UNIVERSIDAD EUROPEA DE MADRID

ESCUELA DE ARQUITECTURA, INGENIERÍA, CIENCIA Y COMPUTACIÓN (STEAM)

GRADO EN INGENIERÍA EN SISTEMAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE SISTEMAS LIGANTES SOSTENIBLES

Alumna: Dª. OLALLA VILLAVERDE GIL

Directores: D. JOSÉ LUIS AGUILAR GARCÍA

Dª. IRENE RAMÓN ÁLVAREZ

JULIO 2026

TÍTULO: PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE SISTEMAS LIGANTES SOSTENIBLES

AUTORA: OLALLA VILLAVERDE GIL

DIRECTORES DEL PROYECTO: JOSÉ LUIS AGUILAR GARCÍA, IRENE RAMÓN ÁLVAREZ

Índice

RESUMEN 11

ABSTRACT 12

Capítulo 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS 13

1.1 Objetivos 14

Capítulo 2. INTRODUCCIÓN 15

2.1 Materiales poliméricos y sistemas ligantes 15

2.1.1 Sistemas ligantes 15

2.1.2 Polímeros de estudio 16

2.2 Comportamiento reológico 17

2.2.1 Tipos de polímeros en cuanto a su viscosidad 17

2.2.2 Modelado de datos de viscosidad 19

2.2.3 Ensayos a diferentes amplitudes y frecuencias 21

2.4 Tecnología de impresión 3D Moldeo por Extrusión de Compuestos (CEM) 24

2.4.1 Materiales de partida 25

2.4.2 Debinding y ventajas del sistema ligante de estudio 26

2.4.3 Sinterización 28

2.4.4 Impresión 3D 29

2.4.5 Modelado por Extrusión de Compuestos (CEM) 29

Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS 31

3.1 Plan de trabajo 31

3.2 Materiales de partida 32

3.2.1 Propiedades de los constituyentes 33

3.3 Caracterización térmica 35

3.4 Proporción de las mezclas PLA-PEAd 36

3.5 Fabricación de las mezclas PLA-PEAd 37

3.6.1 Medidas de Viscosidad y Torque 40

3.6.2 Medidas de Flujo volumétrico 41

3.6.3 Barrido de Amplitudes y Barrido de Frecuencias 45

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 49

4.1 Resultados del comportamiento térmico 49

4.2 Resultados del ensayo con la miniextrusora 51

4.2.2 Resultados de torque en función del tiempo y la temperatura 52

4.2.2 Resultados de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla 53

4.3 Resultados del ensayo con la impresora 3D 56

4.3.1 Resultados para la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) 56

4.3.2 Resultados para la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) 57

4.3 Resultados del ensayo con el reómetro 60

4.3.1 Barrido de Amplitudes mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) 61

4.3.2 Barrido de Amplitudes mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) 64

4.3.4 Barrido de Frecuencias mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) 68

4.3.5 Barrido de Frecuencias mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) 71

4.3.7 Comparativa de resultados del barrido de amplitudes y frecuencias con los resultados de la miniextrusora 75

Capítulo 5. CONCLUSIONES 77

Capítulo 6. PERSPECTIVAS FUTURAS 79

6.1 Fabricación del feedstock mezclando el sistema ligante con el metal 79

6.2 Caracterización microestructural, reológica y térmica de los feedstock 79

6.3 Procesamiento del feedstock mediante PIM y CEM 80

6.4 Caracterización microestructural y mecánica de las piezas finales obtenidas mediante PIM y CEM 80

BIBLIOGRAFÍA 81

Índice de figuras

Figura 1. Gráficas de comportamiento de fluidos *newtonianos*, *pseudoplásticos* o *dilatantes* en relación a a) esfuerzo cortante frente a velocidad de cizalla y b) viscosidad frente a velocidad de cizalla [10, 11]

Figura 2. Fórmula del modelo de Ostwald-de Waele

Figura 3. Fórmulas del modelo de Carreau-Yasuda

Figura 4. Fórmulas del esfuerzo cortante y la deformación

Figura 5. Fórmulas de la relación entre amplitudes de esfuerzo y deformación

Figura 6. Comportamiento reológico de materiales ensayados en el reómetro

Figura 7. Esquema de trabajo experimental

Figura 8. Fórmula química del ácido poliláctico (PLA)

Figura 9. Fórmula química del polietileno adipato (PEAd)

Figura 10. Pellet de PLA

Figura 11. Equipo de calorimetría DSC822^{e} Mettler

Figura 12. Miniextrusora de doble husillo PolySoft OS-MiniLab 3, Thermofisher USA

Figura 13. Detalle del doble husillo de la miniextrusora

Figura 14. Pellets de mezcla PLA-PEAd de ambas proporciones

Figura 15. Mezclas obtenidas con la miniextrusora

Figura 16. Impresora 3D BIGFoot Pro-Pellet Dual de Tumaker

Figura 17. Detalle de extrusión de la mezcla a través de la impresora

Figura 18. Reómetro compacto modular MCR 102e Anton Para

Figura 19. Prensa de platos caliente

Figuras 20 y 21. Muestras en forma de disco

Figura 22. Curvas DSC de los polímeros PLA y PEAd, así como de las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

Figura 23. Curva torque vs tiempo vs temperatura para las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

Figura 24. Curva viscosidad vs esfuerzo de cizalla para las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

Figura 25. Curva flujo volumétrico vs temperatura para las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

Figura 26. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 160 °C

Figura 27. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 165 °C

Figura 28. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 170 °C

Figura 29. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 175 °C

Figura 30. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 180 °C

Figura 31. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 160 °C

Figura 32. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 165 °C

Figura 33. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 170 °C

Figura 34. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 175 °C

Figura 35. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 180 °C

Figuras 36 y 37. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) y la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a todas las temperaturas de trabajo

Figura 38. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 165 °C

Figura 39. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 170 °C

Figura 40. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 175 °C

Figura 41. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 180 °C

Figura 42. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 165 °C

Figura 43. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 170 °C

Figura 44. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 175 °C

Figura 45. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 180 °C

Figuras 46 y 47. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) y la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a todas las temperaturas de trabajo

Índice de tablas

Tabla 1: Propiedades físicas de los polímeros PLA y PEAd

Tabla 2: Cantidades en peso de los polímeros PLA y PEAd

Tabla 3: Condiciones del ensayo de extrusión

Tabla 4: Parámetros utilizados para el barrido de amplitudes y frecuencias, respectivamente

Tabla 5: Resultados de tiempos en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd)

Tabla 6: Resultados de velocidades en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd)

Tabla 7: Resultados de tiempos en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd)

Tabla 8: Resultados de velocidades en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd)

RESUMEN

Actualmente, la preocupación por la reducción de la contaminación generada en los procesos industriales de producción de materiales se encuentra en pleno crecimiento exponencial. Por esta razón, se están buscando nuevas alternativas de materiales y procesos más sostenibles y económicos, en concordancia con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030, concretamente el Objetivo 12 de "Producción y consumos responsables".

El presente estudio se centra en el análisis y desarrollo de un sistema ligante sostenible basado en la mezcla de dos polímeros semicristalinos: ácido poliláctico (PLA) y polietileno adipato/poliamida (PEAd). Este tipo de polímeros son adecuados para este estudio debido a que se suelen emplear para mejorar el rendimiento mecánico en distintos contextos, ya que proporcionan un buen grado de tenacidad, así como resistencia al desgaste y rigidez. Sin embargo, también presentan ciertas limitaciones que dificultan el procesamiento de estos materiales, por lo que se llevó a cabo un análisis en profundidad de dichas propiedades para tratar de solventar las limitaciones pertinentes.

Para la consecución de este proyecto se realizó la caracterización de dichos materiales de partida mediante análisis térmico, así como sus mezclas, mediante diferentes ensayos reológicos y térmicos para poder comprender su comportamiento individual y combinado. Para ello, se fabricaron diferentes proporciones de la mezcla PLA-PEAd, para poder evaluar su trabajabilidad y procesabilidad. Una vez obtenidas las mezclas con las distintas proporciones, se llevó a cabo un análisis del comportamiento reológico, estudiando la deformación, viscosidad y flujo de las mezclas, así como un estudio del comportamiento térmico. La finalidad es identificar composiciones concretas de la mezcla de ambos polímeros que sean óptimas para su procesado industrial posterior.

Este estudio permitirá comprender el comportamiento térmico y reológico de mezclas de ligantes sostenibles, para posteriormente poder combinarlos con ciertos metales y llevar a cabo su procesamiento de una manera más ecológica.

ABSTRACT

Nowadays, concern regarding the reduction of pollution generated in industrial material production processes is undergoing exponential growth. For this reason, new alternatives for more sustainable and economic materials and processes are being sought, in accordance with the 2030 Agenda's Sustainable Development Goals (SDG), specifically Goal 12: “Responsible Consumption and Production”.

The present study addresses the analysis and development of a sustainable binder system based on the blend of two semicrystalline polymers: polylactic acid (PLA) and polyethylene adipate (polyamide PEAd). These types of polymers are suitable for this study because they are commonly used to improve mechanical performance in various contexts, providing a good degree of toughness, as well as wear resistance and stiffness. However, they also present certain limitations which hinders the processing of these materials; therefore, an in-depth analysis of these properties will be carried out, and attempts will be made to resolve the relevant limitations.

To achieve the objectives of this project, the characterization of these starting materials, as well as their blends, was performed using thermal analysis and different rheological and thermal tests to understand their individual and combined behavior. To this end, different proportions of the PLA-PEAd blend were manufactured to evaluate their workability and processability. Once the blends with the different proportions were obtained, an analysis of the rheological behavior was conducted—studying the deformation, viscosity, and flow of the blends—along with a study of the thermal behavior. The purpose is to identify specific compositions of the blend of both polymers that are optimal for subsequent industrial processing.

This study will allow for an understanding of the thermal and rheological behavior of sustainable binder blends, with the ultimate goal of combining them with certain metals and carrying out their processing in a more environmentally friendly manner.

Capítulo 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

En la sociedad actual, la importancia y presencia de los materiales poliméricos es notable en la mayoría de industrias, debido a características concretas como su durabilidad, versatilidad y rentabilidad que, en comparación con otros tipos de materiales, hacen a este tipo de compuestos únicos y convenientes a la hora de su manufactura. Por consiguiente, su producción se encuentra en constante crecimiento exponencial. Sin embargo, la producción industrial actual de diversos materiales a partir de sistemas ligantes tiene ciertos inconvenientes, debido principalmente a su forma de eliminación y degradación. Para ello, requieren del uso de disolventes orgánicos, que pueden ser tóxicos, inflamables o cancerígenos, y además provocan grandes emisiones de CO_2. Existe una tendencia a investigar polímeros que reduzcan tanto las emisiones contaminantes como el agotamiento general de recursos disponibles, recurriendo al reciclaje de este tipo de materiales o la elección de polímeros biodegradables para su estudio y combinación con otros compuestos [1].

En este presente estudio se pretende seguir esa idea principal: analizar un sistema ligante sostenible compuesto por dos polímeros biodegradables para que, una vez que se hayan estudiado las propiedades reológicas y su comportamiento a diferentes temperaturas, tanto individualmente como en conjunto, estudiar la posibilidad futura de su combinación con un metal formando un *feedstock* (mezcla de uno o varios polímeros con un metal) con el que poder fabricar piezas para diferentes aplicaciones industriales.

El sistema ligante sostenible desarrollado en este estudio está compuesto por dos polímeros semicristalinos: ácido poliláctico (PLA) y polietileno adipato (PEAd). Es considerado un sistema sostenible debido a que ambos polímeros son producidos a partir de recursos naturales, a diferencia de los que se suelen usar en la industria actual, que son compuestos derivados del petróleo [2].

Además, mientras que los sistemas ligantes tradicionales no son biodegradables, lo cual provoca la generación de grandes emisiones contaminantes de CO_2 tras su eliminación térmica suponiendo un problema para el medio ambiente, este sistema es biodegradable bajo condiciones controladas. Por ello, este estudio está alineado con los Objetivos de Desarrollo

Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 para una producción y consumo responsables.

1.1 Objetivos

Los objetivos generales establecidos son los siguientes:

- **Caracterización de los materiales de partida, ácido poliláctico (PLA) y polietileno adipato (PEA), mediante análisis térmico.**
- **Producción del sistema ligante sostenible basado en la mezcla con diferentes proporciones de los polímeros PLA y PEAd, alineado con el Objetivo de Desarrollo Sostenible 12 de la Agenda 2030, que promueve una producción responsable y respetuosa con el medio ambiente:** dichos polímeros están descritos en el segundo apartado de introducción, con todas sus características correspondientes.
- **Caracterización de las diferentes mezclas de PLA y PEAd mediante análisis térmico, con el fin de comparar el comportamiento individual de cada polímero y combinado, y seleccionar las temperaturas de estudio para los ensayos posteriores.**
- **Identificación de las proporciones óptimas de la mezcla PLA–PEAd, evaluando su trabajabilidad y procesabilidad:** este proceso se realizará mediante el estudio del par de torque de las mezclas utilizando diferentes proporciones de PLA-PEAd.
- **Determinación de propiedades reológicas de las distintas formulaciones del sistema ligante, con el objetivo de identificar aquellas composiciones que presenten propiedades adecuadas para su procesado industrial:** se evaluarán diferentes propiedades de las mezclas como viscosidad, índice de fluidez o flujo volumétrico. Gracias a este ensayo es posible evaluar el comportamiento del material al ser extruido.
- **Análisis del comportamiento reológico de las diferentes mezclas de polímeros mediante un ensayo dinámico y oscilatorio mediante un barrido de frecuencias y amplitudes,** con el fin de evaluar el comportamiento del material al ser depositado en la cama de la impresora.

Capítulo 2. INTRODUCCIÓN

2.1 Materiales poliméricos y sistemas ligantes

2.1.1 Sistemas ligantes

Los sistemas ligantes son formulaciones químicas generalmente basadas en polímeros que se diseñan mediante la unión de dichos componentes, ya sea a través de enlaces covalentes o fuerzas intermoleculares. En la industria existen muchos procesos en los que se utilizan este tipo de sistemas, como la mejora de propiedades de nuevos materiales, su uso para el recubrimiento de superficies o la formación de estructuras con más solidez. Sin embargo, la mayoría de sistemas ligantes actuales se componen de polímeros derivados del petróleo y su proceso de eliminación implica procesos contaminantes. Dichos procesos implican el uso de disolventes orgánicos tóxicos, inflamables o cancerígenos, teniendo en cuenta además las emisiones de CO_2 que provocan durante su degradación térmica. Por este motivo, en este estudio se analiza un sistema ligante respetuoso con el medio ambiente [1, 3, 4].

Uno de los procesos principales en los que se usan sistemas ligantes es el *Moldeo por Inyección de Polvos* (PIM), una técnica que se utiliza como paso previo para el diseño y optimización del feedstock para manufactura aditiva. Los sistemas ligantes se usan para la aglutinación de partículas de polvo para realizar el moldeo por inyección del polvo, transmitiendo resistencia a la "pieza en verde" para que pueda ser manipulada correctamente. Una de las variantes de este proceso, en este caso aplicada a los metales, es el *Moldeo por Inyección de Metales* (MIM) [3].

Algunos ejemplos de sistemas ligantes que actualmente se encuentran en desarrollo son los siguientes:

- Almidón + plastificante: el atractivo principal de esta mezcla es que el almidón es capaz de inducir cambios en la cristalización del PEO, y dicha mezcla es conveniente para estudiar la miscibilidad que tienen los polímeros entre sí [5].

- Aceite de palma epoxidizado (EPO) + polihidroxialcanoatos (PHA): el EPO actúa como plastificante sobre las propiedades mecánicas del PHA, en concreto busca mejorar la fragilidad de este último compuesto [6].
- Mezclas poliméricas ternarias (ácido poliláctico PLA + adipato de butileno-co-tereftalato PBAT + caucho natural modificado ENR): mezcla realizada con el objetivo de reducir el coste del plástico biodegradable y mejorar sus propiedades mediante el uso de caucho natural epoxidizado como otro polímero para mezclas poliméricas [7].

2.1.2 Polímeros de estudio

El sistema ligante sostenible desarrollado en este estudio está compuesto por dos polímeros semicristalinos: ácido poliláctico (PLA) y polietileno adipato (PEAd). La estructura cristalina que poseen ambos implica que sus propiedades dependen directamente del grado de cristalinidad alcanzado durante el procesado. Además, ambos son polímeros biodegradables en distinta medida, es decir, están diseñados para experimentar una descomposición estructural progresiva mediante interacciones químicas, físicas y biológicas combinadas con el entorno en el que se encuentren [8].

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster de base biológica que ha atraído mucha atención en las últimas dos décadas. Este compuesto pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos, y es sintetizado a partir del ácido láctico: un producto renovable de la fermentación de compuestos agrícolas, principalmente a través de la llamada polimerización por apertura de anillo. Además, el PLA presenta temperaturas de transición vítrea principalmente por encima de la temperatura ambiente, mientras que puede ser tanto amorfo como semicristalino, dependiendo de su masa molar y de las formas enantioméricas del ácido láctico [2].

Ciertas características que posee este poliéster sostenible le han posicionado como un candidato ideal para una amplia gama de aplicaciones que implican un rendimiento a largo

plazo, como el envasado de alimentos, impresión 3D y biomedicina/biotecnología, más concretamente en la administración de fármacos y la ingeniería de tejidos. Sin embargo, a pesar de sus excepcionales propiedades y características, requiere largos periodos para su biodegradación física mediante un proceso de hidrólisis enzimática en masa, debido a los fuertes enlaces de éster. Este es uno de los motivos principales para mezclar el PLA con otro poliéster renovable moderno, el polietileno adipato (PEAd). Este último pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos preparados a partir de una reacción de policondensación entre etilenglicol y ácido adípico, una sustancia que también puede prepararse a partir de recursos renovables. Es un compuesto no tóxico, semicristalino y combina alta estabilidad térmica y alta tasa de biodegradación, por lo que resulta un candidato adecuado para actuar como "plastificante" para el PLA y disminiur el periodo de biodegradación al mezclar ambos polímeros. Además, la presencia de PEAd en la mezcla con PLA disminuye la fragilidad de las cadenas de este primer compuesto, por lo que de esta forma se aumenta la resistencia de la mezcla [8].

2.2 Comportamiento reológico

La reología es la ciencia encargada de estudiar la deformación y flujo de los materiales. El control de las propiedades reológicas de polímeros fundidos es un factor muy importante para conseguir la eficiencia en procesos de transformación de polímeros. Una de las propiedades principales es la **viscosidad**, que indica la resistencia del material al paso de flujo. En este estudio concreto del sistema ligante PLA-PEAd, se debe considerar que ambos polímeros son *viscoelasticos,* es decir, tienen comportamientos viscosos y elásticos cuando se deforman bajo una tensión concreta [9].

2.2.1 Tipos de polímeros en cuanto a su viscosidad

Mediante la caracterización reológica de las mezclas de ligantes, se estudian los valores de viscosidad a distintas velocidades y temperaturas de trabajabilidad adecuadas para ambos polímeros, es decir, temperaturas por encima del punto de reblandecimiento del sistema polimérico y por debajo de las temperaturas de degradación térmica de cada polímero.

Dependiendo de cómo se relacionen estos parámetros, se puede diferenciar entre polímeros *newtonianos*, *pseudoplásticos* o *dilatantes.* En los polímeros *newtonianos*, la viscosidad es independiente de la velocidad de cizallamiento, mientras que en los polímeros *dilatantes* aumenta la viscosidad durante la inyección, lo cual no es muy recomendable en un estudio reológico, debido a que dicho aumento de la viscosidad dificulta el análisis de los polímeros a altas velocidades. Sin embargo, los polímeros *pseudoplásticos* se caracterizan por la disminución de su viscosidad con el aumento de la velocidad de cizalla, lo cual es preferible para el estudio [10, 11].

A continuación, en la Figura 1 aparecen dos gráficas con el comportamiento específico de cada polímero medido a través de su velocidad de cizalla en relación al esfuerzo cortante y la viscosidad [12].

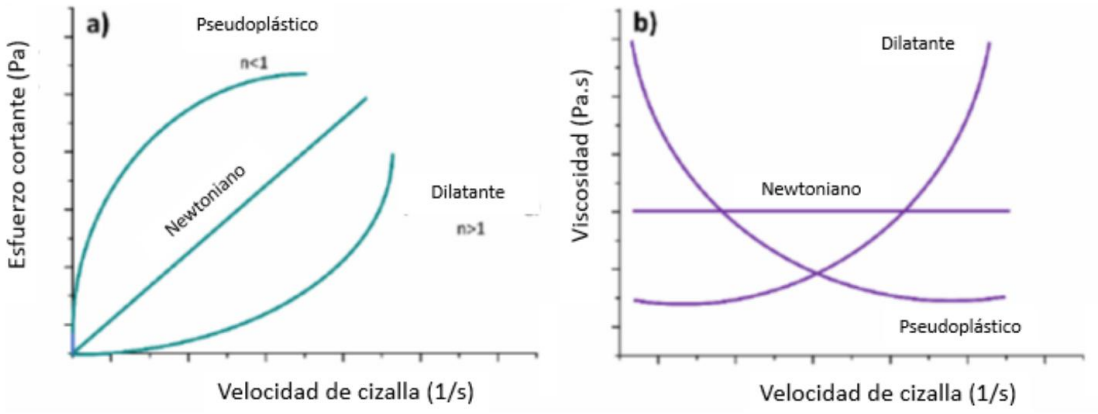


Figura 1. Gráficas de comportamiento de fluidos *newtonianos*, *pseudoplásticos* o *dilatantes* en relación a a) esfuerzo cortante frente a velocidad de cizalla y b) viscosidad frente a velocidad de cizalla [10, 11]

En un principio era de esperar que tanto el PLA como el PEAd fueran considerados polímeros *pseudoplásticos*, debido a la estructura cristalina que poseen ambos polímeros, los cuales están formados por largas cadenas moleculares inicialmente enredadas y orientadas al azar. Cuando se les aplica una cizalladura elevada, las cadenas comienzan a orientarse en la

dirección del flujo, disminuyendo el número de entrelazamientos efectivos y la fricción entre cadenas, lo cual también provoca la caída de viscosidad aparente.

Para confirmar este proceso, se llevaron a cabo los ensayos correspondientes explicados en próximos apartados.

2.2.2 Modelado de datos de viscosidad

MODELO DE OSTWALD-DE WAELE

También conocido como el modelo de la ley de potencia, o modelo de Ostwald-de Waele, es uno de los más utilizados para describir el comportamiento *pseudoplástico* de los polímeros. Mediante este modelo se evalúa la sensibilidad de la materia prima a diferentes velocidades de cizallamiento, definido según la siguiente fórmula descrita en la Figura 2 [10, 11].

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$$

Figura 2. Fórmula del modelo de Ostwald-de Waele

Esta fórmula está definida por el producto entre “k” (índice de consistencia) y la velocidad de cizalladura elevada al exponente “n”, siendo este el índice de fluidez. Para el caso de n=1, el modelo se reduce al comportamiento *newtoniano* (viscosidad constante), pero a medida que ese valor disminuye, el material presenta mayor grado de adelgazamiento por cizalladura, es decir, un polímero con un índice de fluidez n<1 es considerado *pseudoplástico*. Los valores típicos de índices de fluidez de polímeros comunes para su procesamiento mediante una miniextrusora o una impresora 3D oscilan entre 0,25 y 0,75 [9].

Además, en las impresoras de *Modelado por Deposición Fundida* (FDM) comerciales se trabaja con velocidades de cizalladura típicas comprendidas entre 10^2 y 10^4 s^{-1}, dependiendo del

material empleado. Estos valores se encuentran muy por encima del rango de cizalladura accesible mediante reómetros rotacionales convencionales, lo que dificulta la caracterización directa del comportamiento reológico bajo condiciones reales de impresión [9].

Sin embargo, el proceso de *Moldeo por Extrusión de Compuestos* (CEM); que consiste en el ablandamiento de un material para empujarlo mediante un orificio (boquilla) para ser depositado en una cama capa por capa obteniendo una pieza; combina dos tipos de tecnología: FDM y *Moldeo por Inyección de polvo* (PIM). Para este segundo proceso, son necesarias viscosidades inferiores a 1000 Pa·s si se quiere garantizar un proceso de inyección adecuado [10, 12].

MODELO DE CARREAU-YASUDA

Este modelo se utiliza debido a que permite un mejor ajuste de datos experimentales en todo el rango de velocidades de cizalladura, y además incorporan el comportamiento *newtoniano* a bajas cizalladuras. Este modelo se define con las siguientes fórmulas de la Figura 3 [9].

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^\alpha]^{(1-n)/\alpha}}$$

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^{1-n}}$$

Figura 3. Fórmulas del modelo de Carreau-Yasuda

Donde:

η_0 : : viscosidad a cizalladura 0

η_∞ : : viscosidad a cizalladura infinita

λ , α ,n : : parámetros de ajuste

2.2.3 Ensayos a diferentes amplitudes y frecuencias

Al evaluar el comportamiento de la mezcla polimérica antes de su extrusión, se debe tener en cuenta que estos materiales poliméricos son *viscoelasticos,* presentando simultáneamente comportamientos viscosos y elásticos en su deformación bajo una tensión aplicada, tal y como se ha visto anteriormente. Dicha viscoelasticidad puede ser evaluada aplicando una señal de entrada y midiendo su respuesta. El esfuerzo cortante $\tau(t)$ y la deformación $\gamma(t)$ son funciones sinusoidales en función del tiempo, tal y como se puede observar en la Figura 4 [9].

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$
$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

Figura 4. Fórmulas del esfuerzo cortante y la deformación

Donde:

$\tau(0)$ y $\gamma(0)$: amplitudes del esfuerzo y la deformación

w: frecuencia angular

D: ángulo de fase

Para un valor de ángulo de fase de 90º se trata de un material viscoso o *newtoniano*, mientras que si el ángulo de fase es nulo corresponde a un material elástico. Variando los datos de amplitudes y frecuencias se puede obtener información útil acerca del comportamiento de deformación de los polímeros de estudio, por lo que es recomendable realizar ensayos a

frecuencia constante variando amplitudes, y ensayos a amplitud constante variando los valores de frecuencias [9].

A partir de los parámetros de esfuerzo cortante y deformación, se puede obtener la relación entre amplitudes de esfuerzo y deformación si se dividen entre sí, definiendo el módulo complejo G* representado en la Figura 5:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}$$

Figura 5. Fórmulas de la relación entre amplitudes de esfuerzo y deformación

A su vez, este módulo se descompone en dos componentes, definiendo nuevos conceptos: módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdidas G''. Ambas fórmulas se recogen en la Figura 6 a continuación [9].

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\cos\ \delta$$
$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\sin\ \delta$$

Figura 6. Fórmulas de G' y G''

- **Módulo de almacenamiento G':** representa la respuesta elástica del material. Está relacionado con la energía almacenada y recuperada en cada ciclo de deformación.
- **Módulo de pérdidas G'':** representa la respuesta viscosa. Está relacionado con la energía disipada.

Ambas respuestas G' y G'' se obtienen en las curvas del ensayo de caracterización reológica, explicado en apartados posteriores.

Además, las propiedades viscoelásticas o reológicas del fundido polimérico están directamente relacionadas con su viabilidad en procesos de extrusión, en especial mediante FDM. Esto es debido a que, mediante el ensayo de barrido de frecuencia, es posible simular la respuesta del material a bajas frecuencias para reproducir su comportamiento al ser depositado en la cama de impresión 3D tras su extrusión, evaluando de esta forma la resistencia del material para mantener la forma de la capa, y que al depositarse nuevas capas no se produzcan defectos [9].

Previamente al ensayo de frecuencias, se debe realizar el ensayo de barrido de amplitudes, para determinar la *Región Viscoelástica Lineal* (LVR): rango de deformaciones mecánicas en el que ambas curvas G' y G'' se mantienen constantes, es decir, son independientes de la deformación aplicada. Por tanto, un ligante robusto mantendrá una LVR amplia, tolerando un gran rango de tensiones de alimentación. Una vez se ha determinado la LVR con exactitud, se selecciona un valor de amplitud contenido dentro de la región para realizar el barrido de frecuencias [9].

La interpretación de los módulos de almacenamiento y pérdidas en función de la frecuencia es indispensable para predecir la buena impresión o no del material. Para un comportamiento a altas frecuencias, se demuestra que el material debe tener un comportamiento mayoritariamente líquido, lo cual ocurre en el caso de G''>G'. Sin embargo, para un comportamiento a bajas frecuencias, es conveniente que el material sea más viscoso, garantizando la estabilidad geométrica en el momento en el que el material se deposite en la cama de la impresora, de tal forma que G'>G'' [9].

En la Figura 6 se representa un ejemplo de comportamiento de material ensayado con el reómetro en este caso en función de la tensión, indicando la LVR de las gráficas.

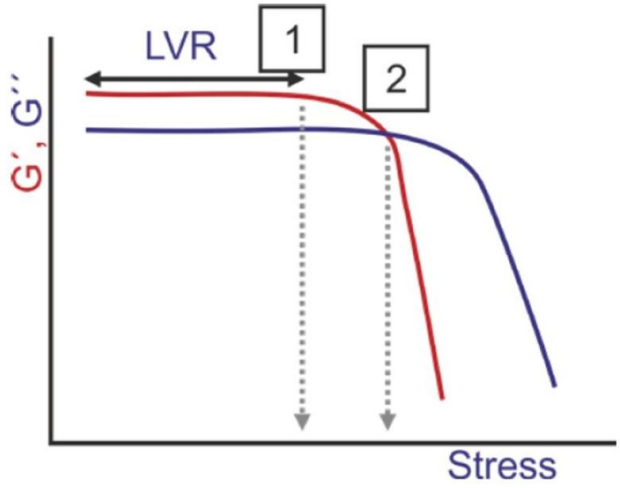


Figura 6. Comportamiento reológico de materiales ensayados en el reómetro

2.4 Tecnología de impresión 3D Moldeo por Extrusión de Compuestos (CEM)

Los sistemas ligantes mencionados anteriormente suelen ser ampliamente utilizados en la industria para su combinación con materiales metálicos formando un *feedstock*: mezcla de material base (metal) + sistema ligante (mezcla PLA + PEAd en este caso) [3].

Una vez obtenido el material de partida, uno de los procesos más utilizados en la industria para el procesamiento de este tipo de materiales es la impresión 3D, mediante la cual es posible fabricar nuevas piezas a partir de materia prima. En concreto, el proceso de *Moldeo por Extrusión de Compuestos* (CEM) está basado en este tipo de tecnología de impresión. Como se ha explicado en el apartado anterior, se trata de un proceso mediante el cual se ablanda un material para a continuación extruirlo y depositarlo en varias capas para obtener una pieza final [10].

Por otro lado, el *Moldeo por Inyección de polvo* (PIM) es otra tipología del proceso CEM, que consiste en una técnica en la que se mezcla un polvo mecánico con un polímero o mezcla de polímeros fundidos, con el objetivo de fabricar de piezas pequeñas, precisas y de geometría compleja. Además, se trata de una tecnología de bajo coste de producción, por lo que es muy rentable para la producción de piezas a gran escala [11].

2.4.1 Materiales de partida

En primer lugar, se realiza la mezcla (formada por polvo metálico o cerámico y un sistema ligante) obteniendo el *feedstock,* para posteriormente inyectarla obteniendo la pieza en "verde": pieza obtenida tras consolidar la mezcla adquiriendo una densidad y resistencia mínima para poder ser manipulada [3, 11].

Previamente, se deben seleccionar los materiales de partida, que deben cumplir ciertos requisitos. El polvo, que representa el mayor porcentaje de la mezcla, es importante caracterizarlo correctamente siguiendo ciertos parámetros, relacionados con el tamaño, morfología y distribución de partículas.

El PEAd puede actuar como plastificante polimérico de forma muy eficaz si se añade a una mezcla con PLA. Al ser compuestos miscibles a nivel molecular, el PEAd reduce la temperatura de transición vítrea y la viscosidad del PLA sin la necesidad de añadir otros plastificantes de bajo peso molecular. Como consecuencia, se logra un torque de estabilización óptimo a temperaturas de procesamiento de la mezcla adecuadas, garantizando una excelente fluidez [2]. Dicho torque se define como la medición de la fuerza ejercida por los rotores, permitiendo determinar así la carga crítica de sólidos, es decir, la cantidad máxima de polvo que un aglutinante es capaz de admitir manteniendo la homogeneidad de la mezcla.

Por último, la presencia de grupos químicos éster tanto en el PLA como en el PEAd confiere a la mezcla una polaridad química idónea, la cual mejora la humectabilidad y la afinidad superficial con las partículas de polvo metálico. Esto supone una gran ventaja en comparación con otros ligantes, los cuales requieren la adición obligatoria de agentes de acoplamiento o ácidos grasos para evitar la separación de fases entre el metal y el polímero bajo altas tasas de cizalla, mientras que el sistema PLA-PEAd minimiza esta dependencia [2].

2.4.2 Debinding y ventajas del sistema ligante de estudio

Una vez se obtiene la pieza en verde, se procede a la eliminación del sistema ligante mediante la etapa de *debinding.* El sistema ligante analizado en este trabajo destaca en la fabricación de componentes mediante PIM cuando se compara con otros sistemas sostenibles, debido a una combinación muy particular de miscibilidad a nivel molecular, reología y un proceso de *debinding* altamente eficiente.

Durante el proceso PIM, uno de los componentes más críticos es el sistema ligante, que actúa como vehículo para transportar el polvo metálico hacia la cavidad del molde, proporcionando la fluidez necesaria para la inyección y asegurando la integridad estructural de la pieza "en verde" antes de la sinterización. Tradicionalmente, los sistemas ligantes se han compuesto de polímeros termoplásticos para aumentar la resistencia mecánica y aditivos (como ceras) para reducir la viscosidad. Sin embargo, la mayoría de los ligantes convencionales son derivados de recursos fósiles no renovables, lo cual provoca la emisión de subproductos tóxicos durante el proceso de eliminación del ligante y una gran dependencia de las materias primas petrolíferas [13, 15].

Por lo tanto, una de las ventajas principales del uso del sistema sostenible PLA-PEAd es su proceso particular de *debinding*: consiste en una degradación por etapas, es decir, es un proceso secuencial. La primera etapa consiste en un *debinding* con disolventes, por el cual el PEAd o ciertos componentes polares del sistema ligante PLA-PEAd pueden ser diseñados para ser solubles en agua o en soluciones acuosas ligeramente alcalinas o ácidas. También podrían disolverse incluso en etanol, siendo un compuesto biobasado y mucho menos tóxico que los que se usan para descomponer la mayoría de los sistemas ligantes convencionales. Además, el PLA es un polímero susceptible a la hidrólisis: aunque no se disuelve de forma instantánea en agua fría, si se sumerge en agua caliente puede iniciar un proceso de degradación y lixiviación controlada (proceso por el cual un disolvente arrastra los compuestos solubles de un material sólido) que abre los canales porosos necesarios para llevar a cabo la siguiente etapa, eliminando de esta forma la necesidad del uso de disolventes derivados del petróleo [16].

La segunda etapa consiste en un *debinding* térmico: comienza con una despolimerización limpia, en la que el PLA se degrada térmicamente mediante un mecanismo de rotura de cadenas convirtiéndolas en su mayoría en lactida cíclica (monómero del PLA) y gases ligeros. Al contrario que otros compuestos como el polietileno o las ceras, que generan hidrocarburos pesados, hollín y ceras parcialmente quemadas que saturan los filtros del horno, el PLA se quema de forma muy limpia, dejando prácticamente cero residuos de carbono, lo cual es crucial para no contaminar la metalurgia de la pieza final. Además, aunque la degradación térmica de este polímero libera CO_2, este carbono es de origen biobasado, ya que proviene del almidón de maíz o caña de azúcar. Por tanto, las plantas absorbieron dicho CO_2 de la atmósfera meses antes, por lo que el balance neto de carbono es técnicamente neutro. Si se compara con los ligantes tradicionales, estos al quemarse liberan carbono fósil latente, sumando directamente a las emisiones globales de gases de efecto invernadero [16].

Por último, dicha eliminación térmica ocurre en ventanas de temperatura separadas. Esto ocurre debido a que ambos polímeros tienen ventanas de descomposición térmica ligeramente desplazadas, debido a que tienen temperaturas de fusión y degradaciónj térmica diferentes. Esto permite que uno de los componentes empiece a degradarse y salir de la estructura del molde abriendo canales de porosidad interconectada de manera gradual, facilitando que los gases del segundo componente escapen libremente sin generar tensiones internas ni defectos estructurales, lo cual es muy conveniente en el proceso PIM, evitando que la presión de los gases pueda romper o deformar la “pieza en verde”. Dicho proceso se lleva a cabo calentando la pieza lentamente, y posteriormente se debe aislar del aire para evitar su oxidación mediante un gas protector o su entierro en un material refractario como el óxido de aluminio [16].

En resumen, este sistema ligante sigue un proceso de *debinding* ecológico debido a que utiliza fluidos limpios en el primer paso, y en el segundo paso aprovecha la descomposición térmica de origen vegetal del PLA, eliminando así los dos principales problemas relacionados con la contaminación en el proceso de moldeo por inyección de polvos.

Los metales más recomendados para la fabricación de feedstocks a partir de la mezcla con este sistema ligante son especialmente aquellos con capas de óxido natural, para permitir una mejor adhesión al ligante, como el alumnio o el titanio, entre otros.

- Aluminio y aleaciones: es probablemente el metal más compatible con este sistema ligante, debido principalmente a su afinidad química, ya que las partículas de aluminio presentan una capa nativa de óxido con la cual el PLA y PEAd tienen gran afinidad. A su vez, como el aluminio es sensible a la oxidación a altas temperaturas y el sistema PLA-PEAd permite el mezclado y la extrusión a temperaturas relativamente bajas (160°C - 190°C) se minimiza la degradación del polvo durante la preparación del *feedstock* [13].
- Titanio y aleaciones: el titanio es un metal muy sensible al carbono y al oxígeno intersticial, los cuales pueden fragilizar la pieza. El sistema PLA-PEAd, al ser biobasado y tener un mecanismo de *debinding* térmico muy eficiente, ayuda a mantener la pureza del metal tras la sinterización [15].

2.4.3 Sinterización

Por último, se realiza una *sinterización* de la pieza obtenida. Se trata de un tratamiento térmico con el objetivo de unión de partículas y aumentar la resistencia de la pieza. Dicha unión se realiza gracias a la energía libre superficial de las partículas que conforman la pieza, las cuales tienden a buscar un estado más estable a través de su unión.

Suele tener 3 etapas: precalentado, sinterizado y enfriamiento. La temperatura de sinterización es cercana a la temperatura de fusión del material, aunque nunca la sobrepasa. Algunos parámetros que pueden influir notablemente en la sinterización son la composición química de los polvos, su morfología y su distribución de tamaño [11].

2.4.4 Impresión 3D

Una vez se haya conformado el *feedstock*, una tecnología novedosa para la fabricación de piezas es la anteriormente mencionada FDM: técnica de fabricación aditiva de impresión 3D utilizada principalmente para la fabricación de modelos, prototipos y piezas finales a partir de material en forma de filamentos.

Es una alternativa rápida, sencilla y relativamente económica para fabricar piezas personalizadas. Además, permite la fabricación de piezas sin utilizar moldes, de forma que reduce los costes totales del proceso [10].

Sin embargo, presenta ciertas limitaciones por las características que se requieren del filamento, ya que este debe tener propiedades que permitan su buen manejo, almacenamiento y una alta homogeneidad permitiendo que se pueda enrollar, pero al mismo tiempo siendo lo suficientemente rígido para ser empujado por el mecanismo de alimentación de la máquina [2, 10, 11].

2.4.5 Modelado por Extrusión de Compuestos (CEM)

A partir de las limitaciones de la técnica FDM, para este estudio se ha utilizado otro tipo de tecnología de impresión 3D denominada *Modelado por Extrusión de Compuestos* (CEM), que consiste en un proceso de ablandamiento del material, que inicialmente se encuentra en forma granulada (*pellets*), para empujarlo a través de un orificio (boquilla) para ser despositado en una cama. Esto se consigue gracias a la incorporación de un *extrusor* [11].

En comparación con otros procesos convencionales, como el moldeo por inyección, esta tecnología ofrece ventajas significativas, como la libertad en el diseño de la forma de las piezas y el ahorro de costes, ya que se trata de un proceso rentable que no requiere de una producción a gran escala. En comparación con otras tecnologías láser o de filamento, permite obtener piezas con propiedades mecánicas similares, así como un ahorro de costes, dado que

el material utilizado para la tecnología CEM puede ser reciclado y reutilizado con mayor facilidad, lo cual promueve la sostenibilidad en todo el proceso [10].

Sin embargo, presenta algunas desventajas como el fenómeno de la *anisotropía,* por la cual los polímeros semicristalinos presentan distintas propiedades según su orientación molecular. Esto dificulta la homogeneidad de la pieza final. Además, estos materiales pueden resultar complejos de procesar por su alta velocidad de cristalización, la cual impide una correcta unión de las capas [9].

Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Plan de trabajo

En este capítulo se describirán los materiales y métodos utilizados para la caracterización y estudio de las mezclas de los dos polímeros descritos. En la figura 7 se muestra el esquema de trabajo experimental con cada etapa realizada en el estudio.

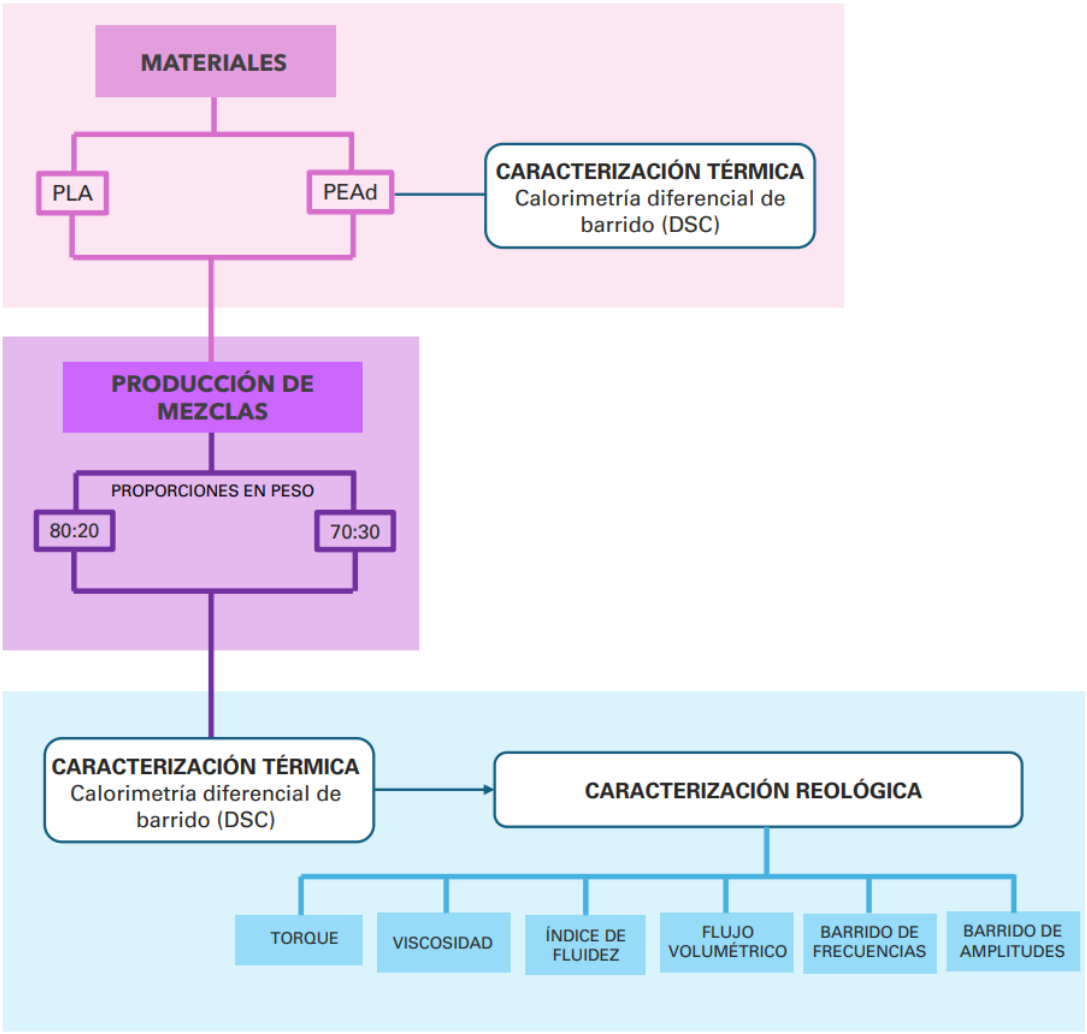


Figura 7. Esquema de trabajo experimental

El estudio comienza con la selección y caracterización de los materiales de partida, descritos en el siguiente apartado. Para ello se ha realizado una caracterización térmica de cada polímero mediante un ensayo de calorimetría DSC. A continuación, se han producido mezclas de ambos polímeros en dos proporciones distintas (80% PLA-20% PEAd y 70% PLA-30% PEAd) obtenidas mediante una miniextrusora, tal y como se explicará en siguientes apartados, para posteriormente llevar a cabo una segunda caracterización térmica de cada mezcla mediante otro ensayo de calorimetría DSC. Por último, se realizó la caracterización reológica de ambas mezclas para obtener valores de torque, viscosidad, índice de fluidez y flujo volumétrico, además de realizar un barrido de frecuencias y amplitudes.

3.2 Materiales de partida

Como se ha descrito en el apartado de introducción, el sistema ligante desarrollado en este estudio está formado por dos polímeros semicristalinos: ácido poliláctico (PLA) y polietileno adipato (PEAd). Ambos polímeros han sido proporcionados por la empresa Sigma-Aldrich en formato de *pellets.*

- **Ácido poliláctico (PLA):** se trata de un poliéster de base biológica, sintetizado a partir del ácido láctico. Puede presentarse en forma amorfa o semicristalina. En la Figura 8 se puede observar la fórmula química de este polímero, descrita también de esta forma: $(C_3H_4O_2)_n$

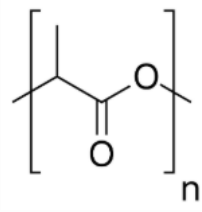


Figura 8. Fórmula química del ácido poliláctico (PLA)

- **Polietileno adipato (PEAd):** poliéster alifático que, al igual que el anterior, proviene de recursos naturales. Presenta alta estabilidad térmica y biodegradabilidad. La Figura 9 muestra la fórmula química del descrito compuesto: $C_6H_{10}O_4 \cdot C_2H_6O_2$

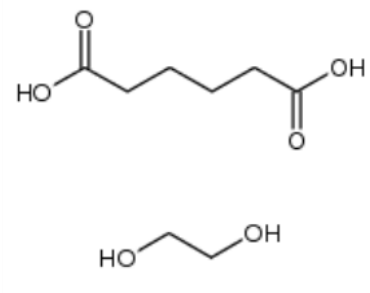


Figura 9. Fórmula química del polietileno adipato (PEAd)

3.2.1 Propiedades de los constituyentes

La Tabla 1 muestra diferentes propiedades de los polímeros utilizados en este estudio [19].

PROPIEDADES	PLA	PEAd
Peso molecular	10.000-30.000 g/mol	10.000-25.000 g/mol
Punto fusión	150-180ºC	45-60ºC
Temperatura degradación térmica	200-250ºC	300-350ºC
Densidad	1.24 g/cm^3	1.12 g/cm^3
Temperatura transición vítrea	55-65ºC	(-50)-(-60)ºC
Resistencia a tracción	50-70 MPa	10-20 MPa

Alargamiento a rotura	2,5-6%	300-600%
Módulo elástico	2-3 GPa	0,05-0,20 GPa
Resistencia a flexión	80-120 MPa	5-15 MPa
Dureza	75-85 Shore D	20-35 Shore D

Tabla 1: Propiedades físicas de los polímeros PLA y PEAd

Analizando los datos de la Tabla 1, se puede observar que hay varias diferencias entre los dos polímeros en cuanto a algunas de sus propiedades, llegando a las siguientes conclusiones:

1- Ambos son polímeros semicristalinos (aunque el PLA suele ser más rígido) por lo que tienen pesos moleculares y densidades similares.

2- El PEAd es mucho más flexible y dúctil que el PLA, por lo que tiene mayor grado de deformación, y por consiguiente, alargamiento y tenacidad.

3- El PLA tiene mayor resistencia a tracción que el PEAd, pero un alargamiento a rotura mucho menor.

4- En cuanto a las temperaturas de procesamiento, el PEAd tiene un punto de fusión mucho más bajo que el PLA, por lo que se funde y fluye mucho antes. Lo mismo ocurre con la temperatura de transición vítrea, el PEAd tiene un rango de temperaturas muy bajas en las que ocurre dicho fenómeno, lo que implica que, por encima de esos rangos, este polímero se encuentra en estado suave y flexible, mientras que el PLA necesita alcanzar temperaturas mucho más altas para romper su cristalinidad.

Como se ha comentado previamente, uno de los principales motivos de realizar la mezcla de ambos polímeros es añadir PEAd al PLA como agente plastificante: el PEAd, al ser más flexible

que el PLA, le añade esa característica a la mezcla final y por tanto permite más manejabilidad de la sustancia final. En la Figura 10 se muestra un *pellet* de PLA de ejemplo:



Figura 10. Pellet de PLA

3.3 Caracterización térmica

El estudio comienza con la caracterización térmica de los materiales de partida mediante *calorimetría diferencial de barrido* (DSC), utilizando un equipo DSC (modelo DSC822^e Mettler, Toledo, España) que se muestra en la Figura 11. Las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno de alta pureza, en muestras de 10-12 mg de masa contenidas en crisoles de aluminio TZero y en el rango de temperatura de –100 °C a 250 °C. La velocidad de calentamiento se fijó en 10 °C/min. Se utilizaron estas condiciones para medir en primer lugar las propiedades térmicas de los dos polímeros por separado, fundiendo el material para obtener las temperaturas de transición vítrea y temperaturas de fusión. Posteriormente, se

realizó el mismo ensayo sobre las mezclas con diferentes proporciones para comprobar los efectos directos impuestos sobre el PLA y el PEAd entre sí, principalmente sobre la transición vítrea, la cristalización y la fusión de ambos componentes, teniendo en cuenta las propiedades de los dos polímeros mostradas en apartados anteriores, y también estudios previos con este sistema ligante [2]. Gracias a este estudio fue posible determinar el rango de temperaturas en el que se analizaron ambas mezclas, mediante los ensayos que se exponen a continuación.

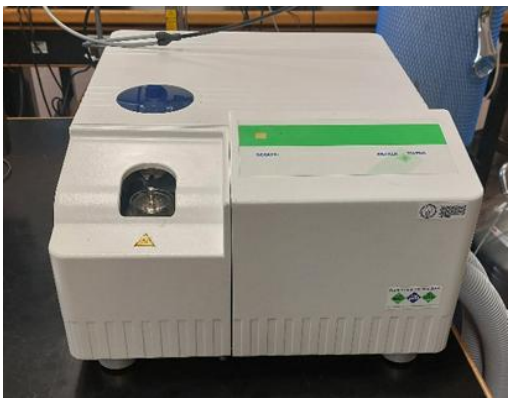


Figura 11. Equipo de calorimetría DSC822^{e} Mettler

3.4 Proporción de las mezclas PLA-PEAd

En primer lugar, se han determinado las proporciones óptimas de las mezclas de los materiales de partida, las cuales inicialmente se estiman en 80% PLA-20% PEAd (% en peso), teniendo en cuenta los estudios previos realizados por Panagiotis A. Klonos et al. [7] con este mismo sistema ligante, además de otros estudios donde se llega a la conclusión de que son las proporciones más estables desde el punto de vista termodinámico [13].

Con el fin de comprobar el efecto que produce el polímero PEAd sobre el polímero PLA, se varió el porcentaje de mezcla y se comparó el comportamiento de ambas en los diferentes ensayos. Como se ha descrito en apartados anteriores, es de esperar que al añadir mayor cantidad de PEAd a la mezcla se pueda demostrar su efecto plastificante sobre el PLA. Por lo tanto, para el presente estudio se analizan muestras del 80% PLA-20% PEAd y 70% PLA-30% PEAd.

3.5 Fabricación de las mezclas PLA-PEAd

Una vez analizadas las proporciones de los materiales de partida, se ha llevado a cabo la fabricación y caracterización de las diferentes mezclas para poder evaluar su trabajabilidad durante los ensayos a realizar.

Para ello, se ha utilizado una *extrusora de doble husillo* PolySoft OS-MiniLab 3, Thermofisher USA, mostrada en la Figura 12 y Figura 13, con una capacidad de 7 cm^3 y husillos contra-rotatorios. Dispone de un sistema cambiante de flujo cerrado y abierto mediante una válvula de derivación, la cual permite extruir el material del sistema y fabricar diferentes mezclas y, de forma simultánea, medir caídas de presión y obtener la información reológica de las mismas gracias a dos transductores de presión incorporados en el equipo. Mediante el software del equipo es posible seleccionar la velocidad de rotación de los husillos y la temperatura de la cámara, además permite crear programas de medición a distintas velocidades de rotación. Este equipo está diseñado para la investigación de distintos materiales utilizando pequeñas cantidades de muestra, lo cual permite disminuir el desperdicio de material, utilizando el mínimo necesario para realizar el estudio correspondiente, y por tanto reducir costes [18].



Figura 12. Miniextrusora de doble husillo PolySoft OS-MiniLab 3, Thermofisher USA

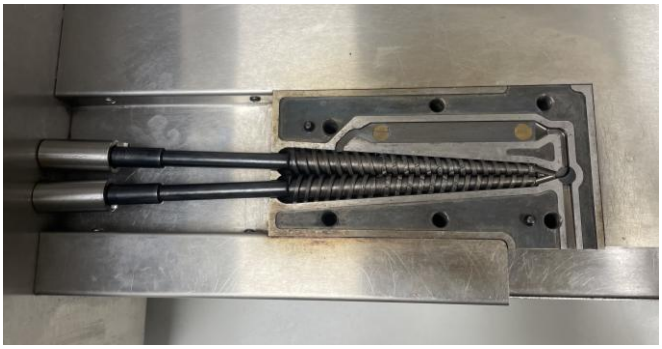


Figura 13. Detalle del doble husillo de la miniextrusora

En primer lugar, se fabricaron las diferentes mezclas de PLA-PEAd descritas anteriormente utilizando la miniextrusora de doble husillo a 180 °C, con una velocidad de cizalla de 40 rpm durante 2 min. Estas condiciones fueron seleccionadas gracias a la experimentación previa del grupo de investigación Materiales Avanzados para la Ingeniería de la Universidad Europea de Madrid (UEM).

La Figura 14 muestra las mezclas de ambos polímeros antes de introducirlas en la miniextrusora. Como se puede observar en la Tabla 2, las cantidades de partida utilizadas de cada polímero en forma de *pellets*, teniendo en cuenta las densidades de ambos materiales (mostradas en la Tabla 1) y la capacidad de la cámara, son las siguientes:

CANTIDADES EN PESO	PLA	PEAd
MEZCLA 80%-20%	6,9307 mg	1,7374 mg
MEZCLA 70%-30%	5,9851 mg	2,5782 mg

Tabla 2: Cantidades en peso de los polímeros PLA y PEAd



Figura 14. Pellets de mezcla PLA-PEAd de ambas proporciones

Una vez ha transcurrido el tiempo de mezcla, ambas proporciones alcanzan un valor constante de torque y se pueden extruir para su utilización en el resto de ensayos. El torque representa la resistencia del material al esfuerzo de cizalla de los rotores en su movimiento de giro.

Dicha mezcla se obtiene en forma de filamentos que solidifican a temperatura ambiente a medida que son expulsados por la miniextrusora, los cuales se cortan posteriormente intentando aproximarlos en tamaño y forma a *pellets* como se muestra en la Figura 15.

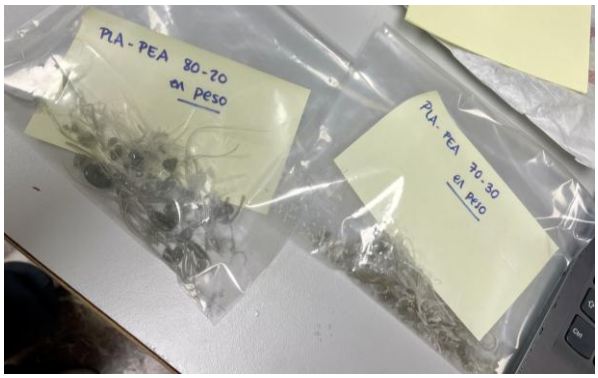


Figura 15. Mezclas obtenidas con la miniextrusora

3.6 Caracterización reológica

3.6.1 Medidas de Viscosidad y Torque

A continuación, para evaluar el comportamiento reológico de las mezclas mediante la miniextrusora, las condiciones utilizadas fueron una temperatura de 180 °C y una velocidad de cizalladura variante desde 25 a 200 rpm, teniendo en cuenta estudios previos [8]. Gracias a este ensayo se pudo evaluar, en primer lugar, el par de torque de las mezclas en función del

tiempo de mezcla y de la temperatura. Por otra parte, se llevó a cabo un análisis de la viscosidad de las mezclas en función del esfuerzo de cizalla, para las diferentes velocidades mencionadas. Para evaluar dicho comportamiento reológico de las diferentes mezclas obtenidas, en este caso se seguió el modelo de Ostwald, descrito en apartados anteriores. Finalmente, se determinó el índice de fluidez de las diferentes mezclas una vez finalizado el ensayo.

Gracias a este ensayo, fue posible evaluar la trabajabilidad de las diferentes mezclas al ser extruidas a diferentes velocidades, lo cual permite prever cómo es el comportamiento del material cuando es extruido en ensayos o tecnologías de procesado posteriores como la tecnología de impresión 3D CEM, descrita también en apartados anteriores.

3.6.2 Medidas de Flujo volumétrico

En el siguiente ensayo se ha utilizado una impresora 3D de la tecnología CEM modelo BIGFoot Pro-Pellet Dual (Tumaker, España) como se puede ver en la Figura 16. Con este equipo se evaluó el comportamiento de ambas mezclas de polímeros cuando son extruidas por la boquilla. Esta impresora contiene dos cabezales de extrusión que se controlan de forma independiente. Cada uno tiene dos sensores de temperatura y dos ventiladores, siendo la temperatura máxima de impresión de 350°C, y la de la cama móvil de 120°C. El proceso se lleva a cabo introduciendo el material en forma de pellets en el cabezal de la impresora para poder ser calentado, y el extrusor ejerciendo presión provoca que el material pase por una boquilla para que se vaya depositando en una cama móvil capa por capa [9], como se muestra en la Figura 16.



Figura 16. Impresora 3D BIGFoot Pro-Pellet Dual de Tumaker

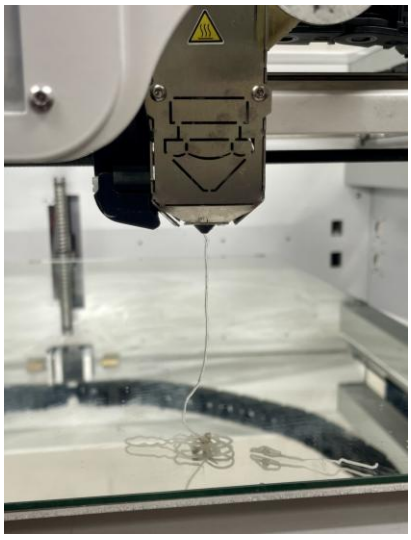


Figura 17. Detalle de extrusión de la mezcla a través de la impresora

Para la realización de este ensayo se lleva a cabo la extrusión de ambas mezclas de distintas proporciones variando tanto las temperaturas como las velocidades de extrusión, y midiendo el tiempo de deposición del material de forma experimental, a una distancia constante entre la boquilla de extrusión y la cama de impresión. Una vez se obtienen todos los resultados, se calcula el flujo volumétrico para poder representar las curvas de flujo volumétrico en función de la temperatura de cada mezcla.

Las condiciones utilizadas para este ensayo vienen descritas en la Tabla 3. En primer lugar, para las temperaturas hemos elegido el rango comprendido entre 180-210 ºC teniendo en cuenta las temperaturas de impresión del polímero PLA, ya que es el elemento mayoritario del sistema ligante, y así como analizando los resultados de comportamiento térmico de ambas mezclas obtenidos en el DSC.

Por otra parte, las velocidades seleccionadas se corresponden con las velocidades de extrusión del equipo, y también se relacionan con las velocidades previamente ensayadas en la miniextrusora.

En las impresoras FDM comerciales, los diámetros de boquilla suelen variar entre 0,2 y 0,8 mm, dando lugar a velocidades de cizalladura típicas entre 10^2 y 10^4 s^{-1}, dependiendo de la velocidad de impresión y del material empleado [9].

PARÁMETROS	DATOS
Diámetro boquilla	0,4 mm
Espacio entre boquilla y cama de extrusión	30 mm
Temperaturas	180°C
	190°C
	200°C
	210°C

Velocidades de extrusión	1 mm/s
	2 mm/s
	5 mm/s

Tabla 3: Condiciones del ensayo de extrusión

La impresora cuenta con dos cabezales de extrusión. Para la realización de este ensayo se ha usado únicamente uno de los cabezales, que tiene dos sensores de temperatura situados a ambos extremos del extrusor: sensor de temperatura en el extremo superior del extrusor y sensor de temperatura de salida en el extremo inferior. La diferencia inicial de temperaturas entre ambos sensores es de 10-20 °C, hasta que se llegan a las temperaturas de 200 °C y 210 °C, a partir de las cuales se mantiene la temperatura del extremo superior a un valor constante de 170 °C, y por tanto aumenta la diferencia de temperaturas entre ambos sensores. Al existir esa diferencia de temperaturas, el estado del material cambia, estando en estado semisólido en la parte superior y en estado semifundido cerca de la boquilla [10].

La temperatura habitual de impresión del PLA es de 210 °C en OUTPUT y 190 °C en INPUT, por lo que es ligeramente superior a las temperaturas de trabajo del ensayo. Por lo tanto, al conseguir imprimir a temperaturas menores se consigue a su vez una reducción del gasto energético, lo cual indica que haber añadido PEAd a la mezcla es una ventaja muy positiva [19].

A continuación, se detallan los pasos seguidos para el cálculo de velocidades y flujos volumétricos de cada muestra:

Cálculo de velocidades: al dividir la altura de la cama con respecto a la boquilla (30 mm) entre cada tiempo, para las distintas velocidades de extrusión y temperaturas, se obtienen las velocidades para cada muestra.

Cálculo de flujos volumétricos: multiplicando cada velocidad obtenida por el área de la boquilla del extrusor. Al ser un orificio circular y sabiendo el diámetro de la boquilla, basta con aplicar la fórmula del área de un círculo para obtener dicha área y así los flujos volumétricos a cada velocidad.

3.6.3 Barrido de Amplitudes y Barrido de Frecuencias

Para el último ensayo, se ha usado un *reómetro compacto modular* (modelo MCR 102e Anton Paar España SLU), mostrado en la Figura 18, para llevar a cabo un ensayo dinámico y oscilatorio sobre las mezclas, obteniendo información sobre la deformación de las muestras y el comportamiento del flujo [20].

En este caso, se sigue el modelo de Carreau-Yasuda, evaluando el comportamiento del material a bajas velocidades de deformación, es decir, se puede evaluar el comportamiento del material al ser depositado en la cama de impresión para comprobar que posee la resistencia suficiente y no se producen defectos. Algunos de esos defectos pueden ser *delaminación estructural* (debido a las fluctuaciones térmicas), acabado superficial rugoso, *alabeo* (producido por las tensiones internas generadas por los gradientes térmicos) o *pandeo* (el filamento puede doblarse al salir de la boquilla) [9].

Posteriormente, se pudo comparar los distintos índices de fluidez de las mezclas obtenidos con este método y los índices obtenidos en el ensayo de la miniextrusora, mediante el modelo de Ostwald, como se ha indicado en el apartado anterior.



Figura 18. Reómetro compacto modular MCR 102e Anton Paar

Este ensayo se ha dividido en dos procesos principales: barrido de amplitudes y barrido de frecuencias. Para ambos procesos se ha usado el programa informático Anton Paar RheoCompass asociado al propio reómetro.

En primer lugar, se realiza un barrido de amplitudes para monitorizar el módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdidas (G'') bajo deformaciones controladas y delimitar con exactitud la *Región Viscoelástica Linear* (LVR). En el caso concreto del PLA fundido, es habitual encontrar una LVR comprendida aproximadamente entre 0,1 y 5 % de deformación, dependiendo de la temperatura y del grado de degradación térmica. Cuando se incorpora un segundo polímero más flexible como el PEAd, la región lineal puede ampliarse ligeramente debido al aumento de movilidad molecular, aunque esto dependerá de la compatibilidad entre ambos componentes [21]. Este ensayo se ha realizado en un rango comprendido entre 0,01 y 100% de amplitud.

Posteriormente, se realiza el barrido de frecuencia aplicando una deformación contenida dentro de la LVR, para evaluar la estabilidad estructural y el comportamiento del sistema ligante a corto y largo plazo, simulando procesos de cizalladura en extrusión [22].

En el uso de polímeros modificados es habitual empezar fijando una frecuencia angular constante variando la deformación para hallar el punto de cruce entre G' y G'', llamado punto de flujo, a partir del cual el material se empieza a comportar como un material viscoso. A continuación se procede a realizar con el barrido de frecuencias, normalmente en un rango comprendido entre 0,1 y 100 rad/s, para analizar el comportamiento elástico del material [23].

Ambos ensayos se han realizado para ambas mezclas de distintas proporciones, utilizando la configuración "plato-plato" del reómetro, que consiste en un plato inferior fijo sujetando el material y un plato superior oscilatorio en contacto con la muestra durante el tiempo de duración del ensayo. En la siguiente Tabla 4 se muestran los parámetros utilizados para la realización de ambos ensayos [9].

ENSAYOS	PARÁMETRO CONSTANTE	PARÁMETRO VARIABLE	TEMPERATURAS
Barrido de amplitudes	Frecuencia: 5 Hz (rad/s)	Amplitud: (0,01-100)%	160°C, 165°C, 170°C, 175°C, 180°C
Barrido de frecuencias	Amplitud: 0,25%	Frecuencia: (0,1-100)Hz	

Tabla 4: Parámetros utilizados para el barrido de amplitudes y frecuencias, respectivamente

Usando este tipo de configuración "plato-plato", los parámetros inciales a configurar antes del barrido de amplitudes y de frecuencias, cada uno por separado, son: tolerancia +/-1 y tiempo de homogeneización de 60 segundos, que es el margen recomendado para alcanzar el valor deseado de temperatura para cada muestra.

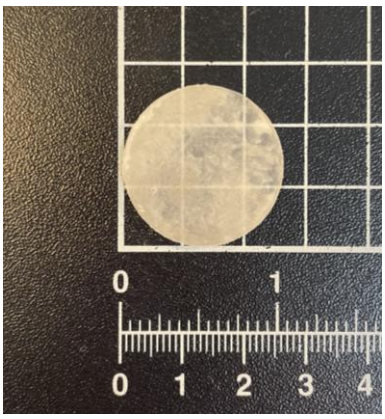
Para llevar a cabo este ensayo, se ha realizado un tratamiento previo de las muestras para mejorar su manejabilidad: las mezclas se han fabricado en una prensa de platos calientes serie LabPro mostrada en la Figura 20, con una fuerza de 40 kN, a 180°C durante 35 minutos. La

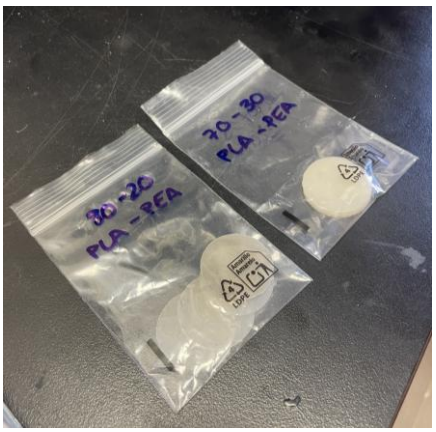
prensa está formada por un marco de prensa de 2 columnas (una platina superior fija y una platina inferior móvil) y cuenta con una distribución de temperatura y fuerza muy precisa [24].



Figura 19. Prensa de platos caliente

Como se muestra en las Figuras 21 y 22, se han fabricado un total de 24 discos compactos (6 discos para cada muestra y para los dos tipos de ensayos descritos anteriormente) con un diámetro de 25 mm y un espesor de 1 mm.





Figuras 20 y 21. Muestras en forma de disco

Una vez se han establecido los parámetros iniciales, se procede a preparar cada muestra para su ensayo. Para ello, se debe colocar cada pieza lo más centrada posible entre el plato superior e inferior, garantizando el mayor contacto posible entre ellos. A continuación, se baja el vástago de forma progresiva hasta que la fuerza normal aumente, indicando contacto de la muestra con el plato superior. Cuando la muestra ya está perfectamente colocada, el ensayo comienza con el alcance progresivo de la temperatura de trabajo deseada en el reómetro, y obteniendo los resultados de torque gráficamente.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados del comportamiento térmico

El estudio sobre el comportamiento térmico de los polímeros PLA y PEAd, individualmente y en conjunto, es indispensable para obtener los rangos de temperaturas de trabajo del resto de ensayos, ya que permite obtener las temperaturas concretas de los distintos estados de las mezclas. Según estudios realizados anteriormente, la previsión inicial de resultados es la siguiente: el PLA puro inicialmente amorfo muestra una fuerte cristalización en frío ante la presencia de PEAd, lo cual indicaría que este último compuesto ha favorecido la nucleación del PLA. En estado amorfo, la difusión de las cadenas de PLA se vuelve más rápida, denotado por la disminución de la temperatura de transición vítrea Tg, conocido como el “efecto plastificante”. Debido a que esta caída de temperatura del PLA es superior a las predicciones para mezclas totalmente miscibles, se podría concluir con que existe una miscibilidad parcial entre el PLA y PEAd en mezclas de distintas proporciones [2].

A continuación, en la Figura 23 se muestran las curvas DSC de cada polímero por separado, así como de las mezclas de ambos polímeros con diferentes proporciones.

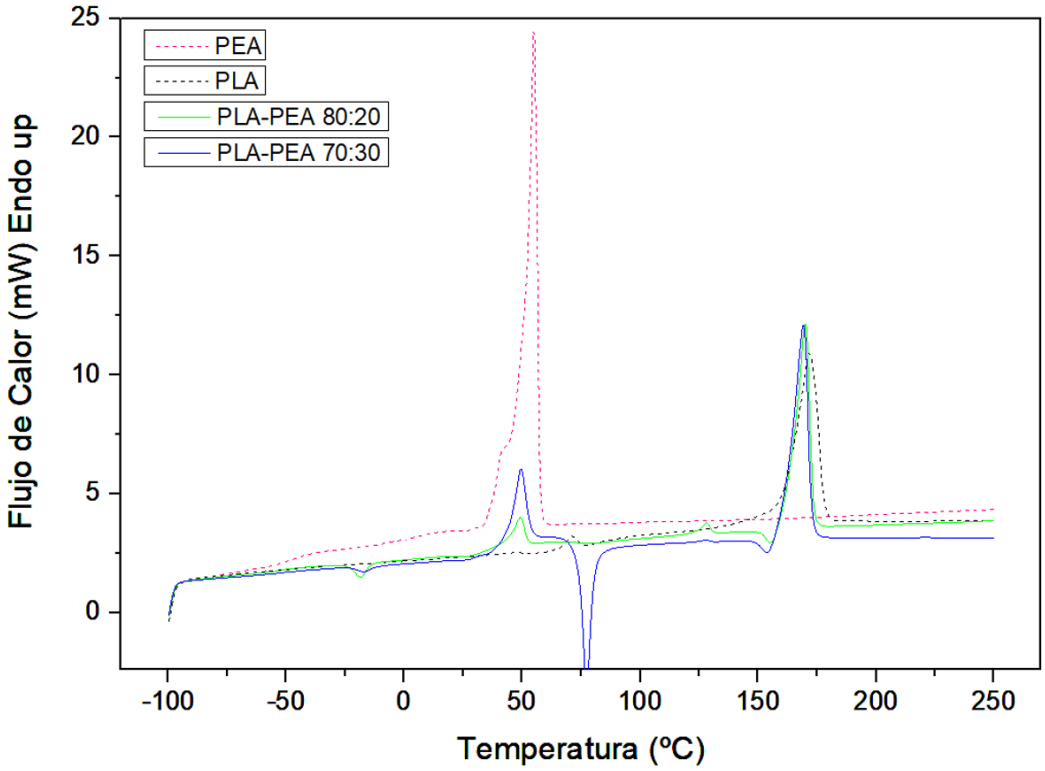


Figura 22. Curvas DSC de los polímeros PLA y PEAd, así como de las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

Analizando la gráfica de la Figura 23, se puede observar en primer lugar que los picos de temperaturas indican las temperaturas de fusión de cada polímero o proporción respectivamente. En concordancia con los datos de propiedades del PLA y PEAd descritos en apartados anteriores, la temperatura de fusión del PEAd se encuentra ligeramente por encima de 50 °C (con un inicio de fusión en torno a los 30 °C), mientras que las temperaturas de fusión tanto para el PLA como para ambas mezclas PLA-PEAd de ambas proporciones rondan los 170 °C (con un inicio de fusión en torno a los 155 °C), siendo ligeramente inferiores las temperaturas de fusión de las mezclas. Esto se debe que están afectadas por la presencia del PEAd, a pesar de que en ambas mezclas el PLA es el elemento mayoritario [2].

Por otro lado, la temperatura de transición vítrea del PLA se localiza a la temperatura característica de 59 °C, estimada a partir del cambio medio en la capacidad calorífica Cp, por

lo que la temperatura de transición vítrea de las mezclas se estima en torno al mismo valor, tal y como se puede observar en la gráfica en los primeros picos de temperaturas de las mezclas. Además, dicha temperatura coincide con el rango de temperatura de fusión del PEAd [2].

Como se puede comprobar en la leyenda del eje y "Flujo de Calor (mW) Endo up" de la gráfica, en el punto de fusión de la mezcla el pico sube hacia arriba, debido a que es un proceso endotérmico, tal y como se indica en dicho eje. Esto se debe a que, para que se pueda romper la estructura ordenada de la red cristalina del polímero formada previamente y pasar a estado líquido (fundido), el polímero necesita absorber energía del entorno en forma de calor [2].

Gracias a estos resultados de temperaturas, se han obtenido los rangos de temperaturas de trabajo para los ensayos siguientes, establecidos entre 160 °C (momento previo a la fusión de la mezcla) y 180 °C como temperatura máxima. De esta forma se garantiza que el material está fundido, para así poder realizar los ensayos de extrusión, caracterización reológica y la propia fabricación de mezclas de ambas proporciones.

Se trata de un rango de temperaturas inferior al rango de temperaturas de impresión del PLA, que se realiza entre 190 °C y 200 °C, pudiendo alcanzarse hasta 210 °C [19].

4.2 Resultados del ensayo con la miniextrusora

Mediante este ensayo se han obtenido dos gráficas de resultados de forma simultánea. En primer lugar, se han obtenido los resultados de torque de ambas mezclas en relación con la temperatura y el tiempo, tal y como se puede observar en la Figura 24, teniendo este ensayo una duración exacta de 9 minutos, coincidiendo así con la duración del segundo ensayo sobre la medida de la viscosidad en función del esfuerzo de cizalla, obtenido en la Figura 25.

4.2.2 Resultados de torque en función del tiempo y la temperatura

Para empezar, en la Figura 24 se observan los valores de temperatura de ambas mezclas en la zona superior de la gráfica, representados con el objetivo de demostrar que mantienen valores constantes durante todo el ensayo.

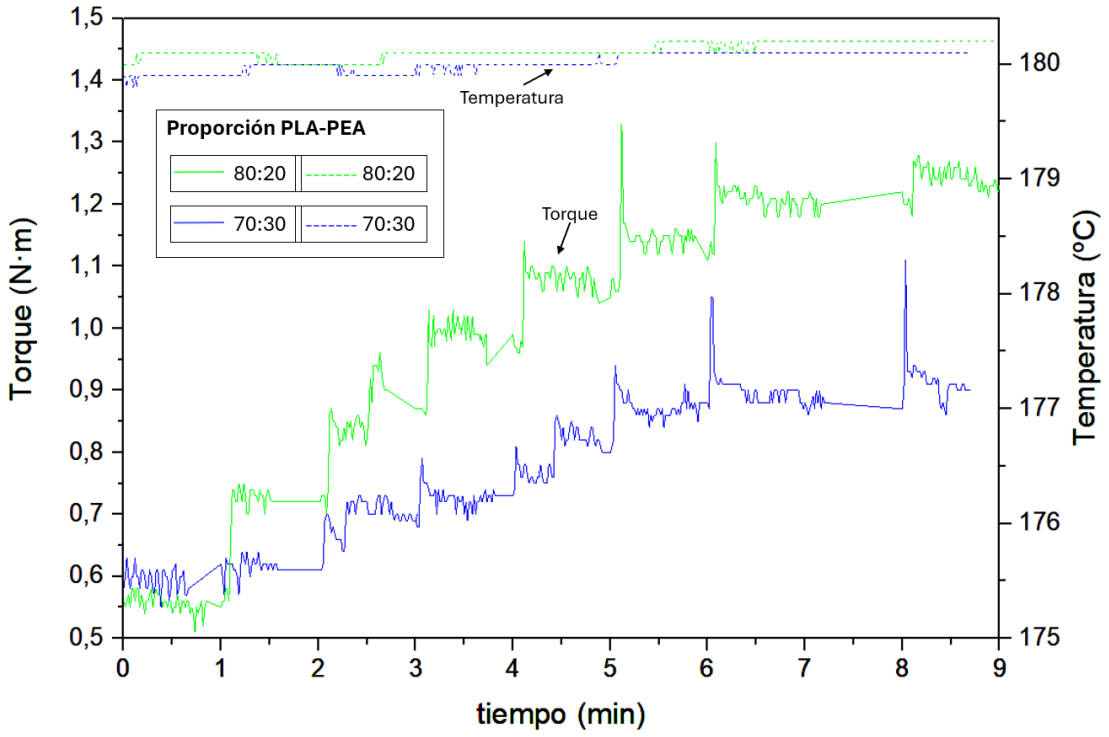


Figura 23. Curva torque vs tiempo vs temperatura para las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

En cuanto a los valores de torque, tal y como se representa en los resultados del gráfico, la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) muestra un valor de superior al de la mezcla de

proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd), por lo que se puede concluir con que dicha mezcla tiene mayor resistencia al proceso de mezcla, excepto al inicio del ensayo, que ocurre lo contrario.

Por otra parte, en el intervalo de tiempo de 1 a 2 minutos desde el comienzo del ensayo, el torque empieza a comportarse de forma constante, por lo que es a partir de este punto en el que se obtiene la mezcla óptima de cada mezcla para utilizarla en el resto de ensayos. Una vez han transcurrido esos 2 minutos comienza el comportamiento variante del torque [25].

4.2.2 Resultados de viscosidad en función del esfuerzo de cizalla

Este segundo ensayo, realizado de forma simultánea respecto al anterior, se trata de un ensayo reológico que relaciona la viscosidad de las mezclas en función del esfuerzo de cizalla.

Como se puede observar en la Figura 25, los resultados obtenidos son dos curvas de comportamienro similar para ambas mezclas de distintas proporciones, siendo la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) de mayor viscosidad. En concordancia con los resultados de la gráfica anterior y comparando con los valores de torque, se observó que al aumentar la cantidad de PEAd en la mezcla, la velocidad desiminuyó.

Además, ambas curvas presentan un comportamiento *pseudoplástico*, por el cual la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalladura, tal y como se puede observar en la gráfica [27]. Por otra parte, todos los valores de viscosidad se encuentran por debajo de 600 Pa·s, por lo que ambas mezclas se mantuvieron por debajo del valor recomendado de viscosidad para el moldeo por inyección y extrusión, siendo este valor de 1000 Pa·s [10].

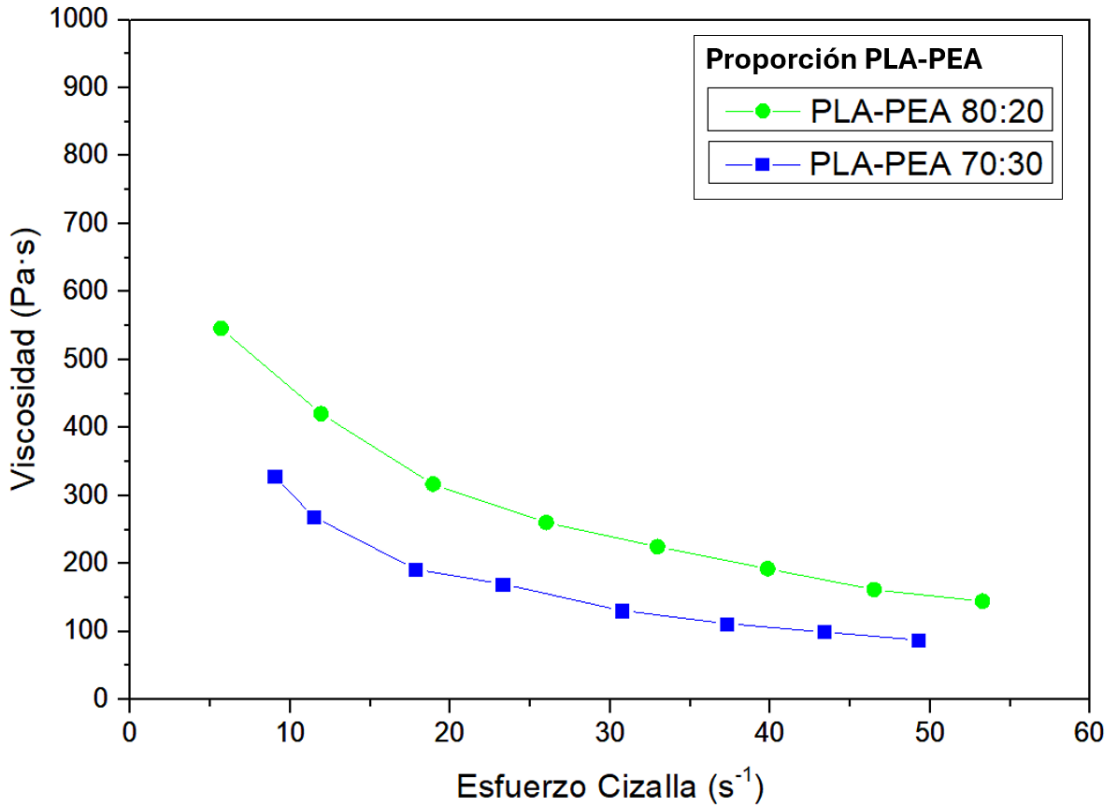


Figura 24. Curva viscosidad vs esfuerzo de cizalla para las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

Para justificar la viscosidad mayor de la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd), se han calculado los valores de las pendientes de ambas curvas obtenidas en la gráfica de la Figura 25, siendo los siguientes:

- **Mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd):** y = -0,1602x + 55,584; Índice de fluidez según modelo Ostwald: n = 0.8398

- **Mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd):** y = -0,1143x + 61,765; Índice de fluidez según modelo Ostwald: n = 0.8857

Ambas mezclas tienen “n” inferiores a 1, lo cual indica que son polímeros *pseudoplásticos*, tal y como se ha explicado en apartados anteriores. La mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) es la que tiene el índice menor, lo que indica que es más sensible al esfuerzo del torque, es decir, cuando el extrusor empuja dicha mezcla, las cadenas del polímero se alinean más eficazmente, reduciendo su viscosidad más drásticamente que en la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd). Por lo tanto, la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) fluye mejor bajo presión.

Por otro lado, el valor de la ordenada en el origen representa el parámetro constante “K” de viscosidad base de la fórmula del modelo de Ostwald, que indica la viscosidad a bajas velocidades de cizalla. Para las mezclas de estudio son los siguientes:

- **Mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd):** K = 55,584
- **Mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd):** K = 61,765

Nuevamente, la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) tiene menor valor de “K”.

Por lo tanto, analizando estos datos se observa que la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) saldrá más lentamente, es decir, requiere más esfuerzo de cizalla para su salida por la boquilla del extrusor. En cambio, la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) es más fluida, y requiere menos esfuerzo para su extrusión. En función de los resultados obtenidos se puede prever por tanto que, al imprimir a la misma temperatura y velocidad ambas mezclas, la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) ofrezca mayor resistencia al paso por la boquilla de un extrusor, por su mayor viscosidad en comparación con la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd).

Finalmente, se puede concluir que la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) tiene mayor viscosidad y mayor torque, lo cual sería lo esperado ya que el valor de torque aumenta con la viscosidad, parámetro que está estrechamente relacionado con la resistencia que hay que aplicar para contrarrestar la fuerza ejercida por la propia viscosidad de los materiales poliméricos.

4.3 Resultados del ensayo con la impresora 3D

4.3.1 Resultados para la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd)

Tras la medida experimental mediante un cronómetro de los tiempos de deposición del material en la cama a la salida del extrusor, se obtienen los datos de tiempos medidos en segundos para las distintas temperaturas y velocidades. Cabe destacar la importancia de encontrar la temperatura y velocidad de salida del material idóneas, ya que las muestras a veces presentan ciertas dificultades para obtener un filamento homogéneo a partir del extrusor. Para los primeros ensayos con la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd), se comenzó extruyendo a 170 °C, pero debido a la baja temperatura no se consiguió extruir material, por lo que se optó por probar a extruir a temperaturas superiores.

En las tablas 5 y 6 se recogen los datos de tiempo y velocidades para cada temperatura de trabajo, para la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd).

TEMPERATURA	VELOCIDAD EXTRUSIÓN		
	1 mm/s	2 mm/s	5 mm/s
	TIEMPO (s)		
180°C	9,22	6,29	3,19
190°C	7,84	6,02	2,51
200°C	6,45	5,34	2,26
210°C	4,63	2,8	1,94

Tabla 5: Resultados de tiempos en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd)

TEMPERATURA	VELOCIDAD EXTRUSIÓN		
	1 mm/s	2 mm/s	5 mm/s
	VELOCIDADES (mm/s)		
180°C	3,25	4,77	9,40
190°C	3,83	4,98	11,95
200°C	4,65	5,62	13,27
210°C	6,48	10,71	15,46

Tabla 6: Resultados de velocidades en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd

Analizando los ensayos realizados para cada muestra de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd), se ha observado una mejor relación de aspecto de la mezcla a una temperatura de 180°C.

4.3.2 Resultados para la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd)

De nuevo, temperatura superior del cabezal se mantiene constante a 170°C. En este caso, se han obtenido resultados de tiempos menores que para la anterior mezcla, debido al aumento de fluidez proporcionado por una mayor cantidad de PEAd que provoca una disminución de la viscosidad, en concordancia con los resultados obtenidos previamente. A su vez, dicha disminución provoca que las muestras se extruyan de forma más rápida, por lo que al aumentar la velocidad disminuyen los tiempos de extrusión de cada muestra.

Para las proporciones de 70%(PLA)-30%(PEAd) se ha observado que la mejor temperatura de impresión es de 190 °C, a la cual se produce la extrusión de la mezcla con mejor aspecto y homogeneidad.

En las tablas 7 y 8 se recogen los datos de tiempo y velocidades para cada temperatura de trabajo, para la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd).

TEMPERATURA	VELOCIDAD EXTRUSIÓN		
	1 mm/s	2 mm/s	5 mm/s
	TIEMPO (s)		
180°C	7,00	4,70	3,08
190°C	6,52	4,37	2,00
200°C	6,09	3,75	1,96
210°C	4,01	2,33	1,53

Tabla 7: Resultados de tiempos en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd)

TEMPERATURA	VELOCIDAD EXTRUSIÓN		
	1 mm/s	2 mm/s	5 mm/s
	VELOCIDADES (mm/s)		
180°C	4,29	6,38	9,74
190°C	4,60	6,86	15,00
200°C	4,93	8,00	15,31
210°C	7,48	12,88	19,61

Tabla 8: Resultados de velocidades en función de las velocidades ensayadas para la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd)

A partir de estos valores de velocidades y tiempos se han obtenido los valores de flujo volumétrico representados en la Figura 25:

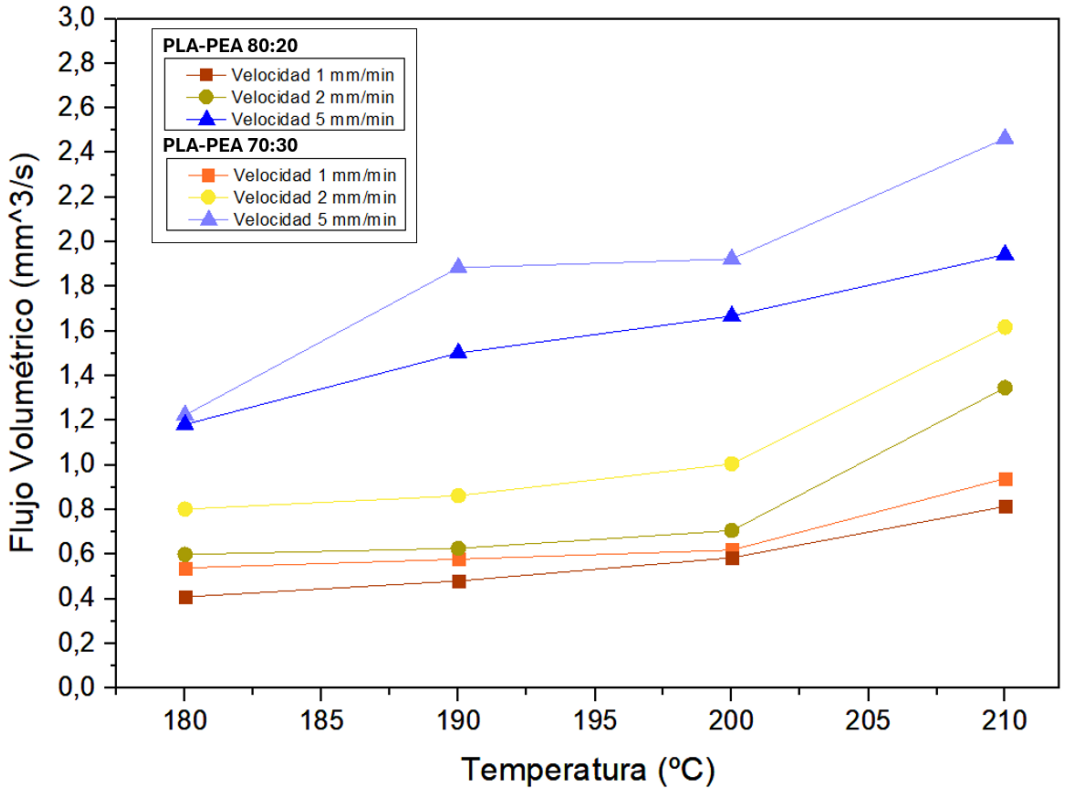


Figura 25. Curva flujo volumétrico vs temperatura para las mezclas 80% PLA-20%PEAd y 70%PLA-30%PEAd

Como se puede observar en dicha gráfica, los resultados de flujo volumétrico de la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) son mayores que los de la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd), debido a que, al haber obtenido valores de velocidades mayores, el flujo volumétrico también será mayor, favoreciendo la extrusión de las mezclas.

4.3 Resultados del ensayo con el reómetro

Para empezar, se han realizado barridos de amplitudes para ambas proporciones y a distintas temperaturas, con el objetivo de determinar la Región Viscoelástica Lineal (LVR), es decir, el rango de valores de las curvas G' y G'' que se mantienen constantes, es decir, independientes

de la deformación aplicada. En dicha zona se garantiza que las estructuras moleculares del sistema ligante se deforman pero no se llegan a destruir.

Para ello se ha fijado un valor constante de frecuencia: con el primer valor de frecuencia de 1 Hz los valores de torque obtenidos eran demasiado bajos (valor mínimo de 0,001), por eso se ha aumentado la frecuencia a 5 Hz.

Las Figuras 26 a 30 muestran las curvas obtenidas durante el ensayo de barrido de amplitudes para la mezcla de 70%(PLA)-30%(PEAd), y las Figuras de 31 a 35 muestran las curvas obtenidas durante el ensayo de barrido de amplitudes para la mezcla de 80%(PLA)-20%(PEAd). A continuación, en la Figuras 36 y 37 se muestra una comparativa de todas las curvas obtenidas para ambas mezclas, con el fin de evaluar el comportamiento de este sistema ligante para diferentes composiciones.

4.3.1 Barrido de Amplitudes mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd)

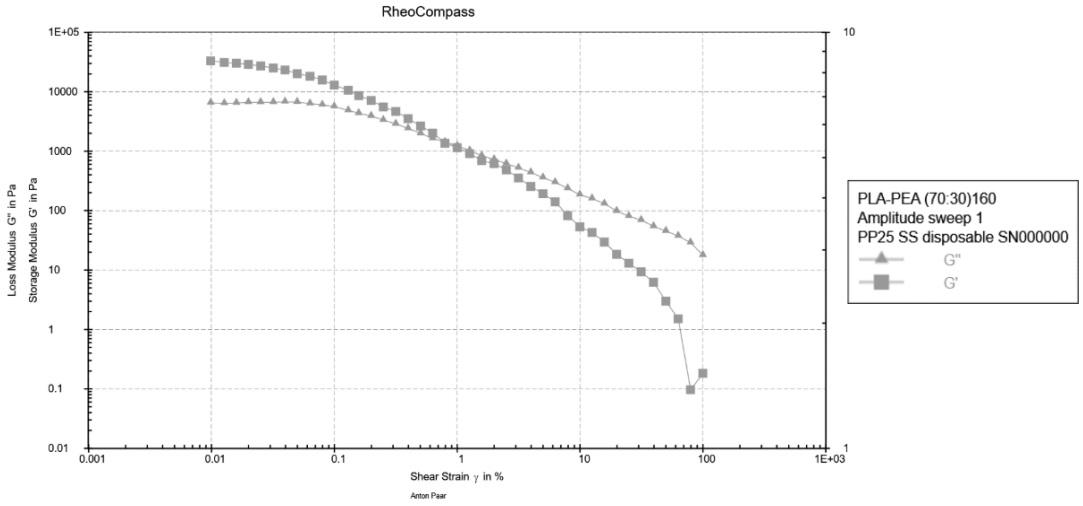


Figura 26. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 160 °C

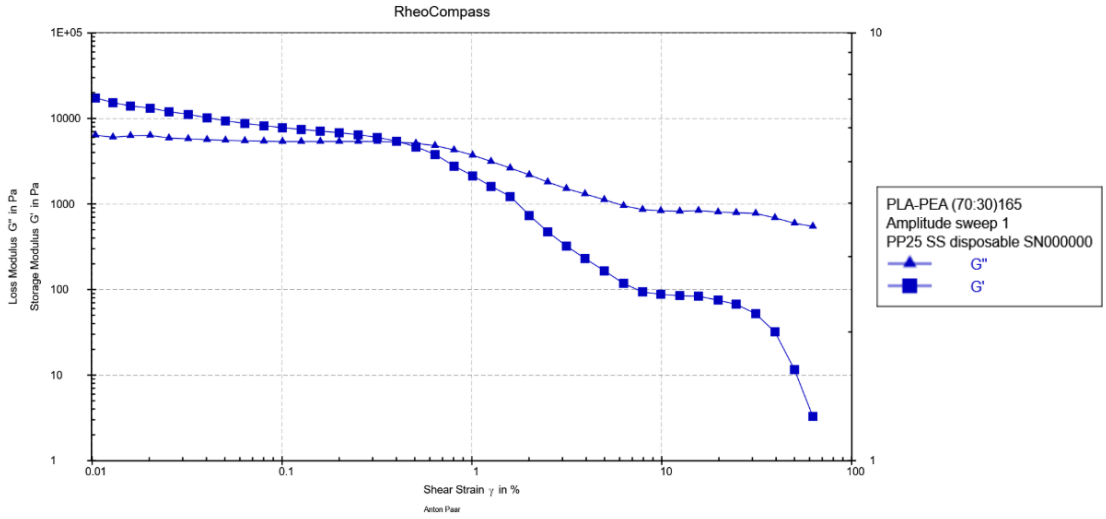


Figura 27. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 165 °C

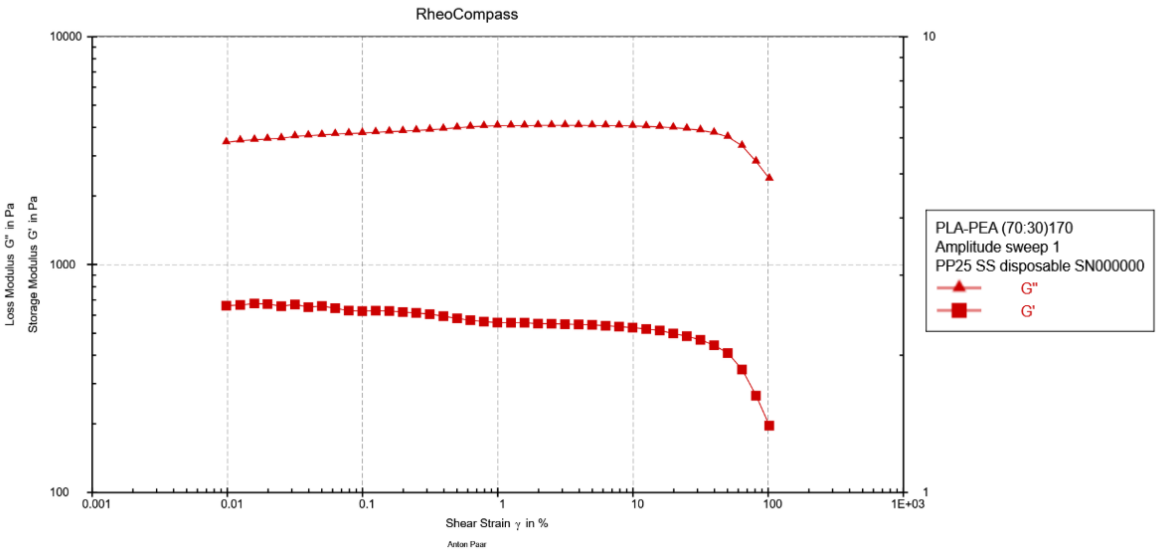


Figura 28. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 170 °C

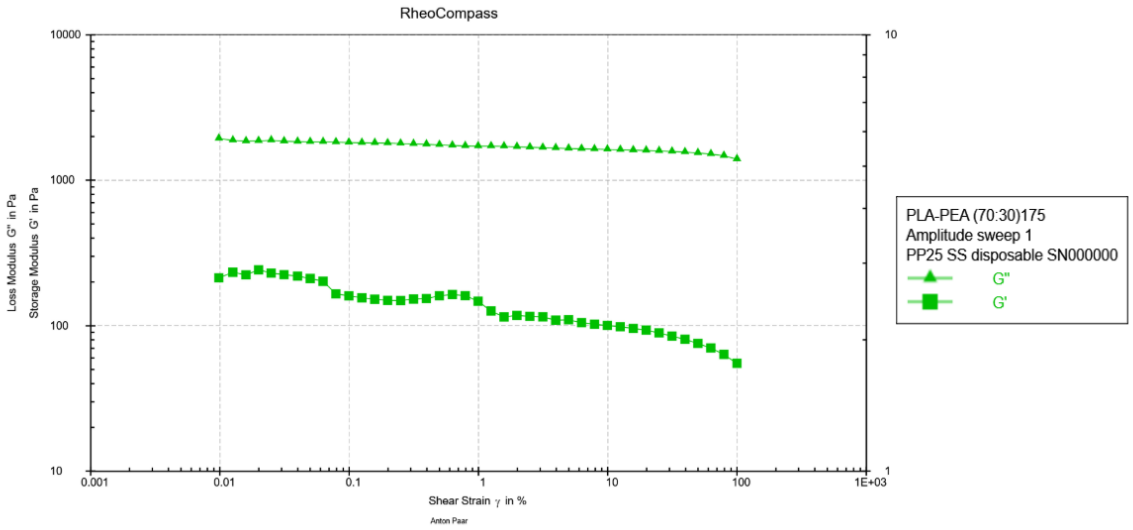


Figura 29. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 175 °C

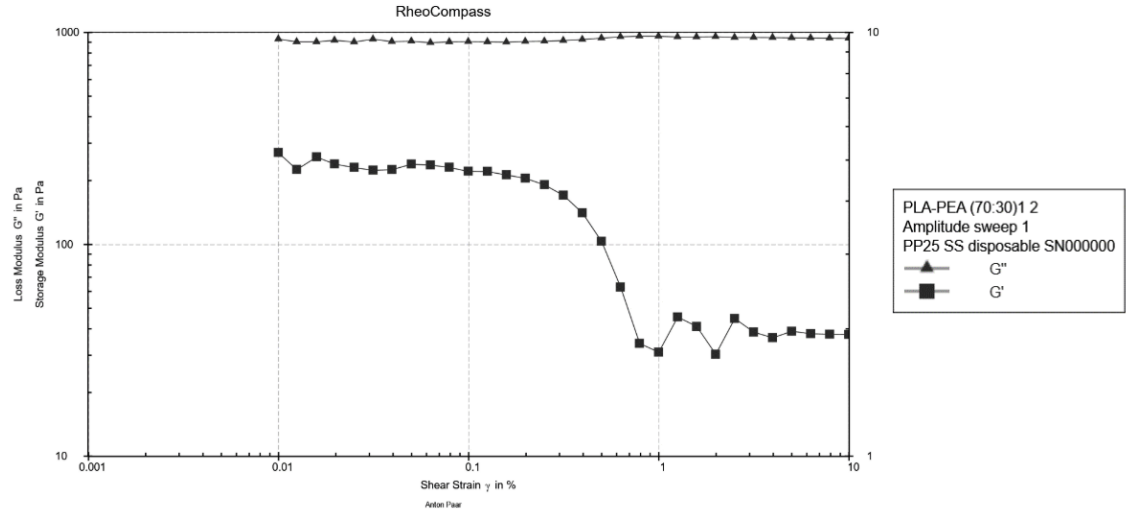


Figura 30. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 180 °C

4.3.2 Barrido de Amplitudes mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd)

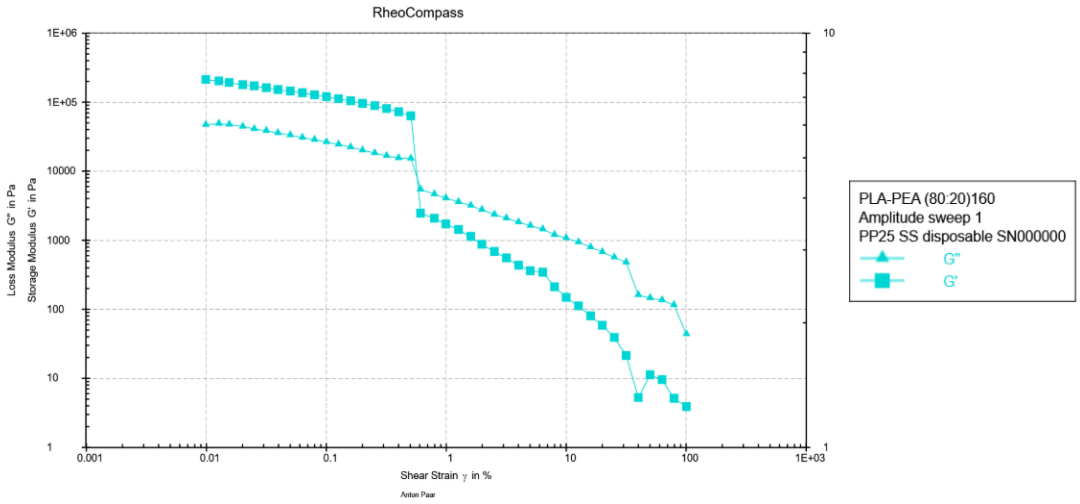


Figura 31. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 160 °C

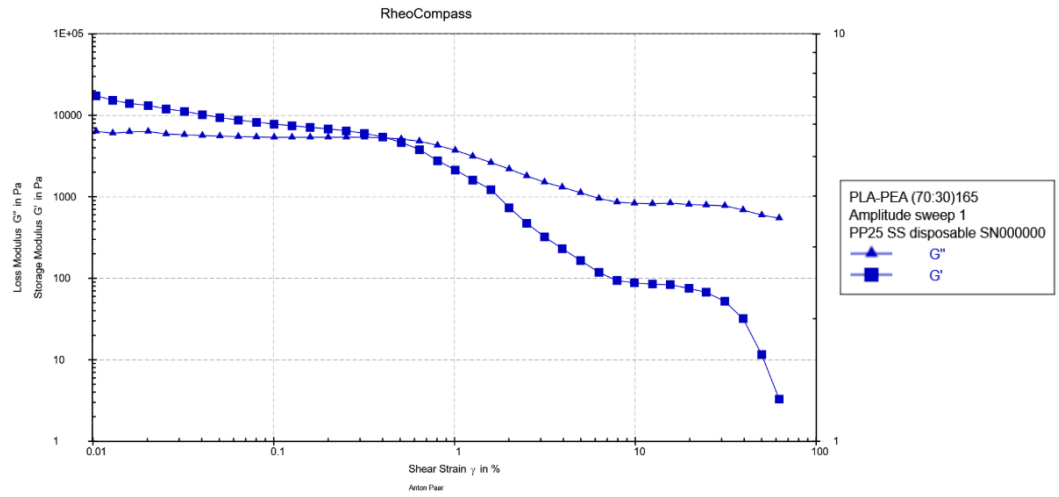


Figura 32. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 165 °C

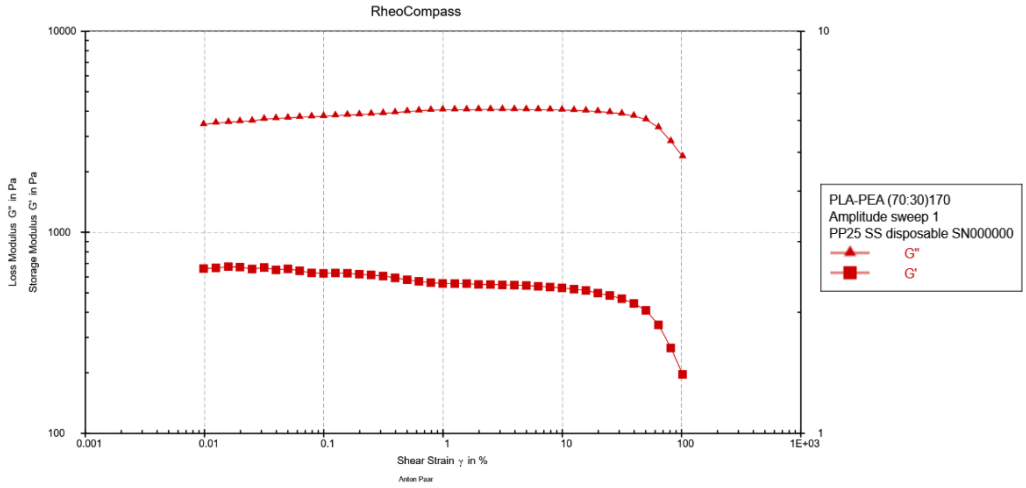


Figura 33. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 170 °C

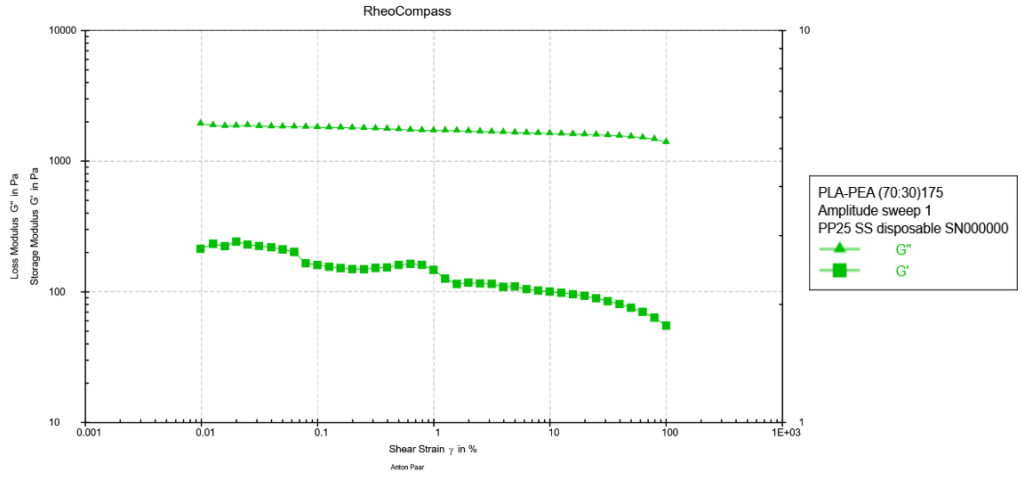


Figura 34. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 175 °C

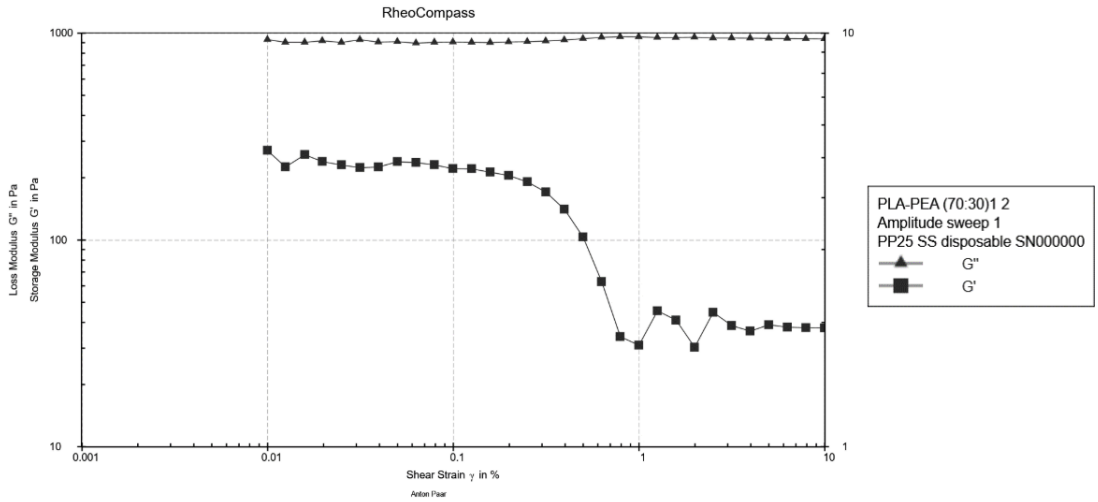
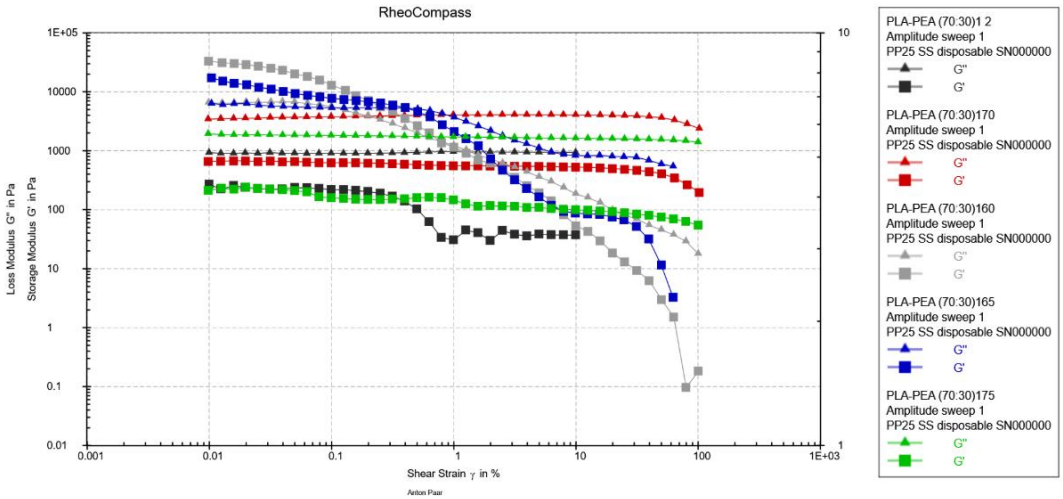
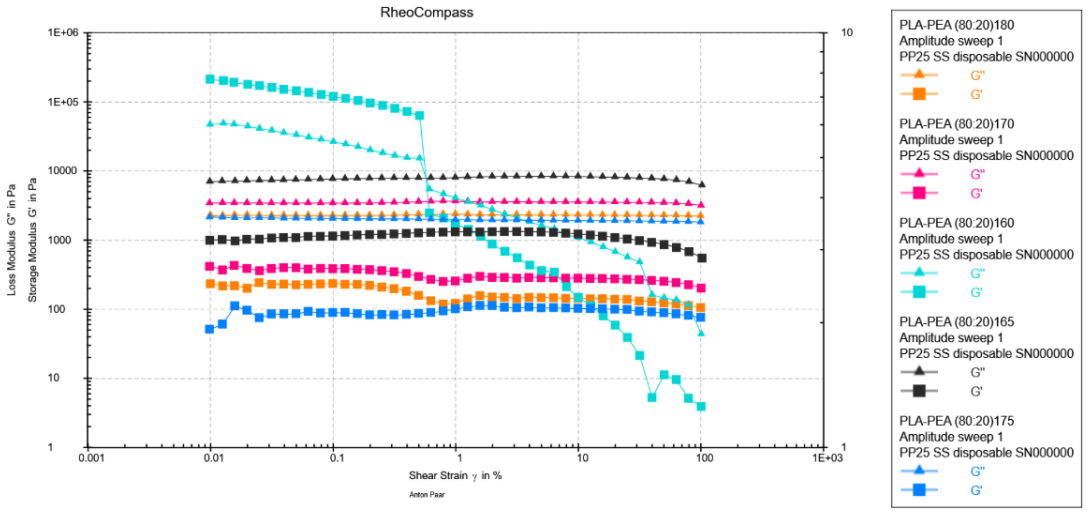


Figura 35. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 180 °C

4.3.3 Comparativa del Barrido de Amplitudes





Figuras 36 y 37. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la amplitud de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) y la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a todas las temperaturas de trabajo

Para empezar, para la definición de la LVR, se observa que en las gráficas a altas temperaturas (170 °C – 180 °C), se observa claramente una meseta donde los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') permanecen independientes de la deformación hasta aproximadamente un 1% - 10% de strain. Al superar este límite de deformación crítica, las curvas decaen de forma acusada y se cruzan en un punto llamado punto de flujo (G' = G''). Más allá de este punto, el material entra en el régimen no lineal, donde el dominio viscoso predomina (G'' > G'), lo que físicamente significa que la estructura viscoelástica interna del polímero fundido ha sido completamente rota por el esfuerzo mecánico.

En las primeras gráficas que indican el comportamiento a temperaturas más bajas (160 °C y 165 °C), las cadenas de PLA y PEAd se encuentran en un estado de fundido de altísima viscosidad y rigidez elástica, con un empaquetamiento molecular mucho más compacto. Debido a esta rigidez estructural, el material tolera muchísima menos deformación antes de romperse mecánicamente. Por lo tanto, el decaimiento de los módulos y el punto de flujo

ocurren a deformaciones extremadamente bajas (en torno al 1%). No se trata de un cambio de estado térmico (el material ya está fundido), sino de un fenómeno de ablandamiento por deformación (strain-softening) o colapso estructural inducido por cizalla. A estas temperaturas tan próximas al punto de fusión del PLA, el fundido es "frágil" ante la cizalla mecánica fuera de la LVR. A medida que se aumenta la temperatura de trabajo a 170 °C, 175 °C y 180 °C, la energía térmica incrementa el volumen libre y la movilidad de las cadenas, lo cual se traduce en un aumento en la distancia entre G' y G'' en las gráficas. Esto suaviza la estructura, permitiendo que las mesetas de la LVR se estabilicen y extiendan de forma clara.

En conclusión, al comparar todas las temperaturas, se observa que el valor de se encuentra de forma rigurosa y segura dentro de la zona de meseta lineal (LVR) para todo el rango térmico evaluado. Esto garantiza que el posterior barrido de frecuencias caracterizará el material en estado de equilibrio mecánico, sin destruir su microestructura durante la medición.

4.3.4 Barrido de Frecuencias mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd)

A continuación, se han realizado ensayos de frecuencia a varias temperaturas con un valor constante de amplitud. Dicho valor debe encontrarse dentro de la región lineal (LVR) de las gráficas del barrido de amplitudes obtenidas anteriormente. Al principio se ha elegido una amplitud constante inicial de un 1%, siendo aproximadamente el valor medio de la parte lineal. Debido a los malos resultados obtenidos con ese primer valor, se cambió por un 0,25% constante de amplitud, el cual también se encontraba dentro de la parte lineal.

Las Figuras 38 a 41 muestran las curvas obtenidas durante el ensayo de barrido de frecuencias para la mezcla de 70%(PLA)-30%(PEAd), y las Figuras de 42 a 43 muestran las curvas obtenidas durante el ensayo de barrido de amplitudes para la mezcla de 80%(PLA)-20%(PEAd). A continuación, en la Figuras 46 y 47 se muestra una comparativa de todas las curvas obtenidas para ambas mezclas, con el fin de evaluar el comportamiento de este sistema ligante para diferentes composiciones.

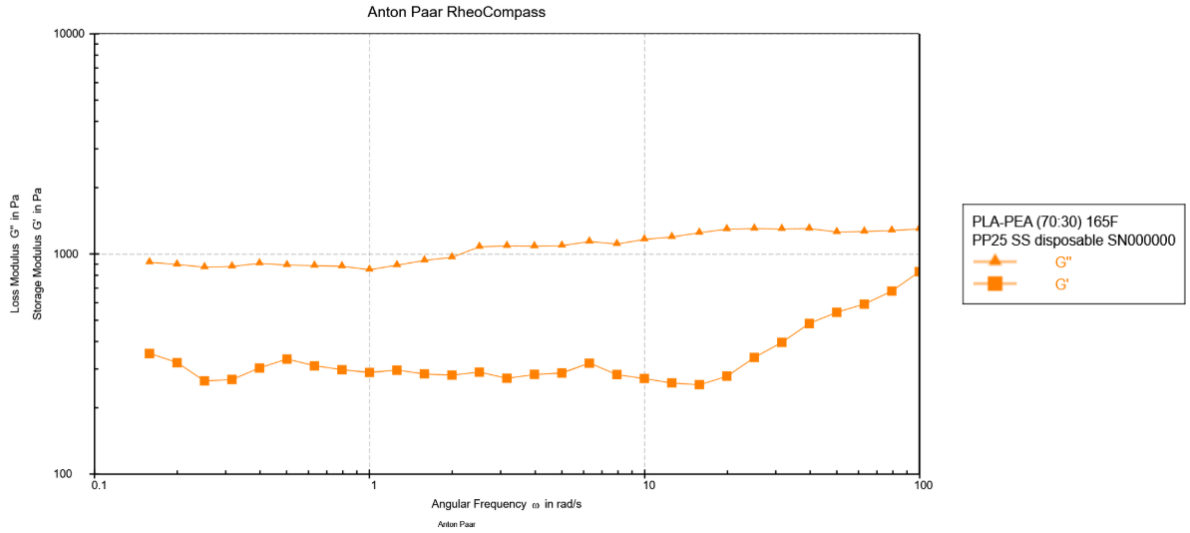


Figura 38. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 165 °C

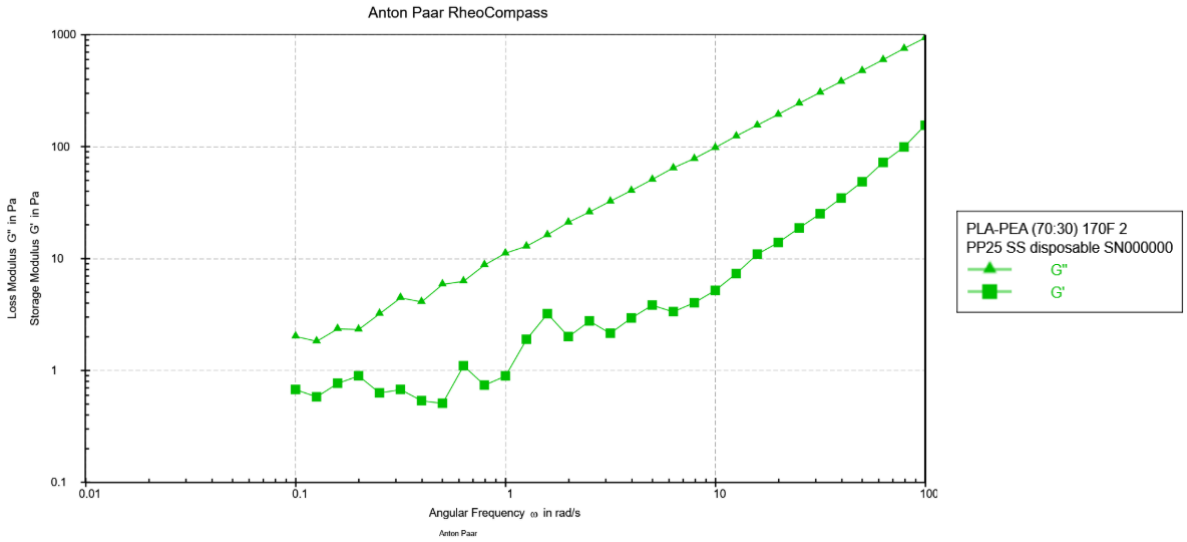


Figura 39. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 170 °C

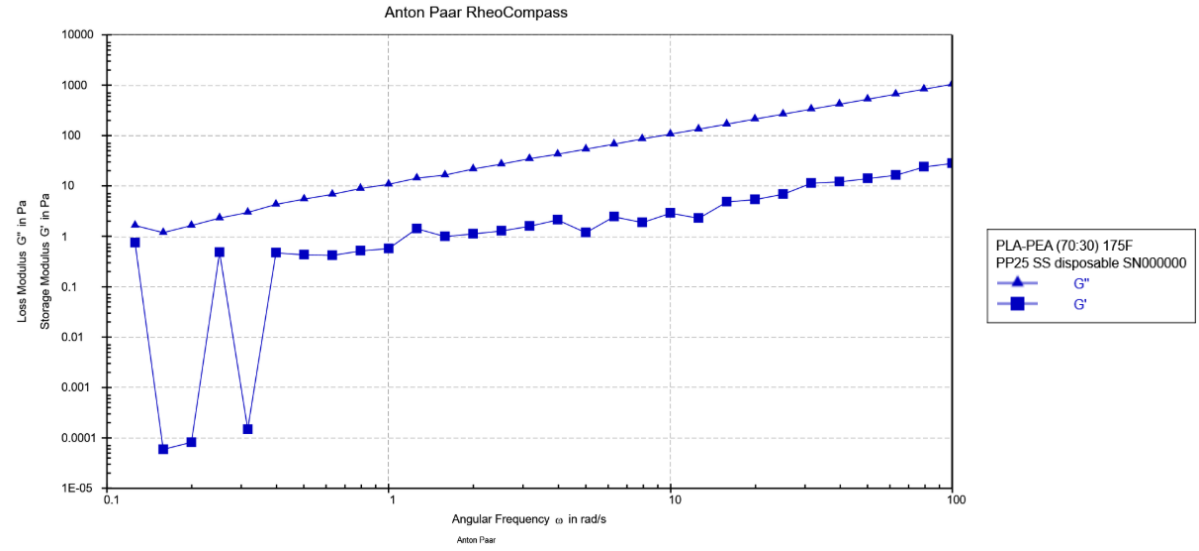


Figura 40. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 175 °C

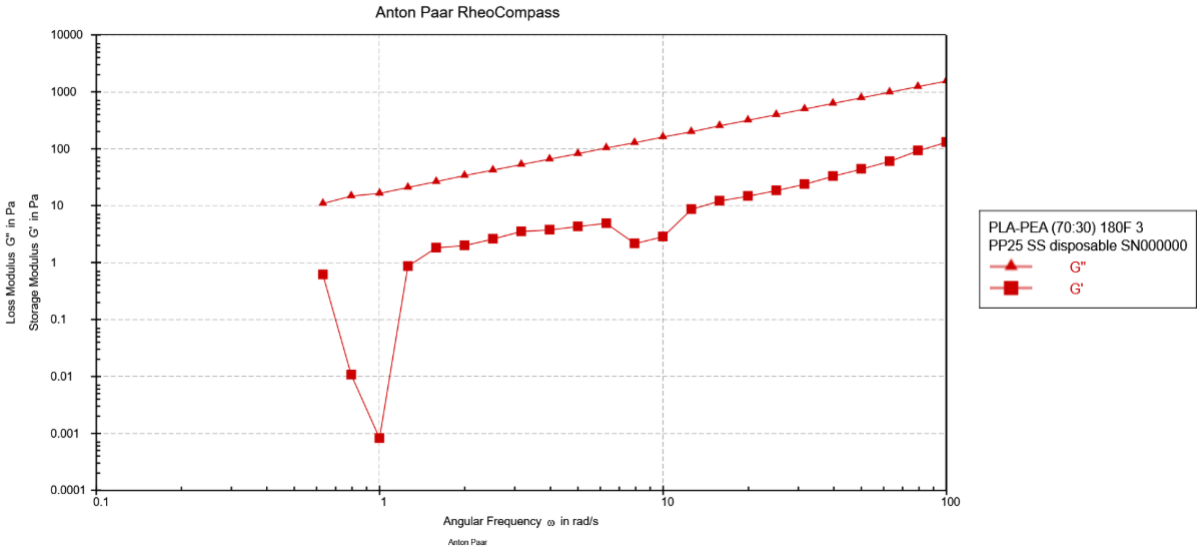


Figura 41. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la frecuencia angular de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) a temperatura de 180 °C

4.3.5 Barrido de Frecuencias mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd)

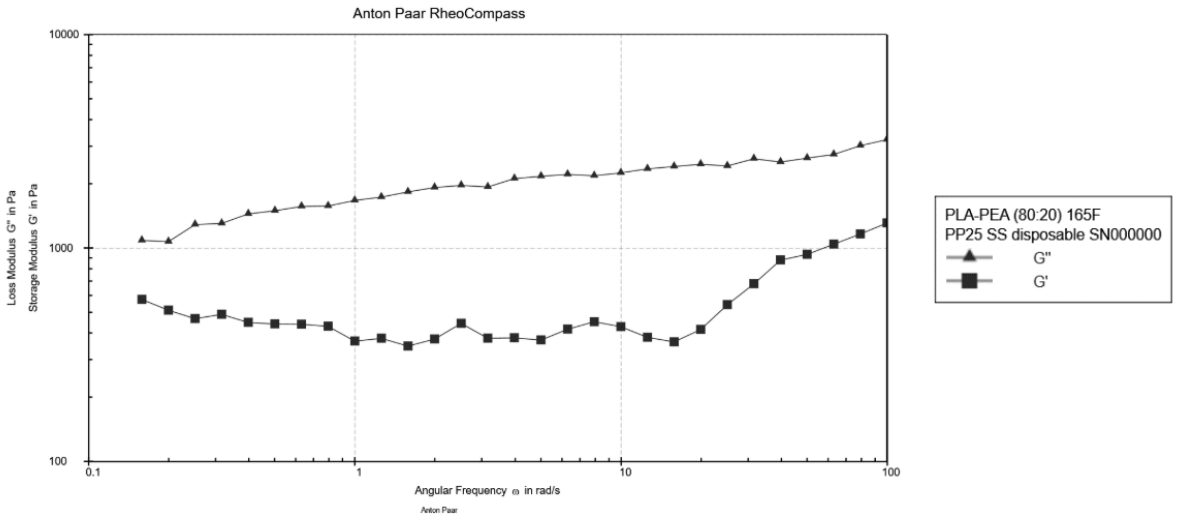


Figura 42. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 165 °C

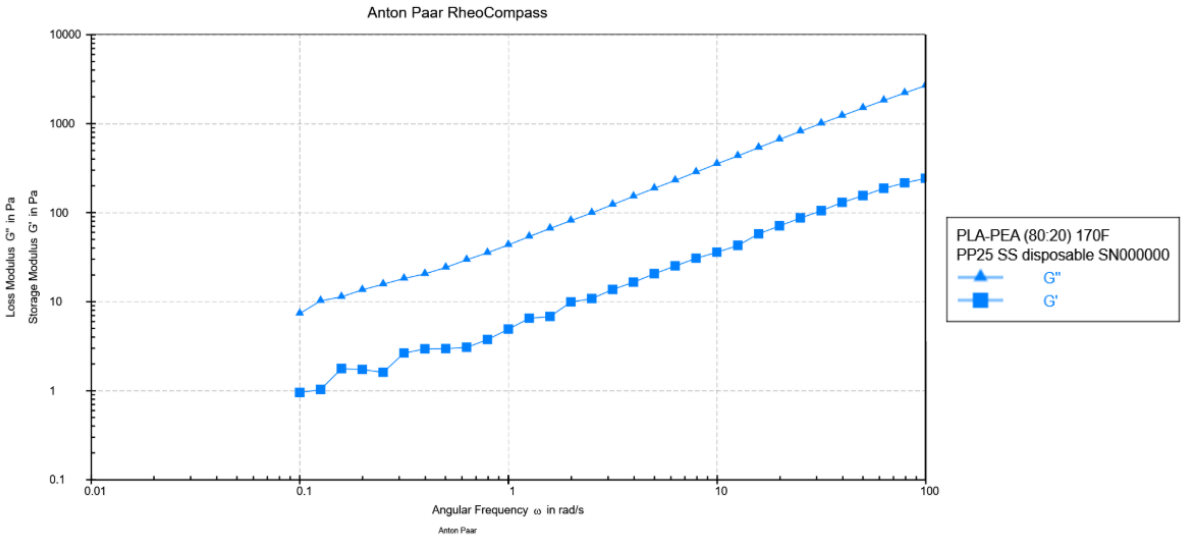


Figura 43. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 170 °C

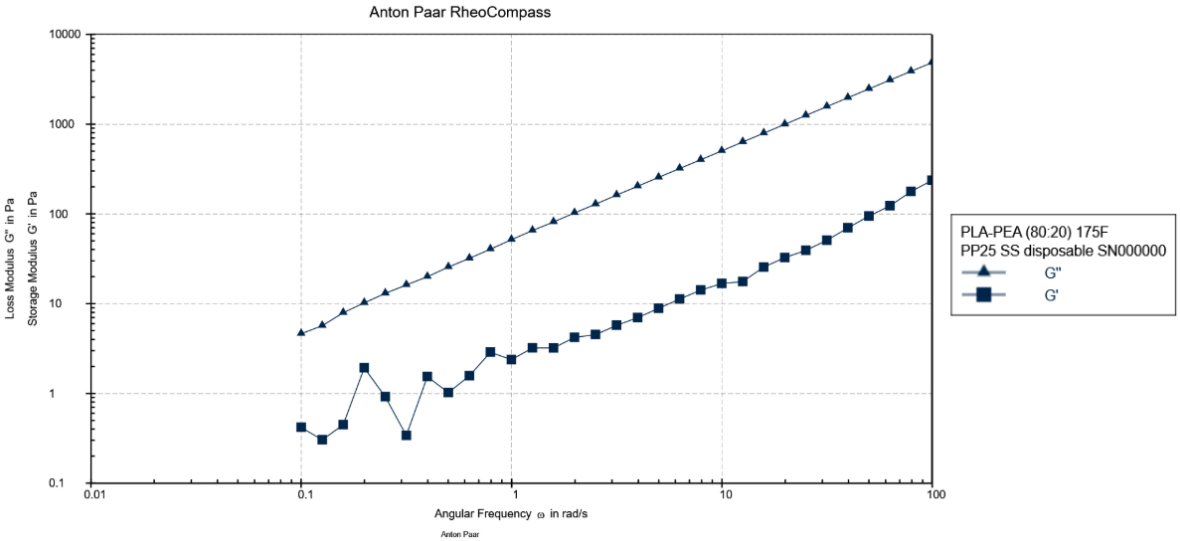


Figura 44. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 175 °C

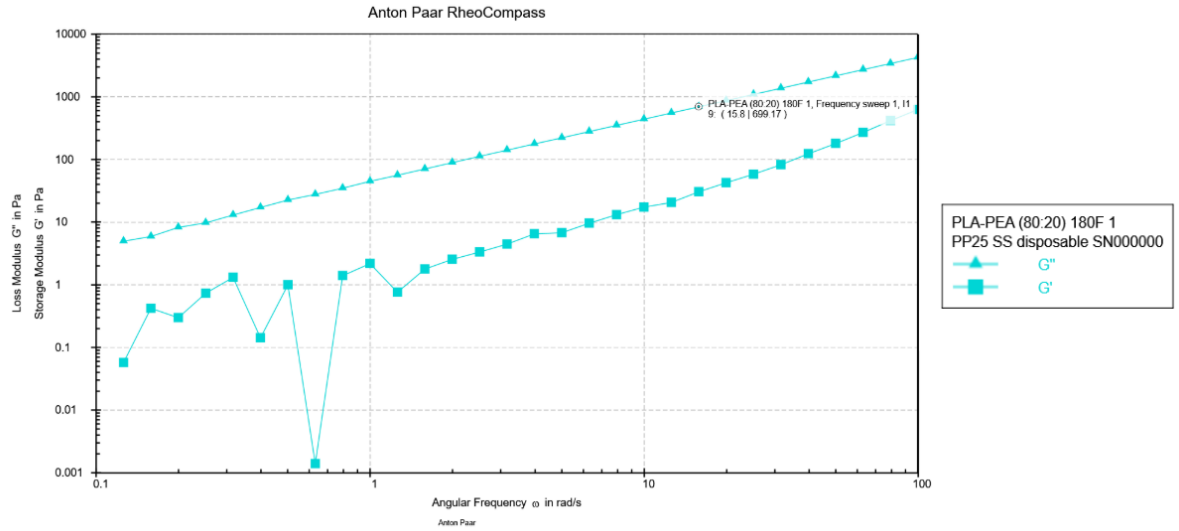
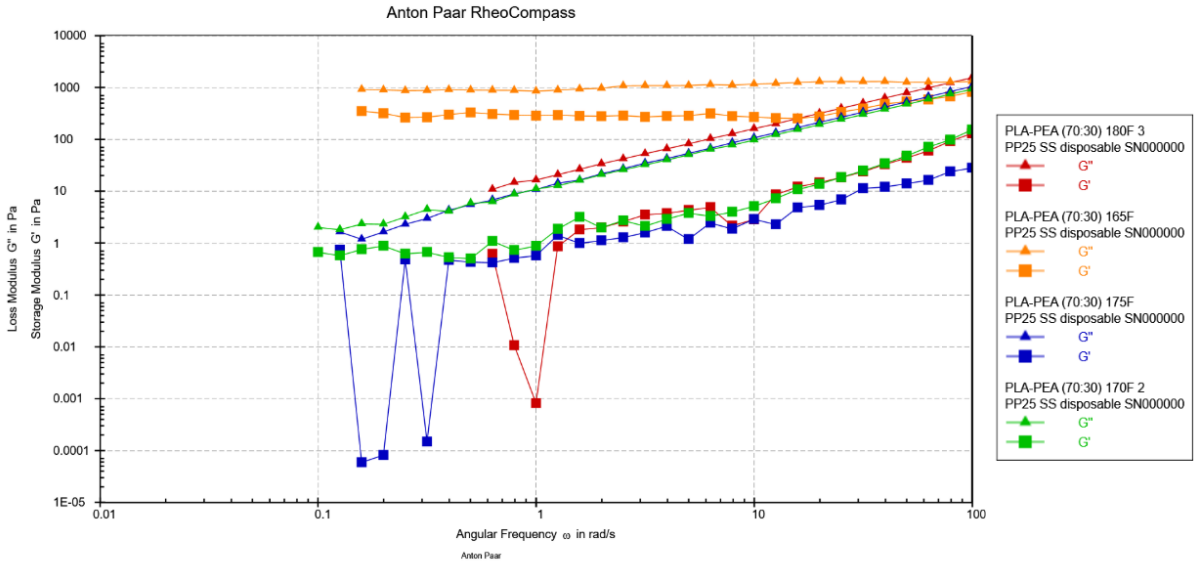


Figura 45. Representación de los módulos G’ y G’’ respecto a la frecuencia angular de la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a temperatura de 180 °C

4.3.6 Comparativa del Barrido de Frecuencias



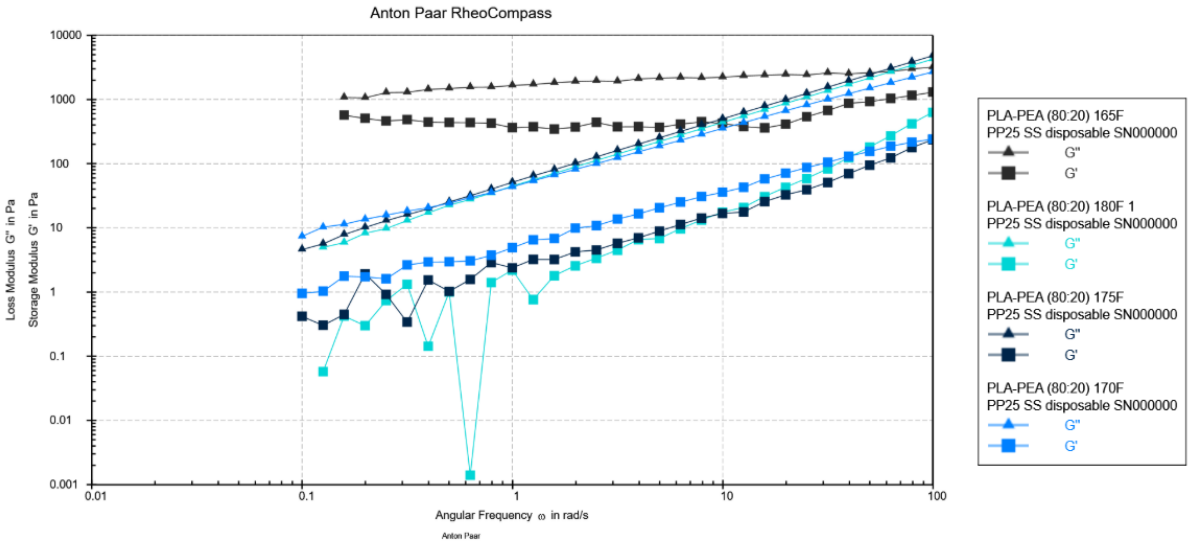


Figura 46 y 47. Representación de los módulos G' y G'' respecto a la frecuencia de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) y la mezcla 80%(PLA)-20%(PEAd) a todas las temperaturas de trabajo

Para poder interpretar correctamente los resultados obtenidos, se debe tener en cuenta el comportamiento esperado de las curvas a altas y bajas frecuencias:

Comportamiento a altas frecuencias: se demuestra que, para conseguir una buena extrusión del material, lo cual ocurre a altos valores de frecuencia, el material debe encontrarse en estado líquido. Esto se demostraría con las curvas de forma que G'' (módulo de pérdidas)>G'(módulo de almacenamiento).

Comportamiento a bajas frecuencias: este sería el caso contrario, para conseguir un aumento de la plasticidad del material, las curvas deben llegar al punto de cruce G'=G''. Este tipo de comportamiento ocurre en la situación G'>G'' [2]. Es el caso estudiado mediante el reómetro.

Al observar las gráficas de barrido de frecuencias de ambas mezclas a través de todo el espectro térmico (165 °C a 180 °C), salta a la vista un comportamiento unánime: el módulo viscoso G'' es superior al módulo elástico G' en todo el rango de frecuencias analizado (G'' > G'). Que G'' sea mayor que G' en este rango significa que el fundido polimérico se comporta predominantemente como un líquido viscoso líquido-terminal, sin manifestar elasticidad en

reposo (no hay meseta elástica a bajas frecuencias) [9]. El módulo viscoso es superior al módulo elástico debido a que el PEAd actúa como un plastificante excepcionalmente potente que incrementa drásticamente el volumen libre y reduce los entrelazamientos de las cadenas de PLA. Esta pérdida de restricciones topológicas hace que la mezcla en fundido pierda casi toda su elasticidad en reposo, provocando que el comportamiento sea puramente viscoso (G'' > G'). Al carecer el fundido de un módulo elástico predominante en reposo, para procesar con éxito este sistema ligante sostenible en una impresora 3D real, será de vital importancia activar al máximo los ventiladores de capa (enfriamiento forzado) en el cabezal de impresión (una opción que existe en el software de la impresora).

Dado que el material fluye con tanta facilidad en su estado líquido viscoso, se requiere una solidificación térmica ultrarrápida (enfriamiento por debajo de la temperatura de cristalización o de la Tg del PLA) para bloquear la geometría de la pieza antes de que sufra un colapso por gravedad.

Por último, las gráficas muestran que los valores absolutos de los módulos están en el rango de 102 a 104 Pa. Para que dos filamentos contiguos se suelden bien en FDM/CEM, el módulo elástico en la zona de consolidación debe estar por debajo del Criterio de Dahlquist (3 x 105 Pa). Como las mezclas de estudio tienen módulos bajos y un carácter marcadamente viscoso debido al PEAd, las cadenas tienen una movilidad excelente para interdifundirse a través de la interfase antes de enfriarse. Esto vaticina que las piezas impresas tendrán una fabulosa cohesión interfacial y no sufrirán delaminación (separación de capas) [9].

4.3.7 Comparativa de resultados del barrido de amplitudes y frecuencias con los resultados de la miniextrusora

Al comparar la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) con la de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) a una misma temperatura, se observa que las curvas de los módulos G' y G'' de la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) se desplazan hacia valores inferiores en comparación con la mezcla de otras proporciones, debido a que, cuanto mayor sea el contenido de PEAd, mayor será el efecto de dilución y plastificación de la matriz rígida de PLA. Hay menos fricción intercadena, lo que reduce la resistencia interna del fundido y disminuye la magnitud de los módulos viscoelásticos [2].

Relacionando estos resultados con los obtenidos en la evaluación de los valores de torque, se explica perfectamente por qué, al pasar a las altas velocidades de cizalla de la miniextrusora (25 a 200 rpm), la mezcla 70%(PLA)-30%(PEAd) registra un par motor (torque) notablemente inferior y una menor viscosidad aparente.

Por lo tanto, la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) es la más favorable desde el punto de vista del procesamiento hidrodinámico en la boquilla de extrusión, ya que reduce el esfuerzo mecánico del motor, disminuyendo la presión en el cabezal y maximizando la tasa de flujo volumétrico.

Capítulo 5. CONCLUSIONES

Mediante el estudio del comportamiento térmico de las mezclas y los polímeros individuales, se obtuvieron las temperaturas características de los polímeros tanto por separado como de las mezclas. Para empezar, se obtuvieron las temperaturas de fusión del PLA, PEAd y sus respectivas mezclas, siendo ligeramente inferiores las temperaturas de fusión de las mezclas al contener PEAd. Analizando las temperaturas de transición vítrea, se demuestra que al pasar de un 20% a un 30% de contenido de PEAd, hay un aumento de la energía endotérmica que la mezcla absorbe del entorno. Por último, gracias a este ensayo se obtuvieron los rangos de temperaturas de trabajo para los ensayos siguientes, establecidos entre 160 °C y 180 °C.

A partir de la evaluación del comportamiento reológico de ambas mezclas, se puede concluir con que la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) tiene un valor de torque superior al de la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd), por lo que dicha mezcla tiene mayor resistencia al proceso de mezcla. Por otro lado, gracias al ensayo de viscosidad en relación con el esfuerzo de cizalla, se ha obtenido que la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd) de mayor viscosidad, lo cual es coherente con los valores obtenidos de torque. Por otra lado, ambas mezclas mostraron comportamientos pseudoplásticos, ya que la viscosidad disminuyó con el aumento de cizalla. Además, los valores de viscosidad se mantuvieron por debajo de 1000 Pa·s en todo momento. Estas características son favorables para las tecnologías de procesamiento mediante inyección y extrusión.

Mediante la evaluación de los valores de flujo volumétrico, se ha obtenido que los resultados de flujo volumétrico de la mezcla de proporciones 70%(PLA)-30%(PEAd) son mayores que los de la otra mezcla, lo cual también está relacionado con esa mayor viscosidad de la mezcla de proporciones 80%(PLA)-20%(PEAd).

Los ensayos de barrido de amplitud demostraron que el aumento de la temperatura mejora la movilidad molecular del sistema PLA–PEAd, ampliando la región viscoelástica lineal (LVR) y aumentando su estabilidad frente a la deformación. Además, se confirmó que la deformación seleccionada para los ensayos posteriores se encuentra dentro de la LVR en todo el rango de

temperaturas estudiado, garantizando una caracterización reológica fiable sin alterar la estructura del material.

Por último, los barridos de frecuencia confirmaron que las mezclas PLA–PEAd presentan un comportamiento predominantemente viscoso en todo el rango de temperaturas estudiado, debido al efecto plastificante del PEAd. Esta elevada movilidad molecular favorece una excelente adhesión entre capas durante la impresión 3D, aunque requiere un enfriamiento rápido para garantizar la estabilidad dimensional de las piezas.

Capítulo 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Fabricación del feedstock mezclando el sistema ligante con el metal

Como se ha explicado en el capítulo de introducción, el sistema ligante analizado se podrá mezclar con un metal formando un *feedstock.* El metal más compatible con este sistema es el aluminio y sus aleaciones, debido principalmente a su afinidad química, ya que las partículas de aluminio presentan una capa nativa de óxido con la cual el PLA y PEAd tienen gran afinidad.

Para llevar a cabo la fabricación del *feedstock* se debe mezclar el polvo metálico con el sistema ligante (con una previa caracterización del polvo metálico) probando con varias proporciones de carga del polvo, hasta encontrar las más adecuadas y compatibles con su posterior inyección. Para encontrar dichas proporciones es conveniente realizar un ensayo *multi-step* incrementando la carga sólida gradualmente [9].

6.2 Caracterización microestructural, reológica y térmica de los feedstock

Una vez se han creado los *feedstocks*, se debe realizar una caracterización microestructural, reológica y térmica de los mismos. Para la caracterización reológica se deben realizar ensayos para determinar los valores de torsión, índice de fluidez y viscosidad. De esta forma se puede seleccionar la carga de polvo metálico óptima soportada por el sistema aglutinante, obteniendo materias primas adecuadas para para su posterior inyección e impresión mediante CEM [9].

6.3 Procesamiento del feedstock mediante PIM y CEM

Se debe llevar a cabo el procesamiento del *feedstock* mediante PIM y CEM para conseguir la optimización de las etapas posteriores de debinding y sinterización, así como poder comparar las propiedades de las piezas finales obtenidas por estas dos técnicas.

El procesado por PIM consiste en el diseño y desarrollo de los *feedstock* y su posterior inyección, mientras que el *Moldeo por Extrusión de Compuestos* consiste en un proceso de ablandamiento del material, que inicialmente se encuentra en forma de *pellets*, para empujarlo a través de la boquilla y ser despositado en la cama de la impresora [9].

6.4 Caracterización microestructural y mecánica de las piezas finales obtenidas mediante PIM y CEM

Por último, se debe llevar a cabo una caracterización microestructural y mecánica de las piezas finales. Para la caracterización microestructural es conveniente optar por la microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que para la caracterización mecánica se pueden realizar medidas de microdureza a las piezas obtenidas, así como ensayos de porosidad [9].

BIBLIOGRAFÍA

[1] **"Mercado mundial de Polímeros Size, Share, Forecast to 2033"** Spherical Insights

[2]**Dielectric and calorimetric study in renewable polymer blends based on poly(ethylene adipate) and poly(lactic acid) with microphase separation** Klonos P, Lazaridou M, Bikiaris D*Polymer (2022) 259*

[3] **Understanding the fundamental properties of binder systems based on polyethylene and waxes, for the Metal Injection Molding (MIM) process** Páez-Pavón A, Galán-Salazar A, Lado-Touriño I

[4] **"Mezcla de HDPE con polímeros biodegradables utilizando caucho natural modificado como agente compatibilizante: propiedades mecánicas, físicas, químicas, térmicas y morfológicas"** Springer Nature

[5] **Polymer blends based on PEO and starch: Miscibility and spherulite growth rate evaluated through DSC and optical microscopy** Pereira A, Gouveia R, Muniz E*Materials Science and Engineering C (2009) 29(2) 499-504*

[6] **EFFECT OF EPOXIDIZED PALM OIL AS PLASTICIZER ON POLYHYDROXYALKANOATES MECHANICAL BEHAVIOR** Abdullah A, Hassan N *Journal of Built Environment 1*

[7] **"Blending HDPE with biodegradable polymers using modified natural rubber as a compatibilizing agent: mechanical, physical, chemical, thermal and morphological properties"** SpringerNature

[8] **Advances In Biodegradable Polymeric Materials: Focus on Controlling Factors and Sustainable Applications** Amoke A, Kalu I*Next Research (2026) 101501*

[9] **Fused Deposition Modelling (FDM) of Thermoplastic-Based Filaments: Process and Rheological Properties—An Overview** Acierno D, Patti A*Materials*

[10] ”**Sustainable processing of Aluminium Alloys by means of Composite Extrusion Modelling (CEM) Additive Manufacturing (AM) technology”** José Luis Aguilar García b, María Ruíz Navas Antonia Jiménez Morales E, María Ruíz Navas E

[11] **"Diseño y desarrollo de nuevos feedstocks sostenibles base de alumnio para impresión 3D”** Dayron Martínez Rodriguez, Antonia Jiménez Morales, Elisa María Ruíz Navas

[12] **Injection molding of metals and Chapter II: Introduction 63 | Introduction ceramics, (Su et al., 2020) in: SAE Tech. Pap., 1998** S. V. Atre, T.J. Weaver, R.M. German

[13] **Molecular Dynamics Simulations of Sustainable Green Binders for Metal Injection Molding** Lado-Touriño I, Merodio-Perea R*Sustainability (Switzerland) (2025) 17(5)*

[14] **Polylactic acid as biobased binder for the production of 3D printing filaments for Ti6Al4V alloy manufacturing via bound metal deposition** Bragaglia M, Mariani M, Nanni F*Journal of Materials Research and Technology (2023) 27 168-181*

[15] **“Un estudio explora el PLA-PEAd para aglutinantes MIM sostenibles”** PIM International

[16] **Debinding behaviour of a water soluble PEG/PMMA binder for Ti metal injection moulding** Chen G, Cao P, Edmonds N*Materials Chemistry and Physics (2013) 139(2-3) 557-565*

[17] **Overview of debinding methods for parts manufactured using powder material extrusion** Lotfizarei Z, Mostafapour A, Patterson A*Additive Manufacturing*

[18] **“Extrusora de doble husillo microcónica HAAKE™ MiniCTW”** ThermoFisher Scientific

[19] **FICHA TÉCNICA DEL PLA** Eolas Prints

[20] **“Reómetro modular compacto: MCR”** Anton Paar

[21] **Uncompatibilized PBAT/PLA Blends: Manufacturability, Miscibility and Properties** Su S, Duhme M, Kopitzky R*Materials (2020) 13(21) 4897*

[22] **Rheological behaviour of highly filled materials for injection moulding and additive manufacturing: Effect of particle material and loading** Bek M, Gonzalez-Gutierrez J, Perše L*Applied Sciences (Switzerland) (2020) 10(22) 1-23*

[23] **Influence of carboxymethyl cellulose on the stability, rheology, and curcumin bioaccessibility of high internal phase Pickering emulsions** Wang W, Ji S, Xia Q*Carbohydrate Polymers (2024) 334 122041*

[24] **"Prensa de platos calientes de laboratorio serie LabPro"** JM Toneu

[25] **Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding** Hidalgo J, Jiménez-Morales A, Torralba J*Journal of the European Ceramic Society (2012) 32(16) 4063-4072*