un aumento en el contenido de partículas mayor al 19% disminuye la densidad y la resistencia; mostrando una resistencia específica última y un límite elástico de 8% mayor que el del compuesto de ABS debido a su densidad. Shao-Yuan *et al.* [22] encontró que los *WPC* de matriz de polipropileno reciclado y refuerzo de madera con partículas <125 μm mostraron mejores rendimientos físicos y mecánicos; además, al utilizar un 3% de MAPP (anhídrido maleico con polipropileno injertado) se vieron efectos beneficiosos. Por otra parte, Ratanawilai *et al.* [4] encontró que los *WPC* fabricados a base de poliestireno PS y polipropileno PP mostraron las mejores propiedades como opciones para aplicaciones que requieren resistencia a tracciones elevadas y a la intemperie natural.

1.2.1 Ventajas de los *WPC*

La gran mayoría de los compuestos de matriz termoplástica y refuerzo con fibras de origen lignocelulósico como la madera natural son fabricados por métodos tradicionales como

termocompresión, moldeo por inyección, moldeo manual, entre otros [23][25]. Por las cualidades que poseen, estos compuestos son usados en paneles para cubiertas, vallas, revestimientos y techos de construcción en edificios [10]. Además, el tiempo de procesamiento para técnicas de manufactura como el moldeo por inyección es menos de 1 minuto y, por lo tanto, es muy adecuado para los mercados donde los requisitos de tasa de producción suelen ser elevados, como por ejemplo el sector automotriz [16]. Poseen baja absorción de humedad (debido a la naturaleza hidrofóbica del polímero), baja densidad, resistencia al ataque biológico, buena estabilidad dimensional y propiedades de alta resistencia. Ofrecen una mayor resistencia a la intemperie y al deterioro biológico, así como una buena resistencia como un material estructural. Aunque su resistencia mecánica se limita a su técnica de fabricación convencional; sus propiedades pueden mejorarse con el uso de aditivos y permiten el cuidado al medio ambiente al emplear polímeros termoplásticos reciclados como la matriz principal del compuesto [11] [26].

1.2.2 Desventajas de los WPC

La resistencia a la degradación, la estabilidad dimensional y las propiedades mecánicas dependen de sus constituyentes, del contenido y la cantidad de material lignocelulósico, el agente de acoplamiento interfacial y la matriz polimérica. Los WPC son sensibles a la humedad, porque están constituidos por material lignocelulósico que tiene una naturaleza hidrófila y que tiene poca compatibilidad con las matrices poliméricas hidrófobas [4][12]. Además, se requieren herramientas costosas y pesadas para su procesamiento. Para algunos compuestos termoplásticos se requieren equipos más sofisticados para la aplicación de calor y presión como en el caso de la técnica de moldeo por inyección y soplado [16].

1.3 WPC con matriz de PLA

Algunos resultados reportados por investigaciones que involucran WPC con matriz de PLA y relleno de polvo de material lignocelulósico muestran que este tipo de compuesto presenta excelente biodegradabilidad y sostenibilidad, sin embargo, posee la desventaja de tener una débil adherencia interfacial entre las partículas lignocelulósicas hidrofílicas y el PLA hidrófobo, lo que normalmente conduce a propiedades mecánicas deficientes [26]. Los resultados reportados por Mohammed Dalu [11] mostraron que la densidad de los WPC con matriz de PLA aumentó con el incremento en el contenido de polvo de material lignocelulósico. La absorción de agua y la tasa de hinchamiento del espesor de los WPC

aumentaron con el aumento del contenido de fibra en los WPC. Además, la temperatura de fusión aumentó con el aumento del contenido de madera en todas las formulaciones. Los resultados reportados por Gunasekaran et. al. [3] mostraron que las propiedades mecánicas de las muestras impresas con PLA aumentaron con el aumento de la densidad de relleno.

1.4 Ácido Poliláctico

El PLA es uno de los biopolímeros más prometedores que se ha investigado en términos de sustentabilidad [3][5]. Es un poliéster termoplástico alifático lineal derivado del ácido láctico (2- ácido hidroxipropiónico) que se obtiene de la fermentación de recursos 100% renovables como el maíz o la remolacha azucarera. El PLA está emergiendo como un sustituto de los polímeros a base de petróleo [13][14]. La Tabla 1 muestra algunas ventajas y desventajas de este polímero.

Tabla 1. Ventajas y desventajas generales del PLA.

PLA	
Ventajas	Es un polímero que puede degradarse ambientalmente (biopolímero) en lapsos cortos de tiempo y altamente versátil [11].
	Tiene propiedades mecánicas razonables en comparación con otros polímeros como el Polipropileno (PP) [12].
	Es inmunológicamente inerte, con productos de baja toxicidad ya que se degrada gradualmente en ácido láctico [3].
	Tiene una razonable resistencia a la tensión y una excelente procesabilidad [26].
Desventajas	La fragilidad inherente y el alto costo del PLA impiden su desarrollo para aplicaciones comerciales a gran escala [25].
	Es químicamente inerte y no produce grupos reactivos de la cadena lateral [25]. En temas biomédicos, el PLA es relativamente hidrofóbico, lo cual da como resultado una baja afinidad celular y puede provocar una respuesta inflamatoria del huésped vivo al contacto directo con fluidos biológicos [27].

El PLA suele ser obtenido por condensación directa del ácido láctico o por polimerización por apertura de anillo del dímero cíclico láctico como se observa en la Figura 2 [14].

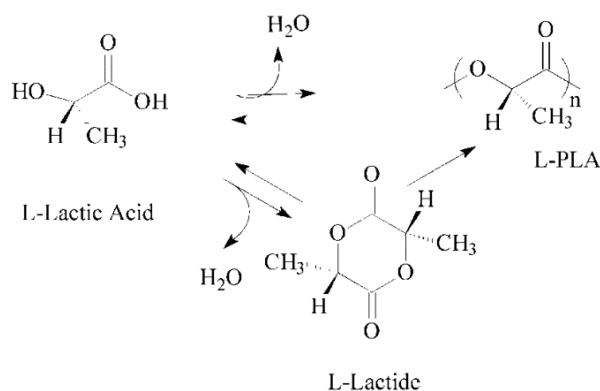


Figura 2. Rutas de polimerización del PLA[14].

Debida a su estructura molecular el PLA se caracteriza como un material cuyo comportamiento a la fractura es inherentemente frágil y quebradizo principalmente debido al carbonilo presente en su monómero que debido al doble enlace le brinda propiedades como alta rigidez en comparación con otros polímeros como el ABS o PP. Existen 3 tipos de estereoisómeros láctida: L-láctida, D-láctida y meso-láctida, y dependiendo del sistema catalítico y las condiciones de reacción, la composición estereoquímica del monómero láctido tiene un efecto dramático en las propiedades finales del PLA, afectando su temperatura de fusión (T_m) así como la tasa de cristalización (X_c) [14]. Los resultados del estudio realizado por Oksman [28] sobre compuestos de PLA con refuerzo de fibras naturales demuestra que estos materiales poseen altas propiedades mecánicas en comparación con otros compuestos termoplásticos convencionales. El trabajo realizado por Peltola et. al. [5] muestra que el PLA es de naturaleza más viscosa que el PP. Además, las fibras se dispersan mejor en la matriz de PLA que en PP. Ellos también encontraron que el polvo de material lignocelulósico actúa como relleno, no como refuerzo para el polímero. La Tabla 2 muestra algunas propiedades físicas de dos tipos de PLA a modo de comparativa, donde principalmente se describen la T_g y T_m .

Tabla 2. Propiedades físicas del PLA.

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)	Densidad g/cm^3	Índice de fluidez	Módulo de rigidez (MPa)	Resistencia (MPa)	Elongación (%)
PLA [3][29]	58– 65	130– 230	1.26	2 g/10 min (190 °C, 2.16 kg)	1975	55	9.3
PLA3051 D [5][12]	60	150– 155	1.25	10-25 g 10 min ⁻¹ (190 °C 2.16 kg ⁻¹)			

Dependiendo de la estereoquímica del PLA, este puede ser caracterizado como amorfo o semicristalino; además, como se aprecia en la Tabla 2, sus temperaturas T_m y T_g varían en función de su arreglo molecular y composición. También, sus propiedades reológicas como la viscosidad, índice de fluidez, entre otros, se modifican por factores como el grado de ramificación, la distribución de pesos moleculares y la composición de los estereoisómeros [30]. La Tabla 3 muestra algunas propiedades importantes que caracterizan al PLA empleado en este trabajo.

Tabla 3. Características del PLA Ingeo2003D[31][32].

Propiedades físicas, mecánica y reológicas	Ingeo 2003D	Método ASTM
Gravedad específica	1.24	D792
Índice de flujo de fusión, (g / 10 min 210 ° C, 2,16 kg)	6	D1238
Claridad	Transparente	
Resistencia a la tracción (MPa)	53	D882
Resistencia a la fluencia (MPa)	60	D882
Módulo de tracción	3.5	D882
Alargamiento por tracción (%)	6.0	D882
Temperatura de Punto de fusión	145 - 160 °C	
Temperatura de transición vítrea	55-60 °C	
Temperatura de extrusión	179-191°C	
Condiciones de secado	2 horas por 91°C	
Velocidad del usillo	20-100 rpm	

1.5 Material lignocelulósico

Las fibras naturales principalmente están constituidas químicamente por celulosa, hemicelulosa y lignina que les brindan soporte mecánico y generalmente presentan propiedades anisotrópicas. La celulosa es uno de los polímeros naturales más abundantes de la naturaleza, y sirve como componente estructural de las paredes celulares del material lignocelulósico; éstas se agrupan para formar fibras de celulosa unidas por enlaces químicos como puentes de hidrógeno y Van der Waals. La celulosa puede tener regiones amorfas y cristalinas; además, por sus propiedades tiene aplicaciones importantes en las industrias de la pulpa y el papel, así como para las industrias de fibras químicas. La hemicelulosa es un elemento importante de la pared celular, es amorfa y tiene propiedades adhesivas que entrelazan a las microfibrillas de celulosa; así también, la lignina tiene un efecto incrustante con función de cementar las fibras y mejorar la compactación y resistencia del material lignocelulósico [15][33]. La Figura 3 presenta la estructura química y la morfología del material lignocelulósico.

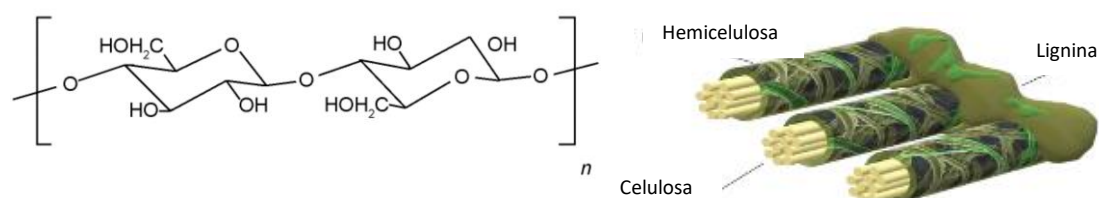


Figura 3. a) estructura química de la celulosa, b) estructura del material lignocelulósico [15][33].

En los materiales compuestos, la madera puede ser usada en forma de fibras, partículas o polvo como relleno o refuerzo si la adhesión interfacial es alta [34]. El embeber un material lignocelulósico en matrices poliméricas genera productos más sostenibles y también da como resultado un aumento de la rigidez de los WPC impresos en 3D [24]. La Tabla 4 presenta algunas ventajas y desventajas del material lignocelulósico.

Tabla 4. Ventajas y desventajas de material lignocelulósico.

Material lignocelulósico	
Ventajas	Bajo costo de venta, fácil disponibilidad y naturaleza de base biológica [5].
	Muchas aplicaciones como herramientas, refugio, muebles, fuente de calor, transporte, decoración. Tiene baja densidad y alta tenacidad [15].
	Incluyen bajo costo, baja densidad, menor naturaleza abrasiva, mayor resistencia específica y mayor módulo de elasticidad [23].
	A diferencia de las fibras de ingeniería tradicionales, estas son capaces de impartir una alta rigidez específica y resistencia [35]
Desventajas	Tienen una relación de aspecto de fibra deseable y un alto grado de flexibilidad, reciclabilidad y biodegradabilidad [35]
	Inestabilidad dimensional, biodegradabilidad por hongos e insectos e inflamabilidad [11].
	Baja resistencia a la humedad debido a su característica higroscópica natural [26].
	Son materiales hidrofílicos lo que provoca una poca compatibilidad interfacial con matrices de polímeros termoplásticos hidrófobos lo que reduce en gran medida el potencial de las fibras naturales para ser utilizadas como refuerzos para polímeros [23].

El termino partícula de material lignocelulósico de madera se refiere a la madera reducida a partículas finamente divididas. Las partículas de madera comprenden fibrillas muy cortas, en lugar de fibras de madera individuales, (ver Figura 4).

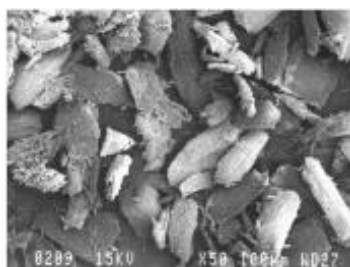


Figura 4. SEM del polvo de madera de pino[15].

Las partículas de material lignocelulósico son menos costosas y es más fácil de dosificar en equipos de procesamiento de polímeros que usar fibras naturales [15]. Para lograr un tamaño específico de partícula se usan molinos que trituran las fibras, y equipos de tamizaje que usan mallas y a su vez permiten filtran las partículas con la dimensión requerida. La Tabla 5 enumera los tamaños de malla estándar de EE. UU. y sus diámetros de partículas equivalentes.

Tabla 5. Conversión de unidades de malla a micrómetros [15].

Malla	Diámetro (µm)	Malla	Diámetro (µm)	Malla	Diámetro (µm)
20	850	60	250	170	90
25	710	70	212	200	75
30	600	80	180	230	63
35	500	100	150	270	53
40	425	120	125	325	45
45	355	140	106	400	38
50	300				

1.5.1 Generalidades del henequén

La fibra de henequén (*Agave fourcroydes*) sigue siendo estudiado por su alto nivel de resistencia mecánica [18][36]. La fibra, es en realidad un haz de subfibras huecas y sus paredes celulares están reforzadas con celulosa orientada en espiral en una matriz de hemicelulosa y lignina [37]. Según Manuwar et. al. [38] las propiedades mecánicas de las fibras dependen de sus propiedades físicas, químicas y morfológicas, como la orientación de la fibra, el contenido de celulosa, la estructura cristalina, el diámetro y el área de la sección transversal. Mishra et. al. [37] menciona que la fibra de henequén es una fibra dura y es una de las cuatro fibras naturales más utilizadas y casi representa la mitad de la producción total de fibras textiles. La Tabla 6 muestra algunas propiedades reportadas del henequén.

Tabla 6. Propiedades de la fibra de henequén [37][39].

Propiedades Mecánicas	Propiedades químicas	
Densidad (g.cm ⁻³)	1.45	Celulosa (%) 40-78
Diámetro (µm)	50-200	Lignina (%) 7-11
Esfuerzo a Tensión (MPa)	468-640	Hemicelulosas (%) 10-24
Módulo de rigidez (GPa)	9.4-22.0	Pectina (%) 10
Elongación a la Rotura (%)	3-7	Ceras (%) 2
		Ceniza (%) 0.6-1

1.5.2 Generalidades del jabón

El jabón (*piscidia piscipula (L.) sarg.*) es una especie arbórea codominante de la región de Yucatán México, perteneciente a la familia de las fabáceas [40]; y es poco utilizada industrialmente. Se emplea como postes en cercas, leña, construcción rural, medicina tradicional, usos en ceremonias mágico-religiosas y culinarias como la elaboración del Pibil, una práctica gastronómica propia de la península de Yucatán [41]. Su contenido de piscidina le permite ser utilizado como insecticida natural, analgésico, sedante y narcótico; sin embargo, dependiendo de su contenido de piscidina y rotenona puede tener cierto grado de toxicidad [42]. El árbol de jabón es también perteneciente al grupo de la biomasa leñosa; la

composición química de este tipo de madera es compleja ya que varía de una planta a otra, debido a factores externos que juegan un papel importante en su crecimiento. De manera general, se conforma por celulosa, hemicelulosa, ligninas entre otros compuestos importantes, y está constituido de altos contenidos de carbono (C), oxígeno (O) e hidrógeno (H) [43]. La Tabla 7 muestra algunas propiedades químicas del árbol de jabón.

Tabla 7. Composición química del jabón [43].

Especie/edad(años)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
<i>P. piscipula</i> 3	34.2±0.0	32.6	16.5±3
<i>P. piscipula</i> 6	32.6±0.6	27.7	15.5±3
<i>P. piscipula</i> 10	37.1±1.5	28.0	18.8±2
<i>P. piscipula</i> 12	37.4±0.2	25.3	17.7±3

1.6 Agente de acoplamiento

Uno de los problemas que enfrentan los *WPC* es la poca adhesión interfacial que existe entre los materiales lignocelulósicos que son hidrofílicos o polares (que absorben el agua) con los polímeros termoplásticos hidrófobos o no polares (que repelen el agua) [44].

Las interacciones interfaciales se modifican de numerosas formas en los *WPC*; métodos físicos como la mercerización o el plasma y la radiación de alta energía son beneficiosos, sin embargo, el acoplamiento químico es el método más aceptable para mejorar las propiedades de los *WPC*. Los agentes químicos más usados en los *WPC* son los polímeros PP y PE maleados [21]. Muchas investigaciones han mostrado que el uso de agentes de acoplamiento promueve una buena adhesión interfacial y mejora significativamente las propiedades mecánicas de los *WPC* [28][45]. Los agentes de acoplamiento se utilizan en pequeñas cantidades para tratar una superficie de modo que se produzca una unión entre el material lignocelulósico y los polímeros. El mecanismo del agente acoplador se muestra en Figura 5.

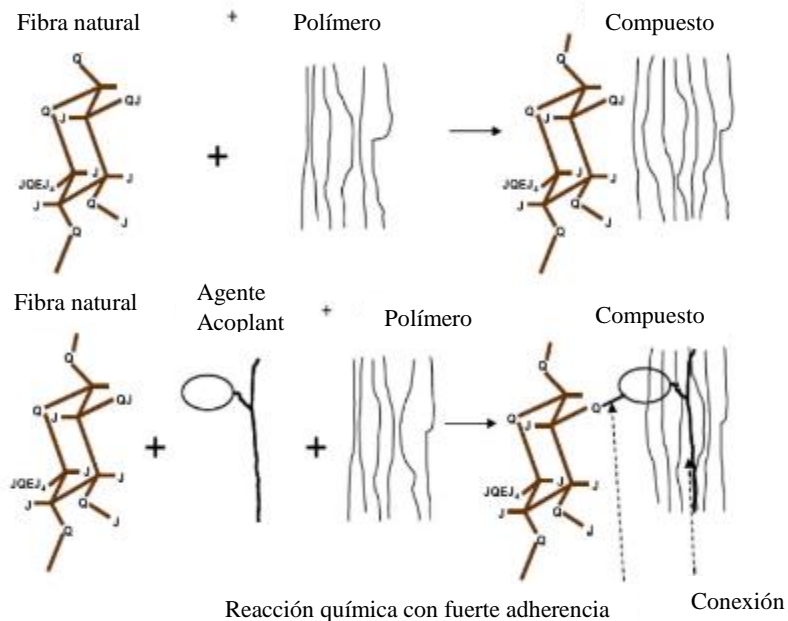


Figura 5. Mecanismo del agente acoplador entre la interface refuerzo matriz [18].

Esta modificación ocurre por inducción de algunos grupos polares en el polímero aumentando la hidrofilia [19]. Según Mohammed Dalu et al. [11] la densidad de los WPC no aumenta al aumentar el contenido de partículas de material lignocelulósico tratado con MAPE (polietileno injertado con anhídrido maleico). Así también, la adición de agente de acoplamiento a los compuestos, disminuye la absorción de agua y el hinchamiento del espesor para la misma cantidad de madera en los compuestos de polvo de material lignocelulósico sin tratar y se observa que la temperatura de fusión no aumenta al tratar el compuesto con MAPE.

1.7 Estabilidad dimensional en los WPC

Los materiales compuestos con refuerzo de fibra ofrecen propiedades ingenieriles importantes; sus propiedades anisotrópicas permiten estructuras resistentes con diseños eficientes. Sin embargo, la manufactura de los compuestos termoplásticos opera bajo el uso de altas temperaturas, lo que puede producir niveles considerables de esfuerzos internos en las partes manufacturadas, propiciando así, un cambio morfológico en la matriz durante el enfriado [46]. Factores como el coeficiente de expansión térmica, concentración de esfuerzos internos, deformación por fluencia y otras propiedades viscoelásticas de los componentes del

compuesto, producen estas distorsiones que afectan la calidad y rendimiento mecánico del producto manufacturado [47]. Por ejemplo, en los *WPC* la deformación por fluencia es dada por una carga a largo plazo que genera un deslizamiento de las cadenas moleculares en el termoplástico [48]. La absorción de humedad se da por una interface débil fibra-matriz donde los grupos funcionales hidroxilos se unen al agua por enlaces de hidrógeno ocasionando un aumento de grosor (hinchazón), distorsión morfológica, degradación biológica y reducción en las propiedades mecánicas como la rigidez y resistencia [49]. Así también, en los compuestos con una unión interfacial débil se pueden generar grietas que se propagan a lo largo de la interface fibra-matriz causando un desprendimiento [50]. Por lo tanto, la inestabilidad dimensional es un factor dominante que limita el amplio campo aplicativo de los *WPC* sostenibles pues acorta su vida útil de servicio y genera riesgos de seguridad en aplicaciones de ingeniería [47]. Las pruebas experimentales en los *WPC* expuestos a diferentes condiciones para el estudio de absorción de agua, aumento de grosor, densidad, e intemperismo son importantes para el conocimiento de la estabilidad dimensional del compuesto [51]. Diferentes tratamientos posteriores a la manufactura como el recocido [52], el uso de compatibilizadores para mejorar la adhesión interfacial [49], el tipo, distribución, forma y orientación del refuerzo [50], así como tratamientos químicos pueden ayudar a mejorar la estabilidad dimensional relajando los esfuerzos internos.

1.7.1 Efecto de la absorción de humedad en los *WPC*

Debido a su estructura química no polar, algunos polímeros no son higroscópicos (por mencionar algunos ejemplos tenemos poliestireno, polietileno y polipropileno) por lo que no absorben humedad. Sin embargo, cuando la estructura química es más compleja, algunos polímeros (policarbonato, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliésteres, poliuretanos y nylon) son higroscópicos y absorben humedad [53]. En algunos procesos de manufactura como la extrusión, el agua propicia imperfecciones en la superficie debido a la aparición de burbujas generadas por la ebullición las cuales quedan atrapadas en el polímero cuando este se enfría [54]. La Figura 6 muestra un ejemplo del tipo de absorción que puede darse en filamentos extruidos de polímero.

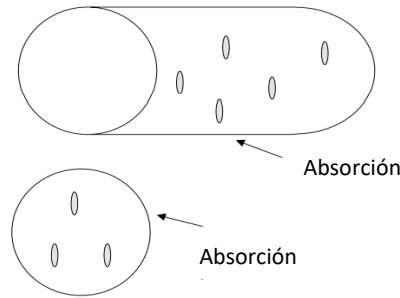


Figura 6. Absorción de humedad en filamentos extruidos [54].

En los compuestos *WPC*, los grupos hidroxilos son los responsables de la absorción de humedad haciendo que se hinche la fibra lignocelulósica y provocando microfisuras locales provenientes de la cedencia del polímero por esfuerzos internos, así como también, rotura de interfases y daños en las fibras lignocelulósicas. El daño por absorción de humedad depende del contenido de material lignocelulósico embebido en la matriz, el tamaño, modo de procesamiento y los aditivos que se incluyen, lo que provoca la degradación de las propiedades mecánicas [15]. La Figura 7 muestra el mecanismo de absorción de los compuestos *WPC*.

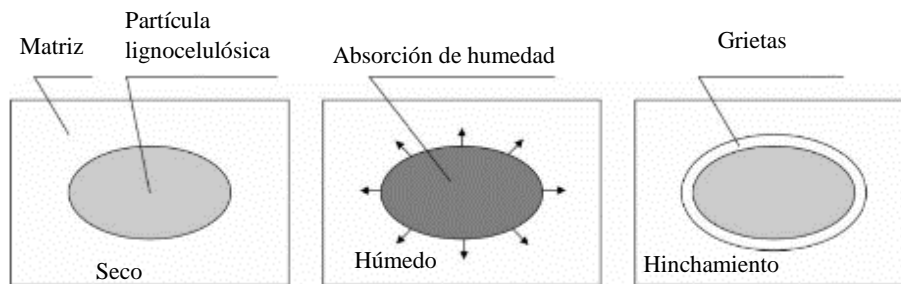


Figura 7. Mecanismo de absorción de humedad en *WPC* [15].

La humedad puede ser eliminada en un cierto porcentaje usando algún efecto de secado como los tratamientos térmicos para *PLA* reportados en algunas investigaciones [22][25][55]. La Tabla 8 muestra algunas recomendaciones de tratamientos térmicos realizados en algunos polímeros termoplásticos para eliminar un gran porcentaje de humedad.

Tabla 8. Recomendaciones de tratamientos térmicos para algunos polímeros de especial interés.

Polímero	Tiempo (hrs)	Temperatura (°C)	Referencia
ABS	2-4	82-93	
Nylon6,6	2-4	79-85	
PC	4	121	
Polietileno	1-2	49-60	[53]
PET	2-4	135	
PVC	2	77-82	
Polipropileno	1-2	49-60	
Poliestireno	1-2	66-79	
PLA de 100,000 g/mol	12	80	[25]
PLA 4032D	12	70	[11]
PLA 2002D	4	60	[55]
PLA Ingeo 3251 D	4	120	[21]

La investigación realizada por Ratanawilai et al. [4] muestra que factores como la humedad propician pérdidas de resistencia mecánica en WPC, PS y PP. Sus resultados muestran que el PP y PS son los polímeros más aptos para ser usados en aplicaciones que involucran exposición natural a la intemperie (radiación solar, humedad etc.).

1.8 Procesos de manufactura aplicados a polímeros termoplásticos

Aunque existen muchos procesos empleados para la manufactura de materiales poliméricos, a continuación, se mencionan aquellos que son de utilidad importante para los fines de investigación de este trabajo.

1.8.1 Extrusión de filamentos de polímeros

La extrusión es un proceso continuo que se basa en un sistema barril-tornillo que permite dar alguna forma específica a un polímero reblandecido para fabricar una amplia gama de productos. La función principal de las extrusoras es fundir el polímero y presurizarlo para que pueda fluir a través de un dado o molde colocado al final del barril. En el proceso de extrusión los pellets del polímero se ingresan a un barril precalentado por una resistencia eléctrica. Hay un tornillo (husillo) en el interior que gira y empuja el material fundido hasta el extremo del barril. La forma de la matriz de extrusión es generada por la forma del dado lo que le permite obtener una amplia gama de productos (hilos, perfiles, tubos, películas, láminas, placas) [56][57]. La Figura 8 muestra un esquema generalizado del equipo de extrusión.

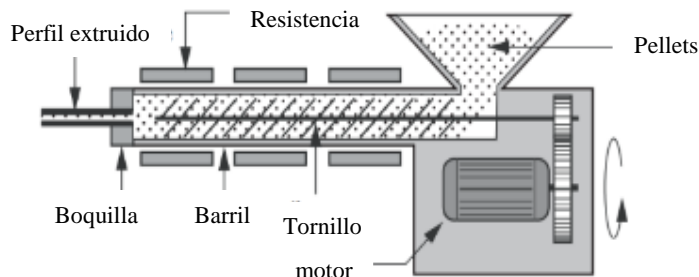


Figura 8. Mecanismo básico del proceso de extrusión [56].

Las extrusoras de un solo tornillo son usadas para varios propósitos, como fundir y dosificar, mezcla con aditivos y rellenos, remover monómeros residuales o solventes poliméricos, o para reacciones de entrecruzamiento, así como también, para peletización, reacciones de polimerización o mezcla del compuesto. Los equipos de extrusión están divididos en extrusoras de tornillo múltiple y extrusoras de mono-tornillo la cual tiene la mayor popularidad por sus ventajas como bajo costo, diseños de perfil constante, robustez y fiabilidad, así como una favorable relación costo/beneficio. Las extrusoras generalmente se designan por el diámetro del cilindro. En el sistema americano los estándares son $\frac{3}{4}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2, 2 $\frac{1}{2}$, 3 $\frac{1}{2}$, 4 $\frac{1}{2}$, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y 24 pulgadas. En el sistema métrico los estándares son 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 600 milímetros, aunque también son especificados por su relación L/D (longitud/diámetro) entre 20 y 30, siendo muy común una relación de 24 [58]–[60]. La Tabla 9 presenta un resumen comparativo de los diferentes tipos de extrusoras existentes en la actualidad.

Tabla 9. Clasificación de extrusoras de polímeros [60].

Extrusoras de tornillo	Mono-tornillo	Alimentado por fusión, plastificación, Escenario único, Etapa múltiple, compuesto
	Multi-tornillo	extrusoras de doble tornillo, Bombas de engranajes, Extrusoras de engranajes planetarios, Extrusoras de varios tornillos (>2)
Extrusora de disco o de tambor	Extrusora de arrastre viscoso	Extrusora de disco espiral, Extrusora de tambor, Extrusora de paquetes de discos, Extrusora de discos escalonados
	Extrusoras de fusión elástica	Extrusora sin tornillos Extrusora de masa fundida tipo tornillo o disco
Extrusoras alternativas (discontinuo)	Extrusora de ariete	Extrusora alimentada por fusión, Extrusora de plastificación, Reómetro capilar
	Extrusoras de un solo tornillo recíprocante	Unidad de plastificación en máquinas de moldeo por inyección, Extrusoras de compuestos como Kneade.

Los equipos de extrusión, por lo general, cuentan con tres zonas diferentes: de transporte de sólido, de fusión y de dosificación. En la zona de alimentación se introducen los pellets para

calentarlos continuamente hasta la zona de fusión donde logran ablandarse y convertirse en un flujo viscoso (transición de fase). Luego las fuerzas de compresión actúan sobre el material, para posteriormente, ser dosificado acorde a la forma de un dado o molde. La distancia de localización entre estas zonas depende de las condiciones operativas y, por lo tanto, no suelen coincidir [58][59]. La Figura 9 presenta un esquema general de la distribución geométrica de las diferentes secciones de una extrusora mono-tornillo.

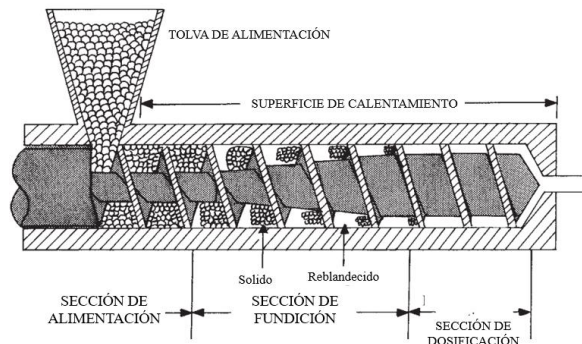


Figura 9. Esquema que muestra las funciones de una extrusora mono-tornillo [58].

En el año 1940, Weissenberg descubrió que los polímeros fundidos cuando son sujetos a esfuerzos cortantes tienden a desarrollar esfuerzos normales que son desiguales en la dirección del flujo (x), y en la dirección normal al plano (y, z), que se suman o restan de la presión local, y son generados porque las cadenas moleculares presentan propiedades anisotrópicas cuando fluye. Además, observó el efecto de escalamiento cuando un cilindro rota sobre un polímero fundido, el cual es debido a algún tipo de fuerza estranguladora ejercida por el estiramiento de las cadenas moleculares, dando como resultado un movimiento hacia arriba en la dirección del giro. Además, el fenómeno de hinchazón o expansión volumétrica es causado por que, a medida que sale el material extruido, las moléculas del polímero que estaban orientadas al área de salida del dado, se relajan y se vuelven a enredar provocando el hinchamiento del polímero. Además, el fluido extruido es generado por fuerzas normales que se liberan y que provocan la contracción del polímero saliente del dado [61]-[62] (Figura 10).

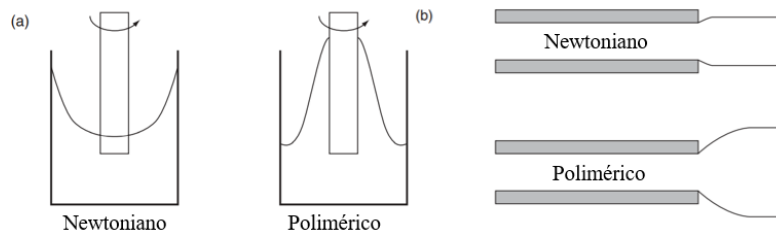


Figura 10. (a) Efecto de escalamiento (Weissenberg) en fluidos poliméricos, (b) Expansión de extrusión [62].

Las relaciones de hinchamiento (diámetro del extruido/diámetro del dado) pueden alcanzar valores de hasta 400% o más bajo ciertas condiciones y depende de la extensión del dado, es decir, es mayor para dados de longitud cero (como orificios) y disminuye con el aumento de la longitud del dado, pues las fuerzas actuantes tienden a desvanecerse a medida que aumenta el tiempo de residencia del polímero. Para los fluidos newtonianos se debe principalmente al reordenamiento aerodinámico en la salida. También se ha observado mayor hinchamiento en los polímeros cuando los dados están más fríos. Para polímeros lineales, la relación de hinchamiento aumenta con el incremento del peso molecular [62]–[64]. Los resultados reportados por Huang et al. [24], donde se comparan muestras 3D de filamentos extruidos, mencionan que usar una extrusora de doble tornillo tiene un efecto profundo en la mejora de la calidad de los filamentos de *WPC* para la impresión 3D debido a la mejor dispersión de las partículas lignocelulósicas. Factores como la temperatura y la velocidad del husillo pueden influir en las propiedades finales del material. Por lo tanto, es importante conocer las características fisicoquímicas del material para conseguir respuestas mecánicas sobresalientes.

1.8.2 Moldeo por compresión

El conformado por procesos de moldeo depende de la naturaleza del material, el costo, el diseño y la cantidad. Entre una gran variedad de procesos de conformado por procesos de moldeo o termoformado existe la técnica de moldeo por compresión, la cual consiste en colocar el material en un molde estacionario al cual se le aplica una temperatura específica, para después aplicar el cierre de otro molde contrario con una prensa que aplica presión. Algunos polímeros manufacturados con esta técnica fueron de primeros en remplazar a ciertas partes metálicas en aplicaciones en sectores automotrices y aeroespacial. Esta técnica tiene una gran capacidad industrial para producción de volumen medio. Además, ha sido bastante reportada en investigaciones. Entre las ventajas que presenta esta técnica está su adecuada aplicación tanto para termoplásticos como termorígidos; además, requiere menos herramientas comparadas con el moldeo por inyección y posee una producción de alta escala que minimiza los costos, permite la producción de partes complejas y existe un mínimo desperdicio de material. Algunas desventajas es que requiere calor y presión durante el proceso, produce componentes de bajo volumen, y solo produce partes con forma de tablero

y algunas veces los moldes son robustos [57]-[53]. La Figura 11 esquematiza el proceso de termoformado o moldeo por compresión.

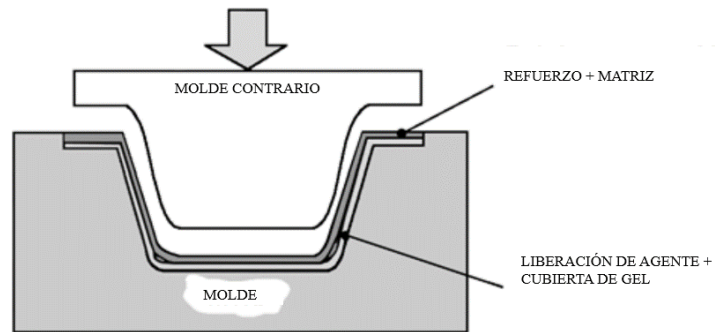


Figura 11. Proceso de moldeo por compresión generalizado [57].

1.9 Impresión 3D

Existe una amplia gama de procesos de manufactura en polímeros y compuestos poliméricos, aunque a veces las técnicas convencionales resultan tener costos elevados, producción prolongada, requieren una mayor cantidad de energía, etcétera [24]. Por estas razones, en los últimos años se han explorado nuevas técnicas de fabricación. La manufactura aditiva (*AM*) es el término formalizado para lo que ahora es popularmente mejor conocido como impresión 3D, y se ha adaptado para la creación rápida y eficiente de prototipos que son de interés particular para una variedad de sectores empresariales y de investigación. Los prototipos sirven para describir un proceso de rápida creación de un sistema o representación final de una parte. La impresión 3D por su capacidad y tecnología, ya no está catalogada como un proceso solo para manufactura de prototipos, sino que se puede lograr una producción industrial importante. El principio tecnológico se basa en un modelo, inicialmente generado usando un sistema de Diseño Asistido por Computadora (*CAD*) para ser manufacturado directamente, sin la necesidad de una rigurosa organización previa [65]. Algunas de las tecnologías que incluyen la manufactura aditiva se muestran en la Tabla 10; sin embargo, la más utilizada es la de Moldeo por deposición fundida (*FDM*) patentada en 1989 por Scott Crumpp cofundador de *Stratasys*. En los años posteriores a 1990 se incluyó el uso de polímeros termoplásticos como el PP, PS y PVC [1][10]. El proceso, derivado de los datos *CAD*, es por capas aditivas donde el material es colocado, compactado y curado al mismo tiempo. La libre disposición de apilar el material en diferentes ángulos permite generar

características de anisotropía, isotropía y ortotrópicas; además, permite lograr geometrías 3D complejas de manera rápida sin usar moldes robustos [1][3].

Tabla 10. Definición de algunas tecnologías de impresión 3D [1]

Tecnologías aplicadas en impresión 3D	
Método	Descripción
Modelado de deposición fundida (<i>FDM</i>)	Utiliza un carrete de filamento termoplástico como PC, ABS y PLA con diámetros variables para fundirse y extruirse a través de una boquilla caliente. El proceso es realizado por capas aditivas donde el material es colocado, compactado y curado al mismo tiempo. El apilamiento de las capas fundidas en diferentes ángulos, permite generar propiedades anisotrópicas e isotrópicas además de lograr geometrías 3D complejas de manera rápida sin usar moldes robustos [2][3].
Estereolitografía (<i>SLA</i>)	Imprime usando una resina foto curable, típicamente epoxi o acrílica, exponiéndola a luz ultravioleta (UV) de longitud de onda específica para que las capas de resina con patrón 2D expuestas se vuelvan sólidas mediante la fotopolimerización. Debido a que el mecanismo SLA no utiliza ninguna boquilla, su alto costo obstaculiza su aplicación industrial. SLA puede lograr una resolución más alta y un mejor acabado superficial que DLP
Procesamiento de luz digital (<i>DLP</i>)	Puede imprimir un objeto con menos tiempo en comparación con SLA, ya que cada capa está expuesta al patrón proyectado, en lugar de escaneado meticulosamente por un láser. Es ventajoso cuando se imprimen simultáneamente varios objetos compactos grandes con menos detalles.
Sinterización de capa selectiva (<i>SLS</i>)	El polímero en polvo se dirige parcialmente (sinterización) o completamente (fusión) por una fuente de calentamiento direccional de alta potencia, como un láser, que da como resultado una capa solidificada de fusión polvo. Los factores que definen la calidad de una impresión SLS son el tamaño de las partículas de polvo, la potencia del láser, el espaciado de escaneo y la velocidad de escaneo.
Impresión tridimensional (<i>3DP</i>)	Es otro tipo de tecnología de fabricación aditiva de <i>Powder Bed Fusion (PBF)</i> . La calidad del producto final depende del tamaño de las partículas del polvo, la viscosidad del aglutinante, la interacción entre el aglutinante y el polvo y la velocidad de deposición del aglomerante. Las ventajas de esta técnica son su bajo costo, su capacidad de múltiples materiales y su entorno de procesamiento ambiental.
Fabricación de objetos laminados (<i>LOM</i>)	Como una técnica de fabricación aditiva y de creación rápida de prototipos. El ciclo de impresión generalmente consiste en extender un material en láminas activado por calor que luego se lamina sobre un sustrato a través del rodillo de calor; la capa se forma cortando con láser el patrón y sombrea en forma cruzada. La plataforma se mueve hacia abajo para prepararse para la siguiente capa. El proceso se repite hasta que se forma el objeto.
Tecnología PolyJet	Se considera una tecnología avanzada de inyección de tinta en la que, en lugar de usar tinta, varias boquillas de impresión rocían con precisión pequeñas gotas de fotopolímero líquido u otros materiales líquidos. Sus ventajas incluyen alta resolución e impresión simultánea de múltiples materiales. También puede incorporar una selección de colores para producir un producto final multicolor.

En los procesos por *FDM*, el modelo 3D CAD es exportado con el formato de estereolitografía (*STL*) al software que permite seccionar en capas y dar detalle específico al modelo de impresión. Aunque se pierde resolución durante la exportación, el formato *SLT* es ventajoso por que simplifica la geometría del producto. La Figura 12 presenta un esquema general de los componentes básicos del equipo de impresión 3D con la técnica de *FDM*. Durante el proceso de construcción del elemento, el filamento termoplástico pasa por la boquilla fundidora que se puede mover en los planos *XY* sobre la plataforma, después de

completar la primera capa, la plataforma se mueve verticalmente en el plano Z y de esa manera continua hasta completar el elemento de impresión [10] [24] [66].

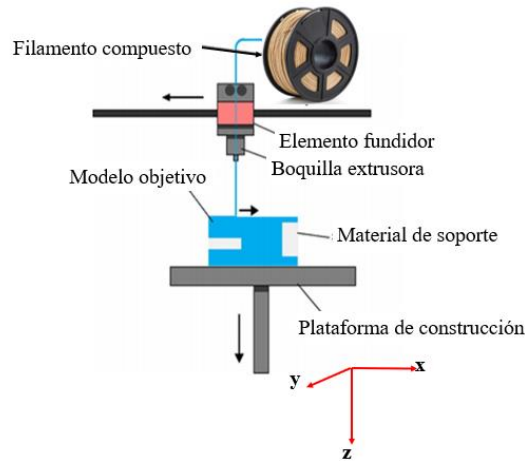


Figura 12. Moldeo por Deposición Fundida (FDM) [1].

Como se ha mencionado, la impresión 3D posee ventajas en comparación con sus contrapartes, como la creación de compuestos, alta precisión, costos efectivos y geometría personalizada. Las propiedades de los compuestos poliméricos han sido revisadas por muchos autores [3] [8] [9], y se han desarrollado con buena aceptación en el sector biomédico, electrónico y aeroespacial.

Los polímeros termoplásticos como el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli (Ácido láctico), poliamida (PA) y los policarbonatos, así como también los termorrígidos como las resinas epóxicas pueden ser procesados usando la tecnología de impresión 3D. El proceso de los termofijos es diferente ya que por su comportamiento viscoelástico se requieren otros aditamentos para su procesamiento [67]. La Tabla 11 muestra las diferentes tecnologías y los materiales poliméricos típicos para su respectivo proceso de impresión.

Tabla 11. Tecnologías de impresión y materiales poliméricos típicos [68].

Tecnología de impresión	Material polimérico
FDM	PC, ABS, PLA y Nylon
SLA	Resinas foto-curables
SLS	Policaprolactona (PCL) y PA
3DP	Polvo, cualquier material, aglutinante necesario

La incorporación de partículas, fibras o nanomateriales de refuerzo permite obtener compuestos de matriz polimérica, los cuales han sido investigados ampliamente por su alto rendimiento mecánico y excelente funcionalidad. Las técnicas de manufactura convencionales requieren moldes robustos para la creación de modelos físicos. La impresión 3D permite crear diseños con geometrías complejas evitando el alto desperdicio de material y ha brindado productos de alto rendimiento con una excelente combinación de procesos flexibles [68] [69].

Generar *WPC* con el uso de la manufactura aditiva permite obtener diseños complicados y recubrimientos con una capa polimérica para proteger de corrosión y humedad al material lignocelulósico. Huang et al. [24] recomienda el uso de partículas de madera con formas más redondeadas y superficies más lisas para lograr un producto *WPC* impreso en 3D más denso y resistente. El trabajo de Wang et al. [8] mostró que, con la selección adecuada de los parámetros del proceso de impresión, se puede producir *PLA* con mayor resistencia al impacto que aquellos producidos por moldeo por inyección. Las observaciones por microscopía electrónica de barrido (*SEM*) en la sección transversal del *PLA* impreso mostraron que un ajuste de impresión de 0.2 mm de altura de capa y una temperatura de la placa de 160 °C producía huecos más pequeños dentro de las partes, lo cual fue atribuido a un grado mejorado de difusión. La degradación del peso molecular fue mayor en los componentes moldeados por inyección que en los componentes impresos porque las muestras se sometieron a menores tiempos de calor y presión durante la impresión.

1.10 Caracterización físico-química de compuestos PLA-relleno lignocelulósico

La investigación realizada en este trabajo pone énfasis en caracterizar los compuestos de *PLA-relleno lignocelulósico* partiendo de una prueba de tracción uniaxial para un análisis detallado de su comportamiento. Además, se realizó una caracterización reológica y fisicoquímica para conocer, de mejor manera, las propiedades causantes del comportamiento presentado por las muestras cuando fueron sometidas a tracción uniaxial.

1.10.1 Reología

La reología es una rama de la ciencia bastante amplia basada en la deformación y el flujo de la materia, tratando con polímeros fundidos. La viscosidad puede ser definida como una medida cuantitativa de la resistencia de un fluido a fluir, y determina la velocidad de deformación del fluido cuando se aplica un esfuerzo cortante específico (ver Figura 13) [70].

Conociendo la viscosidad en función de los esfuerzos de corte, es posible calcular una tasa de producción estable para cierto tipo de proceso. Estos procesos pueden ser mejorados partiendo de una caracterización reológica detallada, donde es posible conocer la estructura, el peso molecular y su distribución, además de conocer el comportamiento de los polímeros fundidos cuando pasan a través de extrusoras, moldes, dados, entre otros equipos de procesos [62] [71].

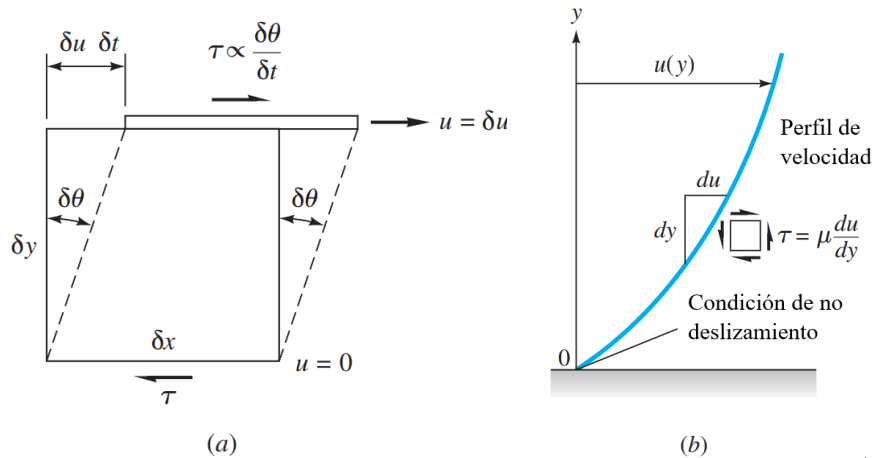


Figura 13. El esfuerzo cortante produce una deformación continua en el fluido: (a) elemento deformándose a una velocidad $\delta\theta/\delta t$; (b) esfuerzo cortante en un fluido newtoniano en la zona cercana a la pared [70].

La Ecuación 1 presenta como se relacionan estos factores y de la cual se deriva la ley de viscosidad de Newton [70].

$$\mu = \frac{\tau}{dv/dy}$$

Ecuación 1

Para el cual μ = viscosidad en esfuerzo, τ = al esfuerzo cortante y dv/dy = al gradiente de velocidad. Básicamente, existen cuatro tipos de flujo de corte: cuando la viscosidad es independiente de la tasa de corte, el fluido es conocido como fluido Newtoniano; cuando es dependiente de la tasa de corte y se percibe otra variedad de propiedades son conocidos como flujos no Newtonianos incluido el adelgazamiento por velocidad de corte (*Shear-thinning*) o pseudo-plástico [62][64]. También está el comportamiento plástico de Bingham y el espesamiento o dilatación por velocidad de corte [72]. Como se muestra en la Figura 14, a medida que la tasa de corte aumenta, la viscosidad disminuye. Esta reducción de la viscosidad es dada por la alineación molecular y el desenredo de largas cadenas poliméricas. Cuanto

mayor es la tasa de corte, más fácil será que el polímero fluya a través del dado o el equipo de procesamiento [63].

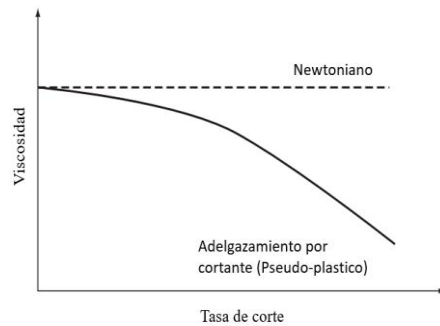


Figura 14. Comportamiento de la viscosidad newtoniana y adelgazamiento por esfuerzo cortante [62].

El índice de fluidez (*MFI*) se refiere a los gramos empujados por tiempo (10 minutos) fuera de un dado de dimensiones dadas por una norma ASTM estándar bajo una acción específica de carga como se muestra en la Figura 15. Para el polietileno PE la carga es de 2.16 kg y las dimensiones son $D = 2.095$ mm y $L = 8$ mm bajo una temperatura de 190°C . Un bajo índice de fluidez indica alto peso molecular, así como alta viscosidad, mientras que un alto nivel de MFI indica lo contrario [62] [73].

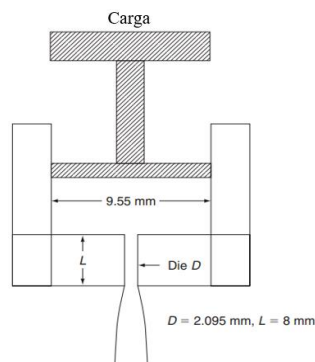


Figura 15. Esquema de un sistema de medición de índice de fluidez [62].

El efecto de los factores como la tasa de corte, distribución de peso molecular, presión, rellenos, temperatura y aditivos sobre la viscosidad, son mostrados en la Figura 16. Polímeros con distribución de peso molecular lineal estrecho como los polietilenos catalizados por metaloceno, son más viscosos que su contraparte de distribución amplia; dependiendo del tipo de relleno, estos pueden aumentar la viscosidad. La presión aumenta la viscosidad, pero

en procesos de moldeo por inyección esta tiene mayor relevancia; además algunos aditivos y varios lubricantes ayudan a disminuir la viscosidad [62].

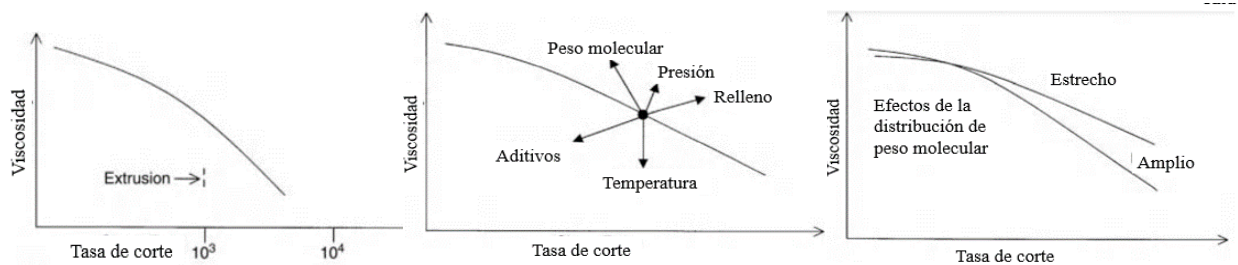


Figura 16. La influencia de varios parámetros en la viscosidad del polímero[62].

Otro punto importante en la reología es la resistencia al estiramiento de la masa fundida pues en varios procesos de extrusión se involucra esta resistencia, como por ejemplo en películas sopladas, termoformado, moldeo por soplado, etc. La caracterización reológica es de importancia primordial, ya que brinda los conocimientos necesarios para el diseño de artefactos plásticos, así como la identificación o caracterización y comportamiento de polímeros en la aplicación de diferentes procesos industriales [63], [74]. La medición de las propiedades reológicas para la evaluación del comportamiento de un fluido polimérico, requiere cierto tipo de equipos que permitan alcanzar diferentes objetivos, como la caracterización de la viscosidad, el análisis de diferentes esfuerzos, así como la evaluación del comportamiento de diferentes modelos de flujo; aunque existe una variedad importante, cada uno mantiene ventajas y desventajas específicas, que son necesarias conocer para aplicar adecuadamente el correspondiente análisis tanto de investigación como industrial. Entre los más conocidos están la reometría de platos paralelos, cono-plato y couette o copa. Para este trabajo nos enfocamos en la reometría rotacional para una configuración de platos paralelos, el cual consiste en mantener fijo el plato inferior, mientras simultáneamente al plato superior se le aplica una rotación. Entre las razones principales para el uso de este tipo de equipo se encuentra su versátil utilización ya que permite cargar una colección de accesorios personalizados para un tipo específico de análisis, puede procesar materiales reticulados en forma de discos y el espaciado entre placas es controlable. Por otro lado, su principal desventaja es un flujo poco uniforme, principalmente causado porque la velocidad tangencial

aumenta desde el centro hasta el borde. El esfuerzo cortante actuante durante la prueba, varia conforme aumenta la distancia del eje rotacional, pero está acorde con la función de la viscosidad en la brecha [62] [63] [64]. La Figura 17 muestra la configuración de un reómetro de platos paralelos.

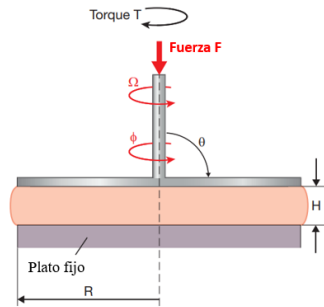


Figura 17. Diagrama esquemático de un reómetro de placas paralelas [63].

En el centro ($r=0$) la velocidad de corte es $\dot{\gamma} = 0$ y en el borde ($r=R$) alcanza su valor máximo. La altura de la brecha (H) también afecta la velocidad de corte por lo que se tiene la Ecuación 2 de la siguiente manera [64]:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{r \cdot \Omega}{H} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde Ω es la velocidad de rotación en radianes por segundo (rad/s); la máxima tasa de corte en el borde del plato está dada por [62]:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{R \cdot \Omega}{H} \quad \text{Ecuación 3}$$

Las Ecuaciones 2 y 3 exponen la importancia de la altura de la brecha utilizada en las pruebas. Con una velocidad rotacional constante, un aumento en la brecha resulta en una tasa de corte menor, por lo que, generalmente se utiliza una brecha de $H \leq 1$ mm. A pesar de las muchas ventajas que ofrece el reómetro de platos paralelos, el sistema de cono-plato provee una velocidad de corte constante además de su amplio rango de aplicaciones [62]–[64].

1.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las técnicas microscópicas actuales han evolucionado para mejorar el detalle estructural de una muestra incluso por debajo de 0.1 nm. La Figura 18 muestra las técnicas más comunes de microscopia empleadas en la investigación de polímeros y una perspectiva del rango de

alcance. La técnica *SEM* emplea un haz de electrones acelerados y lentes electromagnéticas que generan imágenes de alta resolución, basadas en longitudes de onda más cortas que el espectro visible lo cual permite conocer el tamaño, distribución y forma de materiales a una escala nanométrica[75][76]. Es una técnica de imagen superficial, ya que, el haz de electrones incide e interactúa sobre el espécimen para producir una señal reflejante de la composición y topología de la superficie de la muestra. Es una técnica bastante popular por su equipo de fácil uso, fácil preparación de muestras y la fácil interpretación de sus imágenes. Su principal desventaja es que solamente es accesible conocer características superficiales, y debido a su manera de operar, se requiere una preparación de muestra destructiva, lo que produce que su empleo en otras técnicas de análisis sea poco favorable debido a la alteración de la muestra. Mientras que las muestras son escaneadas por un haz de electrones, algunos especímenes no conductores como los polímeros tienden a adquirir carga y desvían insuficientemente el haz de electrones, conduciendo a imágenes no aceptables. Para mejorar esto, algunas veces es necesario recubrir con una capa ultrafina de un material conductor la superficie de la muestra de estudio como un proceso de preparación [77], [78]. El proceso de recubrimiento más común es por la técnica llamada sputtering, que consiste en la deposición de una fina capa metálica conductora por plasma (comúnmente oro), en un ambiente al vacío.

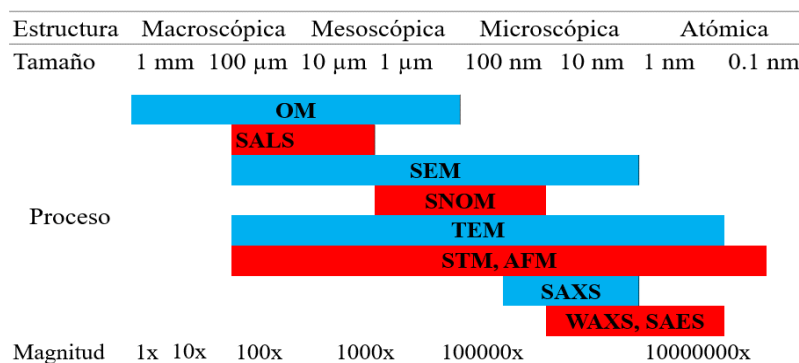


Figura 18. Microscopía óptica (*OM*); Dispersión de luz de ángulo pequeño (*SALS*); Microscopía electrónica de barrido (*SEM*); Microscopía óptica de barrido de campo cercano (*SNOM*); Microscopía electrónica de transmisión (*TEM*); Microscopía de túnel de barrido (*STM*); Microscopía de fuerza atómica (*AFM*); dispersión de rayos X de ángulo pequeño (*SAXS*); Dispersión de rayos X de gran angular (*WAXS*); Dispersión de electrones de ángulo pequeño (*SAES*) [76].

1.10.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (*FTIR*)

La espectroscopía estudia como la radiación electromagnética interactúa con la materia. Los diferentes métodos espectroscópicos permiten determinar identidades, concentraciones, información de compuestos químicos, así como otros datos importantes. Esta técnica se

emplea en diferentes regiones del espectro electromagnético [77]. La Figura 19 enlista las regiones comúnmente conocidas del espectro electromagnético como una función de onda y frecuencia.

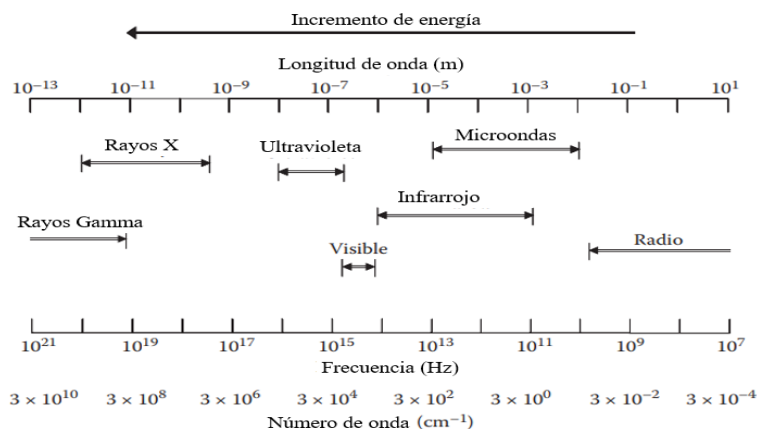


Figura 19. Espectro electromagnético [77].

Con respecto a *FTIR*, Las moléculas en el polímero, pueden absorber radiación infrarroja (IR) si posee un momento dipolar variable en el tiempo con una frecuencia oscilatoria igual que la luz IR incidente. Esta radiación se transfiere de una molécula a otra, induciendo estiramientos, torsiones y/o flexiones de los enlaces covalentes, que describen un estado de vibración molecular entre pares de átomos acoplados; por lo tanto, se crea una huella estructural de las moléculas del material de interés, a través del espectro IR ilustrado como absorción o transmisión contra la frecuencia de IR incidente en el material [75], [76]. La Tabla 12 presenta los métodos más comunes de espectroscopía empleados en cada región del espectro y el tipo de transición que se produce.

Tabla 12. Métodos espectroscópicos comunes utilizados para tratar con las regiones del espectro [77].

Espectroscopía	Rango típico	Estudio de transición
Absorción y difracción de rayos X	0.1-100 Å	Estados de energía de electrones internos
Fluorescencia y absorción de luz ultravioleta-visible (UV-vis)	200-800 nm	Estados de energía de electrones externos (de enlace)
Absorción IR y dispersión Raman	0.8-300 μm (14000 a 30 cm^{-1})	Estados de energía vibratoria
Resonancia nuclear magnética	0.6-10 nm	Giro de núcleos en campo magnético.

FTIR es la medición de espectros IR, generalmente en forma de matriz, que se pueden usar para generar imágenes de la distribución espacial de una variedad de muestras. Un polímero

con diferentes grupos funcionales produce bandas espectrales típicas, que pueden servir como base para una especie de polímero. Como ejemplo, vemos en la Figura 20, la distribución espacial de poliamida (PA), aceite de silicona y politetrafluoroetileno (PTFE), en una mezcla de la que se puede obtener la base de distintas bandas espectrales de los tres componentes.

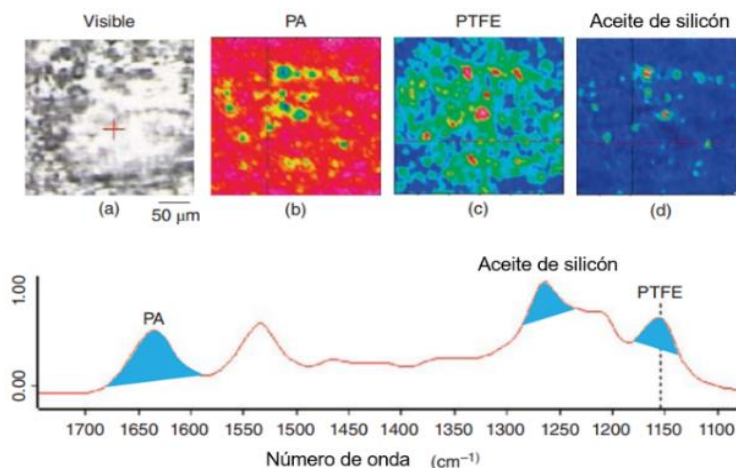


Figura 20. Transmisión de imágenes FTIR de PA, aceite de silicona y PTFE en la mezcla de polímeros. El tamaño de la imagen es $266 \times 266 \mu\text{m}^2$. (a) Imagen visible de la mezcla de polímeros. Imágenes FTIR creadas integrando (b) la banda de poliamida entre 1677 y 1597 cm^{-1} , (c) la banda de aceite de silicona entre 1290 y 1240 cm^{-1} , y (d) la banda de PTFE entre 1174 y 1122 cm^{-1} . Las regiones rojas representan una concentración alta, mientras que las regiones azules representan una concentración baja [76].

La generación de una variedad de imágenes químicas parte de una sola medición, haciendo que *FTIR* sea una fuerte herramienta que proporciona un contraste mejorado; así como también, permite vislumbrar e identificar múltiples especies de polímeros, concentraciones y estado molecular en zonas locales [76], [79], [80].

1.10.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis térmicos son usados para caracterizar física y químicamente las propiedades de un sistema bajo condiciones que simulen una aplicación real. Existe una amplia variedad de técnicas, en cuales una propiedad de una muestra es cuantificada mientras la muestra es sometida a un perfil de temperaturas predeterminado; además, son herramientas que se aplican ampliamente en diferentes sectores científicos e industriales; tales como, el área de los materiales poliméricos, alimentos, industria farmacéutica, materiales eléctricos, metales

y cerámicos [74], [79]. La Tabla 13 engloba ciertas técnicas de análisis térmicos, así como las propiedades que se derivan.

Tabla 13. Técnicas de análisis térmicos [79]

Técnica de análisis térmico	Propiedad física
Análisis térmico diferencial (<i>DTA</i>)	Diferencia de temperaturas
Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>)	Masa
Calorimetría diferencial de barrido (<i>DSC</i>)	Flujo de calor
Análisis termomecánico (<i>TMA</i>)	Deformación
Análisis mecánico dinámico (<i>DMA</i>)	
Análisis de conductividad térmica (<i>TCA</i>)	Conductividad térmica
Corriente de estimulación térmica (<i>TSC</i>)	Corriente eléctrica
Termoluminiscencia (<i>TL</i>)	Luminiscencia

En un análisis termogravimétrico el cambio de masa se registra continuamente con el incremento de temperatura a una tasa constante, y es aplicado para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales bajo una variedad de condiciones. Con este análisis también se estudia la cinética del proceso fisicoquímico que ocurre en la muestra y la influencia de factores como el efecto de la cristalinidad, peso molecular, orientación, tacticidad, adición de estabilizantes, entre otros temas de estudio que requieran la aplicación de este tipo de análisis. La pérdida de peso puede ocurrir en las primeras etapas, si todavía existe humedad en el material y cuando se alcanza la temperatura de degradación del polímero con la formación de productos volátiles. El equipo es diseñado para permitir la medición precisa del cambio de peso bajo un ambiente controlado, y asegura que los productos volátiles no condensen en el sistema de pesaje; además, la atmosfera es controlada si esta influye en el proceso de degradación, por lo que algunos estudios son realizados bajo una atmosfera inerte de nitrógeno, o de oxígeno cuando se requiere cierta reacción [81]–[83]. La Figura 21 muestra una curva típica de *TGA*, los ejes horizontales y verticales representan la temperatura (o tiempo) y el porcentaje de pérdida de masa respectivamente. La curva *DTG* corresponde a la derivada de la curva *TGA*. El pico en la temperatura de la curva *DTG* es $T_{m\acute{a}x}$, el cual corresponde a la tasa máxima de pérdida de masa del polímero. Para un polímero, el termograma se interpreta como la relación de la propiedad medida versus la temperatura para los eventos químicos y físicos ocurridos en la muestra durante la prueba; y puede exhibirse en forma de una pérdida de masa escalonada o solo un paso o múltiples pasos de pérdida de masa. La temperatura inicial de pérdida de masa T_i y la temperatura final T_f ,

representan la temperatura en la cual la masa comienza a decrecer y a detenerse respectivamente [79].

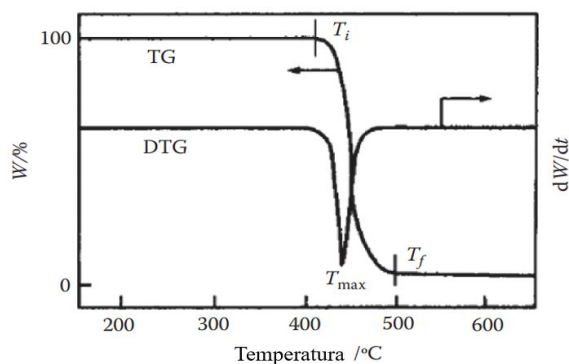


Figura 21. Curva típica de un análisis termogravimétrico[79].

1.10.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El comportamiento de los polímeros cuando son sometidos a altas energías térmicas es típico de un líquido (estado fundido) principalmente causado por los cambios conformacionales a través de las rotaciones de enlaces bajo cierta frecuencia de tiempo que comúnmente se escalan en las operaciones de procesamiento. Para niveles de baja energía térmica, las cadenas moleculares se solidifican ya sea por empaquetamiento molecular ordenado bajo una red cristalina (cristalización) o por la congelación gradual de movimiento molecular de largo alcance (vitricación). Estas transformaciones describen los regímenes del comportamiento reológico como la fusión, estado gomoso, sólidos amorfos, semicristalinos y vítreos, y se acompañan de transiciones termodinámicas como la temperatura de transición vítrea, fusión cristalina y cristalización. Las técnicas de análisis térmico se diseñan para medir estas transiciones, por lo tanto, DSC como herramienta de análisis, permite conocer las cantidades de energía térmica que son absorbidas o liberadas por la muestra cuando es calentada, enfriada o mantenida a una temperatura constante, a través del mecanismo de medición de la temperatura y el flujo de calor que están asociados a las transiciones térmicas en el polímero como una función del tiempo y temperatura. Esto proporciona información acerca de los cambios en las propiedades físicas y químicas que se involucran en los procesos exotérmicos y endotérmicos, así como los cambios en la capacidad calorífica del polímero. La Figura 22 muestra una curva DSC típica para el polietileno tereftalato (PET) donde los picos endotérmicos y exotérmicos representan las transiciones térmicas del polímero. Para 77 °C

se ve el cambio en la capacidad térmica (C_p), el cual corresponde a la temperatura de transición vítrea del PET; el pico exotérmico observado en 136°C corresponde a la temperatura de cristalización (T_c) y el pico endotérmico a 261°C corresponde a la temperatura de fusión T_m del PET; por lo tanto, el DSC provee de información valiosa para la investigación de materiales poliméricos [74], [79], [82].

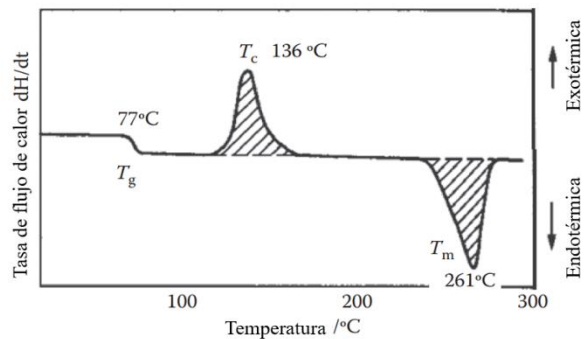


Figura 22. Curva DSC del polietileno tereftalato, las áreas sombreadas representan el calor absorbido o liberado[74].

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Este trabajo involucra un análisis sobre el rendimiento mecánico de los compuestos *PLA-relleno lignocelulósico* impresos en 3D ante pruebas de tracción uniaxial. Para lograr esto, se seleccionaron dos tipos de materiales lignocelulósicos típicos de la región de Yucatán, México; el henequén (*Agave fourcroydes*) en forma de fibras largas, obtenidas de la desfibradora ubicado en la localidad de Baca Yucatán México, y el jabín (*Piscidia piscipula* (L.) Sarg.) en forma de troncos, obtenido de la localidad de Sitpach, Yucatán. Para obtener el tamaño de partícula estipulado en los objetivos específicos, se utilizaron los molinos Brabender con una malla de 600 μm y posteriormente, un molino Wiley Mini Mill con una malla de 250 μm empleados de manera secuencial. Posteriormente para el proceso de tamizado, se emplearon los tamices de 300-250-180-150-90 μm de manera conjunta. Para la matriz del compuesto, se seleccionó el ácido Poliláctico *PLA* en forma de pellets Ingeo 2003D de la marca *NatureWorks* (USA), un tipo de *PLA* de grado extrusión; sus propiedades se explicaron en el capítulo anterior. Para el proceso de extrusión de los filamentos compuestos, se utilizó una extrusora mono husillo de la empresa *Noztek* modelo *Touch Pro* junto con su carrete embobinador de la misma empresa modelo *Filament Winder 1.0*. Para estudiar el efecto de la manufactura empleada en los compuestos, se utilizó una licuadora industrial modelo LI-5A, la cual permite triturar filamentos extrudidos para ser procesados nuevamente. Para el estudio de la compatibilidad interfacial entre fibra-matriz, se seleccionó el anhídrido Maleico (*MA*) como agente compatibilizante, el cual fue obtenido de la marca *SIGMA-ALDRICH CHEMISTRY*. Con los filamentos previamente extrudidos, se manufacturaron probetas utilizando el equipo de impresión 3D *Ultimaker S5*. Para manufacturar probetas por la técnica de moldeo por compresión, se utilizó la prensa de placas calientes *CARVER* modelo C junto con un molde metálico para obtener muestras de *PLA* puro y de material compuesto. Tanto para las muestras de impresión 3D como las obtenidas por la técnica de moldeo por compresión, las dimensiones y los parámetros de prueba de tracción uniaxial se basaron de la norma *ASTM D638 (Tensile Properties of Plastics)*. La Figura 23 muestra el diagrama de flujo de trabajo realizado para obtener probetas para tracción uniaxial.

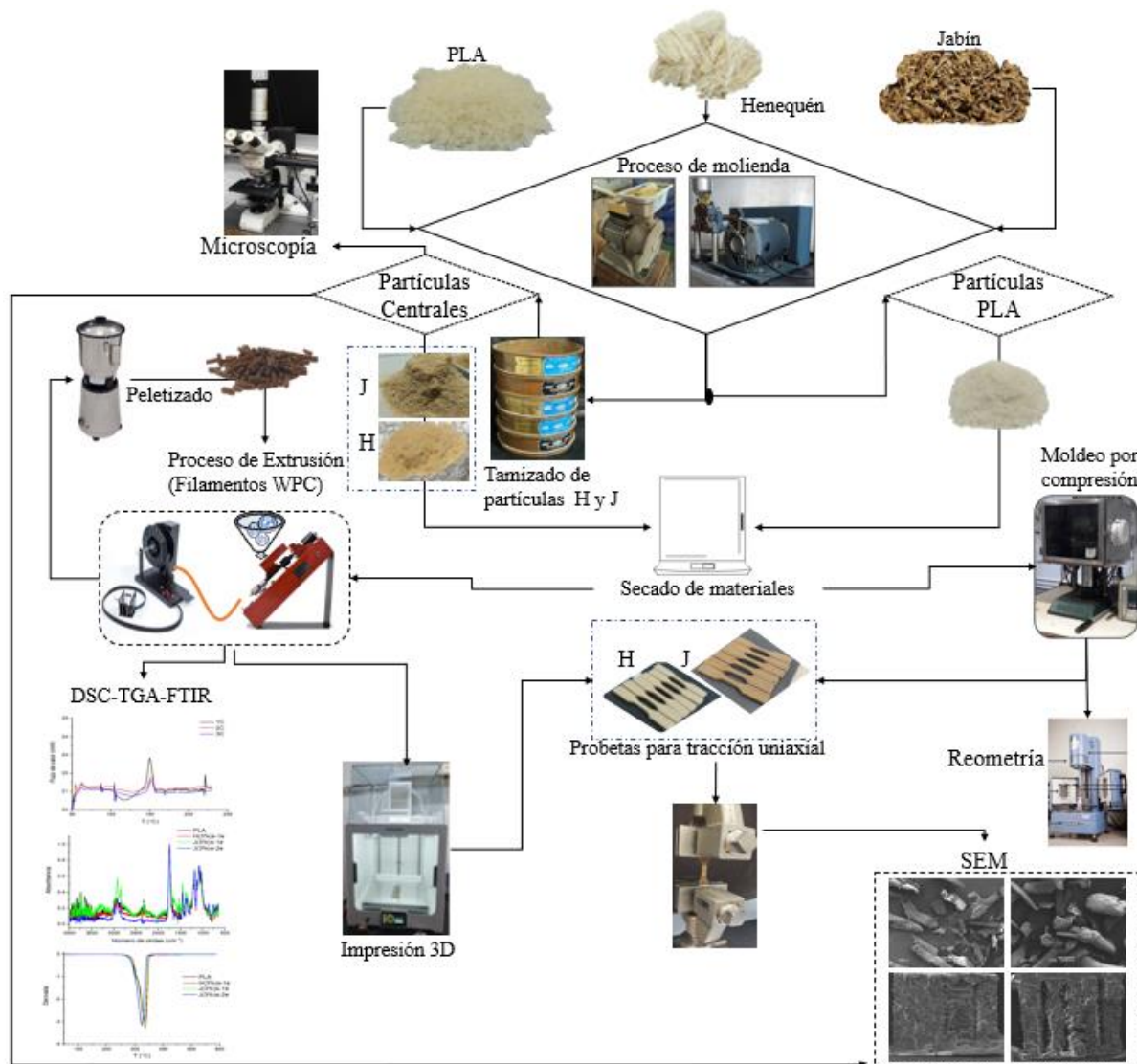


Figura 23. Diagrama de flujo de trabajo realizado.

2.2 Diseño experimental

La Tabla 14 muestra la mezcla utilizada para la extrusión de los filamentos; con base en la literatura y siguiendo las recomendaciones de los mismos, se determinó la cantidad de polvo lignocelulósico en porcentaje-peso respecto del total del material compuesto, así como también las cantidades requeridas de *MA*. Se decidió usar un 3% en peso de *MA* respecto del total de material compuesto, debido a que diversos estudios han encontrado que usar menos cantidad de *MA* no genera cambios significativos en el material y utilizar cantidades mayores al 5% genera bajos rendimientos mecánicos en comparación con otros que poseen menos del 5% [22][26].

Tabla 14. Composición de los materiales compuestos propuestos para este proyecto

Lote 1ra extrusión (1e)		Lote 2da extrusión (2e)	%Anhidrido maleico MA	PLA (%)	Material lignocelulósico (%)
PLA				100	0
MC_PLA				100	0
J(1%)	H(1%)	J(1%)		99	1
J(2%)	H(2%)	J(2%)		98	2
J(3%)	H(3%)	J(3%)		97	3
J(4%)	H(4%)	J(4%)		96	4
J(5%)	H(5%)	J(5%)		95	5
J(3%)	H(3%)		3	94	3

Las formulaciones de la Tabla 14 presentan 2 grupos de trabajo, el primer grupo constituye probetas 3D manufacturadas a partir de filamentos de un proceso de extrusión aplicado tanto a compuestos de jabín (ejemplo: J(3%)-1e) y henequén con contenido de partícula del 1 al 5%; un subgrupo de muestras con contenido de 3% de MA, (ejemplo: J(3%)-MA) y el segundo grupo abarca probetas 3D manufacturadas a partir de filamentos con dos procesos de extrusión, donde únicamente se procesaron muestras de jabín (ejemplo: J(3%)-2e) que van con un contenido de partícula del 1-5 %; ambos grupos toman las cantidades respecto del peso total del material compuesto. El lote de *PLA* puro se manufacturó a partir de filamentos extrudidos una única vez y se denominaron muestras de control. El lote de MC_PLA hace referencia a probetas obtenidas por la técnica de moldeo por compresión usando directamente los pellets de *PLA*, y se empleó únicamente como un comparativo.

2.3 Obtención de partículas de material lignocelulósico.

Los materiales lignocelulósicos fueron obtenidos de proveedores locales. La Figura 24 esquematiza el trabajo realizado sobre la obtención de la materia prima y el tratamiento de secado. Como se aprecia en la Figura 24a, las fibras largas de henequén fueron cortadas en fibras más pequeñas (usando tijeras) antes de ser molidas para mejorar el proceso de molienda, ya que al no hacerlo se corría el riesgo de atascar las cuchillas del molino Brabender. En el caso del jabín, por ser troncos con dimensiones grandes y robustas, fue necesario utilizar inicialmente, una maquina chipeadora para obtener chips o virutas pequeñas (~1 cm) con la finalidad de poder manipularlos con mayor facilidad.

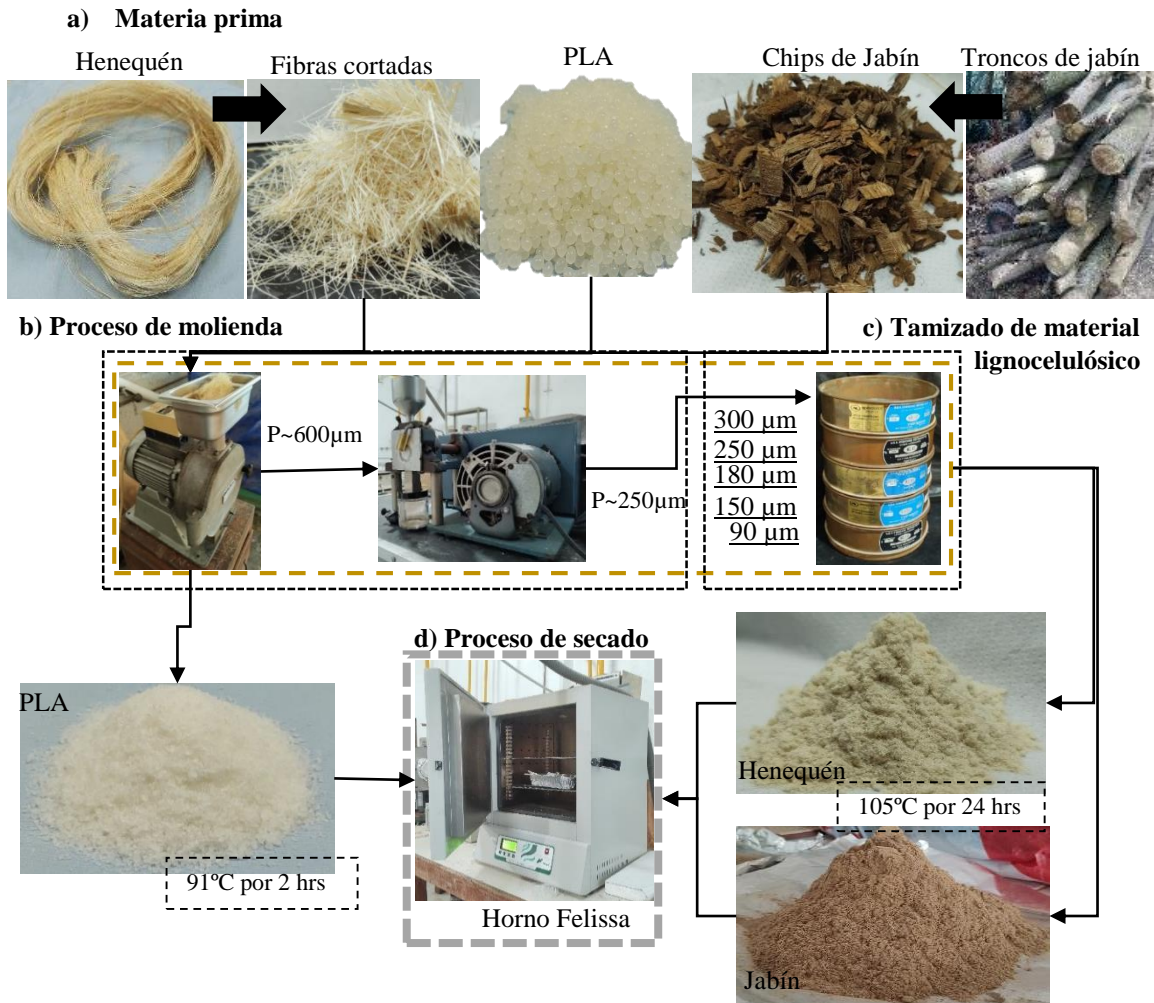


Figura 24. Esquema principal de la obtención de partículas de PLA y material lignocelulósico.

De manera individual, como se puede ver en la Figura 24b, estos materiales fueron ingresados a la tolva de alimentación del equipo Brabender donde se obtuvieron partículas de ~600 µm; posteriormente, las partículas pasaron a través del segundo molino *Wiley Mini Mill*, el cual redujo las partículas a ~250 µm. No se omite mencionar, que los pellets de *PLA* pasaron únicamente a través del molino Brabender para obtener partículas de ~600 µm, pues principalmente se buscó mejorar la parte del mezclado con las partículas lignocelulósicas antes de ser dosificadas a la tolva del extrusor.

Para mantener un control del tamaño de partículas, se realizó el proceso de tamizado utilizando los tamices de 300-250-180-150-90 µm (Figura 24c), y se eliminaron las partículas mayores a 250 µm y menores a 90 µm (partículas de fondo del tamiz), para mantener

únicamente las partículas centrales con un promedio de diámetro en el intervalo de $90\mu\text{m} < d \leq 250\mu\text{m}$. Además, se analizó la cantidad en peso de cada grupo de partículas procedente de cada tamiz, para conocer la distribución porcentual incluida en cada formulación. El proceso se basó en colocar 5 grupos de 100 gramos de partículas, ya sea henequén o jabón, en el tamiz superior, y dejarlo procesar por 10 min en la tamizadora. Además, se trituraron Pellets de *PLA* en el molino Brabender para mejorar la combinación en las formulaciones.

2.4 Secado de los materiales

Antes de realizar el proceso de extrusión o de moldeo por compresión, se realizó un tratamiento térmico de secado tanto a los pellets de *PLA* como al material lignocelulósico previamente tamizado, usando un horno de convección marca Felisa. Este procedimiento se realizó con el fin de eliminar el mayor porcentaje de humedad. El proceso se llevó a cabo basándose tanto en las recomendaciones del fabricante como de la literatura. Las partículas de *PLA* fueron sometidas a una temperatura de 91 °C durante 2 horas; el material lignocelulósico se trató a una temperatura de 105 °C durante 24 h. El proceso se realizó usando una charola de aluminio pequeña, con el contenido de *PLA* o de partículas lignocelulósicas extendido en su superficie; posteriormente, las charolas cuales fueron introducidas al horno de convección Felisa. Pasado el tiempo del tratamiento térmico, se las partículas se mezclaron de acuerdo a su correspondiente formulación (Figura 24d).

2.5 Manufactura de probetas de PLA puro usando la técnica de moldeo por compresión.

La Figura 25 esquematiza el proceso empleado para la manufactura de probetas en forma de hueso para pruebas de tracción uniaxial. Como se puede ver en la Figura 25a, primero se pesaron 3 gramos de *PLA* en forma de pellets por cada muestra usando una balanza digital; el molde puede albergar hasta 5 muestras lo que dio un total de 15 gramos por cada lote. El molde fue lubricado usando un agente desmoldante de silicón líquido en spray como se aprecia en la Figura 25b, y así facilitar la extracción de los especímenes una vez terminado el proceso. En la Figura 25c se incorporaron los pellets al molde previamente lubricado; lo siguiente fue introducir el molde a la prensa CARVER previamente calentada como se aprecia en la Figura 25d y terminado el proceso fueron extraídos (Figura 25e) y colocados en un deshumidificador.

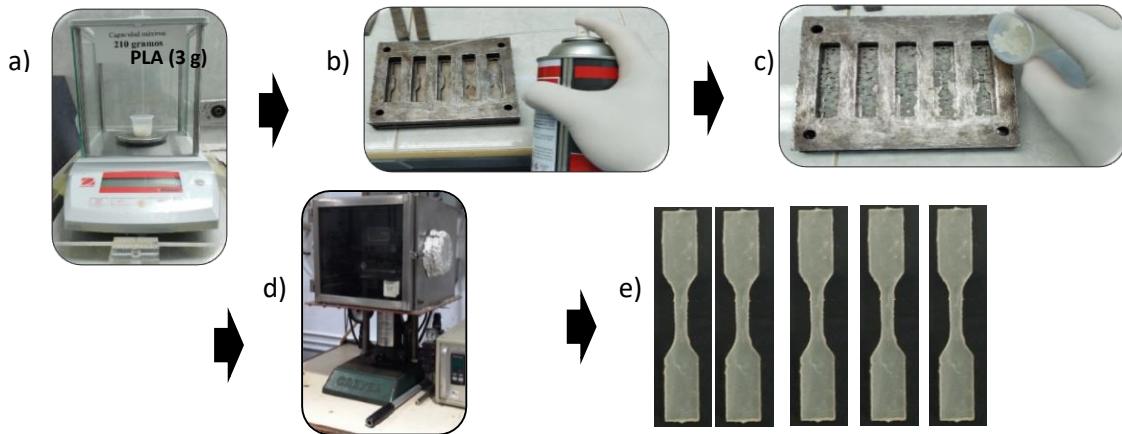


Figura 25. Proceso de moldeo por compresión: a) bascula, b) lubricación del molde, c) llenado de los moldes con los pellets de PLA, d) inicio de proceso, e) extracción de especímenes.

El molde se introdujo a una prensa de placas calientes (180 °C) por 1 min. Después, se aplicó una carga de 1112 N por 2 min, 2224 N por 3 min y 3336 N por 5 min. Finalmente, el molde se dejó enfriar a temperatura ambiente para retirar las probetas. En la Figura 26 se muestra el dimensionamiento de las probetas tanto para impresión 3D como para moldeo por compresión tomadas de la norma ASTM D638.

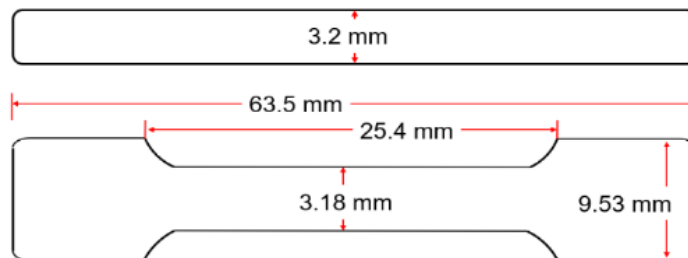


Figura 26. Configuración dimensional de probetas impresas en 3D y de moldeo por compresión.

2.6 Extrusión de filamentos de PLA-relleno lignocelulósico.

El proceso de obtención de los filamentos se divide en dos etapas. La primera tiene como objetivo la obtención y tratamiento térmico de las partículas de material lignocelulósico y PLA con las condiciones previamente descritas. La segunda etapa se describe en el recuadro azul de la Figura 27 y consiste en dosificar la mezcla a la tolva de alimentación del extrusor para obtener filamentos de 2.8 mm de diámetro. Únicamente los grupos de probetas que integran el lote de segunda extrusión (2e) de la Tabla 14, fueron molidos en una licuadora industrial y vueltos a extruir por segunda vez con la finalidad de poder estudiar posibles mejoras en la dispersión de partículas en la matriz [24].

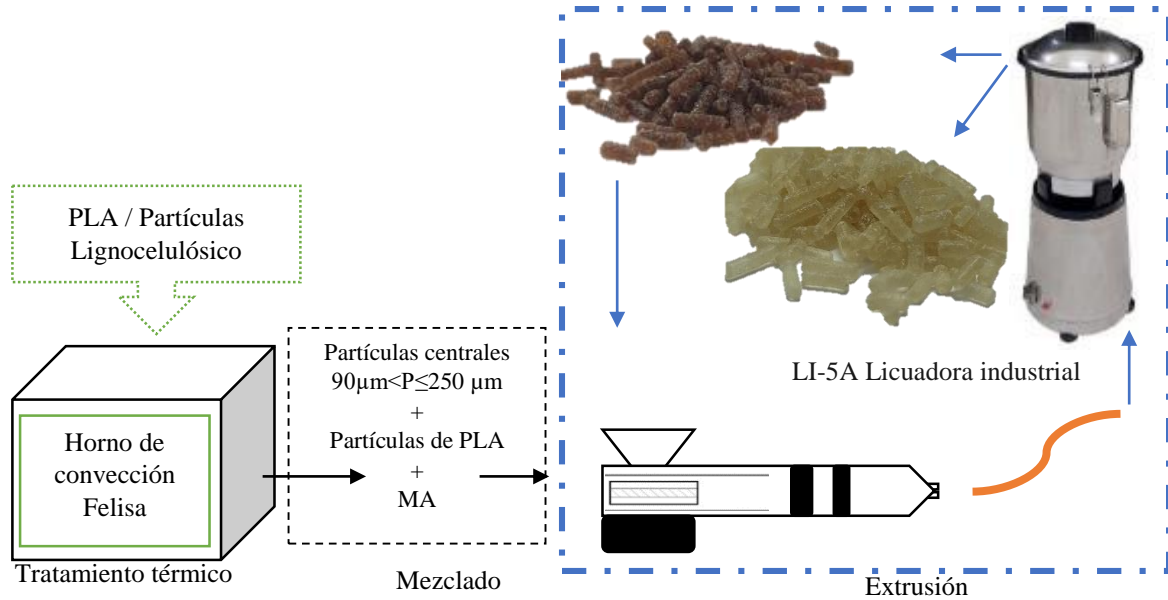


Figura 27. Proceso de extrusión de filamentos.

La extrusora permite controlar tres parámetros: la temperatura T1 de la boquilla de salida, la temperatura T2 del barril, y la velocidad angular del mono-husillo. La configuración adecuada de estos parámetros, permite obtener filamentos de diversos diámetros y longitudes. Las temperaturas de extrusión se programaron en un rango de 175-185 °C para filamentos de un proceso de extrusión (lote 1e), y entre 165-175 °C para filamentos de segunda extrusión (lote 2e). La Tabla 15 presenta los parámetros de temperaturas aplicados a cada grupo de filamentos extrudidos junto con su respectivo diámetro (D).

Tabla 15. Parámetros de extrusión de filamentos

Lote 1e	T (°C)		D (mm)	Lote 1e	T (°C)		D (mm)	Lote 2e	T (°C)		D (mm)	RPM
	T1	T2			T1	T2			T1	T2		
PLA	176	175	2.82									15
H(1%)	186	183	2.78	J(1%)	186	182	2.78	J(1%)	176	174	2.78	15
H(2%)	183	182	2.75	J(2%)	184	182	2.75	J(2%)	174	171	2.75	15
H(3%)	184	182	2.79	J(3%)	184	180	2.79	J(3%)	173	169	2.79	15
H(3%)-MA	185	184	2.81	J(3%)-MA	183	183	2.81					15
H(4%)	185	183	2.74	J(4%)	183	180	2.74	J(4%)	168	167	2.74	15
H(5%)	182	180	2.82	J(5%)	181	180	2.82	J(5%)	167	164	2.82	15

La diferencia entre las configuraciones térmicas T1 y T2 de los lotes 1e y 2e respecto del grupo jabín, se debió a cambios en la estructura molecular propiciada por el proceso de manufactura empleado, y que se aclaran en el siguiente capítulo en la sección de

Caracterización físico-química de los compuestos *PLA-relleno lignocelulósico*. El proceso para medir los diámetros del filamento consistió en extruir 5 filamentos de 50 cm de longitud y con un vernier se tomó la medida del diámetro en 5 zonas repartidas por igual a lo largo del filamento extruido. Para cada lote se formularon 150 gramos de material compuesto o de *PLA* puro; esta cantidad ofrecía un promedio de 20 m de longitud de filamento. Para fabricar 6 muestras por lote se emplearon 37.5 gramos o 5 m de filamento extruido. La dosificación del material a la tolva del equipo extrusor se realizó cada 10 minutos colocando alrededor de 10 a 20 gramos de la formulación hasta agotar el total del material estimado. La Figura 28 muestra los componentes necesarios para el proceso de extrusión.

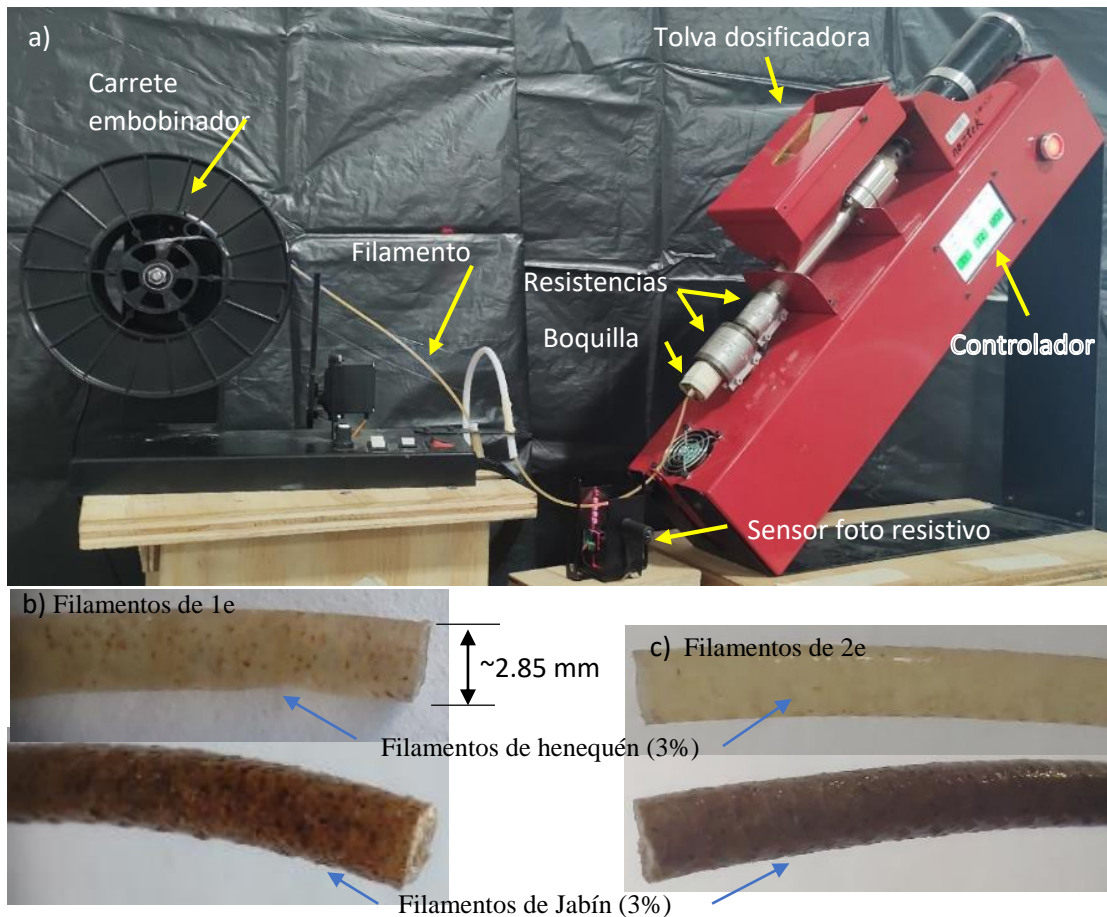


Figura 28. Esquema representativo del proceso de extrusión. a) componentes que conforman el equipo de extrusión para obtener, b) filamentos de 1 proceso de extrusión y c) filamentos con 2 procesos de extrusión.

Se puede observar que los filamentos obtenidos por un proceso de extrusión, presentan una textura superficial porosa, con relieves provocados por las propias partículas embebidas en

la matriz (Figura 28b), mientras que los filamentos obtenidos por dos procesos de extrusión, presentan una apariencia superficial más lisa y más uniforme con presencia al tacto de suavidad, al parecer, propiciado por la mejor dispersión de las partículas (Figura 28c).

2.7 Impresión 3D

La manufactura aditiva es una herramienta que permite generar prototipos y piezas de una manera rápida y eficiente; su principio se basa en capas aditivas que se depositan un sobre de otras. Primero se diseñaron las probetas usando un programa asistido por computadora; el diseño se guardó con el formato *STL*. El equipo de impresión contó con un software interactivo que permitió configurar los parámetros de impresión. Este archivo se comparte al equipo de impresión *Ultimaker S5* y se selecciona con la pantalla del controlador. El carrete con el filamento previamente extruido se ubica en la parte trasera del equipo, con una entrada conectada a la boquilla de impresión que permite manufacturar las probetas, en relación al lote seleccionado. La Figura 29 presenta algunos componentes del equipo de impresión.

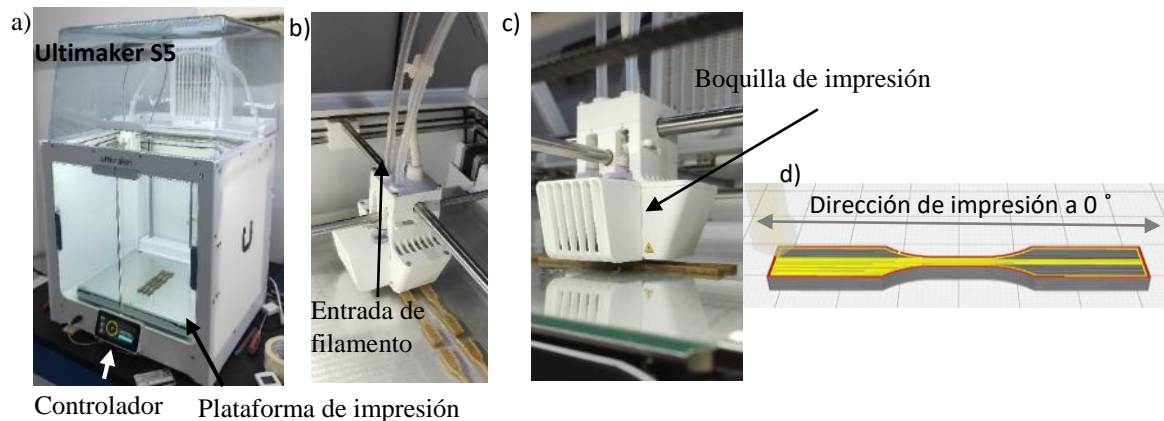


Figura 29. Componentes del equipo de impresión 3D, a) ULTIMAKER S5, b) Entrada del filamento compuesto, c) Boquilla de impresión y d) dirección de impresión.

Los parámetros principales fueron una temperatura de impresión de 215 °C y de placa a 60 °C, con una velocidad de alimentación de filamento de 30 mm/s y altura de capa de 0.15 mm. La dirección de impresión fue de 0° referenciada a la dirección de carga de la prueba; además, se usó una boquilla de impresión de 0.8 mm de diámetro. Las dimensiones de las muestras impresas en 3D fueron de acuerdo a la norma ASTM D638. La Figura 30 presenta los acabados superficiales de las probetas manufacturadas por impresión 3D. Las probetas

elaboradas por filamentos de un proceso de extrusión mostraron un acabado superficial más rugoso, mientras que las que usaron filamentos con 2 procesos de extrusión presentaron una textura lisa. Además, es posible observar la dirección de las capas, orientadas en dirección de la carga.

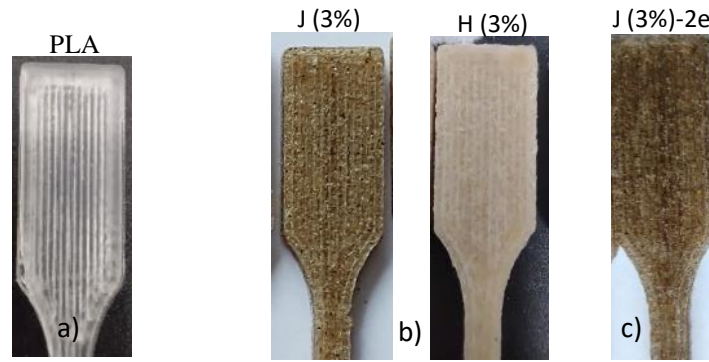


Figura 30. Acabados superficiales por impresión 3D para a) PLA puro, b) con filamentos de primera extrusión y c) con filamentos de segunda extrusión.

Las probetas obtenidas fueron sometidas a pruebas de tracción uniaxial usando la máquina de pruebas universales mini Shimatzu modelo AGX-10, con una celda de carga de 1 KN. Las pruebas de tracción se realizaron bajo la norma ASTM D638 (*Tensile Properties of plastics*) con una velocidad de carga fue de 1 mm/min.

2.8 Discos de material compuesto para pruebas reológicas.

Las pruebas por reometría rotacional se realizaron en el equipo AR-2000, de una geometría de platos paralelos, con la finalidad de conocer el esfuerzo cortante y la viscosidad de los compuestos con partículas lignocelulósicas. Las pruebas realizadas en ambas poblaciones de material lignocelulósico, se estudiaron bajo una velocidad de deformación del 1%, con un barrido de frecuencia de 1-100 Hz, una temperatura de 180 °C y una brecha (gap) de 1mm; para todas las probetas, los factores de variación fueron el tipo y cantidad de material lignocelulósico.

Para conocer el comportamiento reológico de los compuestos manufacturados, se generaron discos de material compuesto de 25 mm de diámetro y de espesor de 1 mm. El proceso consistió en colocar 25 gramos del filamento previamente triturado (pellets de material compuesto) sobre un molde metálico cuadrado. Posteriormente, se introdujo a una prensa

marca Carver; sus placas calientes permitieron reblandecer al compuesto polimérico y moldear por compresión siguiendo los mismos parámetros usados para la manufactura de probetas para tracción en la Sección 2.5. Después del proceso, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se cortaron en pequeños círculos con 25 mm de diámetro y 1 mm de espesor. La Figura 31 presenta el esquema sobre el trabajo abordado para este tipo de muestras.

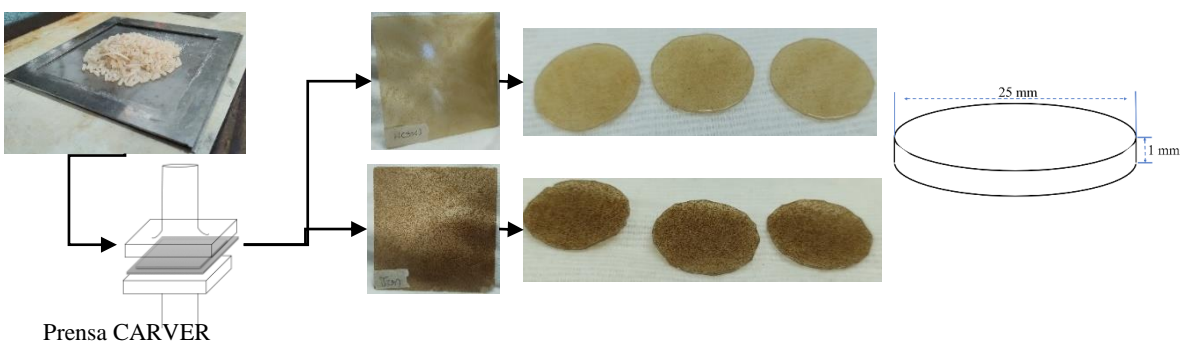


Figura 31 Geometría y dimensión de muestras para pruebas reológicas.

2.9 Estudio por Microscopía Electrónica de Barrido SEM

Para el estudio por microscopía, las muestras se recubrieron de una capa de oro (*sputtering*). El equipo SEM utilizado fue el Joel JSM 6360 LV, con un detector de electrones de alto vacío; las magnificaciones oscilaron entre 50-500 μm . Las muestras de interés, fueron aquellas probadas a tracción que dejaron expuesta su falla para ser analizada tanto en la zona de la matriz como en la zona de refuerzo.

2.10 Estudio por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FTIR

El estudio por FTIR se llevó a cabo empleando el equipo de espectroscopia THERMO SCIENTIFIC modelo NICOLET 8700. Para esta prueba, se empleó la técnica de Reflexión Total Atenuada (ATR) bajo un barrido de 100 scans, para evaluar la superficie de la muestra e identificar identidades, concentraciones e información de compuestos químicos presentes en el material.

2.11 Estudio por Análisis Termogravimétrico TGA

Para las pruebas por análisis termogravimétrico se utilizaron los filamentos de material compuesto manufacturados con un proceso de extrusión. Se empleó un analizador termogravimétrico PERKIN ELMER TGA7. Los parámetros principales fueron un barrido de temperatura de 40-600 $^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo un ambiente inerte de nitrógeno, y fue aplicado para caracterizar la temperatura de descomposición.

2.12 Estudio por calorimetría Diferencial de Barrido DSC

Para el análisis por DSC se utilizaron los filamentos compuestos manufacturados con un proceso de extrusión para las muestras de PLA puro, y la relación con 3% de partículas lignocelulósicas. Para este estudio se empleó el equipo PERKIN ELMER DSC7. Los parámetros se configuraron para un barrido de temperatura de 50-220 °C, con una velocidad de 5°C/min, bajo un ambiente inerte de nitrógeno, y se analizó la respuesta de los materiales tomando la primera corrida de la prueba. Esta técnica se utilizó para conocer los cambios en las propiedades fisicoquímicas que se involucran en los procesos exotérmicos y endotérmico del material compuesto. El porcentaje de cristalización (X_c) fue calculado tomando como base la ecuación 4 [84].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(\Delta H_0)(W_f)} \times 100\% \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde ΔH_m hace referencia a la entalpia de la fusión y es calculado como el área bajo el pico observado en la zona de la temperatura de fusión del termograma; ΔH_0 representa una entalpia de fusión teórica si se considera al PLA 100 % cristalino, y se tomó como 93,7 J/g [85]; W_f es la fracción peso del polímero en el compuesto (97%).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Proceso de tamizado

Los resultados obtenidos del procesado de tamizado tanto para el henequén como para el jabín se reportan en la Figura 32. De la Figura 32b se puede ver que, para un grupo de 100 g de partículas de henequén, el 42.93% es ocupado por partículas menores a $\bar{X}_p < 90 \mu\text{m}$; en el caso del jabín es un 42.48%. Se observó en pruebas preliminares, que las partículas más finas se presentan en forma de polvo y que las partículas mayores a $\bar{X}_p > 250$, provocaban obstrucción en la boquilla del extrusor. Por ello, se llegó a la decisión de trabajar con las “partículas centrales” de diámetros que abarcan un promedio en el intervalo de $90 < d \leq 250 \mu\text{m}$ (eliminando los extremos). El grupo de partículas centrales para la población de henequén que estuvo conformado por un tamaño promedio de partículas de $\bar{X}_p \approx 215, 165$ y $120 \mu\text{m}$, presento una cantidad porcentual de 5.53%, 12.86% y 38.36% respectivamente, mientras que para la población de jabín las partículas de $\bar{X}_p \approx 215, 165$ y $120 \mu\text{m}$, tuvieron un porcentaje del 14.47%, 15.96% y 26.42%, respectivamente.

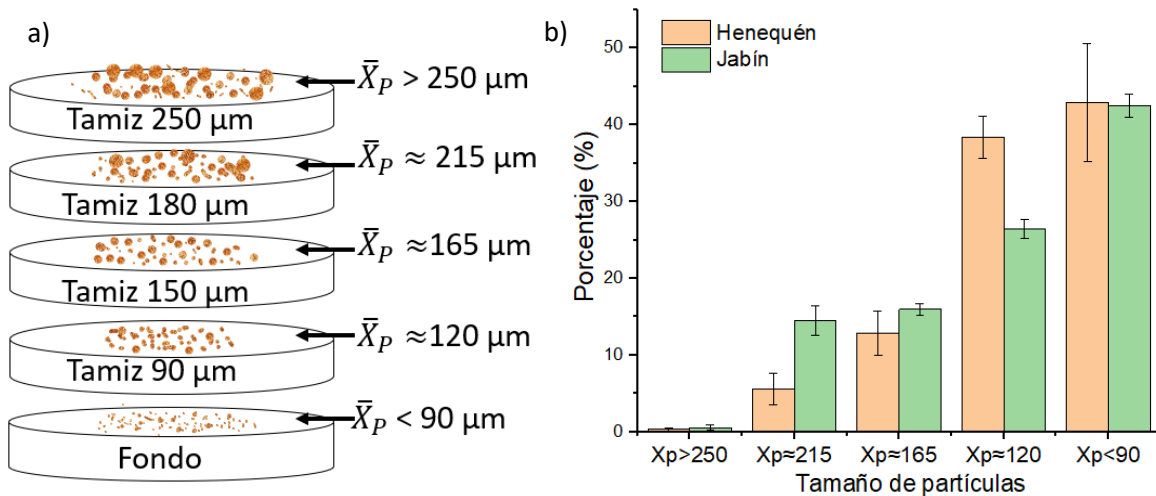


Figura 32. a) Tamaño promedio de partícula y b) Porcentaje de la cantidad de partículas que ocupa un grupo de 100 g de material lignocelulósico.

En la Figura 33 se observa que la distribución de las partículas de henequén, dentro del rango de partícula central, se presenta como fibras cortas y con superficies lisas, mientras que, para las partículas de jabín, las partículas son más amorfas con superficies más rugosas, circulares y menos alargadas, características que juegan un papel importante en el comportamiento mecánico de las muestras compuestas.

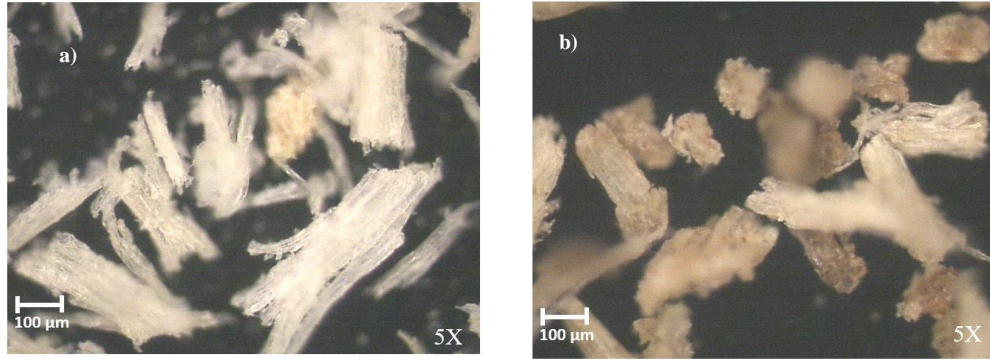


Figura 33. Microscopía óptica para a) henequén y b) jabón.

3.2 Análisis mecánico a muestras de control

Las primeras muestras en ser analizadas fueron las de control obtenidas por impresión 3D del PLA y por moldeo por compresión (MC_PLA). La Figura 34a presenta las curvas representativas del comportamiento mecánico ante esfuerzos de tracción uniaxial, donde se observa una resistencia mecánica similar entre ambas muestras. Las muestras obtenidas por impresión 3D (PLA), presentaron una resistencia máxima promedio a la tracción de 54.92 MPa; sin embargo, vemos que para las muestras de MC_PLA, hubo un incremento en la deformación a la rotura del 39.12%. Estos resultados podrían indicar, que la impresión 3D condujo al PLA a un menor grado de tenacidad y rigidez; tal vez propiciado por el procesamiento adicional de extrusión durante la impresión, proceso en el que intervienen varios factores que pueden afectar la respuesta del material, como es la velocidad de deposición del filamento fundido o la velocidad de enfriamiento.

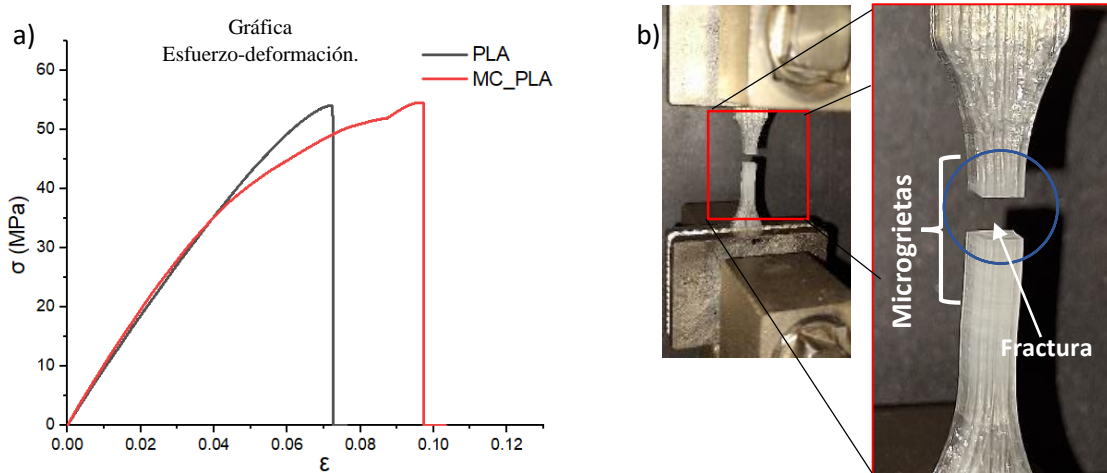


Figura 34. Resultados de las muestras de control a) gráfica esfuerzo-deformación y b) falla en probeta impresa en 3D.

El rompimiento catastrófico observado en la prueba (Figura 34b) está relacionado a la rotura del material de modo frágil. Además, no se observa el encuellamiento característico de un material cuyo comportamiento a la rotura fuera dúctil. La respuesta mecánica y las propiedades físicas dependen del tipo de *PLA* que se utilice, el tipo de polimerización, la cantidad de L-láctida, D-láctida y meso-láctida presente en el material, entre otros factores que dotan de ciertas capacidades al *PLA* [14]. La Figura 34 presenta una comparativa entre las muestras impresas en 3D y MC_PLA. Es evidente que la impresión 3D tiene una orientación referenciada a la carga, a diferencia de la muestra de MC_PLA, la cual no tiene una orientación definida.

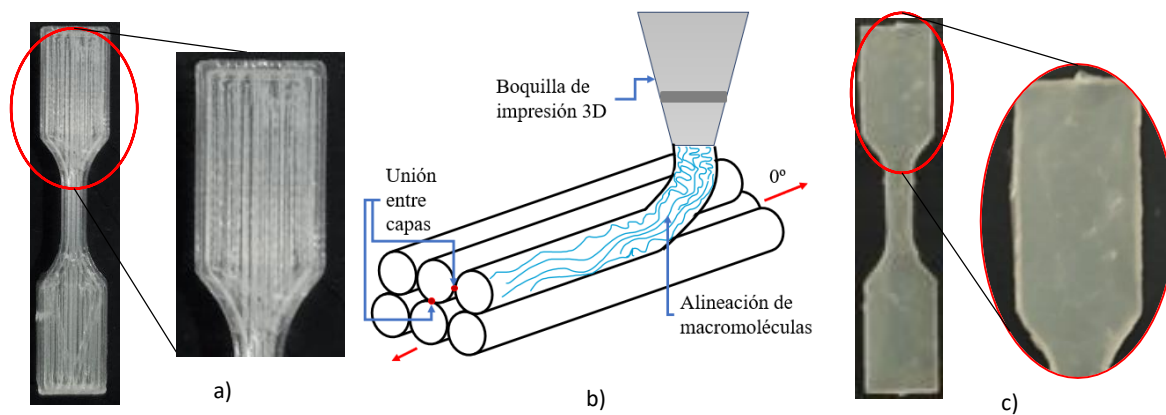


Figura 35. Probetas obtenidas por la técnica de a) impresión 3D, b) dirección de impresión 3D y c) moldeo por compresión.

En la impresión 3D (Figura 35a), la adherencia se promueve entre capas parcialmente fundidas entre sí; y debido a la velocidad de impresión y al hecho de referenciar la impresión en dirección de la carga (0°), se estaría promoviendo un cierto estiramiento de las cadenas moleculares en la misma dirección (Figura 35b); además, el bajo control en la velocidad de enfriamiento estaría causando un porcentaje de cristalización más elevado que manufacturar por termoformado; esta prematura alineación de cadenas moleculares y formación de cristales dado por el postproceso de impresión 3D, también se ve afectada cuando la carga es aplicada, haciendo que las cadenas moleculares se alineen completamente en un menor tiempo, lo cual podría ser un factor que propicia una rápida fractura con valores ligeramente mayores de resistencia máxima y módulo de elasticidad en las probetas impresas en 3D en comparación con MC_PLA. Además, el apilamiento individual del filamento que se va

depositando en un patrón definido para ir formando el material, tienden a debilitar a la muestra, por considerarse a las uniones entre las capas puntos donde puede iniciarse una falla prematura durante un evento de tracción uniaxial. El grupo MC_PLA presenta un nivel de homogeneidad más completo con característica isotrópica (Figura 35b), ya que el proceso de manufactura empleado podría no estar modificando las cadenas moleculares tan significativamente hacia una dirección en específico, permitiendo mayor movimiento y desenredo en un lapso de tiempo mayor durante el evento de tracción uniaxial, lo que podría estar causando mayor ductilidad y tenacidad en comparativa con las muestras impresas en 3D. La Tabla 16 muestra los resultados promedio de las muestras de control evaluadas a tracción uniaxial, donde se puede ver que el PLA impreso en 3D fue un 6.36% más rígido que el MC_PLA.

Tabla 16. Valores de rendimiento mecánico de muestras de PLA y MC_PLA

	Resistencia máx. (MPa)	ϵ a σ máx. (%)	Resistencia última (MPa)	Deformación (%)	Módulo de elasticidad (MPa)	Tenacidad (MPa)
PLA	54.92 ± 4.53	7.32 ± 1	53.21 ± 3.79	7.76 ± 1.4	937.38 ± 54.08	2.56±0.73
MC_PLA	53.68 ± 3.60	10.42 ± 1.2	52.34 ± 3.56	10.79 ± 1.3	881.31 ± 107.10	3.68±0.53

3.3 Análisis mecánico a muestras preliminares

La primera parte de este trabajo se enfocó a evaluar formulaciones con alto contenido de partículas en porcentajes de 5%, 10% y 15% tanto para henequén como para jabín, incluido otro grupo en el que si incluyó anhídrido maleico buscando mejoras de adhesión interfacial. Además, el tamaño de las partículas del material lignocelulósico, usado en esta fase exploratoria, fue de $\bar{X}_p \approx 215, 165, 120 \mu\text{m}$, así como incluyendo las partículas $\bar{X}_p \leq 90 \mu\text{m}$. Para este análisis se llevaron a cabo 2 procesos de extrusión en cada lote. La Figura 36 presenta una gráfica esfuerzo-deformación sobre el rendimiento mecánico de las muestras preliminares, donde básicamente se encontró un decremento de resistencia para ambos tipos de partículas (Figura 36a y 36b) al aumentar el contenido de partículas lignocelulósicas en comparación con las muestras de PLA puro. Sin embargo, en ambas gráficas, los lotes de H(5%)-MA y J(5%)-MA (rectas punteadas de color magenta) presentaron el mejor comportamiento mecánico en comparación con sus contrapartes, lo que dio pauta a investigar formulaciones con menor contenido de partículas (porcentajes de 1, 2, 3, 4 y 5%), en búsqueda de mejores propiedades mecánicas.

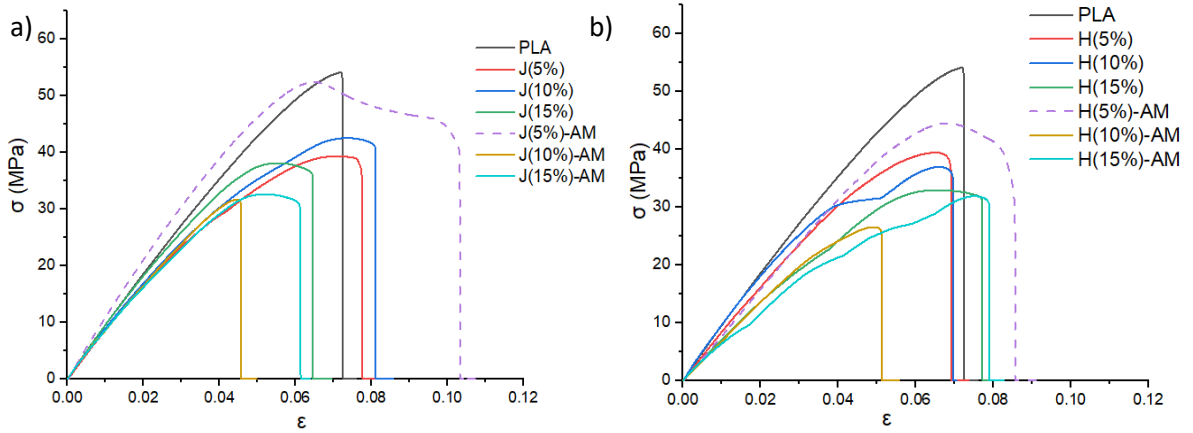


Figura 36. Grafica de esfuerzo deformación a grupos preliminares de a) Jabín y b) Henequén.

3.4 Análisis mecánico a compuestos con henequén

Se llevó a cabo un análisis sobre 5 grupos de compuestos de henequén. La Figura 37a muestra el comportamiento mecánico representativo de cada grupo de muestras. Las muestras de estos grupos se realizaron con filamentos manufacturados a 1 proceso de extrusión y en la formulación se usaron partículas lignocelulósicas centrales con diámetros que están en el intervalo de $90 < d \leq 250 \mu\text{m}$. En la Figura 37a se observa que en los grupos con menor contenido de partículas lignocelulósicas hubo una respuesta mecánica buena, mientras que para las poblaciones con contenido mayores al 3%, el rendimiento mecánico decreció. Los resultados alcanzados en respuesta a la resistencia máxima por H(1%), H(2%) y H(3%) presentaron un decremento del 8.70%, 19.86% y 41.47% con respecto al PLA puro.

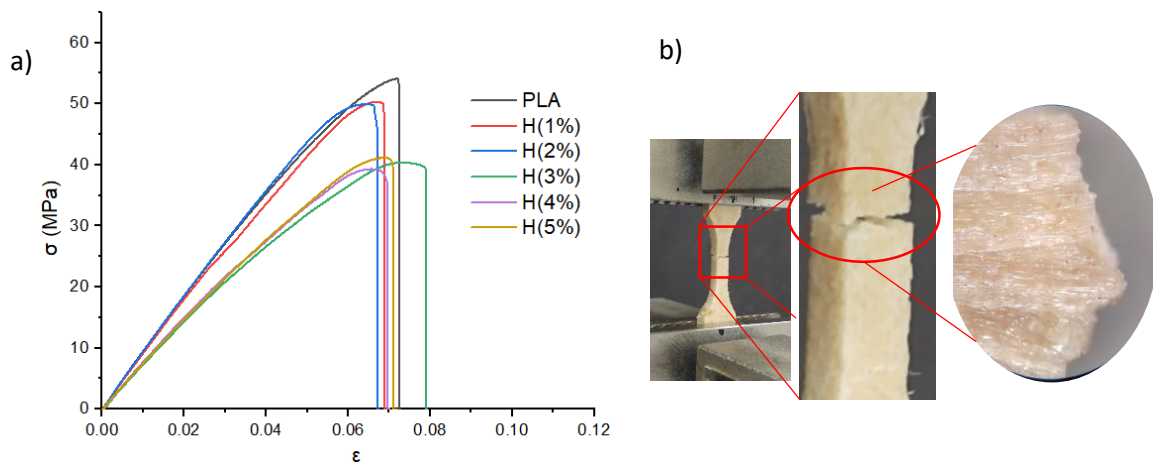


Figura 37. Comportamiento mecánico de muestras de henequén, a) grafica esfuerzo-deformación y b) modo de falla.

Por otro lado, vemos que la deformación máxima en todos los grupos de henequén fue equiparable con el *PLA* donde únicamente el grupo de H(4%) presentó la menor deformación a esfuerzo máximo con un decremento del 18.06% con respecto al *PLA*. En la Figura 37b se aprecia el modo de falla de las probetas con henequén el cual es típico un material cuyo comportamiento a la rotura fuera frágil, poco dúctil y con una fractura propia de un material quebradizo. Además, con ayuda de un estereoscopio se observa un desprendimiento propiciado por la carga axial. La Tabla 17 muestra los valores promedio registrados para cada grupo de henequén que se evaluaron a esfuerzos de tracción uniaxial.

Tabla 17. Valores representativos de los grupos de henequén.

Lote	Resistencia máx. (MPa)	ϵ a σ máx. (%)	Resistencia última (MPa)	Deformación (%)	Módulo de elasticidad (MPa)	Tenacidad (MPa)
H(1%)	50.52 ± 2.63	7 ± 0.8	49.88 ± 1.91	7.4 ± 0.9	864.3 ± 41.28	2.19±0.39
H(2%)	45.82 ± 4.53	6.5 ± 0.9	45.06 ± 4.14	7.5 ± 0.2	860.3 ± 92.86	2.25±0.96
H(3%)	38.82 ± 3.65	6.7 ± 0.9	37.74 ± 3.63	7.24 ± 0.10	715.7 ± 25.17	1.69±0.43
H(4%)	39.06 ± 2.02	6.2 ± 0.4	38.17 ± 2.06	6.46 ± 0.5	774.2 ± 23.29	1.50±0.18
H(5%)	38.62 ± 3.59	6.5 ± 0.8	37.96 ± 3.70	6.84 ± 0.8	724.8 ± 63.26	1.58±0.35

3.5 Análisis mecánico a compuestos con jabón

La Figura 38 presenta las curvas esfuerzo-deformación de las probetas representativas de la especie jabón probadas a tracción uniaxial que fueron manufacturadas usando filamentos de un proceso de extrusión, con una mezcla de tamaño de partículas centrales con diámetros en el intervalo de $90 < d \leq 250 \mu\text{m}$. Para este estudio, el factor peso es la variable controlada en cada población. Se puede ver en la Figura 38a una disminución en la resistencia conforme se aumenta el contenido de partículas de material lignocelulósico en el rango de 1% al 3% con respecto al *PLA*. Sin embargo, las muestras evaluadas de J(3%) presentaron una resistencia promedio de 54.18 MPa muy similar a la obtenida en las muestras de *PLA* puro de 54.92 MPa y un aumento en la deformación máxima con respecto al *PLA*; se observó una diferencia significativa en la deformación del 15.58% entre el J(3%) y el *PLA*. Este comportamiento podría ser propiciado por la cantidad de partículas embebidas en la matriz de *PLA*, la buena dispersión, así como la morfología de la partícula. Por otro lado, para las muestras con contenido de partículas lignocelulósicas en el rango de 4% y 5%, se observó un decremento del rendimiento mecánico posiblemente propiciado por un exceso en la cantidad de partículas embebidas en la matriz de *PLA*, lo que ocasiona que zonas ricas de partículas promuevan una temprana iniciación de grietas y su consecuente fractura.

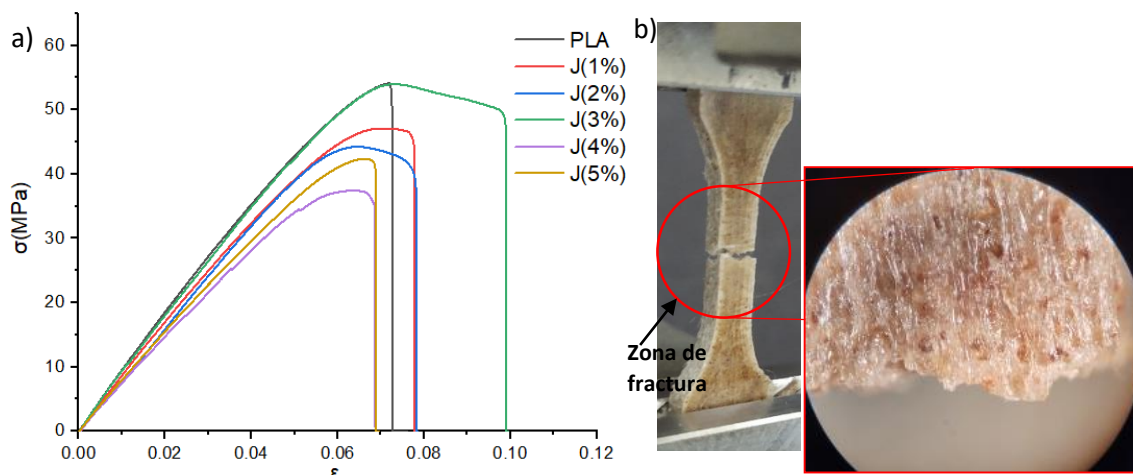


Figura 38. Comportamiento mecánico de muestras de jabón, a) grafica esfuerzo-deformación y b) Fractura.

Con un estereoscopio se observó la fractura, el cual se aprecia en la Figura 38b. el modo de fractura es típico un material cuyo comportamiento a la rotura fuera frágil y quebradizo donde no se aprecia un encuellamiento típico de los termoplásticos. La alta rigidez del compuesto puede deberse a la orientación de las cadenas moleculares, las cuales, al ser sometidas a esfuerzos mecánicos de tracción uniaxial, son propensas a generar rápidas zonas de cristalización debido a la carga [14] provocando un fallo inminente, muy similar a las fracturas por esfuerzo cortante. Estas zonas de cristalización son más evidentes en las muestras de *PLA* puro como se aprecia en la Figura 34b. Los resultados cuantitativos obtenidos de la prueba mecánica de tracción se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Valores representativos de los grupos de jabón.

Lote	Resistencia máx. (MPa)	ϵ a σ máx.(%)	Resistencia última (MPa)	Deformación (%)	Módulo de elasticidad (MPa)	Tenacidad (MPa)
J(1%)	44.90±4.45	6.7 ± 0.7	44.34±4.10	6.9 ± 0.01	824.64±57.03	1.88±0.44
J(2%)	43.71±3.19	7.2 ± 0.9	41.15±2.85	7.9 ± 1.3	748.53±92.60	2.17±0.59
J(3%)	54.18±2.23	7.6 ± 0.5	52.01±1.48	8.9 ± 1.4	859.80±32.12	3.06±0.85
J(4%)	34.98±2.74	6.2 ± 0.7	34.98±2.74	6.2 ± 0.7	704.33±45.04	1.30±0.25
J(5%)	42.84±2.65	7.1 ± 1.3	42.05±2.46	7.6 ± 1.4	732.38±91.83	1.94±0.46

3.6 Comparación de la resistencia entre las muestras con jabón y henequén

La Figura 39 presenta una gráfica de puntos de ambas poblaciones, tanto de jabón como de henequén, donde se realizó una comparación de la resistencia alcanzada por cada grupo. Partiendo del mismo rango de contenido de partículas de material lignocelulósico (1-5%), es posible ver, que el henequén tiene una tendencia a decrecer ordenadamente, conforme se

adiciona mayor contenido de partículas. Esto quiere decir que, posiblemente existe poca adhesión interfacial partícula-matriz, lo que provoca un deslizamiento de las paredes de la partícula, disminuyendo así su rendimiento mecánico a mayor contenido de ellas.

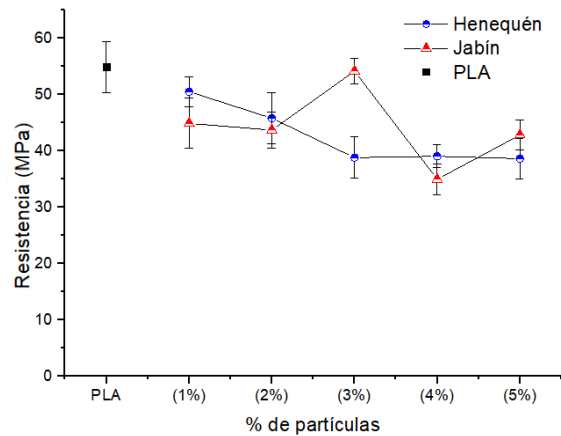


Figura 39. Comparativa de resistencia entre grupos de jabín y henequén.

Por otro lado, para el jabín se ve una aparente mejora en la respuesta mecánica, aunque más dispersa. Los compuestos de jabín presentan una tendencia a incrementar con el aumento de contenido de partículas de un 2% a un 3%, es decir, la resistencia del grupo de J(3%) resulta ser un 39.57% mayor que su contraparte evaluada H(3%). Por otra parte, los resultados también se podrían ver afectados por la inestabilidad dimensional del compuesto, pues de acuerdo con el trabajo realizado por Kim 2002 [52], los gradientes térmicos dentro del compuesto durante la solidificación (debido al enfriamiento rápido o desequilibrado), así como la geometría del molde, inducen tensiones internas que pueden afectar la estabilidad dimensional de la pieza final. El trabajo de Ayrimis 2013 [50] menciona que la estabilidad dimensional disminuye conforme se aumenta el contenido de partículas lignocelulósicas, debido a que, un alto contenido de material lignocelulósico es insuficientemente encapsulado en la matriz del polímero, permitiendo el paso de la humedad en las paredes celulares de la fibra o partícula lignocelulósica, provocando también, bajos rendimientos mecánicos.

3.7 Comparación entre procesos de 1ra y 2da extrusión

En una búsqueda por determinar si la extrusión con el equipo mono-husillo era suficiente para la elaboración de filamentos, se decidió realizar un segundo proceso de extrusión. La Figura 40a muestra un análisis comparativo a través de una gráfica de puntos de la resistencia

a esfuerzo de tracción uniaxial y la deformación respectivamente. Aquí, el factor de variación es el procesamiento del material reflejado como primera extrusión (1e) y segunda extrusión (2e), y el porcentaje de contenido partículas de jabón embebida en la matriz de *PLA*. Las muestras que fueron manufacturadas a una sola extrusión presentan una tendencia a incrementar la resistencia máxima alcanzando su pico más alto de 54.18 MPa en las muestras de J (3%)-1e, lo cual representa un incremento del 11.13% mayor con respecto a su homólogo manufacturado con filamentos procesados a 2 extrusiones. Por otro lado, las muestras manufacturadas a dos procesos de extrusión presentan una marcada tendencia a disminuir más ordenadamente, a medida que se incrementa el contenido de partículas. Esto podría ser ocasionado principalmente por el sobre-proceso llevado, es decir, el doble triturado del material y doble extrusión, exponiendo al material a un segundo estrés térmico que puede promover su degradación. Pruebas con *SEM*, *FTIR* y *DSC*, aclaran estos cuestionamientos.

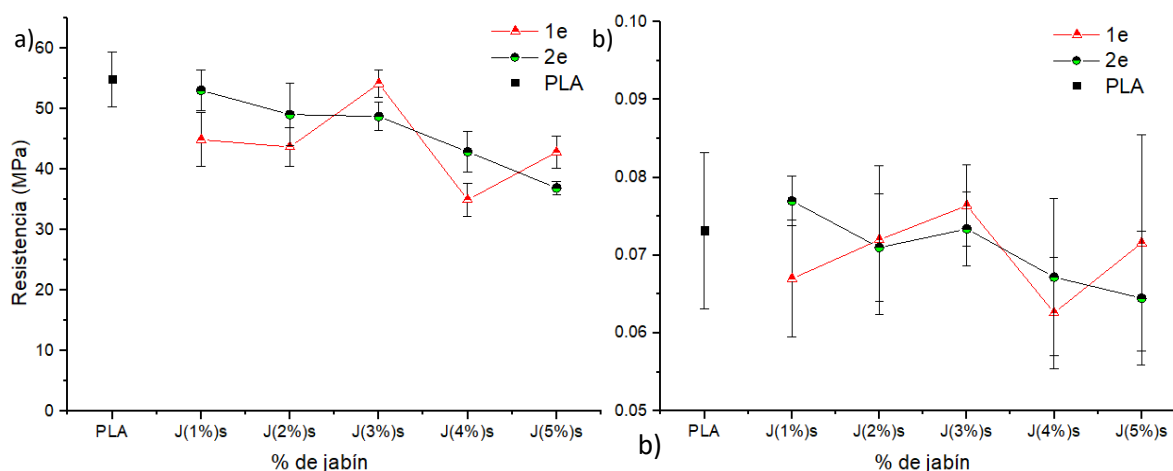


Figura 40. Comparación mecánica entre procesos de extrusión del jabón sobre su a) resistencia máxima y b) su deformación máxima.

En la Figura 40b se observa que las muestras manufacturadas a una extrusión presentaron una tendencia a incrementar la máxima deformación conforme se incrementa el contenido de partículas. El pico más alto se observó en J (3%)-1e con un incremento del 4.08% en comparación a su equivalente J(3%)-2e y un incremento del 4.37% en comparación con el *PLA*. Por otra parte, se evaluaron los comportamientos mecánicos de los compuestos con henequén variando su contenido de partícula, y se trazó una gráfica comparativa puntual entre las diversas poblaciones manufacturadas a un proceso de extrusión. En la Figura 41a puede observarse que los valores de resistencia tienen una tendencia a disminuir a medida que se

incrementa el contenido de material lignocelulósico hasta mantenerse a un valor constante a partir del 3%. La Figura 41b presenta las deformaciones máximas alcanzadas por cada población y se puede observar poca variabilidad entre los valores con desviaciones muy dispersas con una tendencia al decremento. El valor de resistencia máxima más elevado lo presenta la muestra H(1%)-1e con 50.52 MPa; la muestra de H(3%)-1e presentó un valor de 38.82 MPa que equivale a un decremento del 22.74%; sin embargo, el valor máximo alcanzado por los compuestos no logra equipararse a los obtenidos en las muestras de *PLA*. Esto es más evidente en la Figura 37a, la cual presenta las curvas representativas a cada población evaluada de henequén, donde también se puede ver una dispersión elevada sobre los comportamientos mecánicos y el hecho de no poder superar la resistencia presentada por la muestra de *PLA*.

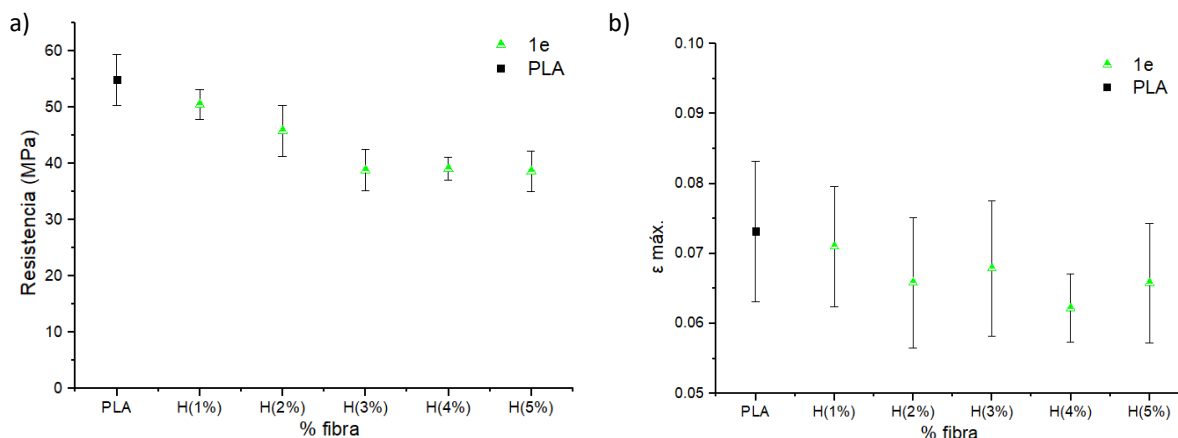


Figura 41. Comparación de resistencia y deformación de compuestos con henequén respecto de su a) porcentaje de fibra y b) deformación máxima.

3.8 Análisis comparativo entre muestras con agente acoplante

Para observar los cambios que pudiera ejercer la incorporación de un agente compatibilizante de anhídrido maleico (*MA*) en la interacción de los materiales lignocelulósicos y el *PLA*, se realizó un análisis comparativo entre muestras con compatibilizante *MA* para los grupos de J(3%) y H(3%) a los cuales se les adiciono un 3% de *MA* respecto del peso total del material compuesto (ver Tabla 14). En lo referente al grupo de jabón, los resultados del esfuerzo máximo alcanzado fueron poco atractivas en las probetas con *MA*, ya que estas presentaron un decremento del 21.99% en comparación con su contraparte sin *MA*; posiblemente propiciado por una mala dispersión de las partículas embebidas en la matriz de *PLA*; Además,

se ha reportado que el jabón a diferencia del henequén, posee menores cantidades de celulosa y mayores cantidades de lignina y hemicelulosa en su estructura molecular [43] [37] [39]; lo que podría estar obstaculizando la adhesión interfacial entre las fases del compuesto promoviendo una baja generación de puentes de hidrogeno entre las moléculas de la celulosa y el PLA, propiciando un pobre rendimiento mecánico. Sin embargo, para el grupo henequén, los resultados mostraron un aumento del 4.98%, lo que resulta en una mejora (aunque marginal) en la adhesión entre fases. Este aumento moderado, se debe posiblemente a que la fibra de henequén contiene cantidades de lignina que están obstaculizando la adhesión entre la celulosa y los grupos polares del polímero. Tratamientos químicos a la fibra como la mercerización podrían permitir una mayor adherencia entre las fases del compuesto y así mejorar la respuesta mecánica. En la Figura 42 es posible observar los resultados obtenidos, donde se podría considerar en trabajos futuros un estudio más amplio para el compuesto con henequén con el agente acoplante *MA* para observar el porcentaje de contenido de partícula que ofrece mejores resultados mecánicos cuando se utiliza el *MA*.

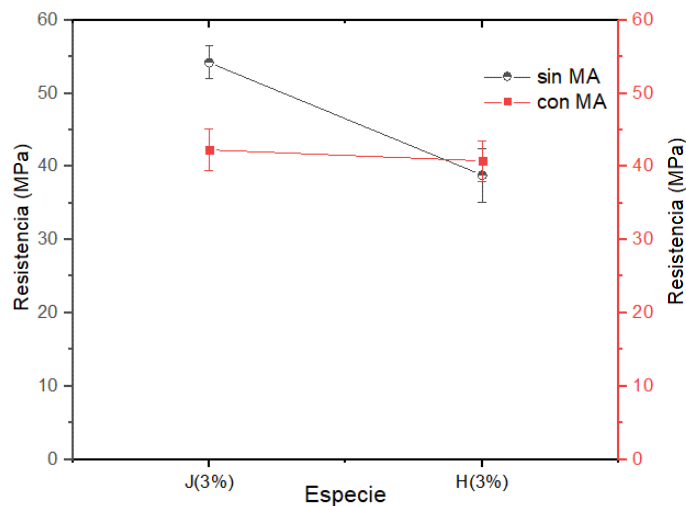


Figura 42. Comparación de la resistencia mecánica entre probetas con MA y sin MA.

3.9 Análisis reológico de compuestos con jabón y henequén

En vista de ampliar el campo de estudio sobre este trabajo, se realizó un análisis reométrico a los compuestos de ambas poblaciones. En lo que respecta a los grupos con henequén, sus resultados se muestran en las Figuras 43a-b. Se puede observar que la viscosidad de los compuestos (Figura 43a) tuvo una tendencia a disminuir conforme aumentó la velocidad de corte para cada lote en específico; lo que caracteriza un comportamiento de adelgazamiento

por cizallamiento característico de un material no newtoniano donde se observó que la viscosidad es dependiente de la tasa de corte. Esta reducción en la viscosidad es debida a que, durante la prueba, las largas cadenas moleculares del polímero tienden a alinearse y a desenredarse, propiciando altos valores de viscosidad en frecuencias bajas, y bajas viscosidades en frecuencias altas [62]. Además, es posible percibir una convergencia entre los grupos con un valor inicial en la viscosidad alrededor de 450 Pa s, que disminuye a medida que aumenta la frecuencia, donde únicamente el grupo H(3%) se sale ligeramente del mismo patrón de resultados.

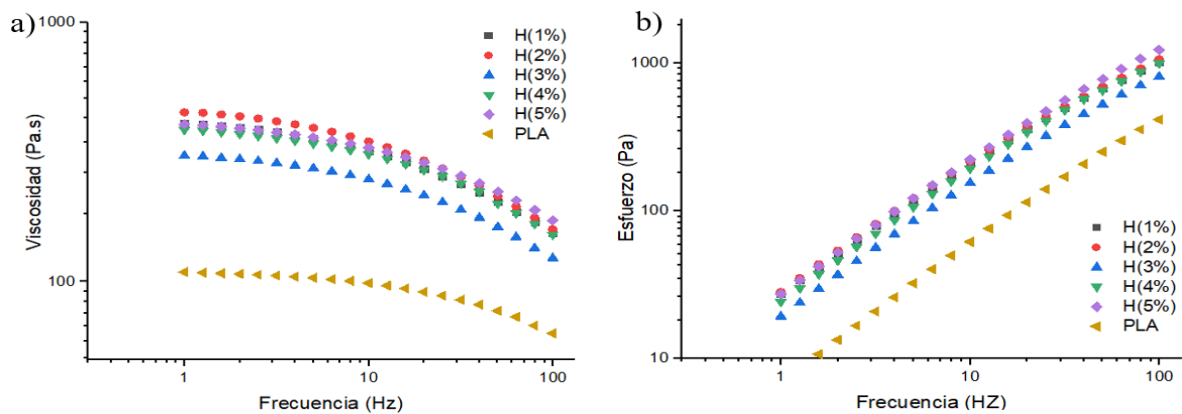


Figura 43. Análisis reológico de PLA-relleno lignocelulósico con henequén de a) viscosidad y b) esfuerzo cortante.

La tasa de deformación más significativa ocurrió en los compuestos con 2% de contenido de partículas, y la más baja fue en 3%. Esta variación en el comportamiento de la viscosidad puede ser debido a la variación del tamaño o la relación del contenido de partículas lignocelulósicos; es decir, la cantidad no parece ser el factor principal que afecta las propiedades. Los tamaños de las partículas no uniformes y la relación de contenido de partículas posiblemente sea la causa que propicia esta variación en los resultados. Así también, el tipo de relleno está contribuyendo a la disminución de la viscosidad conforme se varía la cantidad de partículas embebidas en la matriz. Por otra parte, el comportamiento en respuesta al esfuerzo cortante (Figura 43b), fue muy similar en la mayoría de los compuestos, donde vemos que H(3%) difiere ligeramente del resto del grupo; sin embargo, sus resultados presentaron una tendencia a aumentar conforme se incrementa el valor de la frecuencia. Es decir, los esfuerzos cortantes en el compuesto se fueron a valores más altos a medida que aumenta la frecuencia, lo que podría significar que las cadenas moleculares se oponen al

aumento del movimiento aumentando la fricción durante la prueba, lo cual fue observado en todas las muestras, incluyendo en las de *PLA* puro. En cuanto a los grupos de compuestos con jabón, en la Figura 43a se observa que su viscosidad tiene una tendencia a decrecer conforme se aumenta la frecuencia; J(3%) presenta los valores más bajos de viscosidad, mientras que el resto de las poblaciones mostraron un comportamiento similar con ligeras oscilaciones alrededor de 600 Pa s y que disminuyeron conforme se aumenta la frecuencia. Estos resultados pudieron ser propiciados por la dispersión en los tamaños de partículas, así como la cantidad. La caída en la viscosidad es propia del acomodo de las cadenas moleculares y las partículas en dirección del giro del plato rotatorio. Otro punto importante fue el comportamiento ante esfuerzo cortante, pues de acuerdo con la Figura 44b, vemos que J(3%) presenta ligeramente menores niveles de esfuerzo al inicio de la prueba, y aumenta conforme aumenta la frecuencia, hasta converger con los lotes restantes que poseen un comportamiento similar.

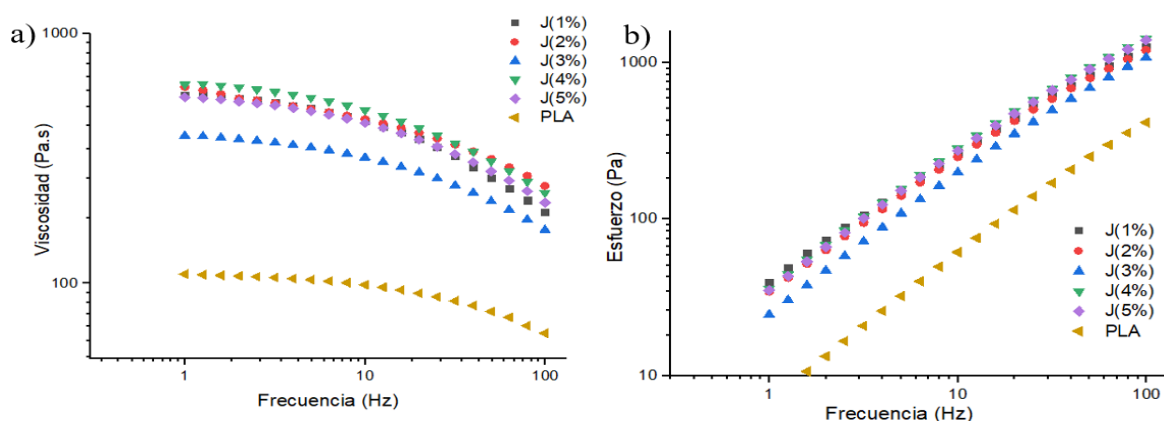


Figura 44. Análisis reológico de PLA-relleno lignocelulósico con jabón de a) viscosidad y b) esfuerzo cortante.

En temas de procesamiento polimérico, donde se busca tener un mejor control específico sobre la viscosidad y esfuerzos de corte, es posible considerar a las muestras J(3%) y H(3%) candidatos para posibles estudios más profundos y específico que puedan determinar los parámetros de procesamiento, ya que sus contrapartes mostraron valores similares, indicando que no hay un gran cambio si se incorpora partículas entre 1 y 2% y entre 4 y 5%. Dejando ver también que J(3%) y H(3%), presentaron mayor ductilidad y deformación última ante esfuerzos de tracción uniaxial ayudado posiblemente por su comportamiento reológico de baja viscosidad y esfuerzo cortante[86], aplicadas a una temperatura de 180 °C.

3.10 Caracterización morfológica

Se determinó la morfología de las partículas de henequén y jabín, así como la de los compuestos evaluados a tracción uniaxial a través de la observación por microscopía electrónica de barrido (*SEM*). En la Figura 45a se presentan la comparación micrográfica de las partículas de jabín que se caracteriza por tener una parte superficial, rugosa y amorfa. Una causa del nivel de rendimiento mecánico obtenido en los compuestos de jabín, puede atribuirse a que las partículas amorfas actuaron como anclajes mecánicos que soportaron mayores cantidades de carga para consecuentemente sufrir un desprendimiento. Por otra parte, las partículas de henequén presentan una superficie menos porosa (Figura 45b), con forma de fibrillas alargadas; el rendimiento presentado por los compuestos de henequén, pudo ser causados por la poca adhesión interfacial de las partículas de henequén en el compuesto, causando un deslizamiento de la partícula durante el evento de tracción uniaxial.

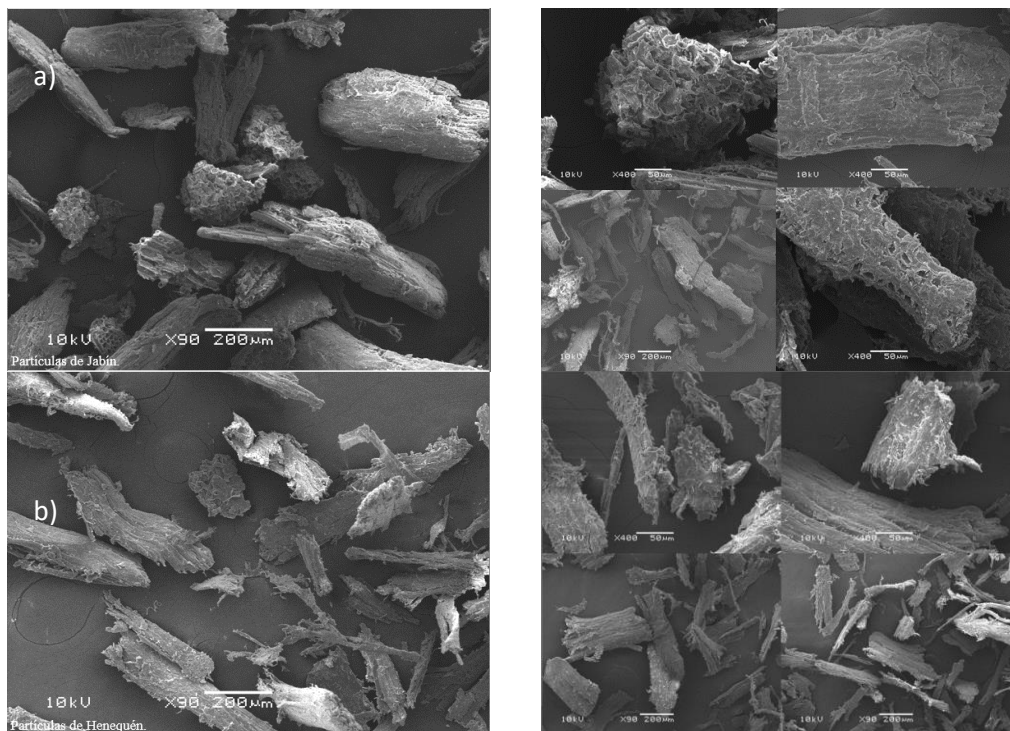


Figura 45. Micrográficas de partículas de a) jabín y b) henequén.

Por otro lado, también se analizaron las zonas de fractura causadas por la prueba de tracción uniaxial. La Figura 46a muestra al compuesto J(3%)-1e; el cual, muestra una pared transversal limpia, con presencia muy pobre de partículas y una zona de falla frágil; posiblemente propiciados por la desfavorable dispersión de las partículas. La Figura 46b

presenta micrografías del compuesto J(3%)-2e, donde es posible identificar zonas de desprendimiento en los filamentos apilados que conforman la probeta y una parcial dispersión de partículas pequeñas embebidas en el *PLA*, así como aperturas (circulo blanco) entre los filamentos apilados en la misma dirección. Estas aperturas fueron causadas posiblemente por el efecto de la deformación ejercida durante la prueba de tracción, haciendo que los filamentos se deformen y comiencen a estrecharse y a formar cavidades entre ellos previo a su falla, lo que genera un adelgazamiento del filamento. También, se realizó una inspección a los compuestos de MC-J (3%). En la Figura 46c se observaron una zona de desprendimiento con áreas de deformación plástica por parte de la matriz, una superficie más homogénea y huellas de desprendimiento de partículas.

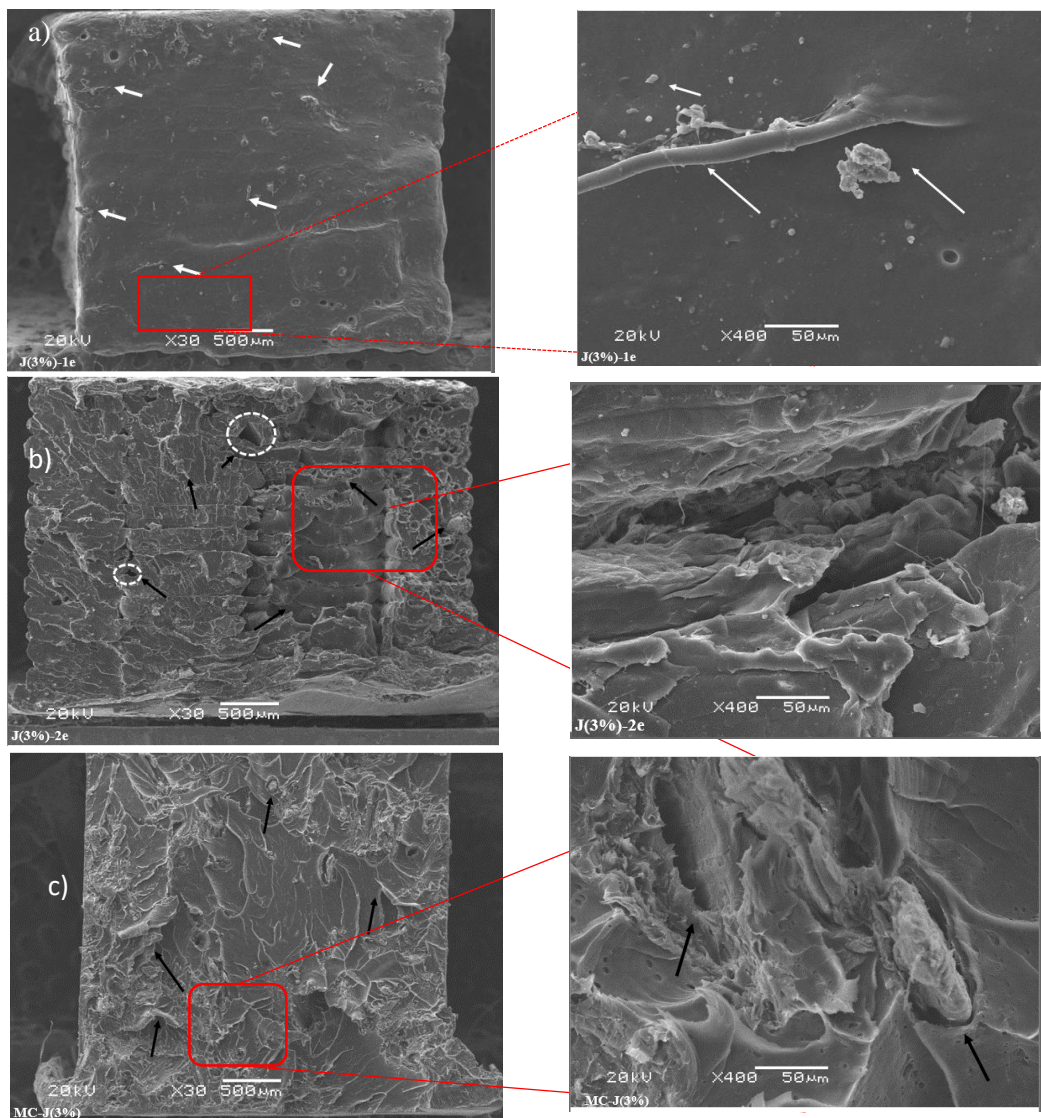


Figura 46. Morfología de los compuestos con 3% de jabín para a) J(3%)-1e, b) J(3%)-2e y c) MC-J(3%).

Similarmente, se inspeccionaron los compuestos con 3% de henequén. La Figura 47 muestra las micrografías de la sección transversal evaluada a tracción. En la Figura 47a se inspeccionó al compuesto H(3%), donde es posible apreciar zonas de desprendimiento entre capas. La falla catastrófica propició la contracción de las capas apiladas por el proceso de impresión 3D, dejando zonas descubiertas. La pobre presencia de las partículas no parece haber propiciado una mejora mecánica. Además, la Figura 47b presenta la micrografía de MC-H(3%) evaluada a tracción, donde se observa una sección transversal bastante agrietada (relacionado al modo de falla frágil) y con poca presencia de partículas.

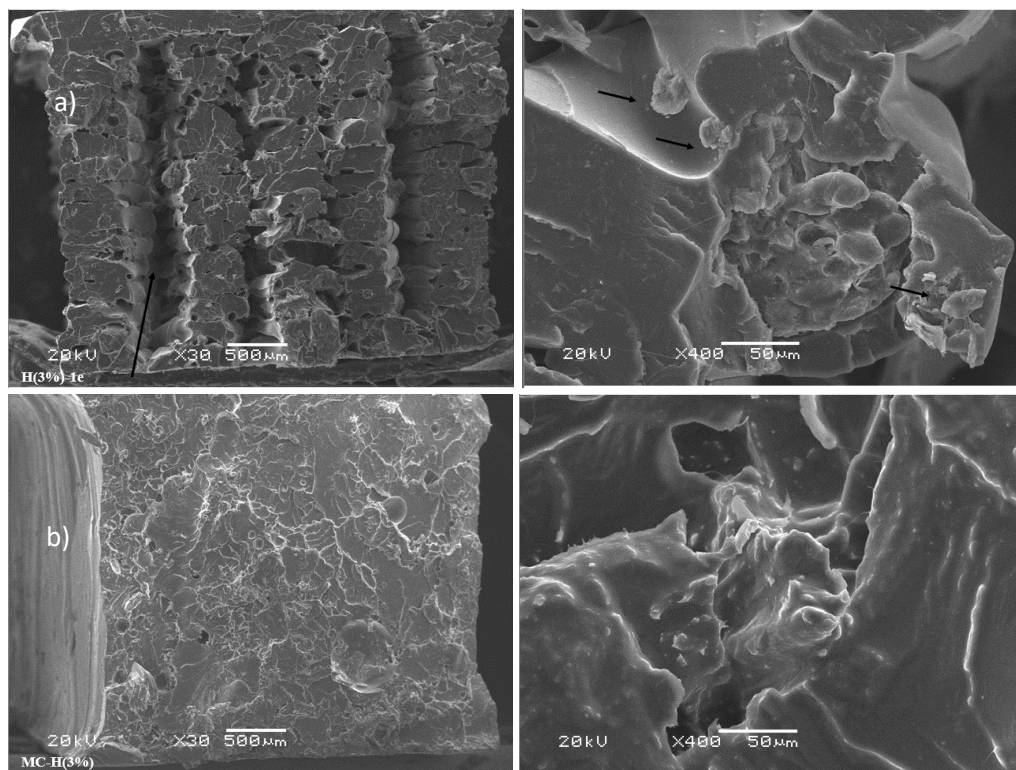


Figura 47. Micrográficas de compuestos con 3% de henequén para a) H(3%) y b) MC-H(3%).

Es evidente que hay una clara diferencia de superficies entre las Figuras 47a y muy importante, pues en la Figura 47a se presenta el apilamiento de los filamentos que se van depositando en dirección de la carga durante la impresión 3D, lo que podría estar estirando de cierta manera las cadenas macromoleculares en la misma dirección y provocando mayores cantidades de cristalinidad, que rigidizan y convierte al compuesto en un material frágil y quebradizo; mientras que para la Figura 47b, se muestra un bloque sólido y homogéneo, lo

que pudo propiciar una respuesta mecánica con mayores valores de tenacidad como lo observado en la Tabla 16.

3.11 Caracterización físico-química de los compuestos PLA-relleno lignocelulósico

Los espectros por *FTIR* se muestran en la Figura 48 para los compuestos de H(3%), J(3%) y J(3%)-2e respectivamente, donde los rasgos característicos se deben principalmente a sus constituyentes como la lignina, hemicelulosa y celulosa. La amplitud del espectro entre $\sim 3700-300\text{ cm}^{-1}$ exhibe bandas de celulosa que son provocadas típicamente por el estiramiento intramolecular de los enlaces de hidrogeno (-OH). La intensidad de la banda de 2918 cm^{-1} se atribuye al estiramiento de los enlaces C-H. La banda 1745 cm^{-1} se atribuye a la presencia del contenido de hemicelulosa, asignado al carbonilo C=O de cetonas no conjugadas. Las bandas atribuidas a la región cercana a 1080 cm^{-1} hacen referencia a los estiramientos de enlaces C-O de celulosa y hemicelulosa. Las bandas presentes entre $\sim 710-3270\text{ cm}^{-1}$ corresponden a contribuciones de la celulosa tipo I_{β} , que pertenece a bandas de estiramiento del enlace O-H y las flexiones fuera del plano. Las regiones restantes conforman la estructura compleja propia del compuesto que contiene subproductos formados por el procesamiento [87][88].

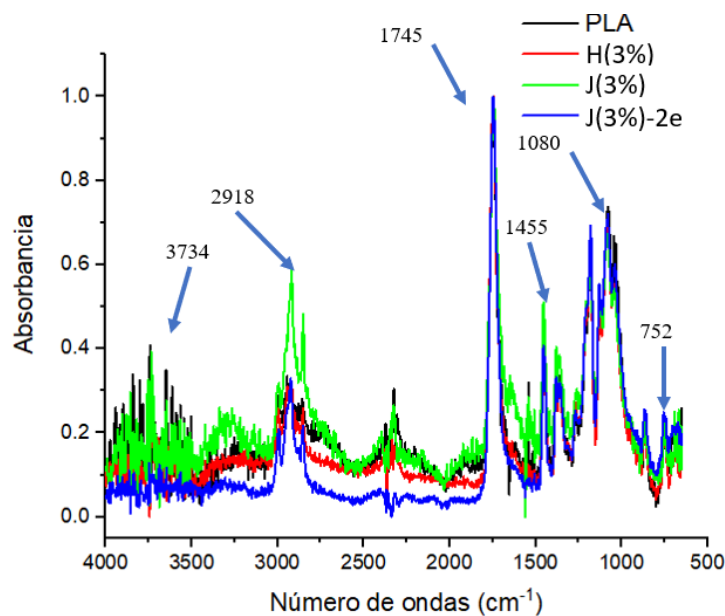


Figura 48. FTIR de compuestos con 3% de jabín y henequén.

Las Figuras 49a y 49b presentan las termografías de los compuestos por *TGA* que proporcionan el comportamiento de cambio de masa y la de primera derivada de *DTGA* respectivamente. La primera derivada proporciona los puntos donde la pérdida de masa de los compuestos es más evidente. La pérdida de masa durante el calentamiento del compuesto se presenta en 3 etapas. La primera corresponde a la evaporación gradual de la humedad absorbida que peculiarmente comienza por debajo de los 100 °C; la temperatura de descomposición del material lignocelulósico toma lugar arriba de los 200 °C, para posteriormente comenzar una rápida degradación de celulosa, hemicelulosa, lignina y entre otros componentes. Se ha reportado que la temperatura de descomposición de la hemicelulosa se da a temperaturas bajas debido a su estructura molecular, es decir, debido a la presencia de grupos acetilos, en comparación con los demás componentes principales del material lignocelulósico. Posteriormente, la segunda etapa comienza hasta alcanzar los 370 °C y la tercera etapa se da al inicio de los 380 °C [89]. El termograma de la Figura 49a muestra una tasa máxima de degradación entre ~260°-350 °C; se puede ver una mejor estabilidad térmica para los compuestos con H(3%) en comparación con J(3%). Además, la tasa de pérdida de masa fue más alta para compuestos de J(3%)-2e, que los manufacturados a una extrusión. La alta estabilidad térmica de H(3%) podría deberse al bajo contenido de hemicelulosa y de residuos presentes en el compuesto. En la Figura 49b se observa que la temperatura de descomposición para el lote J(3%)-2e es de 322 °C, lo cual representa una disminución del 4.32% comparado con J(3%). Para los lotes restantes, se puede ver una temperatura similar de descomposición de ~336 °C, por encima del grado de inicio de descomposición de la celulosa que se ha reportado típicamente en 300 °C [88][90]. De esta manera, la comparación del rendimiento mecánico a tracción uniaxial presentada en la Figura 40 concuerda con lo obtenido en las termografías por *TGA* y *DTGA*, donde vemos un corrimiento menor de temperaturas donde inicia la degradación del material a medida que se incrementa la cantidad de partículas para lotes con dos procesos de extrusión; esto es debido principalmente a la degradación de los componentes del material lignocelulósico, así como a la historia térmica marcada por el procesamiento.

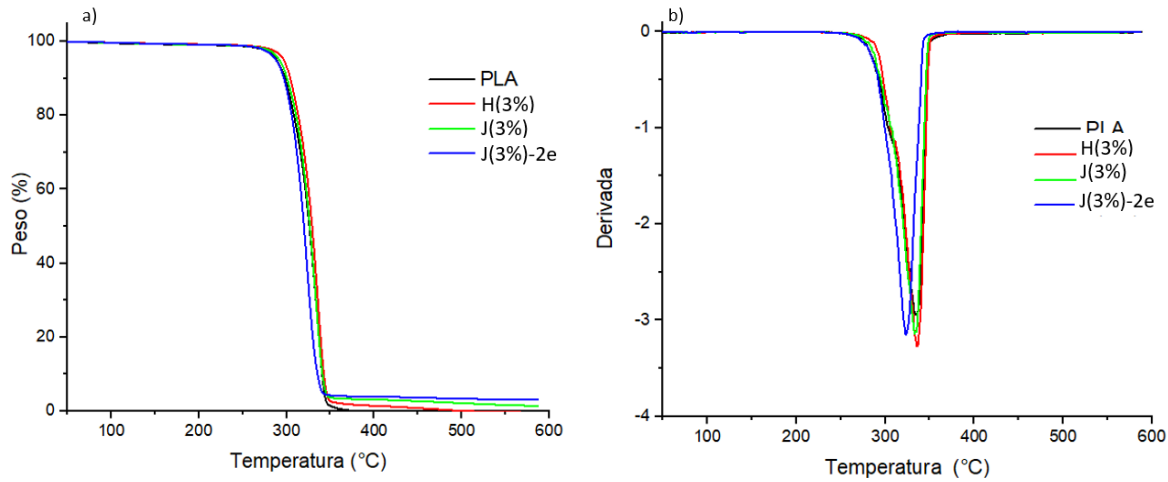


Figura 49. Termografías de a) TGA y b) DTGA.

Las propiedades térmicas de los compuestos obtenidos por primera y segunda extrusión fueron determinados por calorimetría diferencial de barrido *DSC*. La Figura 50 presenta el termograma propio de cada compuesto evaluado. Se observa un corrimiento hacia la izquierda de J(3%)-2e con una reducción en la T_g , T_c (temperatura de cristalización) y su T_m del 6.43%, 6.64% y 1.12% respectivamente, en comparación con J(3%). Esto es causado por los procesos de manufactura empleados en este trabajo, que degradan molecularmente al compuesto, y aunque aparentemente no es tan significativo el cambio, vemos una reducción en la configuración térmica para los lotes de 2e con respecto al lotes 1e del grupo jabín. La degradación del compuesto es causada al someterse este a dos procesos termomecánicos, afectando así, la estructura molecular del polímero, la estabilidad térmica y por lo tanto las propiedades mecánicas como se ve reflejado en las probetas impresas en 3D.

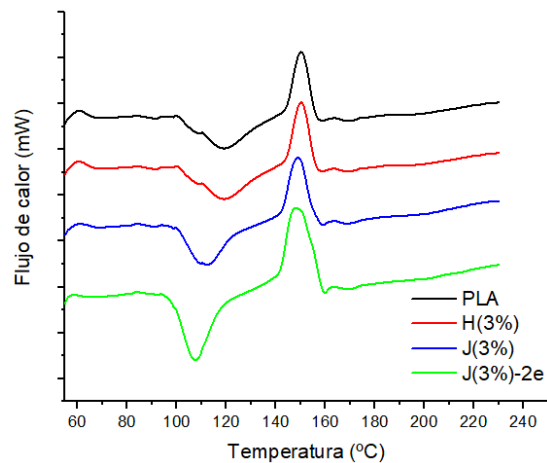


Figura 50. Termograma DSC de PLA y compuestos PLA-relleno lignocelulósico.

Una descripción del efecto degradativo del material al someterse a 2 procesos de extrusión es que, durante el segundo proceso, si se empleaba la misma configuración térmica del primer proceso, se obtenía un filamento de flujo más elevado debido al bajo nivel de temperatura de fusión causado en el material. Esto hizo necesario mover los parámetros de extrusión para mejorar el control sobre el filamento. Estos cambios cuantitativos en las propiedades térmicas se muestran en la Tabla 19, donde también es posible observar que los valores encontrados para el PLA concuerdan con lo reportado en la literatura de la Tabla 3. Vemos que la muestra J(3%)-2e presenta mayor porcentaje de cristalinidad del grupo de muestras evaluado, lo que podría ser una causa del comportamiento frágil ante la prueba mecánica de tracción. La muestra J(3%) presenta menor porcentaje de cristalinidad en comparación con J(3%)-2e, y aunque no es tan significativo, permitió dar una mejor respuesta mecánica durante la aplicación de la prueba de tracción, lo que puede atribuirse a una mejor dispersión de partículas o la generación de anclajes mecánicos por parte de las partículas dentro la matriz de PLA que le permitió alcanzar altos valores de ductilidad y tenacidad.

Tabla 19. Propiedades térmicas de los compuestos PLA-relleno lignocelulósico.

Lote				Entalpia (J/g)	Cristalinidad (%)
	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH_m	X_c
PLA	62.1	117.83	150.1	4.53	4.69
H(3%)	60.33	118.67	150.33	4.22	4.37
J(3%)	60.67	112.33	149.33	4.89	5.06
J(3%)-2e	57	105.33	147.67	5.53	5.72

Aunque el cambio en los porcentajes de cristalización no es tan significativo, el comportamiento obtenido por parte de las muestras de dos procesos de extrusión puede ser debido a efecto degradativo marcado por el historial térmico suscitados por los procesos de molienda, extrusión e impresión 3D que podría estar causando cadenas poliméricas cortas que propician un menor rendimiento mecánico, además su respuesta al esfuerzo de tracción uniaxial cuyo comportamiento fuera inherentemente frágil tanto del polímero como de las muestras podría asumirse que está más enfocado al carbonilo del monómero del PLA la cual le brinda características de rigidez y fragilidad.

CONCLUSIONES

El análisis mecánico a las probetas de *PLA* y *MC_PLA* mostraron resultados interesantes a observar, dependiendo de la técnica aplicada. En ambos casos, se reportó un esfuerzo máximo equiparable al *PLA* a pesar de haber sido manufacturados con distintas técnicas. Algo a resaltar de las muestras de *PLA* por impresión 3D es que la adherencia se suscita entre capas parcialmente fundidas, y el hecho de referenciar la impresión en dirección de la carga (0°) bajo un control adecuado de la velocidad, es posible promover ciertos estiramientos de las cadenas macromoleculares en la misma dirección, lo que causaría posibles tensiones internas y formación de cristales si no se controla adecuadamente la velocidad de enfriamiento; esta prematura alineación de cadenas macromoleculares y formación de cristales dado por el pos-proceso de impresión 3D, se ve afectada cuando la prueba de tracción uniaxial es aplicada, haciendo que las cadenas macromoleculares se alineen completamente en dirección de la carga en un menor tiempo, lo que podría ser un factor que propicia una rápida fractura relacionado a la rotura del material de modo frágil con valores ligeramente mayores de resistencia máxima y módulo en comparación con *MC_PLA*. Además; la formación del material impreso es por el apilamiento individual del filamento en un patrón definido, lo que podría tender a debilitar a la muestra, por considerarse a las uniones entre las capas puntos donde puede iniciarse una falla prematura durante un evento de tracción uniaxial. Para las muestras de *MC_PLA* el proceso térmico solo se aplicó una vez, lo que condujo a una menor degradación y mayor ductilidad respecto de la muestra impresa en 3D, lo cual es importante a tomar en cuenta durante el diseño de muestras; El grupo *MC_PLA* presentó un nivel de homogeneidad más completo con característica isotrópica ya que el proceso de manufactura empleado podría no estar modificando las cadenas moleculares tan significativamente hacia una dirección en específico, permitiendo mayor movimiento y desenredo en un lapso de tiempo mayor durante el evento de tracción uniaxial, lo que podría estar causando mayores valores de ductilidad y tenacidad en comparativa con las muestras impresas en 3D.

Las pruebas preliminares permitieron estipular el rango óptimo de formulaciones (porcentaje de las partículas) para ambos tipos de partículas. Se observó que, al utilizar contenidos altos de material lignocelulósico, se propiciaba un material frágil y con menores rendimientos mecánicos, provocado por factores como la poca dispersión de las partículas, el bajo nivel de

encapsulamiento de las partículas embebidas en la matriz, la aglomeración de partículas, así como su pobre interacción con la matriz termoplástica.

El análisis mecánico realizado en ambos grupos de especies celulósicas, tanto de jabín (madera) como de henequén (fibra), mostró una tendencia de mejora en la ductilidad para los grupos con un contenido entre el 1% y el 3% de material lignocelulósico, siendo estos obtenidos por un solo proceso de extrusión. Se piensa, que los resultados obtenidos para el grupo de jabín fueron dados por la forma, textura y rugosidad de la partícula, pues éste podría estar funcionando como un anclaje mecánico en la matriz, lo que propicia mejores niveles de interacción partícula/matriz a bajas cantidades de partículas. El modo de falla de los especímenes compuestos probados a tracción uniaxial está relacionado a la rotura del material de modo frágil; es decir, su modo de falla es causado por esfuerzos normales, pues se presentó un desprendimiento en la parte central de la probeta sin un encuellamiento característico de los termoplásticos, principalmente debido a la matriz de *PLA*, que ante cargas de esfuerzo de tracción presentó zonas de rápida cristalización seguido de una falla inminente.

Por otro lado, filamentos manufacturados a dos procesos de extrusión, mostraron una disminución en sus propiedades mecánicas conforme se aumentó el contenido de material lignocelulósico. Es posible que esto haya sido causado principalmente por el registro térmico del proceso de manufactura, causando degradación tanto del polímero como del material lignocelulósico. Un solo proceso de extrusión propició mejores rendimientos mecánicos al grupo de jabín; para este caso en particular, en algunas zonas del filamento, las partículas lignocelulósicas no fueron totalmente encapsuladas por la matriz termoplástica ya que presentaron una textura más rugosa y con relieves sobre la superficie de las probetas. Esto podría contribuir a una pronta degradación polimérica por absorción de humedad que distorsionaría la morfología de la probeta, provocando bajos rendimientos mecánicos a causa de una baja estabilidad dimensional, sin embargo, faltaría realizar pruebas científicas para validar esta suposición.

Se evaluó el comportamiento de los compuestos con inclusión de un agente compatibilizante; en lo que respecta a las muestras con partículas de henequén, se encontró una mejora moderada con un aumento del 4.98% del esfuerzo máximo en comparativa con muestras sin

MA, lo cual se atribuye al alto contenido de celulosa presente en la fibra de henequén que permite un buen desempeño en el mecanismo de adhesión interfacial, aunque la respuesta no fue tan significativa, hay indicios que dejan ver posibles mejoras con contenidos adecuados de partícula y agente compatibilizante; además, posibles tratamientos a la fibra de henequén podrían permitir mejoras en la adhesión entre fases para alcanzar altos rendimientos mecánicos. Para los compuestos con jabón, la inclusión de agente compatibilizante propició menores rendimientos mecánicos con un decremento del esfuerzo máximo del 21.99% en comparación con su contraparte sin *MA*, debido al mecanismo de compatibilización partícula-matriz que, por medio de la unión entre grupos polares, no está generando una adhesión interfacial pues se ha reportado bajos contenidos de celulosa que posee este tipo de material lignocelulósico, por lo que, enlaces como puentes de hidrógeno no se están generando a causa de la pobre reacción de esterificación entre los grupos hidroxilos, propiciando un pobre rendimiento en el mecánicos de adhesión entre fases. Por lo que, los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas de tracción uniaxial, para las muestras sin compatibilizante pueden atribuirse a la forma y rugosidad de la partícula.

En lo que respecta al estudio reológico de los compuestos, estos presentan un comportamiento no Newtoniano. De acuerdo con lo encontrado para los todos los grupos, si bien los comportamientos variaron ligeramente, todos mostraron una tendencia equiparable entre ellos, es decir, una disminución de la viscosidad con el aumento de la frecuencia y aumento en el esfuerzo cortante con el aumento de la frecuencia. La variación en el comportamiento de la viscosidad pudo ser debida a la variación del tamaño o la relación del contenido de partículas lignocelulósicas. La cantidad no parece ser el principal factor que afecta las propiedades reológicas, lo que sugiere, que posiblemente son los tamaños de las partículas no uniformes y la relación del intervalo de diámetros utilizado en este trabajo, lo que propicia esta variación en los resultados. Así también, el tipo de relleno está contribuyendo a la disminución de la viscosidad conforme se varia la cantidad de partículas embebidas en la matriz.

REFERENCIAS

- [1] J. R. C. Dizon, A. H. Espera, Q. Chen, and R. C. Advincula, "Mechanical characterization of 3D-printed polymers," *Addit Manuf*, vol. 20, pp. 44–67, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2017.12.002.
- [2] J. Justo, L. Távara, L. García-Guzmán, and F. París, "Characterization of 3D printed long fibre reinforced composites," *Compos Struct*, vol. 185, no. July 2017, pp. 537–548, 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.11.052.
- [3] K. N. Gunasekaran, V. Aravinth, C. B. Muthu Kumaran, K. Madhankumar, and S. Pradeep Kumar, "Investigation of mechanical properties of PLA printed materials under varying infill density," *Mater Today Proc*, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.041.
- [4] T. Ratanawilai and K. Taneerat, "Alternative polymeric matrices for wood-plastic composites: Effects on mechanical properties and resistance to natural weathering," *Constr Build Mater*, vol. 172, pp. 349–357, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.266.
- [5] H. Peltola, E. Pääkkönen, P. Jetsu, and S. Heinemann, "Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 61, pp. 13–22, 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.02.002.
- [6] Y. K. Yeon *et al.*, "New concept of 3D printed bone clip (polylactic acid/hydroxyapatite/silk composite) for internal fixation of bone fractures," *J Biomater Sci Polym Ed*, vol. 29, no. 7–9, pp. 894–906, 2018, doi: 10.1080/09205063.2017.1384199.
- [7] X. Tian, T. Liu, Q. Wang, A. Dilmurat, D. Li, and G. Ziegmann, "Recycling and remanufacturing of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites," *J Clean Prod*, vol. 142, pp. 1609–1618, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.11.139.
- [8] L. Wang, W. M. Gramlich, and D. J. Gardner, "Improving the impact strength of Poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM)," *Polymer (Guildf)*, vol. 114, pp. 242–248, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.03.011.
- [9] J. Girdis, L. Gaudion, G. Proust, S. Löschke, and A. Dong, "Rethinking Timber: Investigation into the Use of Waste Macadamia Nut Shells for Additive Manufacturing," *Jom*, vol. 69, no. 3, pp. 575–579, 2017, doi: 10.1007/s11837-016-2213-6.
- [10] S. Bhagia *et al.*, "Tensile properties of 3D-printed wood-filled PLA materials using poplar trees," *Appl Mater Today*, vol. 21, p. 100832, 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100832.
- [11] M. Dalu, A. Temiz, E. Altuntaş, G. K. Demirel, and M. Aslan, "Characterization of tanalith E treated wood flour filled polylactic acid composites," *Polym Test*, vol. 76, no. December 2018, pp. 376–384, 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.03.037.
- [12] S. Butylina, O. Martikka, and K. Timo, "Comparison of water absorption and mechanical properties of wood-plastic composites made from polypropylene and polylactic acid," *Wood Mater Sci Eng*, vol. 5, no. 3–4, pp. 220–228, 2010, doi: 10.1080/17480272.2010.532233.

- [13] R. F. Usha Kiran Sanivada, Gonzalo Mármol, F. P. Brito, "PLA Composites Reinforced with Flax and Jute," *Polymers (Basel)*, pp. 1–29, 2020.
- [14] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, and J. Randall, "Polylactic acid technology," *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, vol. 48674, no. 23, pp. 527–577, 2005.
- [15] K. O. N. and M. Sain, *Wood polymer composites Wood polymer composites (WPCs)*. 2008.
- [16] S. K. Mazumdar, *Composites manufacturing : materials, product, and process engineering*. CRC Press, 2002.
- [17] M. Balasubramanian, *Composite Material And Processing*, CRC Press. 711 Third avenue New York, NY 10017: Taylor & Francis Group, 2013.
- [18] A. Ashori, "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!," *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 11, pp. 4661–4667, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.09.043.
- [19] S. Kazemi Najafi, "Use of recycled plastics in wood plastic composites - A review," *Waste Management*, vol. 33, no. 9, pp. 1898–1905, 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.05.017.
- [20] M. S. Huda, L. T. Drzal, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties," *J Appl Polym Sci*, vol. 102, no. 5, pp. 4856–4869, 2006, doi: 10.1002/app.24829.
- [21] Á. Csikós, G. Faludi, A. Domján, K. Renner, J. Móczó, and B. Pukánszky, "Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites," *Eur Polym J*, vol. 68, pp. 592–600, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.032.
- [22] T. H. Yang, S. Y. Leu, T. H. Yang, and S. F. Lo, "Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood-plastic composites (WPCs)," *Constr Build Mater*, vol. 29, pp. 120–127, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.09.013.
- [23] P. Y. Kuo, S. Y. Wang, J. H. Chen, H. C. Hsueh, and M. J. Tsai, "Effects of material compositions on the mechanical properties of wood-plastic composites manufactured by injection molding," *Mater Des*, vol. 30, no. 9, pp. 3489–3496, 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2009.03.012.
- [24] Y. Huang, S. Löschke, and G. Proust, "In the mix: The effect of wood composition on the 3D printability and mechanical performance of wood-plastic composites," *Composites Part C: Open Access*, vol. 5, no. December 2020, p. 100140, 2021, doi: 10.1016/j.jcomc.2021.100140.
- [25] T. Qiang, D. Yu, H. Gao, and Y. Wang, "Polylactide-Based Wood Plastic Composites Toughened with SBS," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 51, no. 2, pp. 193–198, 2012, doi: 10.1080/03602559.2011.618518.
- [26] K. Bhaskar, D. Jayabalakrishnan, M. Vinoth Kumar, S. Sendilvelan, and M. Prabhahar, "Analysis on mechanical properties of wood plastic composite," *Mater Today Proc*, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.570.

- [27] R. M. Rasal, A. v. Janorkar, and D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) modifications," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 3, pp. 338–356, 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
- [28] K. Oksman, M. Skrifvars, and J. F. Selin, "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites," *Compos Sci Technol*, vol. 63, no. 9, pp. 1317–1324, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00103-9.
- [29] D. Shumigin, E. Tarasova, A. Krumme, and P. Meier, "Rheological and Mechanical Properties of Poly(lactic) Acid/Cellulose and LDPE/Cellulose Composites," vol. Vol. 17, 2011.
- [30] Lee Tin Sin Abdul Razak Rahmat Wan Azian Wan Abdul Rahman, *Poly(lactic) Acid PLA Biopolymer Technology and Applications*. Elsevier/William Andrew, 2012.
- [31] Natureworks LLC, "Ingeo biopolymer 2003D for fresh food packaging and food serviceware ingeo," *Packaging (Boston, Mass.)*, pp. 1–3, 2010, [Online]. Available: www.natureworksllc.com.
- [32] C. Polymer, R. R. Polymer, P. Acid, P. L. A. Biopolymer, and D. Astm, "NatureWorks® Ingeo™ 2003D General Purpose Transparent Extrusion Grade Biopolymer," pp. 1–2, [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=ec4062c45ad74d5bb10521ad881455c3&ckck=1>
- [33] A. Tursi, "A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion," *Biofuel Research Journal*, vol. 6, no. 2. Green Wave Publishing of Canada, pp. 962–979, 2019. doi: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.
- [34] M. P. Wolcott and K. Englund, "A technology review of wood-plastic composites," *33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium, Proceedings*, no. January 1999, pp. 103-111\|r209, 1999.
- [35] M. A. Escalante-Solís, A. Valadez-González, and P. J. Herrera-Franco, "A note on the effect of the fiber curvature on the micromechanical behavior of natural fiber reinforced thermoplastic composites," *Express Polym Lett*, vol. 9, no. 12, pp. 1119–1132, 2011, doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.100.
- [36] A. Valadez-Gonzalez, J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo, and P. J. Herrera-Franco, "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites," *Compos B Eng*, vol. 30, no. 3, pp. 309–320, 1999, doi: 10.1016/S1359-8368(98)00054-7.
- [37] S. Mishra, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, M. Misra, and G. Hinrichsen, "A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites," *Macromol Mater Eng*, vol. 289, no. 11, pp. 955–974, 2004, doi: 10.1002/mame.200400132.
- [38] S. S. Munawar, K. Umemura, and S. Kawai, "Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven nonwood plant fiber bundles," *Journal of Wood Science*, vol. 53, no. 2, pp. 108–113, 2007, doi: 10.1007/s10086-006-0836-x.

- [39] X. Li, L. G. Tabil, and S. Panigrahi, "Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review," *J Polym Environ*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, 2007, doi: 10.1007/s10924-006-0042-3.
- [40] B. Dzib-Castillo, C. Chanatásig-Vaca, and N. A. González-Valdivia, "Estructura y composición en dos comunidades arbóreas de la selva baja caducifolia y mediana subcaducifolia en Campeche, México," *Rev Mex Biodivers*, vol. 85, no. 1, pp. 167–178, 2014, doi: 10.7550/rmb.38706.
- [41] Z. Crescencio *et al.*, "FLORA ÚTIL Y SU MANEJO EN EL CONO SUR DEL ESTADO DE YUCATÁN, MÉXICO," *Polibotanica*, pp. 227–250, 2009, Accessed: Aug. 22, 2022. [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62112485011>
- [42] B. B. Dzib Castillo, N. A. González Valdivia, and J. I. Carballo Hernández, "Emergencia y crecimiento de plántulas de *Piscidia piscipula* (L.) Sarg. en condiciones de vivero," *Acta Univ*, vol. 30, pp. 1–9, 2020, doi: 10.15174/au.2020.2595.
- [43] M. A. Tepale Gómes, Canche Escamilla Gonzalo, and Stefanoni Hernandez José Luis, "Evaluación de dos especies leñosas de la Península de Yucatán como posibles Cultivos Dendroenergéticos.," Centro de Investigación Científica de Yucatán , Mérida, Yucatán, México, 2020.
- [44] A. Bismarck, A. Baltazar-Y-Jimenez, and K. Sarikakis, "Green composites as Panacea? Socio-economic aspects of green materials," *Environ Dev Sustain*, vol. 8, no. 3, pp. 445–463, 2006, doi: 10.1007/s10668-005-8506-5.
- [45] H. Bouafif, A. Koubaa, P. Perré, and A. Cloutier, "Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 40, no. 12, pp. 1975–1981, 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.06.003.
- [46] J. A. Barnes, G. Byerly, M. C. Lebouton, and N. Zahlan, "Dimensional stability effects in thermoplastic composites-towards a predictive capability," *Composites Manufacturing*, vol. 2, pp. 171–178, 1991.
- [47] X. Hao *et al.*, "Dimensional stability improvements of waste wood flour/HDPE composites via carbon black network embedding," *Constr Build Mater*, vol. 299, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123955.
- [48] X. Hao *et al.*, "Effects of fiber geometry and orientation distribution on the anisotropy of mechanical properties, creep behavior, and thermal expansion of natural fiber/HDPE composites," *Compos B Eng*, vol. 185, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107778.
- [49] A. Fortini and V. Mazzanti, "Combined effect of water uptake and temperature on wood polymer composites," *J Appl Polym Sci*, vol. 135, no. 35, Sep. 2018, doi: 10.1002/app.46674.
- [50] N. Ayrilmis and A. Kaymakci, "Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: *Paulownia elongata* wood," *Ind Crops Prod*, vol. 43, no. 1, pp. 457–464, May 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.07.050.

- [51] M. N. A. M. Taib and N. M. Julkapli, "Dimensional stability of natural fiber-based and hybrid composites," in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Elsevier, 2018, pp. 61–79. doi: 10.1016/B978-0-08-102292-4.00004-7.
- [52] B. S. Kim, N. Bernet, P. Sunderland, and J. A. Manson, "Numerical analysis of the dimensional stability of thermoplastic composites using a thermoviscoelastic approach," *J Compos Mater*, vol. 36, no. 20, pp. 2389–2403, 2002, doi: 10.1177/0021998302036020882.
- [53] M. Henty and N. J. Salamon, *Handbook of Plastic Processes*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2000. Accessed: Aug. 22, 2022. [Online]. Available: <http://www.wiley.com/go/permission>
- [54] C. A. Harper, Timonium, and Maryland, *Handbook of plastic processes*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [55] C. R. Rios-Soberanis, S. Wakayama, T. Sakai, J. D. L. Á. Rodríguez-Laviada, and E. Pérez-Pacheco, "Manufacture of partially biodegradable composite materials based on PLA-tires powder: Process and characterization," *Int J Polym Sci*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/514951.
- [56] M. Reyne, *Plastic forming processes*. 27-37 St George's Road 111 River Street London USA : John Wiley & Sons, Inc. , 2010. doi: 10.1002/9780470611517.
- [57] S. Mavinkere, R. Jyotishkumar, P. Mohit, H. Kumar, and S. Siengchin, *Composites Science and Technology Wood Polymer Composites Recent Advancements and Applications*. 2021. doi: <https://doi.org/10.1007/978-981-16-1606-8>.
- [58] Chang Dae Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials Volume 2*, vol. volumen 2. Department of Polymer Engineering The University of Akron: Oxford University Press, 2007.
- [59] J.-F. Agassant, P. Avenas, M. Vincent, B. Vergnes, and P. J. Carreau, *Polymer Processing Principles and Modeling*, 2nd edition. 6915 Valley Avenue, Cincinnati, Ohio 45244-3029, USA: Hanser Publishers, Munich, 2017.
- [60] C. Rauwendaal, Gramann Paul J., Bruce A. Davis, and Tim A. Osswald, *Polymer extrusion*, 5th Edition. 6915 Valley Avenue, Cincinnati, Ohio 45244-3029, USA: Hanser Publishers, 2014. doi: 10.3139/9781569905395.fm.
- [61] Pierre G. Lafleur and Bruno Vergnes, *Polymer Extrusion*. 111 River Street Hoboken, NJ 0703 USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [62] Marianna. Kontopoulou, *Applied polymer rheology : polymeric fluids with industrial applications*. Wiley, 2012.
- [63] T. A. Osswald and N. S. Rudolph, *Polymer rheology : fundamentals and applications*. Department of Mechanical Engineering University of Wisconsin-Madison: Hanser Publications, 2015.

- [64] M. T. Shaw, *Introduction to polymer rheology*. New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2012. doi: 10.1002/9781118170229.
- [65] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, and M. Khorasani, *Additive Manufacturing Technologies*, Third Edition. Springer Nature Switzerland, 2021. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>.
- [66] K. Upadhyay, R. Dwivedi, and A. K. Singh, "Determination and comparison of the anisotropic strengths of fused deposition modeling P400 ABS," in *Advances in 3D Printing and Additive Manufacturing Technologies*, Springer Singapore, 2016, pp. 9–28. doi: 10.1007/978-981-10-0812-2_2.
- [67] J. Horvath and Cameron Rich, *Mastering 3D Printing*. 233 Spring Street, 6th Floor, New York, NY 10013: Heinz Weinheimer, 2014. Accessed: Aug. 23, 2022. [Online]. Available: www.apress.com/source-code/
- [68] Johannes Karl Fink, *3D Industrial Printing with Polymers*. 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2019. Accessed: Aug. 23, 2022. [Online]. Available: www.wiley.com
- [69] D. I. Wimpenny, P. M. Pandey, and L. Jyothish Kumar, *Advances in 3D Printing & additive manufacturing technologies*. Springer Singapore, 2016. doi: 10.1007/978-981-10-0812-2.
- [70] F. M. White, *Fluid Mechanics Eighth Edition*, vol. 8. University of Rhode Island: McGraw-Hill Education, 2015.
- [71] S.-Q. Wang, *Nonlinear polymer rheology : macroscopic phenomenology and molecular foundation*. University of Akron, Ohio, US: John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- [72] H. Li, S. Law, and M. Sain, "Process rheology and mechanical property relationship of wood flour-polypropylene composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 23, no. 11, pp. 1153–1158, 2004, doi: 10.1177/0731684404035416.
- [73] H.A. Barnes, J.F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology by H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters (Eds.) (z-lib.org) (2)*, Third edition. Amsterdam-London-New York : Elsevier Science, 1993.
- [74] N. P. Cheremisinoff, *Polymer characterization : laboratory techniques and analysis*. 369 Fairview Avenue Westwood, New Jersey 07675: Noyes Publications, 1996.
- [75] P. C. Lin, S. Lin, P. C. Wang, and R. Sridhar, "Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials," *Biotechnol Adv*, vol. 32, no. 4, pp. 711–726, 2014, doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.11.006.
- [76] Q. Guo, *Polymer morphology : principles, characterization, and processing*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2016.
- [77] A. I. Haija, M. Z. Numan, and W. Larry. Freeman, *Understanding Nanomaterials*, Second edition. 6000 Broken Sound Parkway NW: Taylor and Francis Group, 2018. Accessed: Dec. 26, 2021. [Online]. Available: <http://www.crcpress.com>

- [78] P. K. Hansma, V. B. Elings, and C. E. Bracker, "Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy: Application to Biology and Technology," 1988. [Online]. Available: www.sciencemag.org
- [79] Rui Yang, *Analytical Methods for Polymer Characterization*, CRC Press. 6000 Broken Sound Parkway NW, 2018. [Online]. Available: <http://taylorandfrancis.com>
- [80] Kuptsov and Zhizhin, *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*, vol. 45. 100 AE Amsterdam, The Netherlands: ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.VV, 1998.
- [81] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal analysis : fundamentals and applications to polymer science*. Wiley, 1999.
- [82] T. R. (Thomas R. Crompton, *Thermal methods of polymer analysis*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: ISmithers Rapra Publishing, 2013. doi: 10.1016/s1350-4789(13)70095-3.
- [83] D. Campbell, R. Pethrick, and J. White, *Polymer Characterization: Physical techniques*, Second Edition. CRC Press, 2000.
- [84] X. Wang, Z. Yu, and A. G. McDonald, "Effect of Different Reinforcing Fillers on Properties, Interfacial Compatibility and Weatherability of Wood-plastic Composites," *J Bionic Eng*, vol. 16, no. 2, pp. 337–353, Mar. 2019, doi: 10.1007/s42235-019-0029-0.
- [85] L. Wang, W. M. Gramlich, and D. J. Gardner, "Improving the impact strength of Poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM)," *Polymer (Guildf)*, vol. 114, pp. 242–248, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.03.011.
- [86] L. Xie, T. Grueneberg, L. Steuernagel, G. Ziegmann, and H. Militz, "Influence of particle concentration and type on flow, thermal, and mechanical properties of wood-polypropylene composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, no. 13, pp. 1940–1951, Jul. 2010, doi: 10.1177/0731684409341763.
- [87] A. N. Frone, S. Berlioz, J. F. Chailan, D. M. Panaitescu, and D. Donescu, "Cellulose fiber-reinforced polylactic acid," *Polym Compos*, vol. 32, no. 6, pp. 976–985, Jun. 2011, doi: 10.1002/pc.21116.
- [88] A. V.-G. L. V. y A. A. G.I. Bolio-López, "Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banana: obtención y caracterización.," *Rev Mex Ing Quim*, vol. 10, pp. 291–299, 2011.
- [89] N. Ayrilmis, A. Kaymakci, and T. Güleç, "Potential use of decayed wood in production of wood plastic composite," *Ind Crops Prod*, vol. 74, pp. 279–284, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.04.024.
- [90] P. Lu and Y. lo Hsieh, "Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network," *Carbohydr Polym*, vol. 82, no. 2, pp. 329–336, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.073.