



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO INGENIERÍA MECÁNICA



Estudio de una mezcla de cáñamo y PLA como alternativa para filamento de impresión 3D.

POR

Matías Monsalves Rodríguez

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Mecánico

Profesor Guía:
Dr.-Ing. Meylí Valin Fernández
Dr.-Ing. Carlos Medina Muñoz
Dr.-Ing. Daniel Palacios Badel

Diciembre 2024
Concepción (Chile)

© 2024 Matías Monsalves Rodríguez

© 2024 Matías Monsalves Rodríguez

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

Agradecimientos

Esta memoria está dedicada...

Resumen

Se estudia la fabricación de una mezcla sostenible combinando ácido poliláctico (PLA) y fibra de cáñamo, para impresión 3D. Se procura mejorar la compatibilidad interfacial entre los dos materiales mediante tratamientos químicos en la fibra de cáñamo y la adición de compatibilizante durante su extrusión, el glicidil metacrilato (GMA), para mejorar las propiedades mecánicas del filamento resultante.

Durante el estudio, se realizaron tratamientos químicos a la fibra de cáñamo, tales como el lavado en base a NaOH y el proceso de cationización con cloruro de (3-cloro-hidroxipropil) trimetilamonio (EPTA), necesarios para mejorar la adhesión interfacial con el PLA. Luego, se hicieron las mezclas de PLA 95%, cáñamo 5% y GMA, con diferentes combinaciones, en una extrusora de doble tornillo para posteriormente obtener pellets. Estos se utilizaron para fabricar las probetas para los ensayos de tracción.

A través de los resultados se muestra que el uso de fibras de cáñamo tratadas, combinadas con GMA, mejora significativamente la resistencia a la tracción en comparación con las muestras sin tratamientos. Sin embargo, la resistencia a la tracción no alcanza los valores del PLA puro, por lo tanto, limitando la viabilidad para las aplicaciones industriales.

En el análisis de costos muestra que los tratamientos químicos aumentan considerablemente los valores de fabricación, específicamente el uso de EPTA para el proceso de cationización, lo cual plantea un desafío para su implementación al mercado a gran escala. A pesar de las mejoras en las propiedades mecánicas, aun es necesario optimizar los tratamientos de cáñamo y abaratar los costos con el objetivo de lograr un filamento viable para el mercado.

Palabras clave: Mezclas, PLA, Cáñamo, GMA, EPTA

Abstract

The fabrication of a sustainable blend combining polylactic acid (PLA) and hemp fiber for 3D printing is studied. The aim is to improve the interfacial compatibility between the two materials through chemical treatments on the hemp fiber and the addition of a compatibilizer during extrusion, glycidyl methacrylate (GMA), to enhance the mechanical properties of the resulting filament.

During the study, chemical treatments were applied to the hemp fiber, such as NaOH washing and cationization with (3-chloro-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride (EPTA), which are necessary to improve the interfacial adhesion with PLA. Then, mixtures of 95% PLA, 5% hemp, and GMA were prepared with different combinations in a twin-screw extruder to subsequently obtain pellets. These were used to fabricate the specimens for tensile tests.

The results show that the use of treated hemp fibers, combined with GMA, significantly improves tensile strength compared to untreated samples. However, the tensile strength did not reach the values of pure PLA, thus limiting its viability for industrial applications.

The cost analysis shows that chemical treatments considerably increase production costs, specifically the use of EPTA for the cationization process, which poses a challenge for large-scale market implementation. Despite improvements in mechanical properties, it is still necessary to optimize hemp treatments and reduce costs in order to achieve a viable filament for the market.

Keywords: Blends, PLA, Hemp, GMA, EPTA

Tabla de Contenidos

Resumen	i
Lista de Tablas	iv
Lista de Figuras	v
CAPÍTULO 1: Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Hipótesis.....	2
1.4 Metodología de Trabajo	2
CAPÍTULO 2: Marco teórico	3
2.1 PLA	4
2.2 Cáñamo.....	6
2.3 GMA.....	7
2.4 NaOH	7
2.5 Cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio	7
2.6 Fabricación de pellet por extrusión	8
2.7 Ensayo de tracción	9
CAPÍTULO 3: Estado del arte.	10
3.1 Filamentos de PLA y fibra de cáñamo sin tratamientos ni compatibilizadores.	10
3.2 Filamentos de PLA y fibra de cáñamo con compatibilizadores.....	11
3.3 Tratamientos para la activación de los grupos OH en celulosa.....	14
CAPÍTULO 4: Materiales y métodos.....	16
4.1 Diseño experimental.....	16
4.2 Materiales primarios.....	16
4.2.1 PLA	16
4.2.2 Cáñamo.....	17
4.2.3 NaOH	17
4.2.4 Ácido acético.....	18
4.2.5 Cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (EPTA).....	18
4.2.6 Agua destilada	19
4.2.7 Etanol	19

4.2.8	GMA.....	19
4.3	Materiales para la fabricación	19
4.3.1	Materiales de vidrio.....	19
4.4	Maquinaria	20
4.4.1	Molino cyclotec.....	20
4.4.2	Agitador.....	20
4.4.3	Extrusoras.....	21
4.4.4	Moldes.....	22
4.5	Molienda de fibra de cáñamo	23
4.6	Lavado de la fibra de cáñamo	23
4.7	Tratamiento fibra de cáñamo.....	24
CAPÍTULO 5: Resultados y análisis		37
5.1	Análisis SEM.....	37
5.2	Análisis EDS	39
5.3	Ensayo de tracción	40
CAPÍTULO 6: Análisis de costo y viabilidad.....		44
6.1	Costos	44
6.2	Viabilidad de implementación	45
CAPÍTULO 7: Conclusiones y trabajo futuro.....		47
7.1	Conclusiones	47
7.2	Trabajos futuros.....	47
REFERENCIAS		48

Lista de Tablas

Tabla 1.	Actividades en función de los objetivos.....	3
Tabla 2.	Dimensiones de la probeta norma ASTM D638	9
Tabla 3.	Tabla comparativa de las propiedades mecánicas para 75% PLA y 25% cáñamo [5].....	10
Tabla 4.	Tabla comparativa propiedades mecánicas 4%-5%-10% cáñamo y PLA [6].....	11
Tabla 5.	composición de las mezclas [11].....	12

Tabla 6. Tabla comparativa propiedades mecánicas PLA y cáñamo 0-10-20-30% con GMA injertado [11].	13
Tabla 7. Composición de las mezclas [6].	13
Tabla 8. Tabla comparativa propiedades mecánicas específicas PLA y cáñamo 0-10-20-30-40 [6].	14
Tabla 9. Concentraciones y condiciones respectivas a la reacción de cationización [18].	15
Tabla 10. Materiales de laboratorio.	19
Tabla 11. Cantidades utilizadas para la reacción.	24
Tabla 12. Proporciones y cantidades de cada material para la mezcla.	28
Tabla 13. Resultados ensayo de tracción.	41
Tabla 14. Precios del PLA por empresa.	44
Tabla 15. Valores de los reactivos.	44
Tabla 16. Costos asociados en la fabricación de filamento para cada mezcla.	45

Lista de Ilustraciones

Ilustración 1. Policondensación de ácido láctico directa [23].	4
Ilustración 2. Estructura química del ácido D-láctico, ácido L-láctico, DD-lactida, LD-lactida y LL-lactida [9].	5
Ilustración 3. Diagrama de producción de PLA [9].	5
Ilustración 4. Estructura del cáñamo [10].	6
Ilustración 5. Hurds de cáñamo [11].	6
Ilustración 6. Geometría de tornillo [9].	8
Ilustración 7. Esquema maquinaria para ensayos de tracción [9].	9
Ilustración 8. Mecanismo de reacción de GMA con PLA y cáñamo utilizando perbenzoato de terc-butilo (TBPB) como iniciador [11].	12
Ilustración 9. PLA empresa Cicla 3D.	16
Ilustración 10. Cáñamo formato yute.	17
Ilustración 11. NaOH formato lentejas.	17
Ilustración 12. Ácido acético Merck.	18
Ilustración 13. EPTA 60% Merck.	18
Ilustración 14. Aspas molino cyclotec.	20
Ilustración 15. Agitador magnético.	21
Ilustración 16. Extrusora de 1 tornillo.	21
Ilustración 17. Extrusora de doble tornillo.	22
Ilustración 18. Molde para probetas tipo V.	22
Ilustración 19. Cáñamo en formato: (a) yute; (b) molido.	23
Ilustración 20. Filtrado del cáñamo en matraz kisato.	23
Ilustración 21. Preparación tratamiento de cationización: (a) agitador magnético con balón de 3 bocas; (b) termorregulador y reflujo.	25

Ilustración 22. Tratamiento de cationización: (a) termo regulador en 65 °C; (b) solución con EPTA.	25
Ilustración 23. Neutralización del EPTA: (a) filtrado del cáñamo con agua destilada; (b) cáñamo después de ser lavado con etanol.....	26
Ilustración 24. Secado fibra de cáñamo: (a) horno; (b) fibra después de 2 días de secado.	26
Ilustración 25. Muestras de cáñamo tratadas con EPTA.	27
Ilustración 26. Filamento de PLA: (a) filamento saliendo de la extrusora; (b) filamento entrando para ser convertido en pellet.....	28
Ilustración 27. Probetas de PLA.	29
Ilustración 28. Extrusión de filamento con cáñamo.	29
Ilustración 29. Filamento de PLA y cáñamo en 20%.	30
Ilustración 30. Probetas del filamento con 20% de cáñamo.	30
Ilustración 31. Probetas de cáñamo a baja temperatura.....	31
Ilustración 32. Probetas con 5% de cáñamo en extrusora de 1 tornillo.	31
Ilustración 33. Filamento de PLA y cáñamo en extrusora de doble tornillo.	32
Ilustración 34. Pellet de PLA y Cáñamo al 5 %.	32
Ilustración 35. Pellet de PLA, cáñamo y GMA.	33
Ilustración 36. Pellet de PLA, cáñamo tratado y GMA.....	33
Ilustración 37. Pellet de PLA con cáñamo tratado y GMA.	33
Ilustración 38. Probetas PC, PCG, PCE90 y PCGE90 respectivamente.	34
Ilustración 39. Ensayos de tracción: (a) Control; (b) PC; (c) PCE90; (d) PCG; (e) PCGE.....	36
Ilustración 40. Distribución de las hebras de cáñamo: (a) M0 control; (b) M2; (c) M3; (d) M4;	37
Ilustración 41. superficie de muestras de cáñamo: (a) Control; (b) M2; (c) M3; (c) M4.	38
Ilustración 42. Análisis EDS M2.	39
Ilustración 43. Análisis EDS M3.	39
Ilustración 44. Análisis EDS M4.	40
Ilustración 45. Gráficos esfuerzo v/s deformación: (a) Control; (b) PC; (c) PCE90; (d) PCG; (e) PCGE90.....	42

Glosario

PLA: Acido poliláctico

GMA: Glicidil metacrilato

FDM: Modelado por deposición fundida

ABS: Acrilonitrilo Butadieno Estireno

ASA: Acrilonitrilo Estireno Acrilato

PET: Tereftalato de polietileno

PETG: Tereftalato de polietileno modificado con glicol

OH: Hidroxilo

NaOH: Hidróxido de sodio

CH_3COOH : Ácido acético

Símbolos

F_t : Fuerza aplicada en el punto de ruptura en tracción

A_t : Área de la sección transversal de la probeta en tracción

E : Modulo elástico

σ_t : Tensión

ε : Deformación unitaria

Símbolos griegos**Subíndices**

t : tracción

CAPÍTULO 1: Introducción

1.1 Planteamiento del problema

El creciente desarrollo en los procesos de fabricación y la preocupación por el cambio climático han impulsado la necesidad de optar por métodos de producción más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. La impresión 3D permite la fabricación de piezas y elementos de compleja geometría sin necesidad de excedentes de material, lo cual reduce considerablemente los desperdicios. Para este tipo de impresiones se utilizan comúnmente polímeros petroquímicos, pero existen otras opciones más ecológicas, como los filamentos de origen natural como el ácido poliláctico (PLA) el cual es un poliéster alifático [1], en la actualidad la mayoría de los usuarios tienen preferencia hacia los plásticos tradicionales como el ABS, ASA, PET, PETG los cuales resultan más dañinos para el medio ambiente. En contraste el PLA es un polímero biodegradable que juega un papel clave en aplicaciones industriales a causa de la versatilidad de este mismo. Aunque el PLA por sí mismo cuenta con un punto de fundición relativamente bajo, su resistencia a la tracción y modulo elástico es comparable con los polímeros petroquímicos tradicionales [2], pero a pesar de sus beneficios ecológicos y sus propiedades mecánicas que compiten con los plásticos petroquímicos, su menor rentabilidad económica limita su adopción en un mercado a gran escala.

La implementación de biomasa para la impresión 3D FDM es menos peligrosa y potencialmente más rentable en comparación a los plásticos petroquímicos tradicionales. El desarrollo de compuesto sostenibles, térmica y mecánicamente a través de PLA y fibras naturales derivadas de biomasa representan una mejora en los costos y la biodegradabilidad [3]. El uso de fibra de cáñamo para estos compuestos en impresión 3D FDM presenta muy pocos trabajos en literatura, a pesar de que la producción de la planta de cáñamo en un país como Chile es de 214000 toneladas al año [4]. El hacer uso de las fibras de cáñamo para la fabricación de filamento puede ser beneficioso si se puede respaldar. Sin embargo, la incompatibilidad interfacial entre la fibra de cáñamo y el termoplástico PLA provoca una débil adhesión en la interfaz, lo que causa una notable disminución en las propiedades mecánicas del compuesto resultante.

Los desafíos para que el cáñamo y el PLA sean un filamento viable donde sus propiedades sean iguales o mejores en comparación con las del PLA incluyen varios factores. Primero, es necesario determinar un largo óptimo de la fibra de cáñamo. Segundo, se deben establecer los porcentajes de cáñamo y PLA. Tercero, los tratamientos químicos adecuados para la fibra de cáñamo. Finalmente, se busca funcionalizar el filamento a través de una modificación química. Los primeros factores nombrados anteriormente han sido los más estudiados en la literatura y si bien influyen en las propiedades mecánicas del filamento no logran cumplir con el objetivo de igualar las del PLA.

El uso de compatibilizantes en la fabricación de filamentos ya ha sido estudiado y no ha presentado las propiedades mecánicas esperadas. Sin embargo, su combinación con tratamientos previos a la fibra de cáñamo aún no ha sido investigado con mayor detalle. Por lo tanto, el desafío actual se centra en caracterizar como los tratamientos de la fibra de cáñamo afectan a las propiedades mecánicas del filamento.

1.2 Objetivos

General

Caracterización de material para filamento a base de PLA y cáñamo tratado químicamente.

Específicos

1. Estudiar las características de la fibra de cáñamo y el PLA que permiten su combinación como material compuesto para impresión 3D
2. Diseñar un material compuesto a base de PLA y cáñamo tratado que permita obtener un filamento para impresión 3D.
3. Fabricar el material a base de PLA y cáñamo tratado.
4. Evaluar la interacción entre el PLA y el cáñamo.
5. Evaluar la factibilidad del compuesto generado como posible filamento de impresión 3D.

1.3 Hipótesis.

Es posible fabricar un filamento de fibra de cáñamo y PLA el cual tenga propiedades mecánicas iguales o mejores al PLA puro a través de tratamientos y compatibilizadores para mejorar la funcionalización entre la matriz de PLA y la fibra de cáñamo.

1.4 Metodología de Trabajo

El desarrollo de la memoria partirá desde la descripción y caracterización de los equipos utilizados para la elaboración del filamento, su funcionamiento y procedimientos. Se continuará con un análisis teórico de todos los elementos usados para el compuesto. Luego se definirán el largo al cual se usará la fibra de cáñamo, los tratamientos superficiales realizados sobre la fibra de cáñamo, los procesos para la funcionalización a través de GMA y compuestos químicos. Posteriormente se fabricará pellet a través del proceso de extrusión, utilizando las mezclas de PLA y cáñamo con los tratamientos. Una vez obtenido el material en forma de pellet se fabricarán probetas mediante el proceso de moldeo por inyección y se realizarán ensayos de tracción para determinar las propiedades mecánicas del material. Se finalizará con un reporte para establecer la viabilidad del material. En la Tabla 1 se presentan las actividades a desarrollar en función de los objetivos de la memoria.

Tabla 1. Actividades en función de los objetivos

Objetivo	Actividad
Objetivo específico 1 Estudiar las características de la fibra de cáñamo y el PLA que permiten su combinación como material compuesto para impresión 3D.	1. Investigación de trabajos anteriores sobre filamentos de cáñamo y PLA. ➡ 2. Estudiar tratamientos para la fibra de cáñamo. 3. Estudiar como funcionalizar el filamento para mejorar la unión interfacial entre el PLA y el cáñamo.
Objetivo específico 2 Diseñar un material compuesto a base de PLA y cáñamo tratado que permita obtener un filamento para impresión 3D.	1. Secado de la fibra de cáñamo 2. Realizar proceso de corte o molido del cáñamo ➡ 3. Lavado de la fibra de cáñamo 4. Tratamientos a la fibra de cáñamo. 5. Uso de GMA como compatibilizante 6. Decidir los porcentajes de cáñamo y PLA eficientes para las mezclas.
Objetivo específico 3 Fabricar el material a base de PLA y cáñamo tratado.	1. Mezclas de las distintas combinaciones de PLA, cáñamo y GMA ➡ 2. Fabricación de los distintos filamentos a través de la extrusora de doble tornillo 3. Obtención del pellet para cada mezcla 4. Inyectar el pellet a los moldes para obtener las probetas respectivas
Objetivo específico 4 Evaluar la interacción entre el PLA y el cáñamo.	1. Realizar análisis SED y EDS a las muestras de cáñamo. ➡ 2. Realizar ensayos de tracción. 3. Recopilar datos de los ensayos de tracción, análisis SEM y EDS
Objetivo específico 5 Evaluar la factibilidad del compuesto generado como posible filamento de impresión 3D.	1. Comparar los resultados obtenidos en los ensayos de tracción de las mezclas con los del PLA puro ➡ 2. Comparar los resultados entre las mezclas con tratamientos y uso de compatibilizantes con los de PLA y cáñamo sin tratar 3. Comparación con resultados de estudios anteriores. 4. Verificación de viabilidad mecánica y económica

CAPÍTULO 2: Marco teórico

2.1 PLA

El PLA es un biopolímero, biodegradable, termoplástico. Su fórmula química es $(C_3H_4O_2)_n$, este puede producirse a través de dos vías de polimerización para sintetizar el PLA, que van desde la polimerización por apertura de anillo de lactida y la policondensación de ácido láctico directa mostrado en la ilustración 1, en esta última el producto obtenido tiene un peso molecular relativamente bajo es y tiene la característica de ser débil en sus propiedades mecánicas, volviéndolo más costoso al hacer uso de agentes de acoplamiento de cadena para fortalecer sus propiedades y aumentar su peso molecular [7]. Como el ácido láctico que es el precursor del PLA cuenta con un átomo de carbono asimétrico, existen dos isómeros ópticos, el D(-) láctico y L(+) láctico [8], gracias a esto al sintetizar el PLA se pueden dar distintas combinaciones: LL-lactida de dos L-lactatos, DD-lactatos, y la LD o meso lactida que es una combinación de un L-lactato y un D-lactato [9]. Estas estructuras químicas se muestran en la ilustración 2. Gracias a estas características el PLA tiene la facultad de reemplazar a otros plásticos petroquímicos en numerosas aplicaciones que van desde la biomedicina, gracias a que el ácido láctico puede ser metabolizado por el cuerpo y no es toxico, hasta productos electrónicos como carcasas de computadora, teléfonos o hasta tarjetas de transacción.

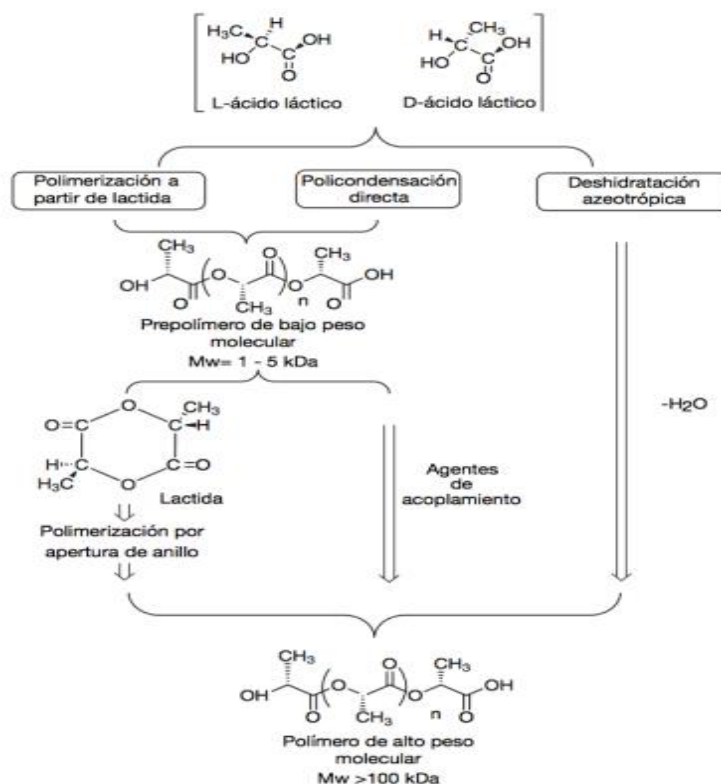


Ilustración 1. Policondensación de ácido láctico directa [23].

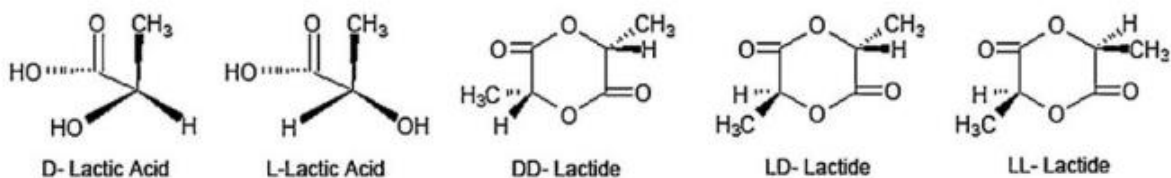


Ilustración 2. Estructura química del ácido D-láctico, ácido L-láctico, DD-lactida, LD-lactida y LL-lactida [9].

El PLA vendido comercialmente está compuesto de una mezcla entre ácido L-láctico y ácido D-láctico el cual viene en formato pellet en donde se presenta en mayor cantidad el ácido L-láctico en la ilustración 3 se puede ver un diagrama de producción de PLA.

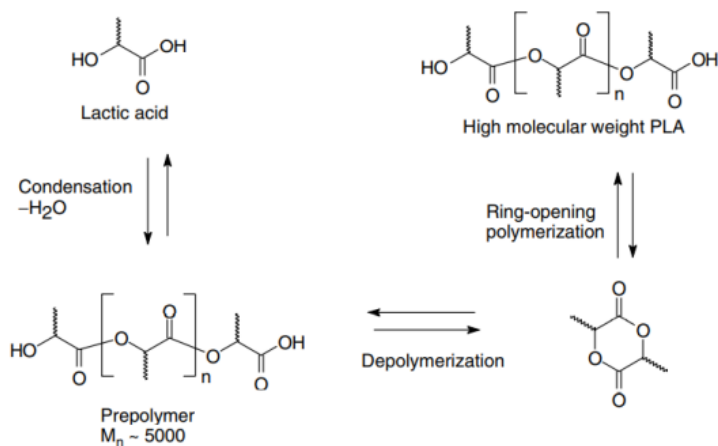


Ilustración 3. Diagrama de producción de PLA [9].

2.2 Cáñamo.

El cáñamo industrial está compuesto por el tallo y las fibras del núcleo también llamadas hurds, quienes constituyen del 60% al 80% de lo que es la masa seca del tallo de cáñamo, las que contienen entre un 40%-48% de celulosa, 18%-24% de hemicelulosa y 21%-24% de lignina [10]. Las fibras de la corteza del cáñamo contienen más celulosa pero una menor cantidad de lignina y hemicelulosa, en la ilustración 4 se puede ver la estructura del cáñamo desde la corteza hasta las fibras.

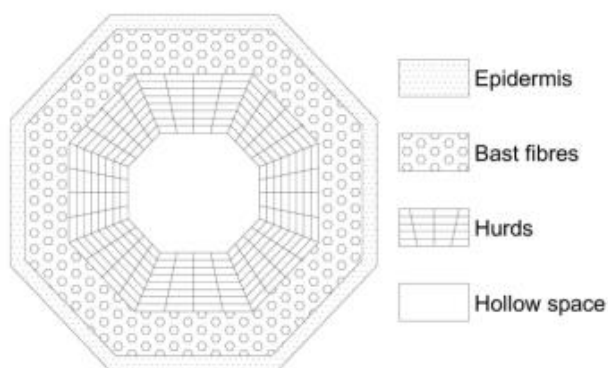


Ilustración 4. Estructura del cáñamo [10].

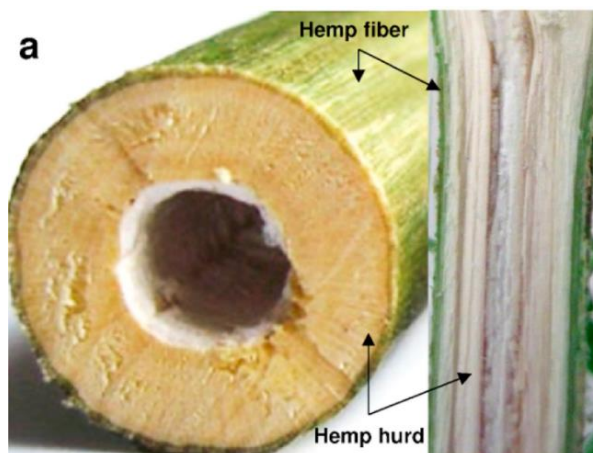


Ilustración. 5 Hurds de cáñamo [11].

Los hurds de cáñamo tienen características químicas similares a la madera, sus características mecánicas, térmicas, de biodegradabilidad y bajo costo lo vuelven una materia prima interesante para ser usada como relleno orgánico en compuestos con PLA, Las fibras de cáñamo tienen una débil adherencia con la matriz debido a su alta absorción de humedad y la heterogeneidad [10], por lo cual una opción es optar a tratamientos químicos en la fibra ya que la composición química de los hurds de cáñamo afectan la unión fibra-matriz y al compuesto resultante.

2.3 GMA

El GMA (glicedil metacrilato) es un monómero bifuncional que contiene un grupo insaturado para el injerto de radicales libres en las cadenas poliméricas. Contiene un grupo epoxi el cual tiene la capacidad de reaccionar con los grupos funciones hidroxilo (OH), carboxilo y aminas [11].

Además, el GMA tiene la capacidad de mejorar la adhesión interfacial entre el PLA y el cáñamo, esto lo hace a través de una reacción entre el anillo epóxido del GMA, los grupos hidroxilos (OH) del cáñamo, continuando por el injerto en el PLA.

Su función se da como agente de acoplamiento para mejor la unión interfacial entre la matriz de PLA y la fibra de cáñamo.

2.4 NaOH

El NaOH o hidróxido de sodio es un sólido blanco cristalino sin olor que tiene la capacidad de absorber la humedad del aire. Este en una celulosa como es el cáñamo tiene la capacidad de eliminar la hemicelulosa presente y bajar el grado de polimerización del cáñamo [10], además en el proceso de preparación de la fibra se necesita hacer un lavado y activación previa del cáñamo mediante el NaOH y el ácido acético el cual cumple la función de neutralizar el pH del NaOH.

2.5 Cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio

Es un reactivo el cual tiene la capacidad de activar o modificar a otros materiales, especialmente en el proceso de cationización ya que este tiene un nitrógeno que es parte de un grupo amonio cuaternario, por lo tanto, está altamente cargado positivamente. Esta característica lo hace ideal para mejorar la distribución de la fibra de cáñamo y activar los grupos OH.

2.6 Fabricación de pellet por extrusión

La fabricación de pellet se logra a través del proceso de extrusión a partir de una extrusora. Las partes por las que típicamente está compuesta la extrusora son: una tolva de alimentación, tornillos ya sean individuales o de doble tornillo, una unidad motriz de tornillo, dispositivo de calentamiento o enfriamiento para los barriles, una banda transportadora la cual enfría el producto final [12]. Los dispositivos de monitoreo incluyen medidor de temperatura y velocidad, medidores de presión y un monitor de torque de la extrusión [12].

La extrusora de doble tornillo cuenta con dos agitadores en ejes paralelos, los cuales son accionados a través de una caja de cambios/reductor, estos pueden girar en la misma dirección o en direcciones opuestas. En general los ejes con rotación en la misma dirección tienen mejor capacidad de mezcla, puesto que los tornillos transfieren el material de un tornillo a otro, facilitando el movimiento del material por el barril [12].

El barril se puede dividir en tres zonas: la zona de alimentación, la zona de transición y zona de medición. El material por extruir se introduce directamente desde la tolva que gracias a su geometría facilita la entrada hacia la zona de alimentación, donde caen a los tornillos para ser transportados por el barril [12]. Tanto el ángulo de hélice como el paso, mostrado en la ilustración 6, logran una velocidad de rotación para un flujo constante del compuesto hacia la zona de transición donde se mezcla. Posterior a esto, el material se comprime (a medida que avanza, reduciendo el paso del hilo con una profundidad de vuelo constante o reduciendo el vuelo a un paso de hilo constante), se funde (a través de calentadores eléctricos y por la fricción causada entre los tornillos, la pared del material) y se plastifica [12]. Por último, en la zona de medición se busca mantener un flujo de extruido constante y sin zonas estancadas para obtener un diámetro uniforme a través de la boquilla [9].

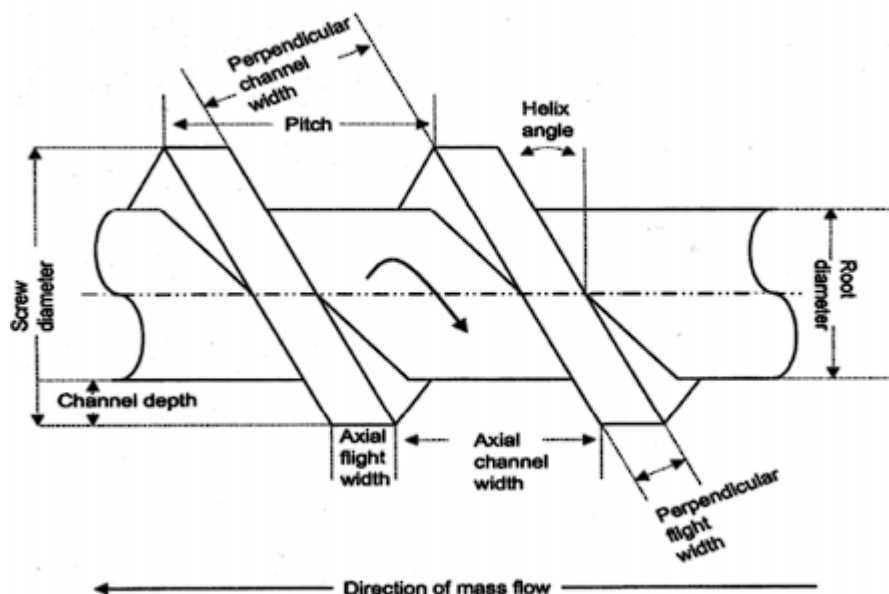


Ilustración 6. Geometría de tornillo [9].

2.7 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción consiste en aplicar un estiramiento a través de una fuerza axial en los dos extremos opuestos de una probeta con dimensiones definidas según la norma ASTM D638 hasta que se genere la rotura de la probeta, como se muestra en la tabla 2. A través de mediciones de la fuerza aplicada, la deformación y las dimensiones de la muestra, se pueden calcular propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, a través de las expresiones 1 y 2 respectivamente [14]. En la ilustración 7 se muestra un esquema de la máquina para ensayos de tracción.

$$\sigma_t = \frac{F_t}{A_t} \quad (1)$$

$$E = \frac{\sigma_t}{\varepsilon} \quad (2)$$

Tabla 2. Dimensiones de la probeta norma ASTM D638

Dimensiones	Longitud
Largo (L)	165 mm
Ancho (b)	13 mm
Espesor (d)	3.2 mm

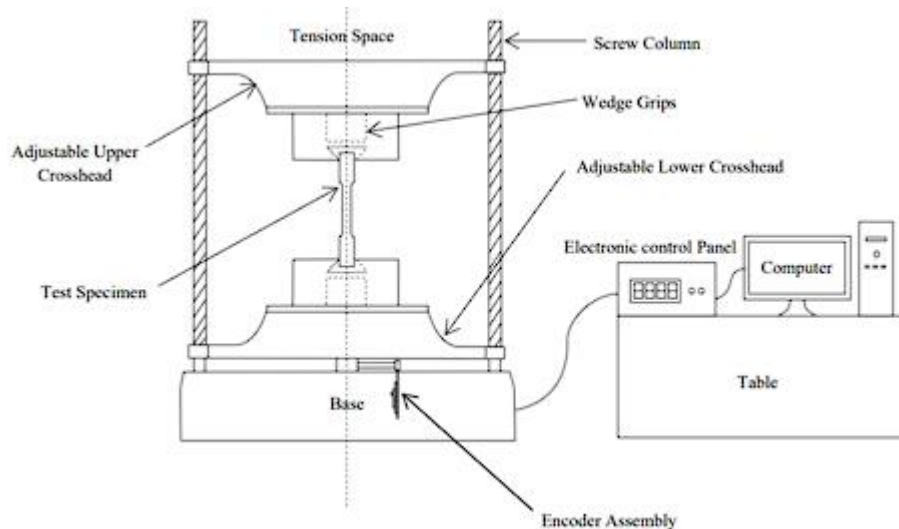


Ilustración 7. Esquema maquinaria para ensayos de tracción [9].

CAPÍTULO 3: Estado del arte.

Para el contexto de la fabricación de un compuesto a base de PLA y materiales orgánicos para impresión 3d, el estado del arte tiene como objetivo mostrar los avances y desarrollos más destacados que se han realizado en la actualidad, con el fin de mostrar las influencias de estos en la comprensión de la problemática asociada en la fabricación de un filamento a partir de cáñamo y PLA.

3.1 Filamentos de PLA y fibra de cáñamo sin tratamientos ni compatibilizadores.

En los primeros estudios realizados para mejorar las propiedades de los filamentos a base de PLA se usaron compuestos orgánicos como el trigo, arroz, bambú, kenaf y el cáñamo que es la fibra en la cual se centra este estudio. A continuación, se revisarán algunos estudios centrados en la fabricación de filamento de PLA con fibra de cáñamo sin tratamientos o algún compatibilizador para mejorar la unión entre la matriz y la fibra, intentando conseguir propiedades mecánicas cercanas a las del PLA.

Siva *et al.* [5] hizo una investigación del uso de fibras de cáñamo recortadas en un tamaño promedio de 7 a 10 mm, donde las fibras de cáñamo fueron lavadas con agua destilada y secadas en un horno a 80 °C durante 4 horas. Para la fabricación se utilizó una extrusora de doble tornillo, a modo de hacer un proceso de extrusión más inyección, junto con un molde para generar las probetas. Estas probetas tenían una relación en peso de 25% de fibra de cáñamo y un 75% en PLA, en las cuales no se usaron compatibilizadores ni mayores tratamientos. La tabla 3 muestra las propiedades mecánicas obtenidas para cada espécimen.

Tabla 3. Tabla comparativa de las propiedades mecánicas para 75% PLA y 25% cáñamo [5].

Método	Resistencia tracción (MPa)	Módulo tracción (GPa)	Resistencia impacto (KJ/m ²)	Elongación (%) Tracción	Resistencia flexión (MPa)	Módulo flexión (GPa)	Elongación (%) flexión
PLA	53.1 ± 2.6	0.9 ± 0.2	5	6.3 ± 0.1	82.7 ± 9.4	2.1 ± 0.2	5.1 ± 0.2
Inyección	47.7 ± 5.6	1.4 ± 0.2	8.6	3.9 ± 0.1	95.5 ± 7.5	2.3 ± 0.2	4.6 ± 0.3
Inyección- extrusión	54.3 ± 7.3	1.1 ± 0.1	9	5.2 ± 0.2	99.3 ± 8.1	1.5 ± 0.2	6.0 ± 0.1

Skuratowicz [16] realizó la preparación de un filamento a base de cáñamo y PLA, donde la biomasa de cáñamo utilizada paso por un proceso de molienda a partir del que se obtuvo polvo de cáñamo desde 75 a 425 micrómetros. La molienda se realizó en un molino de bolas y luego se realizó el

tamizado con filtros apilados en una superficie vibratoria, uno sobre otro que van desde los 425 hasta los 75 micrómetros. Posterior a esto el polvo de cáñamo se dejó secar durante una noche a 40 °C para eliminar la humedad. El cáñamo y PLA son agregados a la extrusora en distintas proporciones, una de 5% y otra de 10% de cáñamo. Una vez obtenido el filamento se realizaron las impresiones 3D de las probetas para comprar sus propiedades mecánicas como se muestra en la tabla 4. Estas se compararon con probetas hechas a partir de filamentos prefabricados por laboratorio, uno de PLA puro y otro de PLA con un 4% de cáñamo por la empresa 3D Fuel.

Tabla 4. Tabla comparativa propiedades mecánicas 4%-5%-10% cáñamo y PLA [6].

Muestra	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de tracción (MPa)
3DF PLA	67.5	949.1
3DF 4% HH	59.1	950.0
5% HH	58.9	1295.4
10% HH	34.5	1037.6

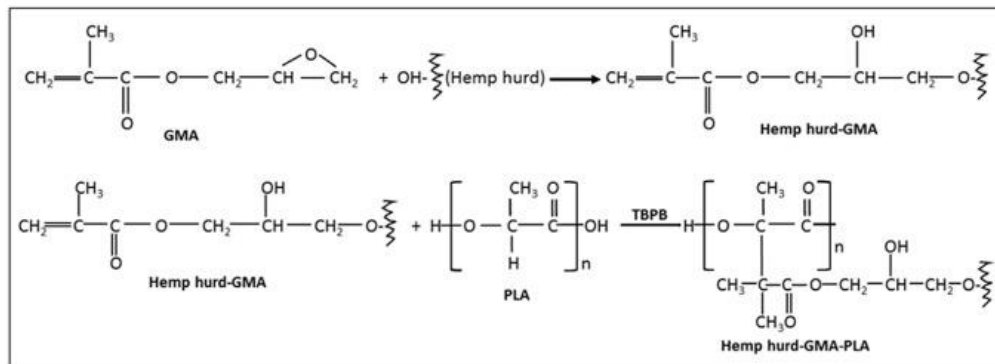
Se puede observar como un aumento en la cantidad de fibra de cáñamo añadida al filamento, genera una disminución que puede alcanzar hasta un 49% del valor original en un filamento de PLA puro. Por otra parte, se puede observar como en el comportamiento a la flexión la resistencia presenta mejoras a mayores porcentajes de fibra.

3.2 Filamentos de PLA y fibra de cáñamo con compatibilizadores.

Estudios previos mostraron la necesidad de mejorar la unión interfacial entre el cáñamo y el PLA para poder lograr una mejor adhesión y una distribución más uniforme de las fibras en la matriz de PLA. Las propiedades mecánicas de los filamentos sin compatibilizadores alcanzaban valores comparables a las del PLA por sí solo, y es más, a medida que se aumentaba la cantidad de cáñamo en estos filamentos, sus propiedades mecánicas decrecían en gran medida.

Khan *et al.* [11] en un principio se utilizó un molino rotatorio y un tamiz para triturar el cáñamo hasta tamaños que variaban desde los 44 a los 400 micrómetros. Para mejorar la compatibilidad de interfaces utilizó GMA y perbenzoato de terc-butilo (TBPB), un iniciador para la reacción de injerto del GMA en el PLA, logrando una mejor adhesión interfacial entre el cáñamo y el PLA injertado con GMA. El metacrilato tiene la propiedad de injertarse tanto en el PLA como en cáñamo, además de contener un grupo epoxi que es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos, carboxilos y amina. La ilustración 8 muestra el proceso de fusión del PLA y el cáñamo injertado con el GMA.

Scheme I



Scheme II

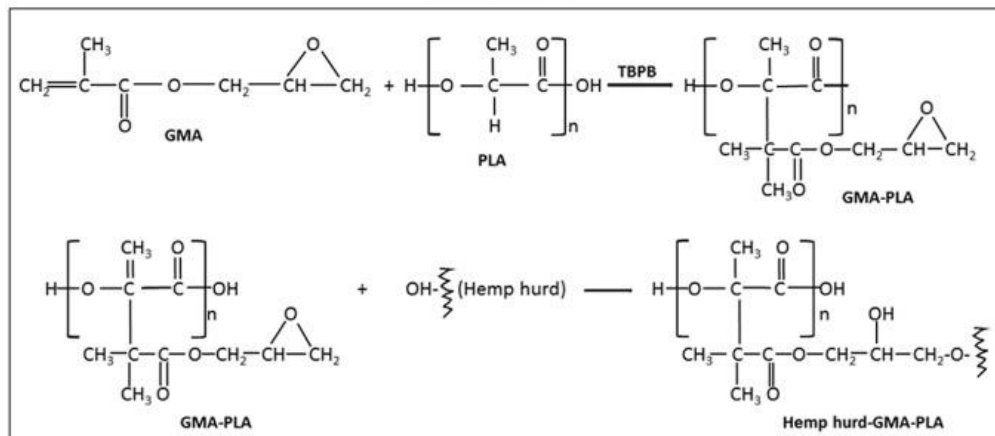


Ilustración 8. Mecanismo de reacción de GMA con PLA y cáñamo utilizando perbenzoato de terc -butilo (TBPB) como iniciador [11].

Antes de procesar el filamento, los materiales PLA y cáñamo fueron secados al vacío durante 12 horas a 85 °C, luego se mezclaron junto con el GMA y el TBPB en las cantidades mostradas en la tabla 5.

Tabla 5. composición de las mezclas [11].

	PLA (%) en peso)	HH (%) en peso)	GMA (%) en peso)	TBPB (%) en peso)
PLA	100	0	0	0
HH-10/GMA/TBPB	88.5	10	1	0.5
HH-20/GMA/TBPB	78.5	20	1	0.5
HH-30/GMA/TBPB	68.5	30	1	0.5

Una vez definidas las cantidades de cada material, se fabricaron las probetas a través de moldeo por inyección, a las cuales se les realizaron ensayos de tracción, impacto y flexión como se muestra en la tabla 6. Los resultados mostrados a través de este estudio prueban la efectividad del GMA para mejorar la compatibilidad interfacial entre el PLA y el cáñamo.

Tabla 6. Tabla comparativa propiedades mecánicas PLA y cáñamo 0-10-20-30% con GMA injertado [11].

	Resistencia a la tracción (MPa) IM	Resistencia al impacto (kJ/m ²) IM	Resistencia a la flexión (MPa) IM	Módulo de flexión (GPa) IM
PLA	65	3	101	3.98
CAÑAMO-10	61	3.1	97	5
CAÑAMO -20	62	3	96	5
CAÑAMO -30	53	2.8	82	5.1

Xiao *et al.* [6] al igual que en estudios anteriores utilizó cáñamo molido con el objetivo de hacer una activación de los grupos OH. A través de un molinillo de chorro y cribas vibratorias se molió y clasificó el cáñamo para obtener un tamaño medio de 50 micrómetros. Este estudio utilizó de referencia al de Khan *et al.* [11], usando GMA y TBPB como compatibilizador, pero agregando un agente endurecedor PBAT para mejorar las propiedades mecánicas del filamento. Estos agentes fueron mezclados en las proporciones mostradas en la tabla 7. Las probetas fueron fabricadas según las normas correspondientes (ASTM D 638 para tracción, ASTM 256 para impacto y ASTM D790 para flexión) a través de un proceso de inyección a un molde con las medidas correspondientes.

Tabla 7. Composición de las mezclas [6].

Materiales	PLA/PBAT	GMA	HH	Aditivos
PLA-HH-0	100	6.5	0	2.2
PLA-HH-10	81.3	6.5	10	2.2
PLA-HH-20	71.3	6.5	20	2.2
PLA-HH-30	60.1	6.5	30	2.4
PLA-HH-40	50.1	6.5	40	2.4

A partir de las cantidades definidas en las tablas 8 se fabricaron probetas para cada composición y se les realizaron los ensayos respectivos de tracción, flexión e impacto donde se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 10. (aditivos son lubricantes, antioxidantes y anti-hidrolisis)

Tabla 8. Tabla comparativa propiedades mecánicas específicas PLA y cáñamo 0-10-20-30-40 [6].

	PLA	HH-10	HH-20	HH-30	HH-40
Resistencia a la tracción (MPa×cm ³ /g)	39 ± 1.6	30 ± 1.5	30 ± 1.9	26 ± 0.6	22 ± 0.3
Resistencia a la tracción (MPa×cm ³ /g) IM	42 ± 1.0	38 ± 2.0	41 ± 1.5	42 ± 1.1	45 ± 0.3
Resistencia al impacto (Jcm ³ /gm) FDM	105 ± 13	62 ± 2.8	50 ± 2.5	38 ± 1.8	36 ± 2.1
Resistencia al impacto (Jcm ³ /gm) IM	57 ± 3.0	41 ± 3.4	38 ± 1.3	36 ± 3.1	34 ± 2.8
Resistencia a la flexión (MPa×cm ³ /g) FDM	55 ± 2.8	55 ± 1.1	48 ± 1.2	47 ± 0.6	41 ± 1.3
Resistencia a la flexión (MPa×cm ³ /g) IM	62 ± 1.8	59 ± 1.7	62 ± 1.2	64 ± 2.6	66 ± 0.2
Módulo de flexión (GPa×cm ³ /g) FDM	1.87 ± 0.05	1.93 ± 0.02	2.03 ± 0.14	2.13 ± 0.04	1.96 ± 0.09
Módulo de flexión (GPa×cm ³ /g) IM	1.96 ± 0.17	2.15 ± 0.15	2.51 ± 0.12	2.75 ± 0.17	3.05 ± 0.08

Estos resultados muestran las propiedades mecánicas específicas de cada composición. Se percibe como las propiedades en vez de mejorar con la adición del PBAT, empeoraron, sobre todo para el proceso de impresión FDM. En el modelo por inyección se ve una mejora en la resistencia a la tracción y flexión, pero estos resultados no varían demasiado con las probetas mostradas en el estudio y si bien superan las propiedades del PLA puro, no es una diferenciación demasiado alta. En las pruebas de resistencia al impacto los resultados fueron mucho peores con la adición del PBAT, decreciendo en alrededor de un 66% para muestras con un 40% de cáñamo.

3.3 Tratamientos para la activación de los grupos OH en celulosa.

Para la activación de los grupos OH de la celulosa existen múltiples tratamientos: tratamientos alcalinos, por oxidación, esterificación, cationización, Cianamidación, epoxidación, mecánicos, entre otros. En los estudios anteriores se hizo un tratamiento mecánico al realizar un proceso de molienda o trituración, este puede generar sitios activos en la celulosa al romper los enlaces y exponer los grupos OH en la superficie. El tratamiento alcalino comúnmente usado es a través de NaOH y ácido acético para su neutralización, donde el NaOH aumenta la reactividad de los grupos hidroxilo de la celulosa, lo que nos permite llevar a cabo de manera más eficiente tratamientos posteriores.

S. Saini *et al.* [18] hicieron estudios de celulosa cationizada en donde se buscaba conseguir propiedades microbianas para nano fibrillas a partir de la celulosa, en estudios previos se mostró la efectividad del proceso de cationización en la mejora de las propiedades mecánicas de nano papeles de celulosa.

Para esto utilizaron Cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (EPTA), hidróxido de sodio (NaOH), ácido acético, etanol, entre otros. Para la fabricación a la celulosa se le hizo un paso previo de molienda, luego se hizo un tratamiento alcalino junto con el tratamiento de cationización. La reacción de cationización se adaptó de estudios anteriores y se realizaron soluciones diferentes: diluida al 5% y concentrada al 7.5%. La cationización con el método diluido se llevó a cabo a un matraz de fondo redondo de tres bocas, mientras que en el método concentrado la celulosa se colocó en una bolsa de plástico y se sumergió en un baño de agua. Las concentraciones y condiciones respectivas se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Concentraciones y condiciones respectivas a la reacción de cationización [18].

	Condiciones	CATCELL1	CATCELL 2	CATCELL 3	CATCELL 4
	Número de rotaciones de PFI	5000	15000	15000	15000
Celulosa	concentración (%p/v)	5.0	5.0	7.5	7.5
NaOH	concentración (%p/v)	3.0	3.7	5.0	5.0
EPTA	mol mol ⁻¹ total	1.0	3.0	3.0	4.0

Para la cationización se siguió una estrategia de 3 pasos principales, donde en un principio se hizo una solución de NaOH la cual se calentó hasta alcanzar los 90 °C y se revolvió junto a la celulosa por 30 minutos. Luego, se adhirió el reactivo EPTA a los mismos 90 °C durante 5 horas. Finalmente, las fibras son filtradas y lavadas con etanol para eliminar todos los rastros de reactivo.

Hasta ahora, se ha estudiado la eficiencia de distintos parámetros para la composición de un filamento de PLA y cáñamo. Primero, se ha visto la eficiencia de variar los porcentajes de cáñamo, donde, a mayor porcentaje de cáñamo, menores son las propiedades mecánicas del filamento resultante. Segundo, se ha comprobado la efectividad de moler la fibra por sobre el picado del cáñamo, gracias a la activación de sus grupos OH. Tercero, se vio la eficiencia de uso de compatibilizantes para mejorar la unión interfacial entre el cáñamo y el PLA en la fabricación de filamento. El uso de compatibilizantes, exceptuando el PBAT, dieron resultados de propiedades mecánicas más cercanas a las del PLA que filamentos fabricados solo por cáñamo y PLA. Por último, se estudiaron métodos para la activación de los grupos OH en celulosa, ya que estos constan con registros de aumentar las propiedades mecánicas de papeles de nano celulosa. Tomando en cuenta cada uno de estos estudios previos, el desafío actual consiste en recapitular los tratamientos a los cuales se ha sometido la fibra de cáñamo y combinarlos con el uso de compatibilizantes para la fabricación de un filamento con propiedades mecánicas similares o mejores a las del PLA.

CAPÍTULO 4: Materiales y métodos

En este capítulo se presentarán los procedimientos utilizados para la realización de los trabajos de laboratorio, desde el lavado de las fibras, tratamientos superficiales y activación de los grupos OH, incluyendo los materiales y procesos de fabricación de las muestras.

4.1 Diseño experimental

Para la fabricación del filamento a partir del cual se fabricarán los pellet, es necesario realizar una preparación previa a la fibra de cáñamo. El primer paso es moler la fibra de cáñamo hasta que se obtenga un polvo homogéneo, idealmente en escala micrométrica. Estudios previos han visto mejores resultados en filamentos compuestos por cáñamo molido, además de que este proceso de molienda puede activar los grupos OH. El segundo paso consiste en lavar la fibra de cáñamo ya molida con NaOH y ácido acético para eliminar impurezas y hacer un tratamiento alcalino primario. Luego, el tercer paso es la activación de los grupos OH de la fibra de cáñamo con un tratamiento por cationización a través del activo EPTA (Cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio). Finalmente, el último paso es la funcionalización del cáñamo y el PLA a través del GMA, este proceso se realiza directamente en el proceso de extrusión bajo temperatura. El objetivo de los procesos de tratamiento, activación y funcionalización es lograr una mejor unión entre la fibra de cáñamo y el PLA para obtener propiedades mecánicas mejores o iguales al PLA por sí solo.

4.2 Materiales primarios

4.2.1 PLA

El PLA virgen utilizado se compró a la empresa Cicla 3D el cual se muestra en la ilustración 9. Consta con una densidad aproximada de 1.24 g/cm^3 .



Ilustración 9. PLA empresa Cicla 3D.

4.2.2 Cáñamo

El cáñamo fue comprado en formato yute de un aproximado de 2 metros, como se muestra en la ilustración 10. Este fue conseguido en una tienda local de la ciudad de Concepción.



Ilustración 10. Cáñamo formato yute.

4.2.3 NaOH

El NaOH fue entregado por la facultad de ciencias químicas. Este se utiliza tanto para lavado, como para activación alcalina de los grupos OH. Fue comprado por la empresa Merck, con un formato en lentejas, una pureza del 100% y una masa molar de 40 g/mol, como se muestra en la ilustración 11.



Ilustración 11. NaOH formato lentejas.

4.2.4 Ácido acético

El ácido acético (glacial) entregado por la facultad de ciencias químicas, cumple la función de neutralizar al activo NaOH. Este fue comprado a la empresa Merck en formato líquido con una pureza del 100% y una masa molar de 60.05 g/mol como se muestra en la ilustración 12.



Ilustración 12. Ácido acético Merck

4.2.5 Cloruro de (3-cloro-hidroxipropil) trimetilamonio (EPTA)

El EPTA utilizado fue entregado por la facultad de ciencias químicas, y usado para la activación de los grupos OH en el cáñamo, en distintas concentraciones. Este fue comprado a la empresa Merck y a diferencia de estudios anteriores es una solución al 60% en agua, como se muestra en la ilustración 13.

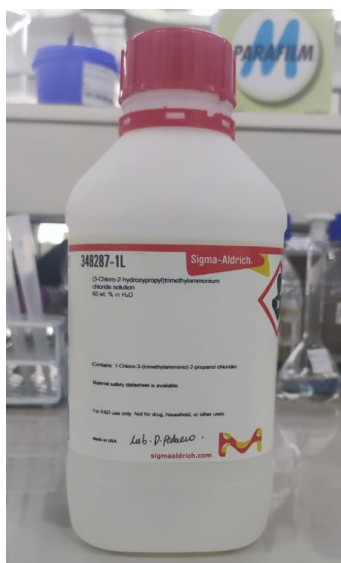


Ilustración 13. EPTA 60% Merck.

4.2.6 Agua destilada

El agua destilada proviene de la facultad de ciencias químicas. Esta fue comprada a la empresa Merck

4.2.7 Etanol

El etanol proviene de la facultad de ciencias químicas y este es usado para hacer un lavado y eliminación de los restos de EPTA. Fue comprado a la empresa Merck, y consta de una masa molar de 46.07 g/mol, un valor de grado ACS.

4.2.8 GMA

El GMA cumple la función de ser un injerto entre el PLA y el cáñamo, buscando mejorar la unión interfacial entre ambos, y proviene de la facultad de ciencias químicas. Fue comprado también a la empresa Merck.

4.3 Materiales para la fabricación

4.3.1 Materiales de vidrio

Los materiales de vidrio fueron utilizados para los procesos de lavado, tratamiento y activación. Estos materiales de vidrios son mostrados en la tabla 10.

Tabla 10. Materiales de laboratorio.

Materiales de vidrio	Medida (ml)
Vaso precipitado	100
Vaso precipitado	50
Matraz aforado	1000
Matraz aforado	50
Matraz kisato	1000
Revolvedor	-
Reflujo (condensador)	-
Balón de 3 bocas	50
Recipiente de vidrio	2000

4.4 Maquinaria

4.4.1 Molino cyclotec

Para mejorar la adhesión de la fibra de cáñamo con el PLA es necesario hacer un proceso de molienda en la fibra. Existen múltiples tipos de molinos, uno de los cuales es el molino Cyclotec 923 que se especializa en preparación de hojas, granos, fibras y más para análisis NIR. Muele la muestra mediante un movimiento rotatorio de las aspas mostradas en la ilustración 14 a una velocidad aproximada de 10000 rpm, rodando la muestra contra las paredes internas de la superficie de molienda y finalmente pasa a través de la malla que funciona como filtro para asegurar la uniformidad de las muestras a una velocidad aproximada de 4 g/s [13].



Ilustración 14. Aspas molino cyclotec.

4.4.2 Agitador

Para los tratamientos químicos es necesario que las muestras de cáñamo pasen de 5 a 24 horas en procesos de agitación continua donde se cumplan condiciones específicas mantenidas en el tiempo. Para esto se utilizó un agitador magnético con placa calefactora modelo AREX de la marca VELP, el cual tiene una variación de velocidad de 0 a 1500 rpm con una temperatura de 0 a 370 °C. La ilustración 15 muestra una imagen del agitador.



Ilustración 15. Agitador magnético.

4.4.3 Extrusoras

Se utilizaron 2 extrusoras del laboratorio de materiales compuestos, una de un solo tornillo y otra de doble tornillo. Ambas constan con reguladores de temperatura y velocidad de salida para alcanzar una configuración óptima para la mezcla. La ilustración 16 e ilustración 17 muestran imágenes de la inyectora de tornillo simple y de la de doble tornillo respectivamente.



Ilustración 16. Extrusora de 1 tornillo.



Ilustración 17. Extrusora de doble tornillo.

4.4.4 Moldes

Se utilizó el molde para probetas de tracción del laboratorio de materiales compuestos, este molde cumple con las normas ASTM D638 teniendo el diseño de una probeta tipo V como se muestra en la ilustración 18.



Ilustración 18. Molde para probetas tipo V.

4.5 Molienda de fibra de cáñamo

Antes de comenzar con el proceso de triturado de la fibra hay que cortarla en trozos de entre 4 y 6 cm para poder introducirla en el molino cyclotec. Ya en este, fue triturada y separada por el filtro a una escala aproximada de 400-600 micrómetros, a una velocidad de 4 g/s, hasta un tamaño de muestra de 80 g aproximadamente. En la ilustración 19 (a) se muestra el yute inicial y en (b) se muestra el yute molido. El triturar el cáñamo ayuda con la activación de los grupos OH ya que la celulosa del cáñamo está compuesta por glucosa unida que contiene grupos OH en su estructura, el proceso mecánico de la molienda o triturado puede romper uniones entre las moléculas de celulosa, dando paso a exposición de más grupos OH en la superficie del cáñamo.



(a)



(b)

Ilustración 19. Cáñamo en formato: (a) yute; (b) molido.

4.6 Lavado de la fibra de cáñamo

Para el proceso de lavado de la fibra de cáñamo el primer paso a seguir fue sumergir la fibra ya molida en agua destilada hasta cubrirla completamente y revolver por un tiempo aproximado de 30 minutos. Luego se hizo un primer proceso de filtrado con un matraz kisato el cual duró aproximadamente 24 horas como se muestra en la ilustración 20.



Ilustración 20. Filtrado del cáñamo en matraz kisato

Una vez terminado el proceso de filtrado se preparó una solución de un litro de NaOH al 5% en un balón aforado de 1 litro, como se presenta en la ilustración 21. El cáñamo ya filtrado junto con la solución de NaOH se vierte en un recipiente hasta cubrir por completo la fibra durante 48 horas, luego se hace un segundo proceso de filtrado que tarda aproximadamente otras 24 horas y posteriormente un lavado para quitar cualquier exceso de producto. Un tercer proceso de filtrado se realizó para eliminar el agua destilada y luego se hizo una solución de ácido acético al 1% en un balón aforado de 1 litro, esto para neutralizar el pH del NaOH. Se realizó un filtrado por última vez y luego se dejó secar en un horno a 35 °C durante 48 horas obteniendo el polvo de cáñamo.

4.7 Tratamiento fibra de cáñamo

En el tratamiento de Cationización seleccionado, se realizó una solución de NaOH al 5%, la cual se calentó en un balón de tres bocas sobre un agitador magnético. Se trabajó con una temperatura de 65 y 90 °C a 1500 rpm. Se agregó 1 gramo de cáñamo en estas condiciones durante 30 minutos, luego se agregaron distintas cantidades de EPTA para obtener mezclas con distintas concentraciones. Las primeras 3 muestras se mantuvieron a 65 °C y 1500 rpm, la muestra 4 se calentó hasta 90 °C y se agitó a 1500 rpm. Ambas muestras se agitaron durante 24 horas. Una vez pasadas las 24 horas las muestras de cáñamo fueron lavadas con agua destiladas hasta alcanzar un pH neutro y por último se neutralizó el EPTA con etanol hasta eliminar cualquier residuo de este.

En la tabla 11 se muestran las cantidades utilizadas para la reacción de Cationización. Los valores de EPTA utilizados fueron calculados para una concentración de 60%

Tabla 11. Cantidades utilizadas para la reacción.

Muestra	Condiciones	Cáñamo (g)	NaOH (g)	Agua (ml)	EPTA (ml)
M1	65 °C y 1500 rpm	1	2.5	50	1.66
M2	65 °C y 1500 rpm	1	2.5	50	4.17
M3	65 °C y 1500 rpm	1	2.5	50	8.34
M4	90 °C y 1500 rpm	1	2.5	50	8.34

Para la muestra M1 la preparación de la solución de NaOH al 5% comienza pesando 2.5 gramos en formato lenteja, luego estos se disolvieron en 20 ml de agua en un vaso precipitado, hasta conseguir una disolución homogénea. Luego se pasa a un matraz aforado y se completa con agua hasta llegar a los 50 ml. Esta solución es puesta en un matraz de 3 bocas con un reflujo sobre un agitador magnético y un termorregulador con termómetro digital como se muestra en la ilustración 21 (a) y (b) respectivamente.

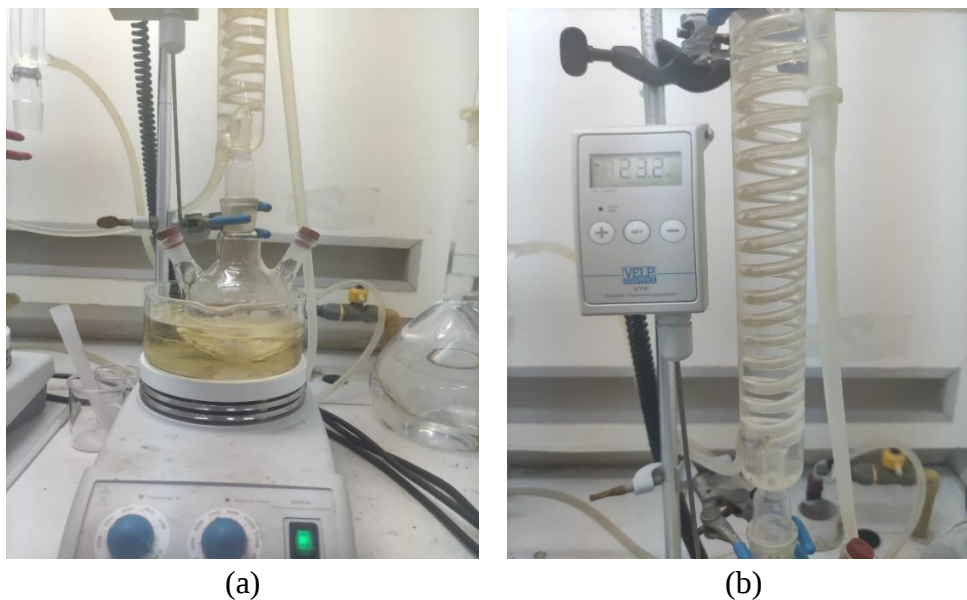


Ilustración 21. Preparación tratamiento de cationización: (a) agitador magnético con balón de 3 bocas; (b) termorregulador y reflujo.

Esta solución se agitó a una velocidad de 1500 rpm y se esperó hasta que la temperatura se regulara en 65 °C como se muestra en la ilustración 22 (a). Luego de esto, se agregó 1 gramo de cáñamo y se mantuvo en agitación durante 30 minutos teniendo la solución mostrada en la ilustración 22 (b). Pasado este tiempo se agregaron 1.66, 4.17 y 8.34 ml de EPTA respectivamente, manteniendo las condiciones de rpm y temperatura por 24 horas.

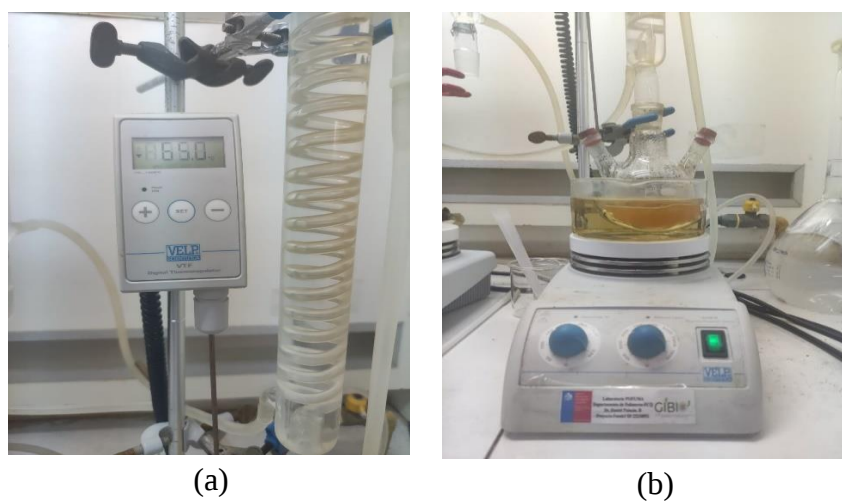
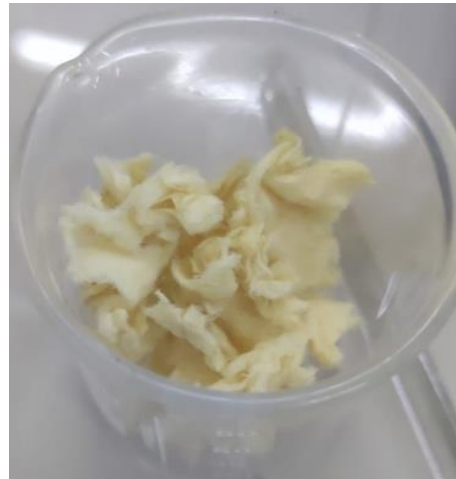


Ilustración 22. Tratamiento de cationización: (a) termo regulador en 65 °C; (b) solución con EPTA.

Pasado este tiempo la muestra de cáñamo se filtra y se lava con 100 ml de agua destilada dos veces, hasta conseguir un pH neutro como se muestra en la ilustración 23 (a). Luego se realiza un lavado con 100 ml de etanol 2 veces para eliminar cualquier resto de EPTA que podría quedar en la muestra, dando como resultado la fibra de cáñamo mostrada en la ilustración 23 (b).



(a)



(b)

Ilustración 23. Neutralización del EPTA: (a) filtrado del cáñamo con agua destilada; (b) cáñamo después de ser lavado con etanol.

El último paso con la fibra de cáñamo obtenida es secarla en el horno mostrado en la ilustración 24 (a) durante al menos 2 días para eliminar la humedad hasta obtener la muestra presentada en la ilustración 24(b).



(a)



(b)

Ilustración 24. Secado fibra de cáñamo: (a) horno; (b) fibra después de 2 días de secado.

Este procedimiento se repitió con cada muestra, pero variando la cantidad de EPTA en la solución. Para la muestra M4 se mantuvo una temperatura de 90 °C. Las muestras de cáñamo obtenidas en cada experimento mostrado se presentan en la ilustración 25, donde a primera vista se percibe que sufren una variación en su coloración. Una vez secadas las muestras, estas variaron su peso pasando de 1 a 0.85g cada muestra.



Ilustración 25. Muestras de cáñamo tratadas con EPTA.

4.8 Análisis SEM y EDS

Para poder analizar de manera adecuada si el tratamiento de cationización en base al EPTA ha funcionado se realizó un análisis SEM en el laboratorio de microscopia de la facultad de forestal de la universidad de concepción. En este análisis se usa un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto sólido ya sea orgánico o inorgánico, y esto permite observar la morfología de una muestra.

Para el análisis SEM se colocó la muestra sobre un soporte llamado pin stub y sobre estos se colocó un disco adhesivo de doble cara con carbono para que también fuese conductor. Posteriormente, las muestras se cubrieron con un material conductor, de esta manera se mejoró la conductividad de la muestra, se redujo el daño térmico y mejoró la emisión de electrones secundarios que mejoran la calidad de la imagen.

El análisis EDS por otro lado, es un análisis elemental que cumple la función de detectar las moléculas que componen a la muestra. Esto se hace a través de los electrones desplazados por los átomos de los elementos presentes en la muestra.

4.9 Proporciones de la mezcla

En la tabla 12 se presentan las cantidades a utilizar de cada material para las probetas de control de PLA, probetas de cáñamo y PLA, probetas de cáñamo tratado y PLA, probetas de cáñamo tratado, compatibilizante y PLA. Considerando que las probetas tendrán una proporción de 5% cáñamo y 95% PLA.

Tabla 12. Proporciones y cantidades de cada material para la mezcla.

Probeta	PLA (%)	PLA (g)	Cáñamo (%)	Cáñamo (g)	GMA (ml)	EPTA (ml)	Glicerina (ml)
Control	100	68	0	0	0	0	0
PC	95	64.6	5	3.4	0	0	4
PCG	95	64.6	5	3.4	4	0	0
PCE90	95	64.6	5	3.4	0	8.34	4
PCGE90	95	64.6	5	3.4	4	8.34	0

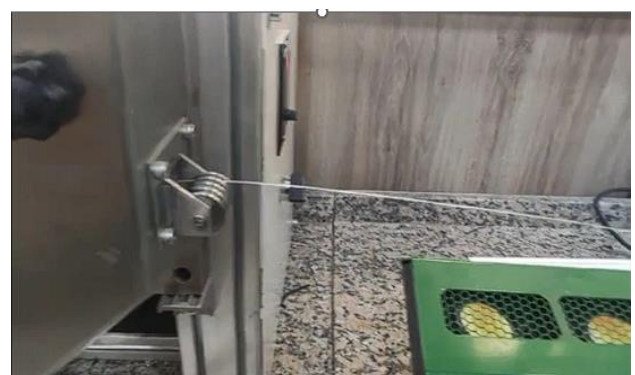
Las probetas PCGE 65 y PCGE 90 varían en la temperatura de control durante el tratamiento con el activador EPTA.

4.10 Confección

La confección de las probetas se llevó a cabo en el laboratorio de materiales compuestos de la Universidad de Concepción. Las primeras probetas que se realizaron con un 100% de PLA en formato pellet a través de la inyectora de un solo tornillo para ser usadas como muestra de control en los ensayos respectivos de tracción. Se utilizó una configuración de 150 °C en la boquilla, 160 °C grados en el calentador de la sección de compresión y una velocidad de salida de 50 rpm. El filamento obtenido se pasaba sobre los ventiladores del filabot para enfriarlo y luego era convertido en pellet como se muestra en la ilustración 26 (a) y (b), con una velocidad de 35 rpm para conseguir un flujo uniforme en la salida de la extrusora. Con el pellet resultante a través de la inyectora se hicieron las probetas para tracción que se muestran en la ilustración 27.



(a)



(b)

Ilustración 26. Filamento de PLA: (a) filamento saliendo de la extrusora; (b) filamento entrando para ser convertido en pellet



Ilustración 27. Probetas de PLA.

Para realizar las mezclas de cáñamo con PLA se usó la extrusora de un solo tornillo para conseguir un filamento con una distribución de la fibra uniforme en la matriz. Para lograr este proceso con la fibra de cáñamo no tratada fue necesario el uso de glicerina para que el polvo de cáñamo se uniera junto con el PLA y no se generara un filamento con concentraciones distintas a lo largo de este. En la ilustración 28 se muestra el proceso de extrusión del filamento con cáñamo.

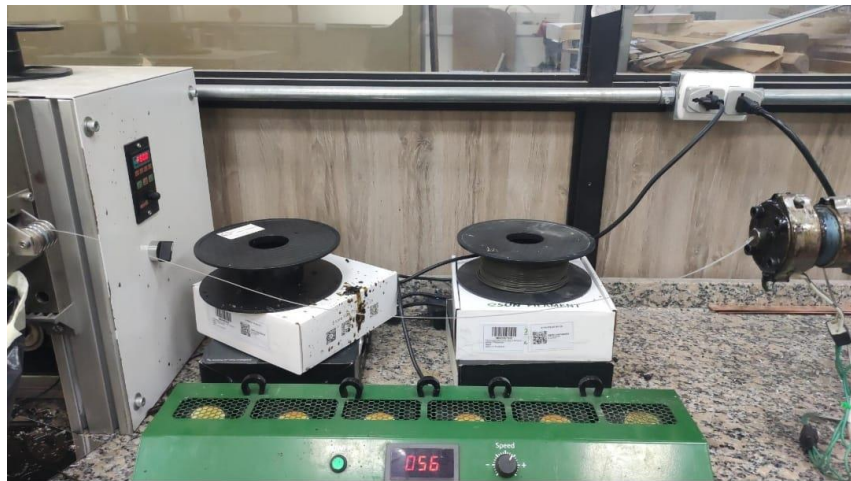


Ilustración 28. Extrusión de filamento con cáñamo.

Al momento de extruir se presentaron problemas para conseguir que el filamento saliera con una distribución uniforme, por lo cual se realizaron diferentes combinaciones de temperatura, velocidad y porcentajes de cáñamo.

En el primer caso se probó con la misma configuración de temperatura y revoluciones del PLA puro. Este filamento se hizo con un porcentaje de 20% en cáñamo, en los primeros momentos el filamento salió frágil y poroso por su gran cantidad de cáñamo. Luego de unos minutos la extrusora de un tornillo se tapó por la cantidad de cáñamo, dando paso solamente al PLA en estado líquido. En la ilustración 29 se muestra el filamento obtenido y en la ilustración 30 se muestran las probetas resultantes de este.



Ilustración 29. Filamento de PLA y cáñamo en 20%.



Ilustración 30. Probetas del filamento con 20% de cáñamo.

En el segundo caso se probó bajar la temperatura a 130 °C y 150 °C en la boquilla y en el calentador del área de compresión respectivamente, la velocidad de extrusión se redujo a 20 rpm. Estos cambios se hicieron con el objetivo de evitar que el cáñamo se quemara y diera el suficiente tiempo al PLA para poder fundirse. A diferencia del caso anterior, la extrusora se tapó antes de que alcanzara a salir el filamento correctamente, dando paso a un filamento que contenía restos mínimos de cáñamo, con una distribución desordenada y no uniforme. Esto se evidencia a través de la ilustración 31, donde se presentan las probetas quienes poseen partes más claras y otras de un tono más oscuro que refleja la ausencia y presencia de cáñamo.



Ilustración 31. Probetas de cáñamo a baja temperatura.

En el tercer caso se probó volver a subir las temperaturas, pero esta vez variando el porcentaje de cáñamo a un 5% en peso y agregando glicerina para poder mezclarlo de forma más sencilla. Si bien el filamento en un comienzo salía de forma efectiva, a los pocos minutos y a pesar de la baja concentración de cáñamo la extrusora volvió a taparse con la fibra, dando paso al poco tiempo a solo el PLA en estado completamente líquido. Las probetas resultantes se muestran en la ilustración 32.



Ilustración 32. Probetas con 5% de cáñamo en extrusora de 1 tornillo.

En el último caso se probó fabricar el filamento en la extrusora de doble tornillo, se agregaron 3.4 gramos de cáñamo con 64.6 gramos de PLA para hacer una mezcla de 5% en cáñamo y 4 mililitros de glicerina para facilitar el unificar la mezcla de ambos. Las temperaturas fueron variando entre los 140 °C en el recorrido y 150 °C en la boquilla. La velocidad de salida se fue regulando según el flujo de filamento que salía de la extrusora, este filamento era enfriado en agua y vuelto pellet a una velocidad variable adaptada al flujo de salida. Este filamento salió con dureza considerablemente más alta que las veces anteriores, una distribución uniforme y un color café claro similar al del

cáñamo triturado. En la ilustración 33 se muestra el filamento saliendo de la extrusora de doble tornillo y en la ilustración 34 se muestra el pellet obtenido de la muestra PC (PLA-Cáñamo).

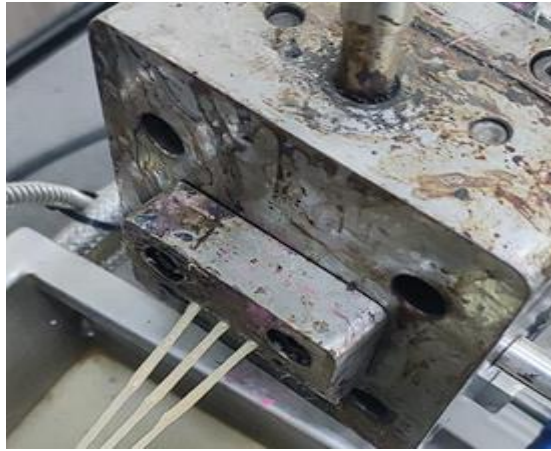


Ilustración 33. Filamento de PLA y cáñamo en extrusora de doble tornillo.



Ilustración 34. Pellet de PLA y Cáñamo al 5 %.

Ya que esta configuración dio los resultados esperados, se usó para fabricar las distintas configuraciones de filamento.

Para la configuración PCG se utilizaron 64.6 gramos de PLA, 3.4 gramos de cáñamo sin tratar y 4 mililitros de GMA. En la ilustración 35 se muestra el pellet obtenido en la muestra PCG.



Ilustración 35. Pellet de PLA, cáñamo y GMA.

Para la configuración PCE90 se utilizaron 64.6 gramos de PLA, 3.4 gramos de cáñamo tratado con EPTA (M4) y 4 mililitros de glicerina. En la ilustración 36 se muestra el pellet obtenido en la muestra PCE90.



Ilustración 36. Pellet de PLA y cáñamo tratado.

Para la configuración PCGE90 se utilizaron 64.6 gramos de PLA, 3.4 gramos de cáñamo tratado con EPTA (M4) y 4 mililitros de GMA. En la ilustración 37 se muestra el pellet obtenido en la muestra PCGE90.



Ilustración 37. Pellet de PLA con cáñamo tratado y GMA.

El pellet obtenido se dispuso en la inyectora a 150 °C, misma temperatura de la boquilla de la extrusora. El pellet derretido fue inyectado en el molde para probetas en tracción previamente calentado a 150 °C durante 15 minutos, este se dejaba enfriar en agua durante un minuto hasta que alcanzara la temperatura ambiente. Este proceso se replicó para cada muestra de filamento obteniendo las probetas mostradas en la ilustración.



Ilustración 38. Probetas PC, PCG, PCE90 y PCGE90 respectivamente.

Al momento de la fabricación de las probetas las mezclas mostraron complicaciones por su composición y el mal estado del molde, lo que generaba que las probetas se pegaran a este. Para las probetas con cáñamo sin tratar, la deformación e irregularidad era más notoria. Las probetas PC tendían a salir en un estado más pastoso, las cuales eran mucho más frágiles al momento de desmoldarlas. Por su parte Las probetas PCG, gracias a la presencia del GMA, a pesar de presentar esta característica más pastosa, eran más rígidas en el proceso de desmoldado. Si bien en estas presentaban deformaciones no eran tan notorias como en las probetas PC.

Para las probetas con cáñamo tratado, las deformaciones e irregularidades eran mucho menos notorias. Si bien las probetas PCE su estado era menos pastoso y algo más gomoso, al momento de desmoldarla y a pesar del uso de desmoldante, estas tendían a quedar pegadas al molde. Finalmente, las probetas PCGE eran las más sencillas de desmoldar, ya que estas eran mucho más firmes, uniformes y la adherencia al molde era mínima.

4.11 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron en la máquina de ensayos universales ProLine Z005 de Zwick Roell, esta se ubica en el laboratorio de prototipos de la Universidad de Concepción. Estos se muestran en la ilustración 39.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo según la norma ASTM D638, que establece los métodos de prueba estándar para las propiedades de tracción de plásticos, en probetas con forma de “hueso de

perro". Ya que las probetas fabricadas cumplen con la norma ASTM D638 tipo V, se hicieron 3 probetas por cada tipo de configuración para obtener una estadística adecuada.

Ya que se trata de un material dúctil, la velocidad de ensayo se eligió en un valor de $50 \pm 10\%$ mm/min, esta velocidad es indicada por la norma ASTM D638 en la tabla 1 para materiales no rígidos.

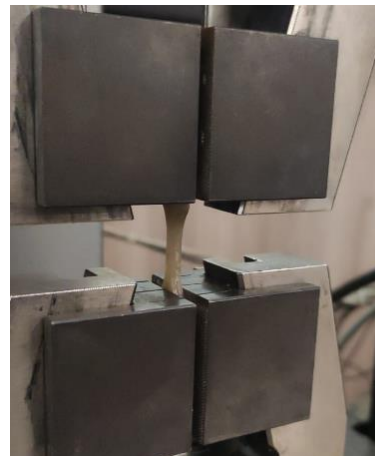
El objetivo del ensayo de tracción en cuestión es evaluar la eficiencia del tratamiento de cáñamo y el compatibilizante en su mezcla con el PLA.



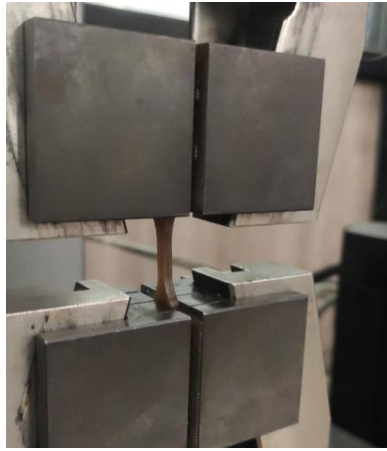
(a)



(b)



(c)



(d)



(d)

Ilustración 39. Ensayos de tracción: (a) Control; (b) PC; (c) PCE90; (d) PCG; (e) PCGE

CAPÍTULO 5: Resultados y análisis

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en los ensayos de tracción a las distintas probetas, análisis SEM y análisis EDS a las fibras de cáñamo con distintas concentraciones de EPTA.

5.1 Análisis SEM

Para poder analizar de manera adecuada si el tratamiento de cationización en base al EPTA ha funcionado correctamente se realizó un análisis SEM para ver la morfología de las muestras de cáñamo. Como muestra de control se utilizó el cáñamo sin ningún tratamiento para poder comparar la morfología y distribución de las hebras.

En la ilustración 40 se muestra la distribución de las hebras de cáñamo sin tratamiento y con tratamiento de cationización en las concentraciones nombradas en la tabla 11.

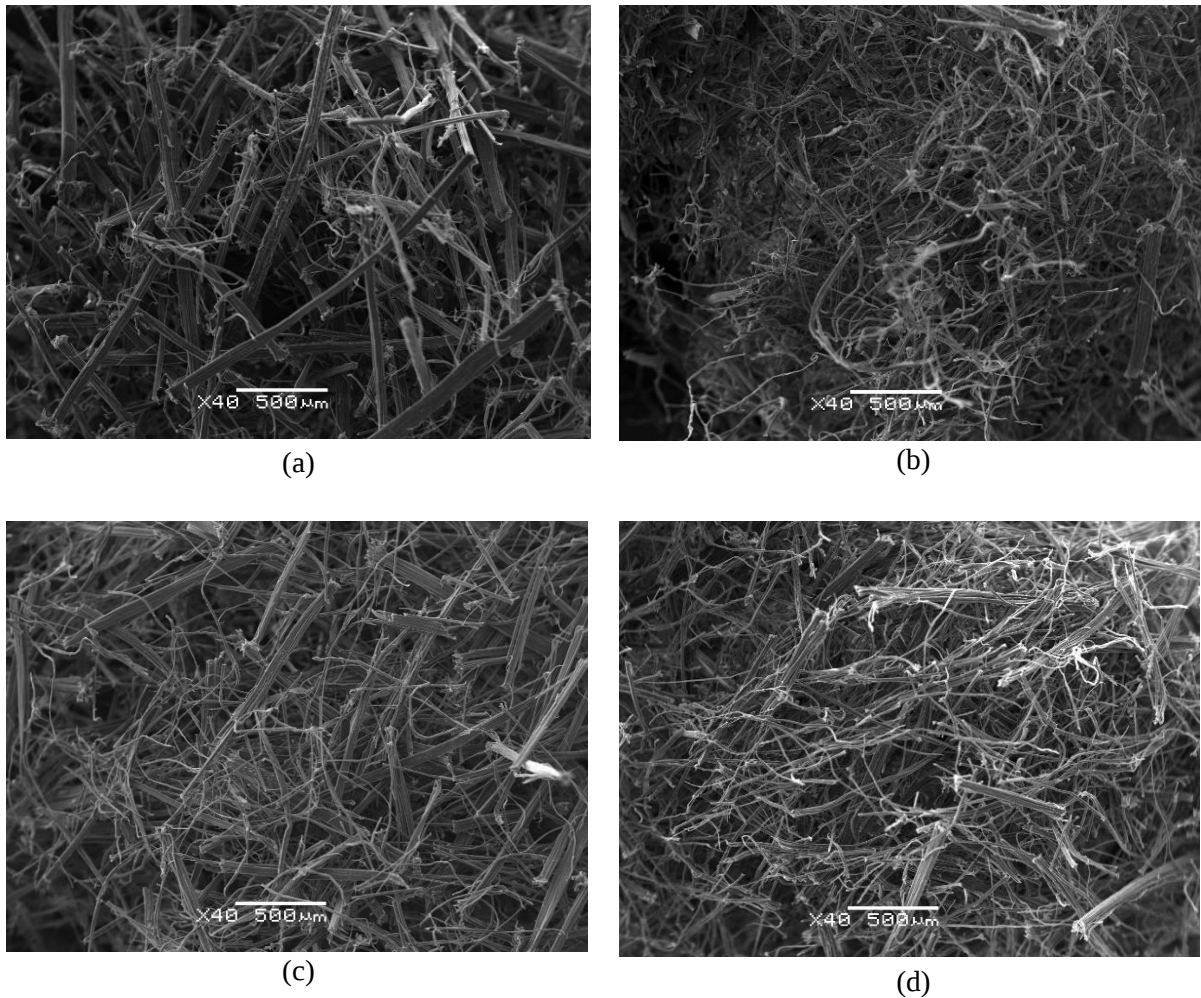


Ilustración 40. Distribución de las hebras de cáñamo: (a) M0 control; (b) M2; (c) M3; (d) M4;

La muestra de control tiende a tener una distribución de sus fibras más centrada y con una distribución mucho menor, por otra parte, la distribución de las hebras para las muestras M2, M3 y M4 es mucho más dispersa.

Al analizar las superficies de La muestra de control, M2 y M3 tienen una superficie prácticamente lisa, en cambio la muestra M4 sus fibras de cáñamo tienen una superficie mucho más rugosa. En la ilustración 41a, ilustración 41b, ilustración 41c, ilustración 41d, se muestra la superficie de las fibras de cáñamo en las distintas muestras.

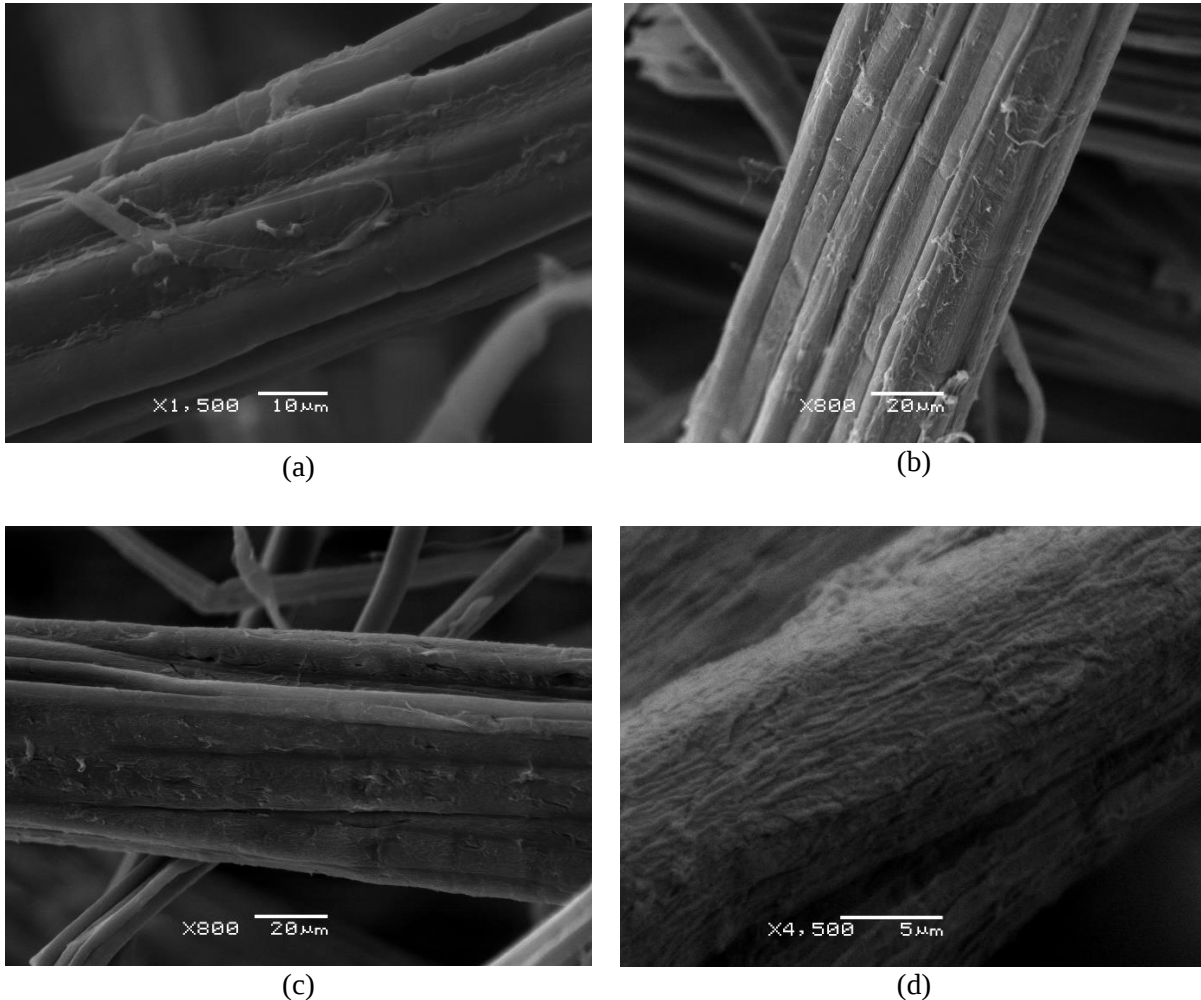


Ilustración 41. superficie de muestras de cáñamo: (a) Control; (b) M2; (c) M3; (c) M4.

Gracias a estos resultados, por el lado de la morfología se puede decir que el tratamiento de cationización con EPTA dio los resultados esperados en las distintas concentraciones, ya que en este tratamiento el cáñamo se carga positivamente para lograr una mejor dispersión de la fibra [20]. Por el lado de la morfología de la superficie de la fibra, la única muestra que presenta un cambio en su superficie es la muestra M4, esta muestra fue sometida a 8.34 ml de EPTA al igual que la muestra

M3, pero con la diferencia que en la muestra M4 el tratamiento se hizo a una temperatura de 90 °C. Las alta temperaturas pueden causar que las reacciones químicas sean más rápidas y eficientes en el caso de la cationización en base a EPTA [21].

5.2 Análisis EDS

Para poder verificar que la reacción de cationización con EPTA funcionó correctamente, se realizó un análisis EDS. Con esto se comprobará si las muestras de cáñamo tienen la presencia de nitrógeno entre sus elementos ya que este es quien entrega las cargas positivas. Puesto que la concentración de la muestra M1 es demasiado baja. El análisis EDS fue realizado a las muestras M2, M3 y M4. En la ilustración 42 y la ilustración 43 se muestran los resultados de los respectivos análisis EDS a cada muestra. Las tablas de datos se encuentran en el anexo B junto con la imagen de la región donde se realizó el análisis EDS.

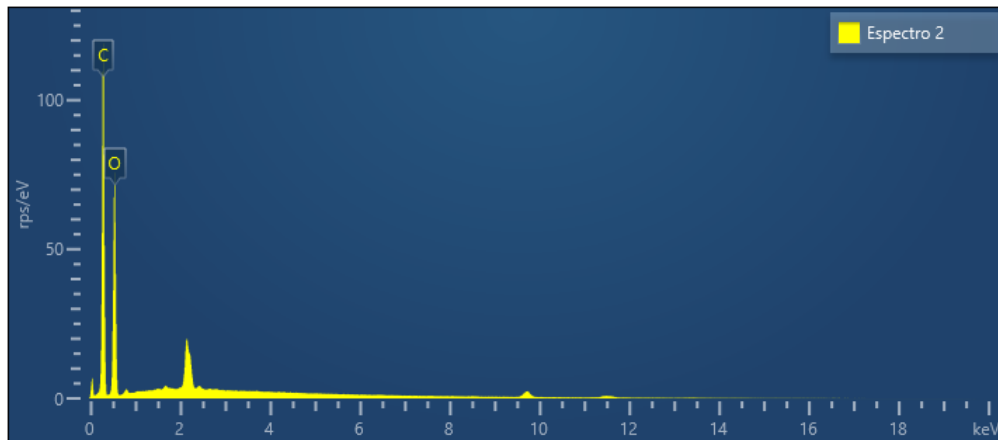


Ilustración 42. Análisis EDS M2.

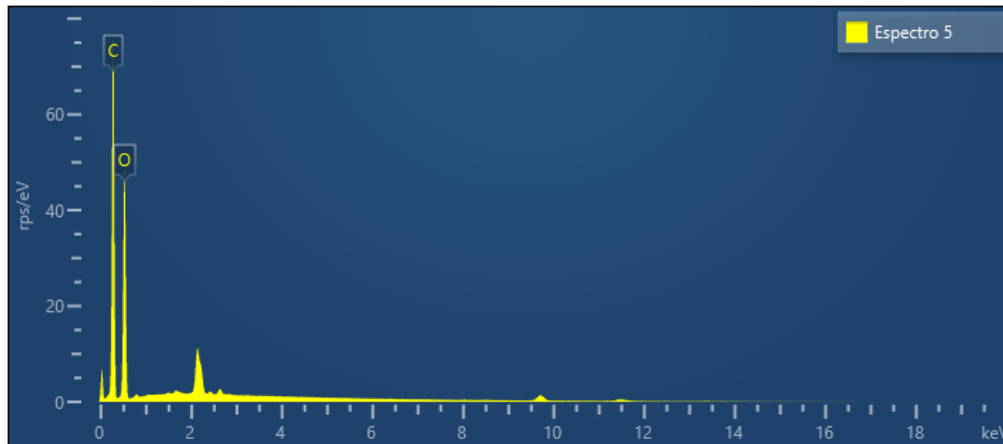


Ilustración 43. Análisis EDS M3.

En los resultados de los EDS se puede ver como la muestra M2 no presenta la partícula de nitrógeno en ninguna de las regiones de la muestra, esto se debe a que la concentración del reactivo no fue lo suficientemente alta para que la partícula de nitrógeno estuviera presente en la muestra M2. En la muestra M3 había una presencia de un 0.1% pero como la desviación estándar era de 0.3 esta se descartó. Por otro lado, la muestra M4 presento un 1% de nitrógeno respectivamente. Esto se muestra en el gráfico 3, esta diferencia se puede adjudicar al aumento en la temperatura que tiene la muestra M4 con respecto a la M3, ya que todas las demás condiciones fueron exactamente las mismas. Como la muestra M4 fue la que dio mejores resultados, el material con cáñamo tratado se fabricó con esta configuración.

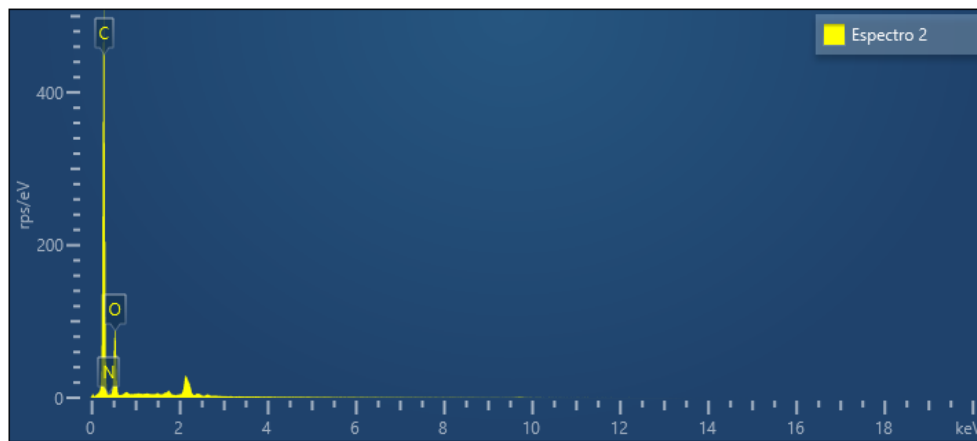


Ilustración 44. Análisis EDS M4.

5.3 Ensayo de tracción

En la tabla 13 y en las gráficas de la ilustración 45, se presentan los resultados del ensayo de tracción para cada una de las combinaciones estudiadas. La muestra Control, PC, PCG, PCE90 y PCGE90 corresponden a las probetas con solo PLA, mezclas con PLA-cáñamo sin tratar, mezclas con PLA-cáñamo sin tratar y GMA, PLA-cáñamo tratado y PLA-cáñamo tratado y GMA, respectivamente. Los valores σ , ε y E corresponden a la resistencia a la tracción, la deformación en los resultados y el módulo de elástico respectivamente.

Tabla 13. Resultados ensayo de tracción.

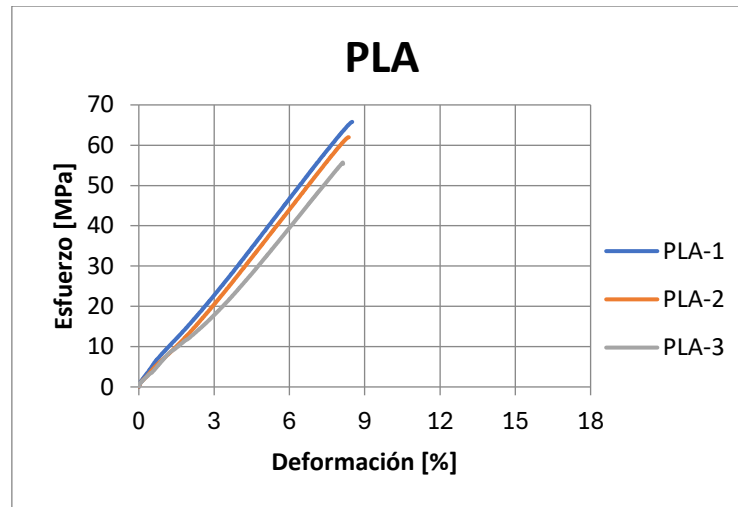
Probeta	N° de probeta	σ_t [MPa]	$\sigma_{tPromedio}$ [MPa]	ϵ %	$\epsilon_{Promedio}$ %	$E_{Promedio}$ [MPa]
Control	1	65.78	61.05	8.50	8.32	7.33
	2	61.98		8.35		
	3	55.38		8.12		
PC	1	1.80	7.47	0.48	1.73	4.32
	2	17.73		3.35		
	3	2.89		1.35		
PCG	1	41.70	31.49	7.51	5.47	5.75
	2	31.39		5.71		
	3	21.37		3.19		
PCE90	1	57.17	53.40	16.18	11.77	4.54
	2	53.88		11.67		
	3	49.16		7.45		
PCGE90	1	60.27	56.78	10.25	9.11	6.23
	2	52.18		8.45		
	3	57.89		8.64		

Con respecto a los resultados de resistencia a la tracción, mostrados en la tabla 13, se puede observar que la combinación PCGE90 presenta los mejores resultados. En esta mezcla la resistencia a la tracción disminuye en 7% con respecto a la probeta de control.

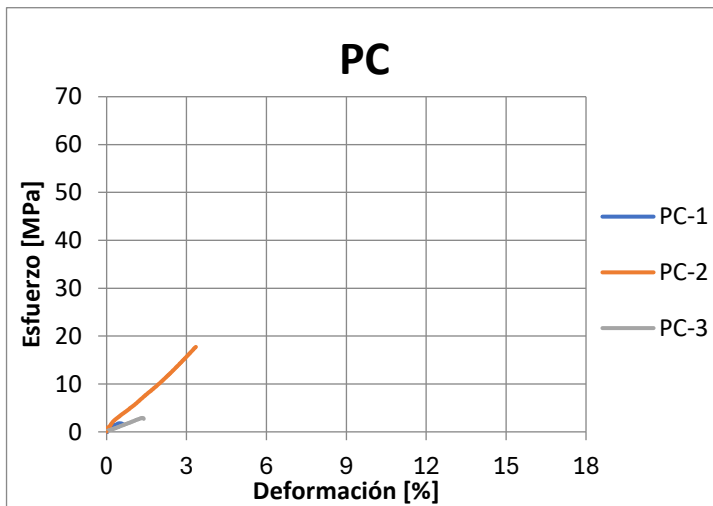
Por otra parte, al comprar las probetas de cáñamo sin tratamiento las muestras PC y PCG, respectivamente. Se puede apreciar la efectividad del uso de compatibilizante, ya que la resistencia a la tracción en PCG mejora hasta 4.22 veces con respecto a la mezcla PC.

En cuanto a las probetas con cáñamo tratado estas si bien sus resistencias a la tracción no lograron igualar a la muestra de control, se puede comprobar que el tratamiento por cationización en base a EPTA en la mezcla PCE90 mejoró su resistencia a la tracción en 7.15 veces con respecto a la muestra PC.

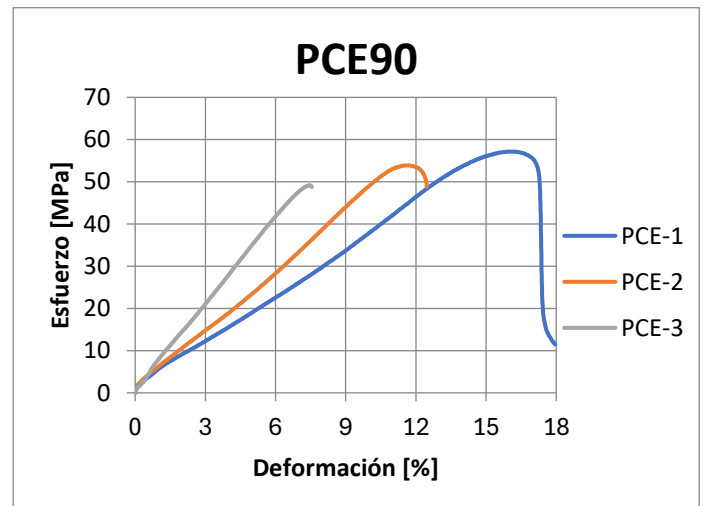
Esto nos muestra como el uso de EPTA en un tratamiento de cationización y la adhesión de un compatibilizante mejora la resistencia a la tracción en mezclas de cáñamo y PLA. Específicamente en 7.6 veces con respecto a la muestra PC.



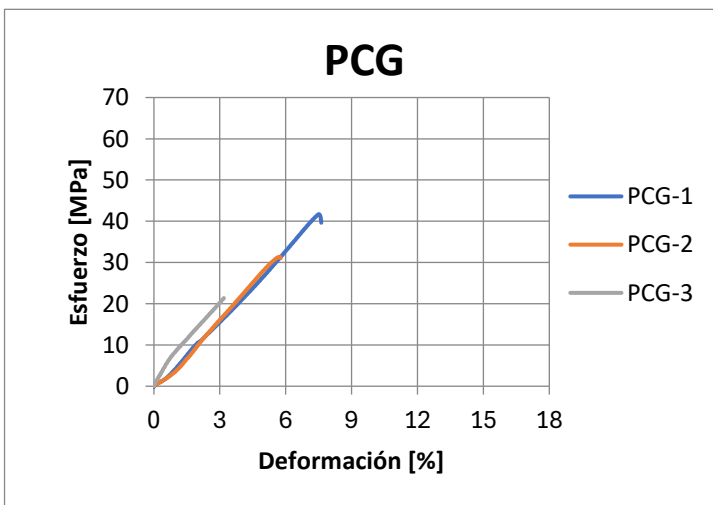
(a)



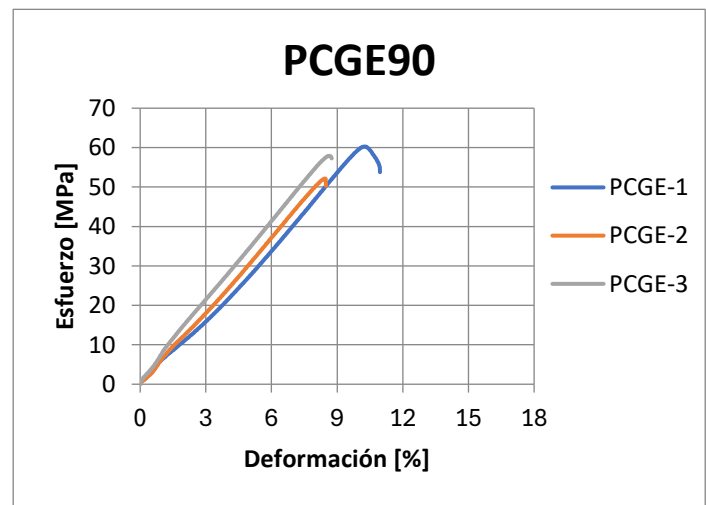
(b)



(c)



(d)



(d)

Ilustración 45. Gráficos esfuerzo v/s deformación: (a) Control; (b) PC; (c) PCE90; (d) PCG; (e) PCGE90.

En la ilustración 45 se puede ver un aumento en la deformación porcentual en las probetas que contienen fibra de cáñamo con tratamiento alcalino: PCE90 y PCGE90. Si bien este comportamiento varía y tiende a disminuir con la presencia de GMA, esto se debe a la adhesión interfacial efectiva donde los arranques de fibra presentes tienden a ser encapsulados con el PLA generando una mezcla más homogénea [11].

En cuanto a la ruptura de las probetas, las probetas de control, PC, PCG y PCGE90 tuvieron una falla frágil, donde al momento de agrietarse las probetas, estas fallan separándose en dos, siendo las PCGE90 las que más tardaron en llegar al punto de la ruptura. Por otra parte, las probetas PCE90 al momento de la falla, les aparecieron grietas sin producir la ruptura total, donde ambas partes duraron unidas por un período mucho más extenso de tiempo gracias al entrelazado de las fibras.

En la gráfica 4 se pueden ver resultados que presentan dispersión. Por parte de las probetas PCE90, estas presentaron una diferencia más notoria en sus deformaciones, esto se debe a la adhesión interfacial no tan efectiva donde se pueden apreciar mejor dos fases entre el PLA y el cáñamo [11]. Además, de que la presencia de fibras de cáñamo de un largo considerable (algunas de 2.7 milímetros) como se mostró en la ilustración 40, pueden generar mecanismos de endurecimiento que contribuyan a una fractura dúctil [22].

CAPÍTULO 6: Análisis de costo y viabilidad

En este capítulo se evalúan los principales costos que influyeron en cada una de las mezclas estudiadas, se tuvieron en cuenta las cantidades por gramos de mezclas. Además, se evalúa la viabilidad de implementación.

6.1 Costos

Los principales elementos utilizados para la fabricación de este compuesto son el cáñamo y el PLA. Al buscar los precios promedio del yute de cáñamo en diversas ferreterías a nivel regional como nacional, se puede ver que el costo promedio de un yute de cáñamo de aproximadamente 2 mm de espesor y aproximadamente 40 metros de largo es de \$1.880 y este consta con un peso aproximado de 80 gramos. por su parte el PLA en la gran mayoría de compañías comerciales como PRINT3X, 3Dparatodos, Maxi3D y Cicla 3D suelen venderlo por kilogramo en formato de filamento. La tabla 14 muestra los valores de los filamentos por kilogramo de las compañías nombradas.

Tabla 14. Precios del PLA por empresa.

Empresa	Precios del mercado
PRINT3X	\$10.990-\$15.990
3Dparatodos	\$10.990-\$14.990
Maxi3D	\$14.380-\$25.990
Cicla3D	\$12.390

El PLA utilizado se compró a la empresa Cicla3D, sabiendo que el kilo de PLA cuesta \$12.390 podemos saber que el gramo de PLA tiene un costo de \$12.39.

Para el caso de los tratamientos de cáñamo realizados, todos los reactivos son comprados a la empresa Merck, desde el NaOH hasta el GMA. Exceptuando la glicerina y el agua destilada que fueron una compra local. Los valores de los reactivos se muestran detallados en la tabla X en los cuales exceptuando el NaOH su precio es por L.

Tabla 15. Valores de los reactivos.

Reactivo	Medidas	Precios del mercado
Agua destilada	5L	\$1.900
NaOH (lentejas)	1kg	\$148.000
Ácido acético	1L	\$25.400
EPTA	1L	\$164.000
Etanol	2.5L	\$27.300
GMA	0.5L	\$86.000
Glicerina	0.5L	\$3.100

Además de los costos por reactivo y materias primas, se debe tomar en cuenta el valor de fabricación del filamento, pero por la dificultad de calcular el precio de fabricación industrial del filamento y como este valor será un costo fijo que afectará a todas las mezclas, no será necesario considerarlo para motivos de comparación. Los costos de fabricación de pellet para cada muestra se muestran en la tabla 16. Los cálculos de estos valores a detalle se especifican en el Anexo A.

Tabla 16. Costos asociados en la fabricación de filamento para cada mezcla.

Componente	Control	PC	PCG	PCE90	PCGE90
PLA (\$)	\$842,52	\$800,394	\$800,394	\$800,394	\$800,394
Cáñamo lavado (\$)	\$0	\$2.031,925	\$2.031,925	\$0	\$0
Cáñamo M4 (\$)	\$0	\$0	\$0	\$7.457,509	\$7.457,509
GMA (\$)	\$0	\$0	\$688	\$0	\$688
Glicerina (\$)	\$0	\$24.8	\$0	\$24.8	\$0
Total (\$)	\$843	\$2.832	\$3.520	\$8.283	\$8.946
Diferencia c/r al control	0,00%	236%	317,5%	882,5%	961,2%

Se debe tomar en cuenta que todos estos cálculos no consideraron, mano de obra ni mantenimiento de maquinaria, ya que las extrusoras suelen taparse y hay que limpiarlas regularmente.

El ver el notable aumento del costo en el filamento desde el cáñamo lavado con un 236% hasta el cáñamo tratado y combinado con GMA, se puede decir que esta no es una opción viable económicamente para la fabricación de un filamento con fibras naturales y en los mercados a gran escala estos valores pueden ser aún más perjudiciales.

6.2 Viabilidad de implementación

La implementación de un filamento de cáñamo y PLA para impresión 3D no llega a ser viable si se tienen en consideración los siguientes puntos:

- **Fabricación:** No se logra hacer una molienda del cáñamo en formato harina para asegurar una correcta distribución la fibra, además que los trozos de fibras de mayor tamaño pueden generar obstrucción en la boquilla de la impresora [20]. La distribución de la fibra en el filamento se da de una más uniforme a través de la extrusora de doble tornillo, esto puede no ser así al momento de una impresión 3D
- **Propiedades mecánicas:** La resistencia a la tracción debe ser lo suficientemente alta para la aplicación esperada, esto no se cumple al comprarlo con las propiedades del PLA por sí solo. Por parte de la temperatura de extrusión, en filamentos como el PLA suele rondar entre los 180-250 °C [20]. En el estudio, el cáñamo a temperaturas alrededor de los 170 °C mostraba

signos de estar quemado, esto complica la correcta impresión a partir de un filamento compuesto.

- Económico: Los valores del tratamiento del cáñamo elevan de sobremanera los precios de fabricación del filamento, a través de los tratamientos químicos por sobre todo el reactivo EPTA usado para la cationización y el uso de cáñamo comprado de manera local. Este punto puede variar un poco si se logra establecer un convenio donde se puedan obtener los desechos de los tallos de cáñamo para la fabricación del filamento
- Ecológico: Ya que tanto el PLA y el cáñamo son biodegradables, estos 2 elementos no representan un problema. Por parte de los tratamientos químicos, a la fibra de cáñamo se le hacen los suficientes lavados y sus respectivas neutralizaciones según el tratamiento elegido. La mayor problemática está en la cantidad de agua utilizada para lavar la fibra de cáñamo donde fueron necesarios 6L por 80g de cáñamo.

CAPÍTULO 7: Conclusiones y trabajo futuro

7.1 Conclusiones

Se estudio la efectividad de fabricar un filamento a base de fibra de cáñamo y PLA con el objetivo de ser implementado para impresión 3D. Para esto se hicieron probetas con un 5% de cáñamo en peso y se evaluó la interacción entre la fibra y la matriz a través de un ensayo de tracción, análisis SEM y EDS. Las probetas se fabricaron con cáñamo con tratamiento cationizante en base a EPTA, sin tratamiento, con GMA y sin GMA.

Los ensayos de tracción mostraron que el uso de las fibras de cáñamo con tratamiento cationizante a base de EPTA mejoró la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz de PLA, incrementando la resistencia a la tracción en comparación a las muestras sin tratamiento. Este aumento significativo en las propiedades mecánicas demuestra la eficiencia del tratamiento por cationización,

El compatibilizante GMA fue indispensable para tener una mejor cohesión entre la fibra de cáñamo y el PLA, esto reflejó un aumento en las propiedades mecánicas de las probetas que incluyeron este activo. Las muestras con cáñamo tratado y GMA presentaron un aumento significativo en sus resistencias a la tracción en comparación con las muestras de cáñamo sin tratamiento, gracias a esto podemos comprobar la efectividad del GMA en la funcionalización del filamento.

Si bien se vieron mejoras en la resistencia a tracción de las mezclas con cáñamo tratado y el uso de GMA, estas no alcanzaron los valores del PLA puro. Además, los valores asociados a los tratamientos del cáñamo y el uso de compatibilizantes, representan un desafío para la implementación y viabilidad del filamento.

En este estudio se pudo demostrar la capacidad de implementar fibras naturales con el PLA y compatibilizantes para aplicaciones en impresión 3D. Debido al limitado número de investigaciones sobre tratamientos en la fibra de cáñamo y su implementación para un filamento en base de PLA. Este estudio analiza cómo los tratamientos de activación de los grupos OH, como la cationización en base a EPTA, junto al uso de compatibilizantes, mejoran las propiedades mecánicas del filamento en base a cáñamo y PLA.

7.2 Trabajos futuros

En futuros trabajos el enfoque debe ser en optimizar los tratamientos químicos de los grupos OH, desde el punto del tratamiento elegido, la temperatura de reacción y la concentración. Por otra parte, el uso de compatibilizantes, las cantidades de agua y buscar abaratar los costos de producción, para lograr hacer un filamento viable en la industria.

REFERENCIAS

- [1] J. Torres, J. Cotel, J. Karl, A.P. Gordon, Mechanical property optimization of FDM PLA in shear with multiple objectives, *JOM* 67 (5) (2015) 1183–1193,
- [2] B.M. Tymrak, M. Kreiger, J.M. Pearce, Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions, *Mater. Des.* 58 (2014) 242–246,
- [3] H. Lu, Madbouly, S. A., Schrader, J. A., Srinivasan, G., McCabe, K. G., Grewell, D., Kessler, M. R., & Graves, W. R. (2014). Biodegradation behavior of poly(lactic acid) (PLA)/Distiller's dried grains with solubles (DDGS) composites. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(12), 2699-2706. <https://doi.org/10.1021/sc500440q>
- [4] C. Rajeshkumar, S. Arvinth Seshadri, G.L Devnani (2021) Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review 2-2 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127483>
- [5] R. Siva, S.S. Reddy, S. Kishore, K. Gokul, T. Arun (2021) Comparison of Mechanical Properties and Water Absorption Test on Injection Molding and Extrusion - Injection Molding Thermoplastic Hemp Fiber Composite 4383-4384, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.189>
- [6] X. Xiao, Venkata S. Chevali, Pingan Song, Dongning He, Hao Wang R (2019) Polylactide/hemp hurd biocomposites as sustainable 3D printing feedstock 5-7, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107887>
- [7] I. Campozano. M, M. Riera (2022) Ácido poliláctico: una revisión de los métodos de producción y sus aplicaciones 44-45 <https://doi.org/10.5281/zenodo.6908007>
- [8] C. L. Serna, S. A. de Rodríguez y A. F. Albán. (2003) “Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones”, *Ingeniería y Competitividad* 16-26, <https://doi.org/10.25100/iyv.v5i1.2301>
- [9] Zia, A. (2021) Study of Hemp-PLA Composite Filament for Fused Filament Fabrication Manufacturing Process [Tesis de maestría] Colorado State University-Pueblo
- [10] N. Stevulova, J. Cigasova, A. Estokova, E. Terpakova, A. Geffert, F. Kacik, E. Singovszka, M. Holub, Properties characterization of chemically modified hemp hurds, *Materials* 7 (2014) 8131–8150, <https://doi.org/10.3390/ma7128131>
- [11] B. Khan, Haining. N, V. Chevali, P. Warner, J. zhu, H. Wang. (2018) Glycidyl methacrylate-compatible poly(lactic acid)/hemp hurd biocomposites: Processing, crystallization, and thermo-mechanical response 3-4, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.004>
- [12] Rina Chokshi, Hossein Zia, “Hot-Melt Extrusion Technique: A Review”, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*(2004) 3: 3-16. <https://www.researchgate.net/publication/26617890>
- [13] FOSS ARGENTINA. (23 de abril del 2024) CT 293 Cyclotec™ <https://www.fossanalytics.com/es-ar/products/ct-293-cyclotec>
- [14] Mott, R.L. “Resistencia de materiales Aplicada”, Prentice hall. 3ra Edición, México, 1998
- [15] AIMPLAS Instituto tecnológico del plástico. Ensayo de flexión. Ensayo de flexión. (23 de abril del 2024). <https://www.aimplas.es/laboratorio/plasticos-aditivos-composites/propiedades-mecanicas/ensayo-flexion/>
- [16] Zwickroell. Ensayo de materiales/ensayo de flexión. (23 de abril del 2024) <https://www.zwickroell.com/es/sectores/ensayo-de-materiales/ensayo-de-flexion/>

- [17] Skuratowiez. B. (2023) Mechanical properties of hemp fiber reinforced polylactic acid composites [Tesis de maestría] Oregon State University Honor college.
- [18] S. Saini, Y. F. Çigdem, N. B. Mohamed, B Julien. Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.002>
- [19] S. Lin, H Shuanfeng, L. Zhipeng, Y. Xiaoli. Development of short basalt fiber reinforced polylactide composites and their feasible evaluation for 3D printing applications (2019) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.085>
- [20] Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L.S., Malho, J.M., Ankerfors, M., Lindström, T., Ruokolainen, J., Laine, J., Österberg, M., (2011). The behaviour of cationic nanofibrillar cellulose in aqueous media. *Cellulose* 18 (5), 1213–1226. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9577-0>
- [21] Héctor J. Prado, María C. Matulewicz. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011>
- [22]] S. Pilla, S. Gong, E. O'Neill, R.M. Rowell, A.M. Krzysik, Polylactide-pine wood flour composites. 48 (2008) 578–587 <https://doi.org/10.1002/pen.20971>
- [23] M. H. Hartmann, «High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers», en *Biopolymers from Renewable Resources*, 1.a ed., D. L. Kaplan, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 367-411

Anexo A: Costos

Lavado de la fibra de cáñamo

En la Tabla 1A se presentan los precios de referencia para el lavado del cáñamo.

Tabla 1A. Costos de los materiales para el lavado de la fibra de cáñamo

Componente	Formato	Unidad	\$	\$/unidad
Cáñamo	80g	g	\$1.880	\$23.5
Agua destilada	5L	L	\$1.900	\$380
NaOH	1kg	g	\$148.00	\$148
Ácido acético	1L	ml	\$25.000	\$25

Para el lavado de la fibra de cáñamo se realizó una solución de NaOH al 5% en 1 litro de agua destilada para poder lavar los 80g de cáñamo y para neutralizar el NaOH se hizo una solución de ácido acético al 1% en un litro de agua destilada. En la tabla 2A se presentan los costos para hacer el lavado de la fibra de cáñamo.

Tabla 2A. Costos del lavado de la fibra de cáñamo.

Componente	Cantidad	\$
Cáñamo	80g	\$1.880
Agua destilada	6L	\$2.280
NaOH	50g	\$7.400
Ácido acético	10ml	\$250
Total		\$11.810

Además de los 2 litros de agua destilada utilizados para la solución de NaOH y ácido acético, también se tuvo que pasar por 4 procesos de filtrados en total para eliminar cualquier rastro de reactivo restante.

Tratamiento de las fibras

Para el tratamiento de las fibras se siguió el mismo proceso, pero variando la cantidad del reactivo EPTA. En la tabla A3 se muestran los costos de los componentes para el tratamiento de cáñamo en las distintas muestras.

Tabla A3. Costos de los componentes para el tratamiento de la fibra de cáñamo.

Componente	Formato	Unidad	\$	\$/unidad
Cáñamo lavado	80g	g	11.810	\$147,625
Agua destilada	1L	ml	380	\$0.38
NaOH	1kg	g	148.000	\$148
EPTA	1L	ml	164.000	\$164
Etanol	2.5L	ml	27.300	\$1,092

En la tabla A4 se muestra los costos asociados al tratamiento de cada muestra de cáñamo.

Tabla A4. Costos del tratamiento de cada muestra de cáñamo.

Componente	M1	M2	M3	M4
Cáñamo lavado (\$)	\$147.625	\$147,625	\$147,625	\$147,625
Agua destilada (\$)	\$95	\$95	\$95	\$95
NaOH (\$)	\$370	\$370	\$370	\$370
EPTA (\$)	\$272,24	\$683.88	\$1.367,76	\$1.367,76
Etanol (\$)	\$273	\$273	\$273	\$273
Total (\$)	\$1.097,865	\$1.509,505	\$2.193,385	\$2.193,385

Todos estos valores de muestras son por 1g de cáñamo bajo el tratamiento de cationización.

Fabricación de filamentos.

Todos los filamentos de PLA mezclado tendrán una concentración de cáñamo del 5% y el cáñamo tratado utilizado corresponde al de la muestra M4. En la tabla A5 se muestra los costos de los componentes para la fabricación del filamento.

Tabla A5. Costos de los componentes para el filamento.

Componente	formato	Unidad	\$	\$/unidad
Cáñamo lavado	1g	g	597,625	\$597,625
Cáñamo M4	1g	g	2.193,385	\$2.193,385
PLA	1kg	g	12.390	\$12,39
GMA	0.5L	ml	86.000	\$172
Glicerina	0.5L	ml	3.100	\$6.2

Las cantidades específicas de cada material utilizadas para confeccionar el filamento se encuentran en la sección 4.10. La tabla A6 muestra el costo de fabricación de los distintos filamentos.

Tabla A6. Costo de fabricación de los distintos filamentos.

Componente	Control	PC	PCG	PCE90	PCGE90
PLA (\$)	\$842,52	\$800,394	\$800,394	\$800,394	\$800,394
Cáñamo lavado (\$)	\$0	\$2.031,925	\$2.031,925	\$0	\$0
Cáñamo M4 (\$)	\$0	\$0	\$0	\$7.457,509	\$7.457,509
GMA (\$)	\$0	\$0	\$688	\$0	\$688
Glicerina (\$)	\$0	\$24.8	\$0	\$24.8	\$0
Total (\$)	\$843	\$2.832	\$3.520	\$8.283	\$8.946
Diferencia c/r al control	0,00%	236%	317,5%	882,5%	961,2%

Anexo B: EDS

En la ilustración B1 se muestra la región específica de la muestra M2 donde se llevó a cabo el EDS.

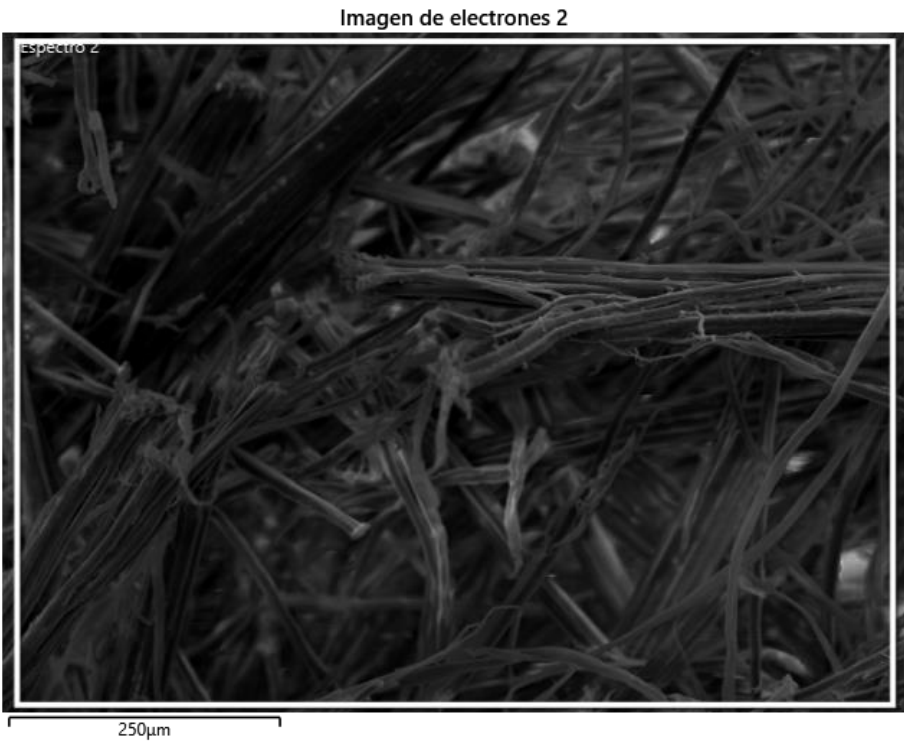


Ilustración B1. Región de la muestra M2.

En la tabla B1 se pueden ver los elementos que constituyen a la muestra M2 y sus porcentajes en peso.

Tabla B1. Resultado análisis EDS muestra M2.

Espectro 2				
Elemento	Tipo de línea	% peso	Sigma % peso	% atómico
C	Serie K	51.55	0.13	58.63
O	Serie K	48.45	0.13	41.37
Total		100.00		100.00

EDS muestra 3

En la ilustración B2 se muestra la región específica de la muestra M3 donde se llevó a cabo el EDS respectivo.

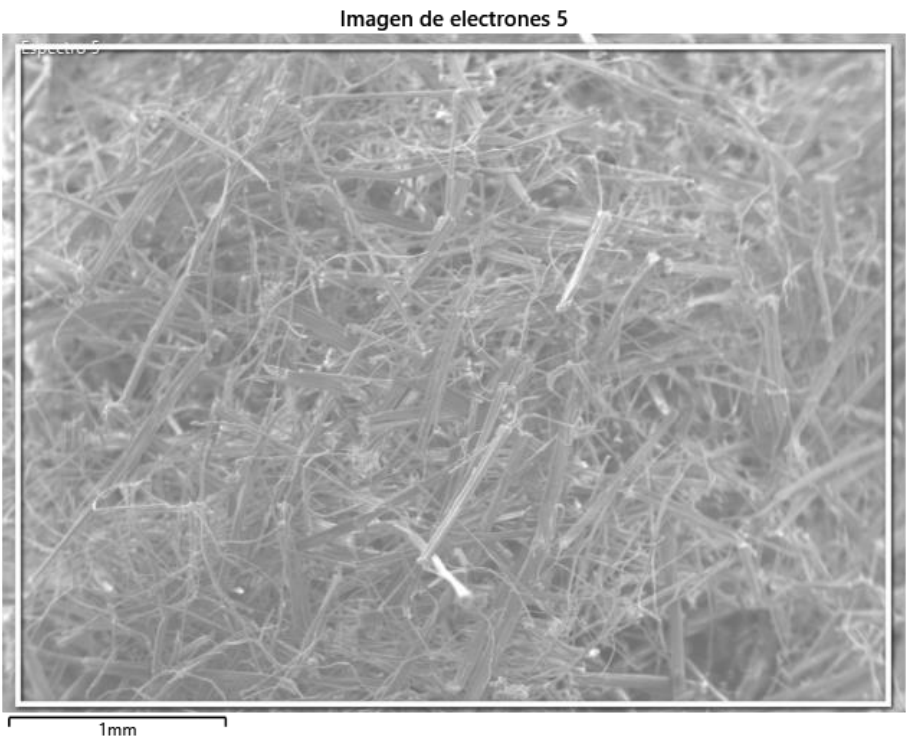


Ilustración B2. Región de la muestra M3.

En la tabla B2 se pueden ver los elementos que constituyen a la muestra M3 y sus porcentajes en peso.

Tabla B2. Resultado análisis EDS muestra M3.

Espectro 5				
Elemento	Tipo de línea	% peso	Sigma % peso	% atómico
C	Serie K	51.44	0.14	58.52
O	Serie K	48.56	0.14	41.48
Total		100.00		100.00

EDS muestra 4

En la ilustración B3 se muestra la región específica de la muestra M4 donde se llevó a cabo el EDS respectivo.

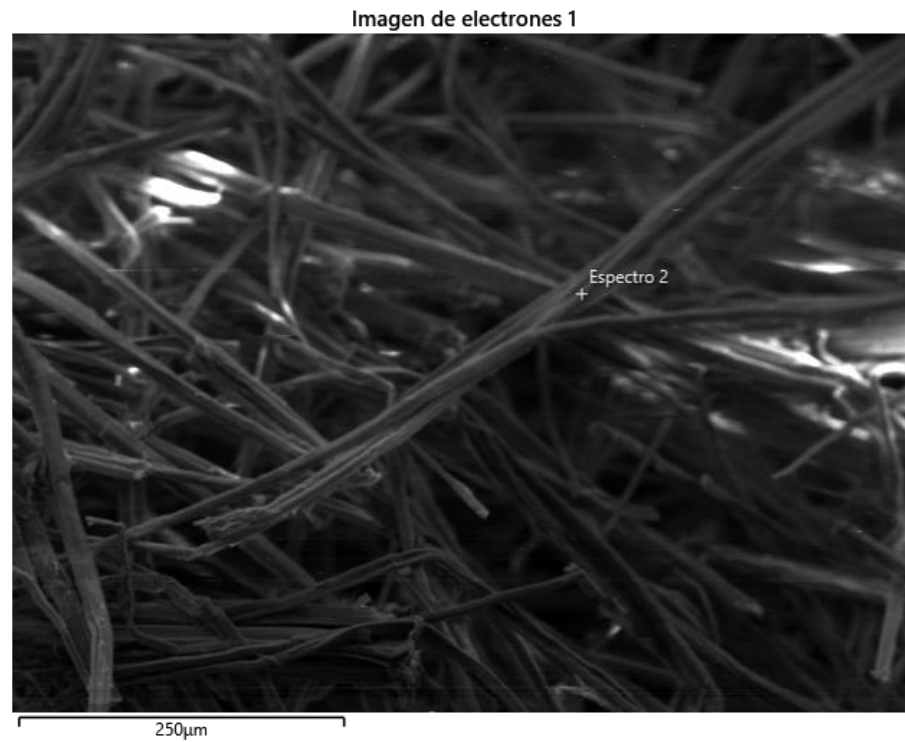


Ilustración B3. Región de la muestra M4.

En la tabla B3 se pueden ver los elementos que constituyen a la muestra M4 y sus porcentajes en peso.

Tabla B3. Resultado análisis EDS muestra M3.

Espectro 2				
Elemento	Tipo de línea	% peso	Sigma % peso	% atómico
C	Serie K	78.81	0.59	83.10
O	Serie K	20.12	0.24	15.93
N	Serie K	1.07	0.70	0.97
Total		100.00		100.00