

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



**Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y
Caracterización de Materiales**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Material para impresión 3D basado en resinas naturales de
colofonia**

Autor

Cristina Paola Pavón Vargas

Dirigido por

Juan López Martínez

Miguel Fernando Aldás Carrasco

ALCOY, JULIO 2019

Resumen

En el presente trabajo de fin de máster se prepararon mezclas de Policaprolactona (PCL) con colofonia (GR) y cera de abeja (BW), que se utilizaron para la preparación de filamentos para ser empleados en procesos de impresión 3D. Además, con el fin de caracterizar los materiales y determinar el efecto de la adición de GR, BW o la mezcla de ambos (GR_BW) sobre las propiedades de la PCL se imprimieron probetas de ensayos mecánicos y se realizaron análisis térmicos, mecánicos, estructurales, de humectabilidad y color. En el proceso de impresión 3D se escogió el patrón de llenado de los objetos a imprimir y establecieron las temperaturas de cama y de extrusión para cada material, se determinó que el material PCL_GR_BW presenta un mejor comportamiento en la impresión 3D. La caracterización térmica de las probetas permitió determinar que los aditivos empleados son miscibles y compatibles con la PCL, mientras que con la caracterización mecánica se estableció que la adición de GR_BW le proporciona una mayor resistencia a la tracción al filamento de modo que facilita la impresión en 3D. Por el contrario, la adición de BW le confiere demasiada ductilidad a la mezcla lo que dificulta su procesamiento. En el FTIR se puede inferir una interacción entre la PCL y los aditivos usados. Se encontró que los aditivos naturales empleados actuaron como plastificantes, pero se estableció que aquellos materiales en los que se usó GR presentaron una menor plastificación, debido a la rigidez propia de este aditivo, lo que confirió mejores propiedades mecánicas al material.

Palabras clave: colofonía, cera de abeja, policaprolactona, aditivos naturales, impresión 3D

Abstract

In the present work, mixtures of Polycaprolactone (PCL) were prepared with gum rosin (GR) and beeswax (BW), which were used to prepare filaments for 3D printing processes. In addition, to characterize the materials and determine the effect of the addition of GR, BW or the mixture of both (GR_BW) on the properties of the PCL, mechanical test specimens were printed and thermal, mechanical, structural, wettability and color analyzes were carried out. In the 3D printing process, the filling pattern of the objects to be printed was chosen and the bed and extrusion temperatures for each material were established. It was determined that the material PCL_GR_BW has a better behavior in 3D printing. The thermal characterization of the specimens allowed to determine that the additives used are miscible and compatible with the PCL, while with the mechanical characterization it was established that the addition of GR_BW provides a greater tensile strength to the filament which facilitates the processing in a 3D printer. On the contrary, the addition of BW gives the mixture too much ductility, which makes its processing difficult. In the FTIR, an interaction between the PCL and the additives used was detected. It was found that the natural additives used acted as plasticizers. However, those materials in which GR was used had a lower plasticization, due to the inherent rigidity of this additive, which confer better mechanical properties to the material.

Keywords: gum rosin, beeswax, polycaprolactone, natural additives, 3D printing

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. BIOPOLÍMEROS	13
1.2. POLICAPROLACTONA (PCL)	18
1.2.1. Estructura y propiedades de la policaprolactona	19
1.2.2. Aplicaciones de la policaprolactona	21
1.3. RESINAS	22
1.3.1. Composición de resinas naturales	23
1.3.2. Resina de Pino	24
1.3.2.1. Resinación	25
1.3.2.2. Componentes de la resina de Pino	27
1.3.2.3. Propiedades de la colofonia	28
1.3.2.4. Fuentes de colofonia	31
1.3.2.5. Actividad antimicrobiana de la colofonia	33
1.4. CERA DE ABEJA (BW)	33
1.4.1. Propiedades de la cera de abeja	34
1.4.2. Composición de la cera de abeja	35
1.5. IMPRESIÓN 3D	36
1.5.1. Impresión 3D por fundido de filamento	37
1.6. ESTADO DEL ARTE	39
2. OBJETIVOS	49
2.1. OBJETIVO GENERAL	49
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
3.1. MATERIALES	51
3.2. MÉTODOS	51
3.2.1. Elaboración del filamento	51
3.2.1.1. Preparación de las mezclas	51
3.2.1.2. Extrusión del material	51
3.2.1.3. Extrusión del filamento	53
3.2.2. Impresión 3D	53

3.2.2.1.	Selección del patrón de llenado	53
3.2.2.2.	Parámetros de impresión	58
3.3.	CARACTERIZACIÓN	59
3.3.1.	Caracterización térmica	59
3.3.1.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	59
3.3.1.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	61
3.3.2.	Caracterización mecánica	63
3.3.2.1.	Ensayos de resistencia a la tracción	63
3.3.2.2.	Ensayos de resistencia a la flexión	65
3.3.2.3.	Dureza	67
3.3.3.	Caracterización por otras técnicas.....	69
3.3.3.1.	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	69
3.3.3.2.	Ángulo de contacto	71
3.3.3.3.	Temperatura de flexión bajo carga (HDT)	74
3.3.3.4.	Medición de color	75
4.	RESULTADOS	79
4.1.	ELABORACIÓN DE FILAMENTO	79
4.2.	IMPRESIÓN 3D	80
4.2.1.	Selección del patrón de llenado	80
4.2.2.	Parámetros de impresión	82
4.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS	85
4.3.1.	Caracterización térmica	85
4.3.1.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	85
4.3.1.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	88
4.3.2.	Caracterización mecánica	91
4.3.2.1.	Ensayos de resistencia a la tracción	91
4.3.2.2.	Ensayos de resistencia a la flexión	96
4.3.2.3.	Dureza	99
4.3.3.	Caracterización por otras técnicas.....	101
4.3.3.1.	Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	101
4.3.3.2.	Ángulo de contacto	103

4.3.3.3.	Temperatura de flexión bajo carga (HDT).....	105
4.3.3.4.	Medición de color	107
5.	CONCLUSIONES	112
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de polímeros de acuerdo con efectos perjudiciales en su producción, uso y disposición final	14
Tabla 2. Propiedades físicas, térmicas y mecánicas de la policaprolactona.....	19
Tabla 3. Principales especies de Pinos que se usan en la producción de resina con el respectivo país productor.....	25
Tabla 4. Posición del doble enlace conjugado del ácido abiético y sus isómeros.....	29
Tabla 5. Grados de resina y sus propiedades.....	31
Tabla 6. Propiedades físicas de las resinas dependiendo de su fuente de obtención.....	32
Tabla 7. Número de publicaciones, total de citas y h-index para la policaprolactona, la colofonia y la cera de abeja	41
Tabla 8. Número de publicaciones, total de citas y h-index para la mezcla de colofonia y cera de abeja.....	44
Tabla 9. Número de publicaciones, total de citas y h-index para la impresión 3D de policaprolactona.....	46
Tabla 10. Resultados del ensayo de impacto Charpy para cada una de las probetas obtenidas por impresión 3D con diferentes patrones de llenado	82
Tabla 11. Parámetros de impresión 3D para PCL y sus mezclas con GR y BW	83
Tabla 12. Propiedades térmicas de PCL y sus mezclas con GR y BW obtenidas a partir del análisis DSC	87
Tabla 13. Temperatura de inicio de la degradación ($T_{5\%}$), temperatura final de degradación ($T_{90\%}$) y temperatura de mayor velocidad de descomposición térmica ($T_{m\acute{a}x}$) de la PCL y sus mezclas con GR y BW.....	90
Tabla 14. Propiedades mecánicas de tracción de las probetas (resistencia máxima, alargamiento a la rotura, y módulo elástico) de PCL y sus mezclas con GR y BW	91
Tabla 15. Propiedades mecánicas de tracción de los filamentos (resistencia máxima, alargamiento a la rotura, y módulo elástico) de PCL y sus mezclas con GR y BW	92
Tabla 16. Propiedades mecánicas de flexión de las probetas (resistencia máxima y módulo elástico) de PCL y sus mezclas con GR y BW.....	97
Tabla 17. Resultados de dureza Shore D, obtenidos para las probetas de PCL y sus mezclas con GR y BW	100
Tabla 18. Medidas de ángulo de contacto para las probetas de PCL y sus mezclas con GR y BW.....	104
Tabla 19. Medidas de HDT para las probetas de PCL y sus mezclas con GR y BW	106
Tabla 20. Parámetros de color obtenidos para el espacio CIEL*a*b* de PCL y sus mezclas con GR y BW	107

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Opciones renovables para producir biopolímeros.....	15
Figura 2. Oxidación del ciclohexanol a ácido adípico. Se puede ver la ϵ -caprolactona y el ácido 6-hidroxi hexanoico como productos intermedios de la reacción	18
Figura 3. Estructura molecular de la policaprolactona	19
Figura 4. Ejemplos de estructuras de a) mono, b) sesqui, c) di y d) tri terpenoides.....	24
Figura 5. Métodos de extracción de resina	26
Figura 6. Estructuras de los ácidos de abietano más comunes	29
Figura 7. Esquema de la técnica de impresión 3D por fundido de filamento.....	38
Figura 8. Artículos relacionados con: a) policaprolactona, b) colofonia y c) cera de abeja por año	41
Figura 9. Artículos relacionados con mezclas de colofonia y cera de abeja presentados por año	44
Figura 10. Artículos relacionados con impresión 3D de PCL por año.....	46
Figura 11. Extrusora Dupra S.L.....	52
Figura 12. Pellets de los materiales preparados. a) PCL_GR, b) PCL_BW, y c) PCL_GR_BW	52
Figura 13. Montaje del equipo empleado para la preparación de filamentos.....	53
Figura 14. Vista en 2D y 3D de las probetas de flexión y tracción en el software slic3er ...	54
Figura 15. Secuencia del patrón de llenado P1 de la probeta de flexión por de impresión 3D.	55
Figura 16. Secuencia del patrón de llenado P2 de la probeta de flexión por de impresión 3D.	56
Figura 17. Secuencia del patrón de llenado P3 de la probeta de flexión por de impresión 3D.	57
Figura 18. Máquina de impacto Charpy Metrotec.....	58
Figura 19. Impresora BCN3D con filamento de PCL puro colocado en la parte superior...	58
Figura 20. Representación esquemática de: a) calorímetro de compensación de potencia y b) calorímetro de flujo de calor.....	60
Figura 21. Calorímetro diferencial de barrido DSC 821 Mettler-Toledo.....	61
Figura 22. Balanza termogravimétrica Linseis.....	63
Figura 23. Máquina universal de ensayos Ibertest Elib, con mordazas mecánicas	64
Figura 24. Probeta típica para el ensayo de tracción	65
Figura 25. Esquema de la configuración del ensayo de flexión	66
Figura 26. Máquina universal de ensayos Ibertest Elib.....	67
Figura 27. Durómetro Instruments J Bot.....	69
Figura 28. Esquema de funcionamiento del sistema ATR	70
Figura 29. Espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum BX y ATR PIKE	71

Figura 30. Ángulos de contacto formados entre un líquido y una superficie sólida homogénea y lisa.....	72
Figura 31. Goniómetro Easy Drop Standard KRÜSS	73
Figura 32. Equipo VICAT/HDT DEFLX.....	75
Figura 33. Carta de color CIEL*a*b en el espacio.....	76
Figura 34. Espectrofotómetro Konica	77
Figura 35. Filamento de PCL	79
Figura 36. Secciones de filamentos de: a) PCL_GR, b) PCL_GR_BW, y c) PCL_BW.....	79
Figura 37. Probetas de flexión de PCL puro obtenidas mediante impresión 3D con diferentes patrones de llenado: a) P1, b) P2 y c) P3.....	81
Figura 38. Probetas de impresión 3D de PCL puro antes y después del ensayo de impacto Charpy	81
Figura 39. Probetas obtenidas por impresión 3D de a) PCL, b) PCL_GR, c) PCL_GR_BW, y d) PCL_BW.....	84
Figura 40. Curvas calorimétricas obtenidas mediante el segundo calentamiento desde -60°C a 250 °C en el ensayo DSC de la PCL pura y sus mezclas con GR y BW.....	86
Figura 41. Curvas calorimétricas obtenidas de mediante un enfriamiento desde 120 °C a -60 °C en el ensayo DSC de la PCL pura y sus mezclas con GR y BW	87
Figura 42. Curva TGA de PCL pura y sus mezclas con GR y BW.....	88
Figura 43. Curva DTG de PCL pura y sus mezclas con GR y BW.....	90
Figura 44. Comparación de la resistencia máxima a tracción de una probeta y un filamento de PCL y sus mezclas con GR y BW	94
Figura 45. Comparación del alargamiento de una probeta y un filamento de de PCL y sus mezclas con GR y BW.....	95
Figura 46. Comparación del módulo elástico a tracción de una probeta y un filamento de PCL y sus mezclas con GR y BW	96
Figura 47. Comparación de la resistencia máxima a flexión de PCL y sus mezclas con GR y BW.....	98
Figura 48. Comparación del módulo elástico a flexión de PCL y sus mezclas con GR y BW	99
Figura 49. Comparación de la dureza de la PCL y sus mezclas con GR y BW.....	101
Figura 50. Espectro de infrarrojo de PCL, PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW	102
Figura 51. Comparación de las medidas de ángulo de contacto de PCL y sus mezclas con GR y BW.....	104
Figura 52. Comparación de las medidas de HDT de PCL y sus mezclas con GR y BW... ..	106
Figura 53. Mapa de color CIEL*a*b* obtenido como resultado del ensayo de color y las respectivas probetas para: a), b)PCL, c), d) PCL_GR, d), e) PCL_GR_BW y f), g) PCL_BW	108
Figura 54. Parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* de PCL y sus mezclas con GR y BW. a) Valores de luminosidad (L), b) coordenada a*, c) coordenada b* y d) diferencias totales de color (dE) y del índice de amarillamiento (YI)	110

I. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. BIOPOLÍMEROS

Los polímeros son materiales que se han fabricado desde la década de 1920 [1] y se usan ampliamente en aplicaciones cotidianas y en el sector médico e industrial [2]. Además, los polímeros han alcanzado un alto grado de madurez en cuanto a la tecnología que se emplea para producirlos y a las propiedades que se pueden obtener mediante diferentes técnicas [1].

Sin embargo, en los últimos años ha crecido la preocupación por el uso de los polímeros tradicionales ya que se utilizan fuentes no renovables para su producción, además la disposición al final de la vida útil del material produce un fuerte impacto ambiental debido a que los polímeros tradicionales presentan compuestos tóxicos en su composición que se liberan al ser desechados [1], [2]. De esta forma, se ha producido un aumento en el interés por desarrollar polímeros más sustentables, que reduzcan la dependencia del petróleo y que puedan reciclarse o biodegradarse [2].

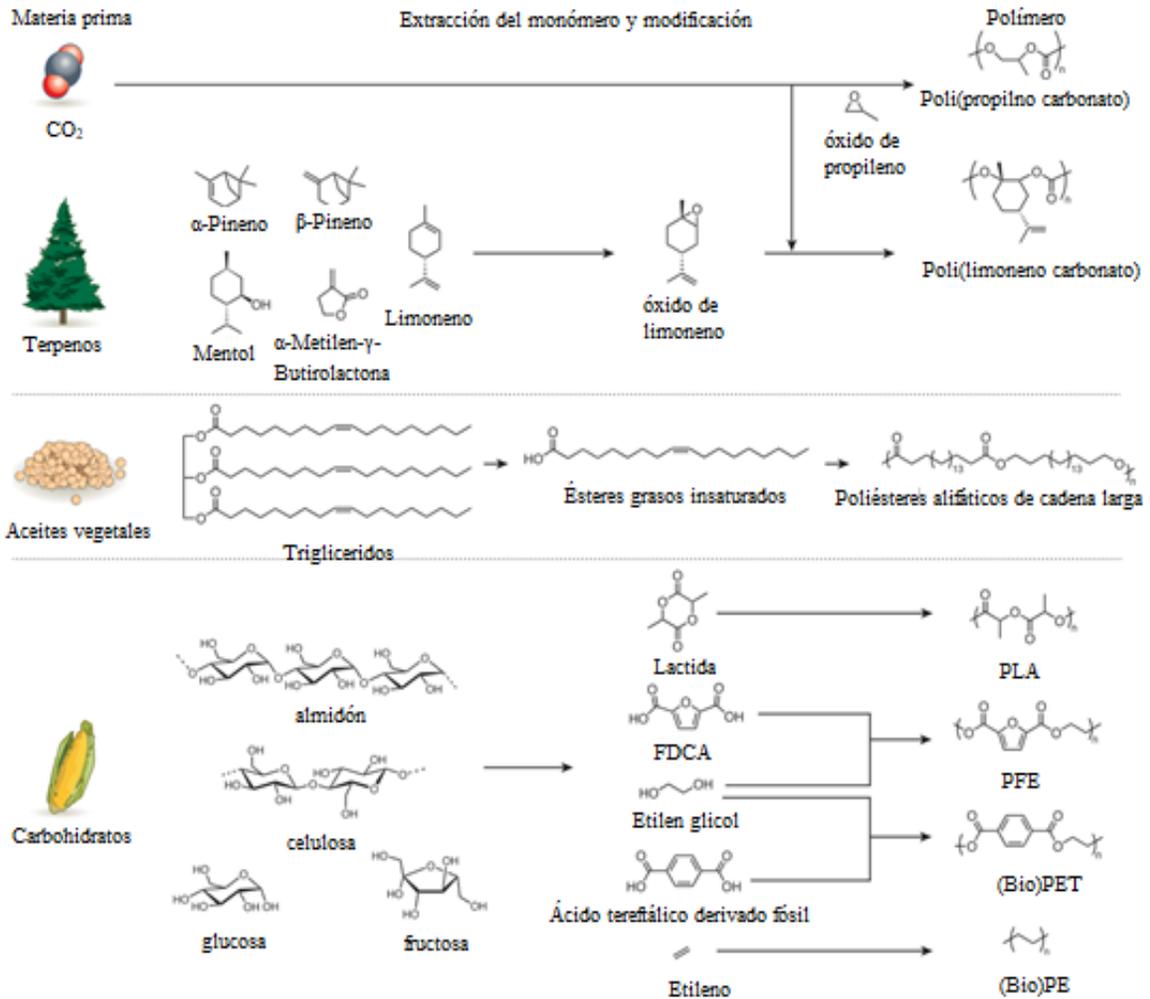
Una alternativa sustentable al uso de polímeros sintéticos son los biopolímeros, ya que estos materiales permiten reducir la dependencia del petróleo, y también reducen el impacto ambiental tanto en el proceso de producción como después de su uso [1].

En la Tabla 1 se puede ver una clasificación de los polímeros de acuerdo con la peligrosidad de sus compuestos en su producción, uso y disposición final, se observa que los biopolímeros presentan menor toxicidad para el medio ambiente que los polímeros sintéticos.

Tabla 1. Clasificación de polímeros de acuerdo con efectos perjudiciales en su producción, uso y disposición final

NIVEL	POLÍMERO	COMPUESTOS
Nivel 1	PVC (policloruro de vinilo)	Cloro, intermediarios, aditivos, subproductos
Nivel 2	PS (poliestireno) PU (poliuretano) ABS (Acrilonitrilo butadieno estireno) PC (policarbonato) TPE (elastometro tremoplástico)	Intermediarios, aditivos, subproductos Aditivos, subproductos de desecho Intermediarios peligrosos, dificultad reciclaje Intermediarios, solventes lácticos, BPA Copolímero o aleación de plástico convencional
Nivel 3	PET (polietilentereftalato) EVA (Etil vinil acetato)	Químicos peligrosos, reciclable Catalizador de cloro, productos secundarios
Nivel 4	PE (polietileno) PP (polipropileno)	Aditivos, productos secundarios, reciclable Aditivos, productos secundarios, reciclable
Nivel 5	Biopolímeros	Biobasados, biodegradable, compostable

Se pueden sintetizar biopolímeros con un amplio rango de propiedades y aplicaciones a partir de fuentes renovables como: dióxido de carbono, terpenos, aceites vegetales, carbohidratos, almidón, algodón, seda o péptidos [2]. En la Figura 1 se presentan algunos ejemplos de los diferentes polímeros que se pueden obtener a partir de fuentes renovables.



Fuente: Zhu et al. 2016 [2]
Figura 1. Opciones renovables para producir biopolímeros

Los biopolímeros son materiales que se obtienen a partir de procesos que incluyen organismos vivos, de manera que pueden producirse naturalmente o mediante síntesis de biomásas [3], [4]. Dentro de este contexto los biopolímeros pueden ser clasificados en tres categorías las cuales se indican a continuación:

- Agropolímeros: polímeros que ocurren de forma natural y se extraen de biomásas por ejemplo los polisacáridos y las proteínas [4], [5].
- Poliésteres biodegradables: que se dividen en dos

- i. Polímeros sintetizados por microorganismos, por ejemplo, los polihidroxicanoatos PHA, polihidroxi-butiratos (PHB) y polihidroxi-butirato co-hidroxi-valerato (PHBv) [4], [5].
 - ii. Polímeros sintetizados químicamente a partir de monómeros provenientes de fuentes naturales como el poliácido láctico (PLA), biopolietileno (BPE) [4].
- c. Polímeros sintéticos: que se obtienen a partir de monómeros que aunque son de origen fósil son biodegradables [2], como policaprolactonas (PCL), poliesteamidas (PEA), copoliésteres alifáticos (e.g., PBSA) y copoliésteres aromáticos (e.g., PBAT) [5]

Un biopolímero generalmente, aunque no siempre, puede ser un material biodegradable o compostable [2], [6]. Un material biodegradable es aquel que puede ser degradado por la acción de microorganismos, y, aunque los polímeros provenientes del petróleo también se degradan con el tiempo, la ventaja que tiene un biopolímero es la reducción considerable en el tiempo de degradación [3]. Mientras que un material compostable se degrada por un proceso biológico durante el compostaje con otros materiales compostables y como producto se obtiene dióxido de carbono, agua y biomasa, sin dejar residuos tóxicos ni distinguibles visualmente [7].

Los biopolímeros pueden emplearse en diversas aplicaciones dentro de las cuales se encuentra: embalaje como films, envoltorios, artículos para uso alimentario como bandejas de espuma o bolsas, para elaborar productos de higiene como pañales, hisopos o compresas, para artículos de uso cotidiano como recipientes, cubiertos desechables, macetas para plantas o juguetes [8], y en mayor proporción en el sector médico [3], [6]. En la biomedicina, el uso de los biopolímeros se da principalmente por su biocompatibilidad lo que permite que puedan ser empleados para elaborar prótesis, suturas, vehículos de fármacos, entre otras [9].

Los biopolímeros buscan reemplazar gradualmente a los polímeros tradicionales, es así que según Vieira, Da Silva, Dos Santos y Beppu, 2001, desde 1996 al 2001 el consumo de biopolímeros aumento de 14 millones de kilogramos a 68 millones de kilogramos [5]. Sin embargo, uno de los principales problemas que enfrentan los biopolímeros es su comercialización, debido a que los procesos de obtención requieren tecnologías más

desarrolladas y a que no se producen en volúmenes tan grandes como los plásticos tradicionales por lo que su costo de producción es elevado, un factor que en el sector médico puede ser secundario, pero en los plásticos de uso común resulta importante [6], ya que los polímeros competidores no solo son más baratos sino que además resultan familiares para el consumidor [8].

Otro factor que se debe tener en cuenta con los biopolímeros son sus bajas propiedades mecánicas, por lo que en aplicaciones de uso cotidiano no se emplean de forma pura [1], [10]. Es así que generalmente para reducir costos [6] y mejorar las propiedades del producto final se usan cargas o mezclas con otros polímeros en el procesamiento de bioplásticos [4], [11]–[13].

Es por todo esto que se deben tener en cuenta tres aspectos para sintetizar biopolímeros: i) el proceso de síntesis del polímero debe ser eficiente para reducir costos, ii) los polímeros obtenidos deben presentar propiedades complementarias a las de los polímeros sintéticos para formar mezclas sinérgicas o mejores propiedades que estos, y iii) el impacto ambiental de los polímeros sostenibles debe ser menor que el de los polímeros tradicionales [2].

En la actualidad existen un alto número de biopolímeros, y de acuerdo con varios autores como Gross, 2012, Saad y Suter, 2001 y Velde y Kiekens, 2001, los materiales que resultan más prometedores en cuanto a su desarrollo y que se encuentran en el mercado, además de que existe gran cantidad de bibliografía disponible para su estudio son: Poliláctico (PLA), Policaprolactona (PCL), Poliláctico glicólico (PGA) y polihidroxialcanoatos (PHA) [8], [9], [14].

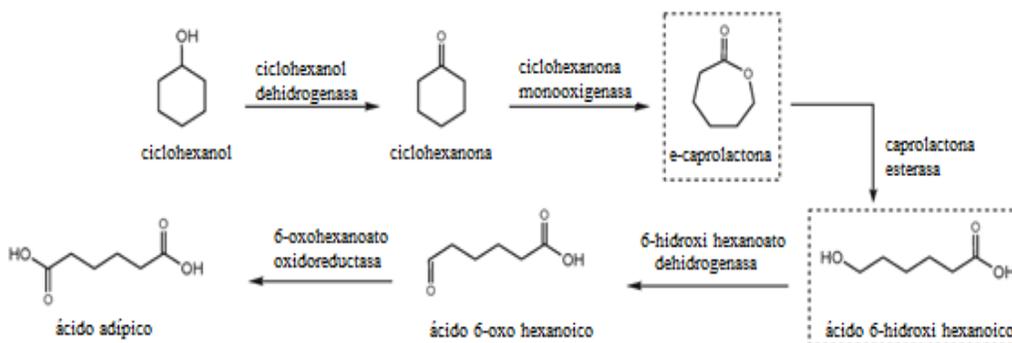
En este estudio se trabajará con policaprolactona, por lo que a continuación se profundizará sobre este biopolímero.

1.2. POLICAPROLACTONA (PCL)

La policaprolactona es un polímero biodegradable que se encuentra dentro de la categoría de los poliésteres, es decir elastómeros que tienen un grupo funcional éster en su cadena principal [3], [7]. Este polímero fue sintetizado en 1930 por el grupo Carother con el fin de obtener un polímero de naturaleza sintética que pueda ser degradado por microorganismos [15].

La PCL se puede obtener a partir de una polimerización por apertura de anillo de un compuesto cíclico conocido como ϵ -caprolactona, o a partir de una reacción de condensación del ácido 6-hidroxi hexanoico [3], [15], [16]. La apertura del anillo ciclico se puede llevar a cabo mediante síntesis iónica catalizada por metales [17], o por la acción de microorganismos, como productos intermedios en la reacción de oxidación del ciclohexanol para convertirlo en ácido adípico, en la que también produce la reacción de condensación [16].

En la Figura 2 se presenta un esquema con la reacción de oxidación del ciclohexanol hasta ácido adípico por acción de microorganismos, en esta representación se pueden observar los productos intermedios de la reacción, y dentro de estos la ϵ -caprolactona y el ácido 6-hidroxi hexanoico.

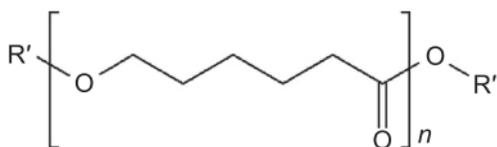


Fuente: Labet & Thielemans, 2009 [16]

Figura 2. Oxidación del ciclohexanol a ácido adípico. Se puede ver la ϵ -caprolactona y el ácido 6-hidroxi hexanoico como productos intermedios de la reacción

1.2.1. Estructura y propiedades de la policaprolactona

La PCL es un polímero alifático compuesto por unidades repetitivas de hexanoato [16], [17]. El peso molecular y el grado de cristalinidad de la PCL sintetizada dependerá de los mecanismo por los que se lleve a cabo la polimerización, que pueden ser aniónicos, catiónicos, por coordinación y radical [15]. La estructura de la PCL se observa en la Figura 3



Fuente: Zhang, Peng y Zhang, 2016 [18]

Figura 3. Estructura molecular de la policaprolactona

La naturaleza de lineal de las cadenas de la PCL le confieren ductilidad al polímero [18] y, a la vez, favorece la formación de una estructura semicristalina, cuyo grado de cristalinidad varia alrededor del 69%, y del cual depende sus propiedades físicas, térmicas y mecánicas [16]. En la Tabla 2 se presentan las propiedades de la PCL.

Tabla 2. Propiedades físicas, térmicas y mecánicas de la policaprolactona

Propiedades	Rango
Peso molecular promedio M_n (g mol^{-1})	530 - 630 000
Densidad ρ (g cm^{-3})	1,071 - 1,200
Temperatura de transición vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-65 a -60
Temperatura de fusión T_m ($^{\circ}\text{C}$)	56 a 65
Temperatura de degradación T_d ($^{\circ}\text{C}$)	350
Viscosidad inherente η_{inh} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	100 – 130
Viscosidad intrínseca η ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,9
Resistencia a la tracción σ (MPa)	4 – 785
Módulo de Young E (GPa)	0,21 – 0,44
Alargamiento a la rotura ϵ (%)	20 – 1000

Fuente: modificado de Labet & Thielemans, 2009 [16]

La PCL presenta buena resistencia al aceite y al cloro [7], es un polímero hidrófobo con una relación oxígeno/carbono (O/C) de 1/3, lo que según Zhang et al, 2016 indica que su velocidad de degradación es menor que la del PLA (ácido poliláctico) y el PGA (ácido poliglicólico) [18], llegando a degradarse por completo en un tiempo de 2 a 3 años [19].

La PCL está reconocida como un polímero biodegradable, no tóxico y biocompatible, lo que la hacen apta para aplicaciones dentro del campo de la biomedicina [7]. Su baja velocidad de degradación ha permitido que sea ampliamente usada como vehículo de liberación controlada de fármacos que permanecen activos por largos períodos de tiempo [15], [18], o como polímero reabsorbible en suturas de lenta degradación [15].

Es un polímero con buena compatibilidad en mezclas [18], debido a su miscibilidad con otros polímeros como por ejemplo el alcohol polivinilo-clorhídrico, poliestireno-acrilonitrilo, poli acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli bisfenol-A, policarbonatos, celulosa, butirato de celulosa. Mecánicamente, la PCL es compatible con polímeros como el polietileno, polipropileno, caucho natural, polivinil acetato y caucho de polietileno-propileno [16]. Las propiedades obtenidas dependerán en gran medida de las proporciones de que se usen de PCL. Además de las características mencionadas, la estructura de PCL puede funcionalizarse para hacerla más hidrófila, adhesiva o biocompatible [15].

Es un polímero altamente soluble en cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, ciclohexanona, ligeramente soluble en acetona, butanona, acetato de etilo, dimetilformamida y acetonitrilo, y no se disuelve en alcoholes, éter y agua [16].

Debido a su baja transición vítrea (T_g) es un material altamente dúctil, lo que le confiere una fácil capacidad de moldeado y fabricación a temperaturas relativamente bajas [15], tiene un alto alargamiento a la rotura, lo que lo convierten en un biomaterial altamente elástico, que se puede usar solo, o como mezcla de polímeros, para modificarlos y obtener materiales más flexibles, aumentar la resistencia al agrietamiento, mejorar la capacidad de colorearse, por ejemplo en el caso del PLA que se mezcla con PCL para reducir su fragilidad y dureza [18].

1.2.2. Aplicaciones de la policaprolactona

Generalmente, la PCL se usa con poliuretanos termoplásticos, resinas para recubrimientos superficiales, tejidos y con cuero sintético [7]. Las principales aplicaciones de la PCL se presentan a continuación [7]:

- Soportes para zapatos
- Férulas y moldes ortopédicos
- Bolsas, botellas, fibras y films biodegradables
- Suturas reabsorbibles
- Vehículos de liberación controlada de medicamentos, pesticidas o fertilizantes
- Procesamiento de polímeros
- Adhesivos
- No tejidos
- Vendaje para heridas

El procesamiento de la PCL puede llevarse a cabo mediante las técnicas empleadas para los polímeros tradicionales, como extrusión de película por soplado y ranura, extrusión de lámina y moldeo por inyección, tomando en cuenta que la PCL requiere temperaturas de procesamiento mucho menores que las usadas comúnmente con polímeros olefinicos [7]. Dentro de la impresión 3D la PCL puede ser usada como componente estructural de la pieza fabricada, sin embargo, por su peso molecular y viscosidad, se requiere que este material sea suministrado al equipo por medio de engranajes, tornillos sin fin o mecanismos de extrusión neumática [19].

En el presente estudio se analizarán mezclas de PCL con colofonia, PCL con cera de abeja, y PCL con colofonia y cera de abeja. Debido a que la colofonia ha sido ampliamente investigada y ha mostrado tener un alto potencial para la elaboración de bioplásticos [20], y a que de acuerdo al trabajo realizado por Quintero, 2017 la cera de abeja ayuda a mejorar las propiedades mecánicas de la colofonia [21]. Con este fin se han tomado como referencia los trabajos realizados por Chang et al., 2018 y Quintero, 2017. En el primer trabajo se caracterizan mezclas de PCL con colofonia en diferentes proporciones, y se determinan las

diferencias en sus propiedades lo que permitió determinar la mejor proporción de trabajo de las mezclas, mientras que el segundo trabajo se analiza el comportamiento de la colofonia al añadir aditivos de distinta naturaleza lo que permite que el comportamiento de la colofonia mejore [20], [21].

1.3. RESINAS

Las Normas ISO 472 (Plastics-Vocabulary) e ISO 4618/3 (Paints and Varnishes, Part 3: Terminology of Resins) definen a las resinas como materiales orgánicos sólidos, semisólidos o pseudosólidos que tienen una masa molecular relativa indefinida y alta, y que generalmente reblandecen o funden en un amplio rango de temperaturas [22], [23].

El término resina se usa tanto para designar a la secreción pegajosa que los árboles exudan después de una infección o un daño en la corteza [24], como a materiales sintéticos de características resinosas obtenidos por medios químicos a partir de compuestos orgánicos [25], que se producen principalmente a partir de la combinación de átomos de carbono e hidrógeno, mediante polimerización [26]. Por lo que las resinas se dividen en naturales o sintéticas. En este trabajo se profundizará sobre las resinas naturales.

Según la Norma ISO 4618/3 las resinas naturales son resinas tanto de origen vegetal como animal [23]. De tal forma que dentro de esta definición se puede encontrar exudados de plantas, como la oleoresina, secreciones de insectos como la goma laca, resinas fósiles como el ámbar, resinas minerales como la asphaltita, y los derivados de todas éstas [27].

Generalmente las resinas naturales se refieren a las secreciones de los árboles, predominantemente de especies tropicales y subtropicales [24]. Esta resina se produce en algunas plantas como principal mecanismo de defensa, tanto física como química, ante el ataque de organismos patógenos. De esta forma, cuando los insectos (generalmente escarabajos), producen una herida en el tallo de la planta y esta es infestada de insectos y microorganismos patógenos, la planta libera esta resina para atraparlos y destruir la amenaza [28], [29]. Al mismo tiempo, esta resina se solidifica en la superficie del tallo para

tapar la herida y facilitar su curación [28]. Por este motivo se considera que las resinas tienen actividad antimicrobiana [28].

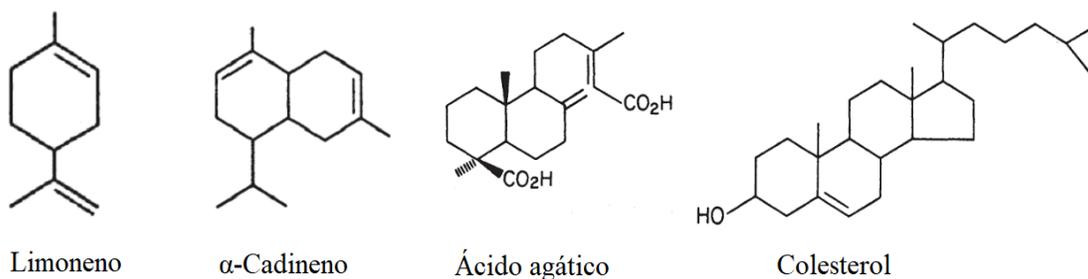
Estas resinas son líquidos altamente viscosos, son pegajosas, fácilmente fundibles, insolubles en agua y solubles en los solventes orgánicos comunes. Se endurecen en contacto con el aire, por evaporación de fracciones volátiles o por polimerización oxidativa de algunos componentes [24], [27], [30]. Su apariencia física y propiedades varían dependiendo de su origen pudiendo encontrarse resinas de coloración desde amarillenta a marrón, ópticamente pueden variar desde transparentes a opacas, y mecánicamente de duras a frágiles [27].

Las resinas naturales no necesariamente tienen carácter polimérico, a diferencia de las resinas sintéticas. En general sus propiedades amorfas se deben a que están compuestas por una gran variedad de moléculas, de estructuras complicadas, estructuras con altos punto de ebullición y probablemente de polímeros, que le confieren complejidad a su estructura lo que dificulta su cristalización [30].

1.3.1. Composición de resinas naturales

Las resinas de origen natural están constituidas por hidrocarburos amorfos como ácidos carboxílicos, aceites esenciales y, principalmente por terpenoides [28]. Los terpenoides son sustancias formadas por un esqueleto de carbonos con base en la molécula de isopreno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$), de forma que se clasifican de acuerdo al número de unidades de isopreno presentes en su estructura [31] como mono-, sesqui-, di-, tri- y tetra- terpenoides cuyas moléculas están formadas por 2, 3, 4, 6 y 8 unidades de isopreno respectivamente [30]–[32].

Los terpenoides en la naturaleza se presentan con estructuras cíclicas, que pueden tener uno o varios grupos funcionales (hidroxilo, carbonilo, entre otros). En la Figura 4 se presentan un ejemplo de las estructuras de cada tipo de terpenoides típicos hallados en la naturaleza.



Tomado de: Harborne (1973) [31]

Figura 4. Ejemplos de estructuras de a) mono, b) sesqui, c) di y d) tri terpenoides

En las resinas naturales, de manera general, los mono terpenoides y sesqui terpenoides se encuentran usualmente como líquidos, mientras que los di terpenoides y tri terpenoides son sólidos que se hallan disueltos en la parte líquida de la mezcla [32]. De esta forma, en las resinas es común encontrar mono y sesqui terpenoides juntos en la parte líquida, mientras que en la parte sólida solo se encuentra un tipo de terpenoide sólido (di o tri) [30, p. 13]. Para este trabajo se estudiará únicamente las resinas compuestas por diterpenoides en su parte sólida, como es la resina de pino.

1.3.2. Resina de Pino

Los principales árboles productores de resinas diterpenoides pertenecen al orden de las Coníferas [33, p. 15], que se dividen en cuatro familias: las Pinaceae, Cupressaceae, Podocarpaceae y Araucariceae, de las cuales las dos primeras son de mayor importancia a nivel industrial ya que producen cantidades significativas de resina para ser usada con fines comerciales [24], [34].

Los Pinos dentro de la familia Pinaceae, son los más explotados por el sector resinero [24]. Estos árboles tienen una gran adaptabilidad, y son conocidos porque se polinizan entre diferentes especies, promoviendo su evolución. Sin embargo, no todas las especies se usan para extraer resina, pues su capacidad de producción depende de las características propias de cada especie [33]. En la Tabla 3 se enlistan las principales especies de Pinos que se usan como fuente de resina junto con el país de producción.

Tabla 3. Principales especies de Pinos que se usan en la producción de resina con el respectivo país productor

Especie de pino (nombre botánico)	País productor
Pinus Elliotti	Brasil, Argentina, Sudáfrica, Estados Unidos, Kenia
Pinus Kesiya	China
Pinus Oocarpa	México, Honduras
Pinus Massonia	China
Pinus Scot	Europa oeste
Pinus Longifolia	Estados Unidos
Pinus Merkussi	Indonesia, Vietnam
Pinus Pinaster	Portugal
Pinus radiate	Kenia
Pinus Roxburghii	India, Pakistán
Pinus Taeda	Estados Unidos
Pinus Caribaea	Venezuela, Sudáfrica, Kenia
Pinus Sylvestris	Rusia
Pinus halepensis	Grecia
Pinus brutia	Turquía

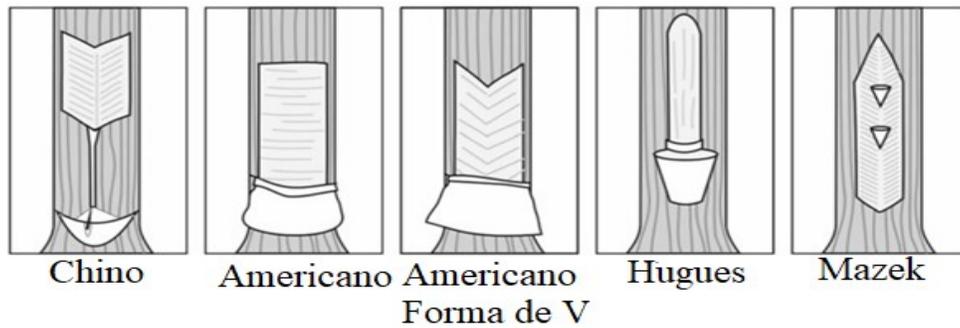
Fuente: Mitchell (2018) y Yadav (2016) [33], [35]

1.3.2.1. Resinación

Para extraer la resina del pino se realiza un proceso conocido como resinación. En general, el proceso comercial de extracción consiste en realizar incisiones en la corteza de los pinos, para estimular los canales resiníferos, y recolectar el exudado de forma periódica [35], [36].

Existen diferentes métodos de resinación, que principalmente se diferencian en la forma del corte realizado, estos métodos son: el método chino, el americano, el americano con forma de V, el método Huges y el método Mazek. En la Fuente: da Silva (2013) [37]

Figura 5 se muestra un esquema de los métodos más conocidos y la forma de incisión que se realiza en la corteza para extraer la resina [37], [38].



Fuente: da Silva (2013) [37]
Figura 5. Métodos de extracción de resina

- Método Hugues, también conocido como método francés de resinación, fue la primera técnica de resinación que se empleó. Consiste en realizar cortes longitudinales en la corteza del árbol, lo suficientemente profundas para alcanzar el xilema del tronco.
- Método Chino, se basa en la realización de cortes en forma de V diariamente en dirección descendente. Se inicia con cortes a una distancia de 1,2 m con respecto al suelo.
- Método Mazek, usa una técnica de cortes que se conoce como espina de pescado, para estimular la producción de resina. Se realizan incisiones en forma de V en intervalos de 1, 3 o 7 días en dirección ascendente.
- Método americano, consiste en realizar cortes horizontales (o en forma de V) cada 14 días desde, aproximadamente, un tercio de la circunferencia del árbol.

Además de la estimulación realizada por las incisiones en la corteza, se puede usar ácido o pasta para favorecer la salida de resina. Generalmente se aplica una solución de ácido sulfúrico después de realizar la pica, así el ácido disuelve la celulosa que se encuentra bloqueando los canales resiníferos haciendo más fácil la salida de la resina. Si en cambio, se usa pasta se tiene la ventaja de que la liberación de ácido se produce paulatinamente, lo que permite disminuir el número de picas y aumentar el tiempo entre incisiones [36].

1.3.2.2. Componentes de la resina de Pino

Los principales componentes de la resina de pino (trementina y colofonia) se separan mediante destilación. En este proceso la resina, libre de impurezas, se coloca en un recipiente sellado y se calienta, la trementina se evapora y es recogida en condensadores, mientras que la colofonia queda en el recipiente, de donde es transferida a bandejas para ser endurecida por enfriamiento [39].

La resina de pino contiene aproximadamente 15% de fracción líquida volátil o trementina, 70% de residuo sólido o colofonia y 15 % de impurezas y agua [39].

La trementina o aguarrás, es la fracción volátil de la resina de pino, es un líquido claro, inmisible en agua e inflamable. Está compuesta de forma mayoritaria por una mezcla de monoterpenos bicíclicos con fórmula molecular $C_{10}H_{16}$ y en menores cantidades, sesquiterpenos [28], [29], [38]. Los diferentes tipos de trementina se diferencian entre sí por cambios de componentes menores en su composición, como compuestos aromáticos, terpenos monocíclicos saturados e insaturados y compuestos oxigenados. Los componentes principales en todas las trementinas son los terpenos: α -pineno, β -pineno y 3-careno, cuya presencia o ausencia permite determinar el origen de la trementina. El α -pineno se encuentra en todas las trementinas y constituye el principal componente de productos comerciales que contienen “esencia de pino” [38], [40]. En general, la trementina se usa como solvente de pinturas y barnices en base a oleoresina o aceites, o para producir perfumes y fragancias con olor a pino [38].

La colofonia, que es el componente no volátil de la resina de pino, es un material frágil, vidrioso e insoluble en agua, está compuesto principalmente por diterpenos con fórmula $C_{20}H_{30}O_2$ [28], [29], [41]. Su estructura se compone de anillos fusionados que mejoran sus propiedades térmicas y químicas con relación a su naturaleza cicloalifática, pero, también tienen características antiaromáticas lo que facilita que reaccionen en condiciones moderadas [33]. Se compone principalmente de ácidos resínicos del tipo abiético y pimárico. La colofonia puede modificarse, debido a su acidez e hidrofobicidad, en un gran número de

derivados como ésteres, sales, colofonias hidrogenas, entre otros. Debido a las modificaciones que se pueden realizar la colofonia se puede emplear en la industria de adhesivos, papel, tintas, recubrimientos, cosmética o alimentos [42].

1.3.2.3. Propiedades de la colofonia

La colofonia sin modificar tiene una apariencia física de masas angulares quebradizas, ópticamente es traslúcida y presenta un aspecto brillante, tiene un olor característico. Es soluble en la mayoría de solventes orgánicos como por ejemplo alcohol, disulfuro de carbono, cloroformo, éter, aceites fijos y volátiles, ácido acético glacial y petróleo ligero [35]. Además, la colofonia presenta un comportamiento termoplástico, es decir a temperatura ambiente es sólida pero se funde al ser calentado [43].

Químicamente, la colofonia se compone, por un 10 a 20% de compuestos neutros y un 80 a 90% de ácidos resínicos, proporciones que pueden cambiar dependiendo de la fuente y del grado de refinación que tenga. Los compuestos neutros son una mezcla de compuestos de alto peso molecular como esterres, alcoholes, aldehídos e hidrocarburos, mientras que los ácidos resínicos son ácidos carboxílicos que se derivan de tres esqueletos básicos de carbonos tricíclicos que son el abietano, pimarano, isopimarano y un esqueleto bicíclico menos común que es el labdano [44].

El esqueleto de abietano es la base de los ácidos resínicos más abundantes que son el ácido abiético, levopimarico, palustrico, neoabiético y dehidroabiético [29], [45], de los cuales el ácido abiético se encuentra en una proporción del 40-60% siendo el componente mayoritario [46]. La cantidad de cada uno de los ácidos resínicos depende de las fuentes botánicas y geográficas de donde se extraiga la resina [35]. Además, dependiendo de las condiciones de pH y temperatura con que se procese y maneje la colofonia, se puede inducir una isomerización de los dobles enlaces, dando lugar a mezclas de equilibrio [47].

En la Figura 6 se presentan las estructuras de los ácidos de abietano más comunes, se puede que estos son isómeros del ácido abiético y se diferencian en la posición del doble enlace

conjugado o por tener un grupo metilo y vinilo en lugar de un sustituto de isopropilo [35], [45].

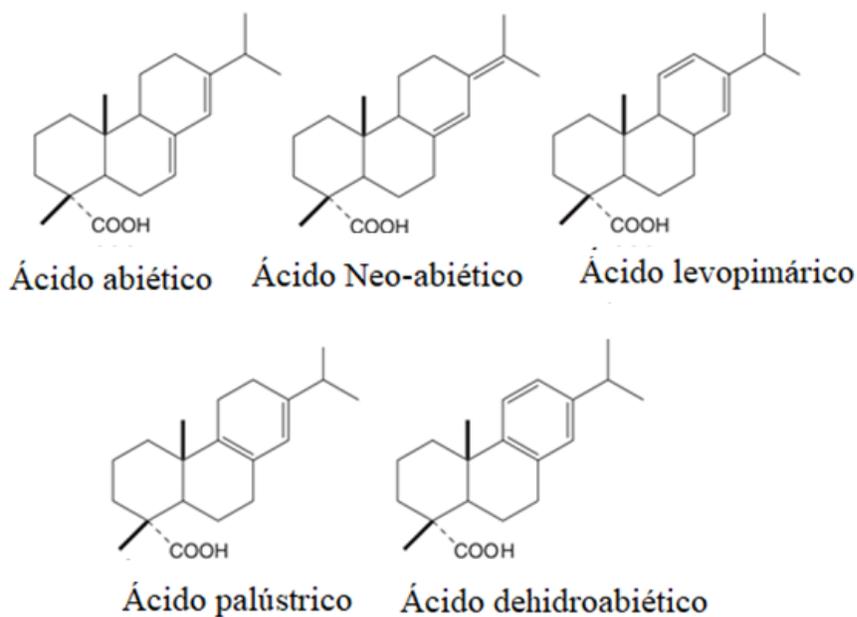


Figura 6. Estructuras de los ácidos de abietano más comunes

En la Tabla 4 se presentan las posiciones del doble enlace conjugado para los diferentes isómeros del ácido abiético.

Tabla 4. Posición del doble enlace conjugado del ácido abiético y sus isómeros

Isómero	Posición doble enlace
Ácido abiético	C-7, C-8 y C-9, C-14
Ácido levopimárico	C-6, C-7 y C-8, C-14
Ácido palústrico	C-8, C-9 y C-13, C-14
Ácido neoabiético	C-8, C-14 y C-7, C-18
Ácido Dehidroabiético	Aromático en el anillo portador del grupo isopropilo.

Fuente: Abdel-raouf (2018) [47]

Los ácidos resínicos tienen por lo tanto dos grupos reactivos (doble enlace conjugado y grupo carboxílico) lo que influye en la reactividad química de la colofonia permitiendo que pueda ser modificada fácilmente [35], [44], [46].

Industrialmente la colofonia se caracteriza y clasifica de acuerdo con diferentes parámetros como son:

- El número ácido, que indica la cantidad de ácidos carboxílicos libres en la estructura de la colofonia, una disminución en este valor muestra que la estructura ha sido descarboxilada o que los grupos se han funcionalizado para modificarse [47].
- El número de saponificación, que es una medida de la cantidad total de grupos carboxílicos. La disminución de este número indica que la colofonia se ha descarboxilado.
- El punto de reblandecimiento, que es una medida de la temperatura de transición vítrea del material e influye directamente en la aplicación que este pueda tener [44].
- El color, cuya intensidad es una medida indirecta del grado de oxidación de la colofonia, de manera que a medida que la intensidad del color aumenta se produce una disminución en la calidad de la colofonia. Generalmente el color de las colofonias varían de amarillo pálido a marrón y se divide en 6 grados de colofonia [35], [44].

En la Tabla 5 se muestran la clasificación de los grados de colofonia y sus propiedades. Las características de la colofonia dependen tanto de la especie de pino del que se extrae la resina como de la época de año en la que se realice la resinación y de la edad del pino [40].

Tabla 5. Grados de resina y sus propiedades

Propiedad	X	WW	WG	N	M	K
Color	Ligeramente amarillo	Amarillo pálido	Amarillo	Amarillo profundo	Amarillo marrón	Amarillo rojizo
	Corresponde a valores de una pieza estándar de colofonia					
Apariencia	Sólida transparente					
Punto de reblandecimiento (°C) min.	76		75		74	
Número ácido min. (mg KOH/g)	166		165		164	
Material no saponificable (%) max.	5				4	
Material insoluble en alcohol (%) max.	0,03				0,04	
Cenizas (%) max.	0,02		0,03		0,04	

Fuente: Abdel-raouf (2018) [47]

1.3.2.4. Fuentes de colofonia

La colofonia se clasifica en tres tipos dependiendo de la fuente de la que se obtenga, colofonia de miera, colofonia de madera o colofonia de tal oil.

- Colofonia de miera (Gum rosin): Se obtiene a partir de la resina extraída de diferentes especies de pino. Esta resina es destilada para separar la fracción volátil dejando como residuo la colofonia [48].
- Colofonia de madera (Wood rosin): Se obtiene después de la extracción con nafta de los tocones de pino envejecidos por aproximadamente 10 años, de manera que la corteza se desprenda fácilmente dejando libre el duramen que es rico en resina [35]
- Colofonia de tall oil (Tall oil rosin): Se obtiene como subproducto en la fabricación de pasta papel a partir de coníferas, por el procedimiento Kraft [48]

En la Tabla 6 se presentan las propiedades físicas de las diferentes resinas dependiendo de su fuente.

Tabla 6. Propiedades físicas de las resinas dependiendo de su fuente de obtención

Tipo de Colofonia	Gravedad específica	Número de saponificación	Número ácido	Tm (°C)
Colofonia de miera	1,070	172	164	76
Colofonia de madera	1,067	167	163	73
Colofonia e tall oil	1,070	174	165	77

Fuente: Maiti (1989) [45]

Los tipos de colofonia que se producen en mayor cantidad son la colofonia de miera y la colofonia de tall oil. Según Karlberg, 2012, en el año 2008 la producción total de colofonia fue de 1,19 Mton, de las cuales 0,76 Mton corresponden a colofonia de miera, 0,415Mton a colofonia de tall oil y 0,012 Mton a colofonia de madera [48] [13] [35].

El principal país productor de colofonia de miera es China, que tiene aproximadamente un 67% de la producción mundial. También están Brasil, Indonesia e India con grandes cantidades, con 8, 7 y 3% respectivamente, mientras que países como México, Argentina, Nepal, Rusia y Portugal producen pequeñas cantidades de resina de miera. En cuanto a la colofonia de Tall oil los mayores productores son los Estados Unidos y los países nórdicos [48].

1.3.2.5. Actividad antimicrobiana de la colofonia

La colofonia se ha estudiado por su actividad antimicrobiana y antifúngica. Antiguamente en medicina tradicional se empleaba como antiséptico para el tratamiento de heridas por su actividad antimicrobiana [28]. En estudios realizados por Sipponen y Laitinen, 2011 se han comprobado los efectos antimicrobianos sobre bacterias gram positiva, mientras que el efecto antifúngico se realiza sobre dermatofitos pero no sobre levaduras, sin embargo, estos resultados podrían estar influenciados por la matriz donde se realizan los ensayos (agar), y la baja solubilidad de la colofonia en agua [49].

Según Termentizí, 2011, la actividad antimicrobiana y antifúngica se debe a la presencia de grupos hidroxilo, aldehído, y cetona en las moléculas. De manera general, se ha comprobado que los grupos aldehído aumentan la capacidad antifúngica sobre *Candida albicans*, *C. kruzei* and *C. parapsilosis* y los grupos hidroxilo mejoraron la actividad contra *Staphylococcus aureus* [28].

1.4. CERA DE ABEJA (BW)

La cera de abeja es una secreción líquida producida en glándulas especiales que se encuentran en el abdomen de las abejas trabajadoras de entre 12 y 18 días de edad [50], [51], y que utilizan como material de construcción en sus panales [51], [52].

La cera de las abejas se produce como un líquido, pero al ser excretada se enfría rápidamente y adquiere la forma de escamas blandas y finas, que pesan aproximadamente 1 mg [51]. Estas

escamas son recolectadas por las abejas adultas que las procesan con sus mandíbulas donde les añaden secreciones de sus glándulas salivares [53]

En general el término cera de abeja hace referencia a la cera producida por la abeja *Apis mellifera*, originaria de Europa [51], pero actualmente se usa también para especies asiáticas de abeja como *A. dorsata*, *A. florea* and *A. indica*, ya que la composición química de la cera no varía de forma significativa [54].

La cera de abeja fue la primera cera natural que se comercializó [51], y que generó un gran interés, de tal manera que entre 1848 y 1930 se publicaron 140 investigación sobre su composición química y propiedades [54]. Así la cera de abeja se convirtió en una sustancia valiosa, cuyo costo se encuentra alrededor de tres veces el costo de una cera vegetal y ocho veces el costo de una cera de petróleo [55].

Actualmente tiene diferentes usos en la industria cosmética, la farmacia y en la medicina [55], ya que es considerada segura para el contacto y el consumo humano ya que no presenta interacciones con el sistema digestivo [56]. Además, se han realizado investigaciones sobre su uso como la ciencia de materiales con origen biológico, como por ejemplo un estudio realizado por Morgan, Townley, Kemble y Smith en 2002 sobre las propiedades mecánicas y estructurales de la cera de abeja [56], o un trabajo realizado por Buchwald, Breedm Greenberg, y Otis en 2006 sobre la variación de las diferentes ceras de abeja en su capacidad como material de construcción biológico [53]

1.4.1. Propiedades de la cera de abeja

La cera de abeja inicialmente presenta una coloración blanca que con el tiempo se torna amarilla, debido al contacto con miel, propóleo y polen [50], que además le proporcionan su olor característico [51], posteriormente, con los años toma una coloración café, por la descomposición de los capullos que se encuentran en esta[50].

La estructura de la cera de abeja es semicristalina, tiene propiedades elásticas y plásticas [55]. Su punto de fusión se encuentra entre 61 y 67°C [57]. Tiene una densidad relativa entre 0,958 g/cm³ y 0,970 g/cm³ a 15 °C, y una conductividad térmica de 0,25 W m⁻¹ K⁻¹ [50], [56]. Es insoluble en agua y en alcohol frío, parcialmente soluble en alcohol en ebullición, y es completamente soluble en cloroformo, disulfuro de carbono y en trementina caliente [50].

Para extraer la cera de abeja, se pueden usar dos métodos, los cuales determinaran la calidad de la cera extraída, estos son: extracción por fusión y extracción química. La extracción por fusión se emplea en mayor medida, mientras que la extracción química se realiza a escala de laboratorio, donde se requiere una pequeña producción de cera [51]. En la extracción por fusión la cera se calienta con agua, vapor o electricidad, por lo que se debe evitar el sobrecalentamiento ya que esto afecta el color de la cera, además, generalmente se guarda en papel de envolver dentro de contenedores de acero inoxidable, vidrio o plástico, para mantener sus propiedades [51]. Si la cera se somete a una destilación seca, se convierte en una masa mantecosa, que se conoce con el nombre de cera de aceite [50].

1.4.2. Composición de la cera de abeja

La cera de abeja, como la mayoría de lípidos, está constituida por una mezcla de aproximadamente 300 componente distintos [55], entre los que principalmente se encuentran alcanos, ésteres de cera (monoésteres, diésteres y ésteres hidroxilados), y ácidos grasos libres [53], [56]. Los porcentajes de los principales componentes de la cera de abeja proveniente de la especie *Apis mellifera* son: hidrocarburos 14%, monoésteres 35%, diésteres 14%, triésteres 3%, hidroxí monoésteres 4%, hidroxí poliésteres 8%, ésteres ácidos 1%, poliésteres ácidos 2%, ácidos libres 12%, alcoholes libres 1% y, componentes indefinidos 6% [55].

Los porcentajes de cada uno de los componentes en la cera puede variar y con ellos se producirán cambios en la resistencia a la tracción, rigidez y resiliencia, sin embargo, en la cera estas propiedades no se han analizado a profundidad [53].

Cuando la cera se calienta con agua, la parte que se derrite está formada por ácido cerótico mezclado con pequeñas cantidades de ácido melissico, mientras que la parte que no se disuelve tiene éter palmítico mezclado con pequeñas cantidades de ácido palmítico y estéarico [50].

Los ésteres que forman parte de la composición de la cera de abeja tienen una cadena larga y una cadena corta, que le confieren su comportamiento semicristalino, y le proporciona mayor suavidad que otras ceras de cadenas largas, que suelen ser más cristalinas, como las provenientes de las plantas [56].

1.5. IMPRESIÓN 3D

La impresión 3D es un método de fabricación de objetos, sin el uso de moldes, matrices o máscaras litográficas [58]. Se conoce también con el nombre de prototipado rápido, manufactura aditiva, o manufactura por capas [59], [60]. Fue patentada por Charles Hull en 1986 como estereolitografía [58], bajo el principio de que un objeto está constituido por un número finito de capas, de modo que a mayor número de capas menor será el número de defectos, lo que permite obtener una pieza de mejor calidad [60]. Esta técnica tiene gran versatilidad, permite no solo crear sino también modificar los modelos complicados con facilidad y con una gran exactitud geométrica [59], de manera que las piezas que se imprimen se pueden utilizar como prototipos o como partes funcionales en diferentes aplicaciones [61].

La técnica de impresión 3D se realiza a partir de un modelo en 3D, para lo cual se requiere la creación de un archivo digital (CAD o STL) a partir del cual los datos son transferidos como un grupo de capas en 2D, de manera que lo que hace la impresora es apilar y agrupar todas las capas para formar el objeto en tres dimensiones [59], [61].

Esta técnica permite un alto grado de automatización y tiene una buena reproducibilidad, además, fabrica objetos de geometrías complicadas con gran facilidad, en comparación de las técnicas convencionales [58]. Es por estos motivos que se ha generado un interés tanto en

la industria como en la comunidad académica, de forma que se han producido innovaciones en diferentes áreas como por ejemplo en la biotecnología, la medicina y la energía [58], [62].

Mediante las técnicas de impresión 3D se pueden imprimir polímeros (termoplásticos y elastómeros), metales ferrosos (aleaciones de hierro), metales no ferrosos (Aluminio, bronce, Co-Cr, titanio) y cerámicos (SiO_2 , TiO_2) [63], [64]. Sin embargo, los materiales que en mayor medida se emplean en impresión 3D son los polímeros, debido a la facilidad de manufactura, el bajo costo del material y su versatilidad [64]. Es así que en la producción de piezas poliméricas por impresión 3D según Dizon et al. (2018) representa el 51% del total, mientras que las mezclas de metales y polímeros corresponden al 29,2% [62].

Dentro de la impresión 3D existen diferentes técnicas de procesamiento, para los polímeros estas son [64]:

- Estereolitografía (SLA, Stereolithography apparatus)
- Proyección digital de luz (DLP, Digital light projection)
- Producción continua de interfaz líquida (CLIP, Continuous liquid interface production)
- Sinterización selectiva por láser (SLS, Selective laser sintering)
- Sinterización selectiva por calentamiento (SHS, Selective heating sintering)
- Manufactura aditiva de gran área (BAAM, Big area additive manufacturing)
- Fabricación por fundido de filamento/Modelado por deposición fundida (FFF/FDM, fused filament fabrication/ Fused deposition modeling)
- Manufactura de objetos laminados (LOM, Laminated object manufacturing)

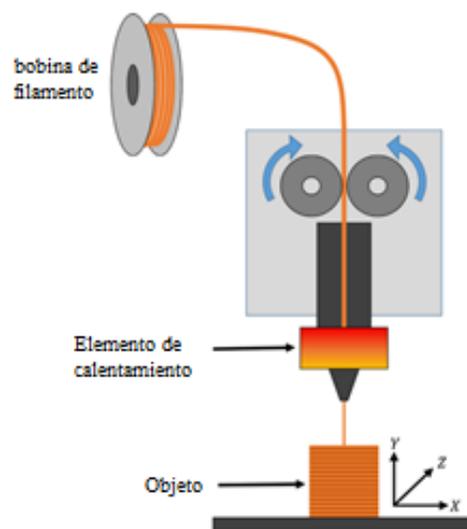
En este trabajo se revisará la técnica de fabricación por fundido de filamento.

1.5.1. Impresión 3D por fundido de filamento

Esta técnica, que usa un polímero preformado como material de impresión [64], fue desarrollada y patentada en 1989 por Scott Crump, quien después fundó la compañía

Stratasys la cual comercializó las primeras impresoras de FFF/FDM y los filamentos necesarios para la fabricación de piezas [65].

La impresión por fundido de filamento es una técnica que se basa en la extrusión de materiales poliméricos, para lo que se puede usar termoplásticos, pastas o ceras, soluciones poliméricas y dispersiones en forma de filamentos delgados, comúnmente con diámetros de 1.75 y 3.0 mm [65]. En la Figura 7 se indica un esquema de una impresora 3D por fundido de filamento, en el cual se pueden ver las diferentes partes que la componen, la cabeza de alimentación, el cabezal de calentamiento, la boquilla de extrusión, la cama y la bobina del filamento.



Fuente: Stansbury (2016) [64]

Figura 7. Esquema de la técnica de impresión 3D por fundido de filamento

Para realizar el proceso de impresión el filamento se alimenta a la cabeza de la impresora y se hace pasar a través de una boquilla, que se calienta a la temperatura necesaria para que este alcance un estado semilíquido [63], [66], en el caso de polímeros amorfos se calienta sobre la temperatura de transición vítrea y para polímeros semicristalinos, sobre la temperatura de fusión [65]. El material extruido se deposita sobre una superficie que se conoce con el nombre de cama, creando una sección transversal de la pieza. Todo el proceso de extrusión y deposición de las capas es controlado por un computador, de forma que cuando

se ha depositado una capa, se envía una señal que hace que el cabezal de la boquilla suba o la cama baje para permitir la deposición de la siguiente capa y formar un objeto en tres dimensiones [65], [66].

El filamento que se usa debe tener buena calidad, en cuanto a su homogeneidad y su diámetro, además deben tener resistencia mecánica y estabilidad térmica, ya que estos parámetros son determinantes para la alimentación y la fusión de material, de manera que pueda aguantar las tensiones del extrusor antes y después de la fusión, para imprimir piezas de alta calidad [62].

Además, para fabricar piezas sin poros, que tengan propiedades similares a aquellas que se obtienen por extrusión convencional, es necesaria una excelente adherencia interfacial y un enredo de las cadenas del polímero que no sea perturbado[65].

Generalmente en esta técnica se usan materiales como: policarbonato (PC), ABS (Acrido butadieno estireno) [62], pero también se puede usar poliamida (PA), poliestireno de alto impacto (HIPS), polioxometileno (POM), poliesterimida (PEI) y polifenilsulfona (PPSU) [64], y recientemente se están usando materiales con altos puntos de fusión como la polietereetercetona (PEEK) [62]. No obstante, debido a la alta tolerancia del equipo FFF/FMD actualmente se han desarrollado una mayor gama de materiales y mezclas poliméricas para usarse en impresión 3D con nuevas propiedades [62]. De esta manera, se ha investigado sobre el uso de materiales reciclados [64] o de mezclas de termoplásticos con rellenos, fibras, colorantes u otros aditivos, sin embargo, se debe tener en cuenta que la ventana de procesamiento es muy estrecha ya que se debe tener cuidado en la compatibilidad de las mezclas en cuanto a su reología de fusión, la temperatura de procesamiento y la velocidad de construcción [65].

1.6. ESTADO DEL ARTE

Para enmarcar la investigación del presente trabajo dentro de un contexto actual se realizaron búsquedas en “Web of Science”, un citation index que permite el acceso a diferentes bases de datos, las cuales son: colección principal de Web of Science, Current Contents Connect,

Derwent Innovation index, KCI-Korean Journal Database, MEDLINE ®, Russian Science Citation Index, y SciELO Citation Index.

Todas las búsquedas realizadas se llevaron a cabo seleccionando como dominio de la investigación a “Science and technology” y como áreas de investigación a “materials science”, “chemistry”, “engineering” y, “polymer science”. Se seleccionó además el tipo de documento como “articles” para tener una base de comparación. Las búsquedas realizadas se hicieron con las palabras claves en inglés, debido a que la mayoría de las publicaciones científicas se realizan en la lengua anglosajona, y por lo tanto se puede recolectar un mayor número de datos.

Se realizaron tres fases de búsqueda, la primera se realizó para determinar la relevancia de cada uno de los materiales en la investigación, en la segunda etapa se recopiló información sobre las mezclas de los materiales y finalmente en la tercera fase de búsqueda se recolectó información sobre impresión 3D de estos materiales para determinar si el estudio se realiza sobre temas innovadores.

En la primera fase de búsqueda se encontró que desde 1900 hasta la fecha presente el número de publicaciones sobre la policaprolactona es de 9093, de la colofonia 1685 y de la cera de abeja 881. En la Figura 8 se puede ver la tendencia del número de publicaciones por año, y se observa que a partir de la década de los 90 la tendencia de investigación sobre estos materiales aumenta exponencialmente.

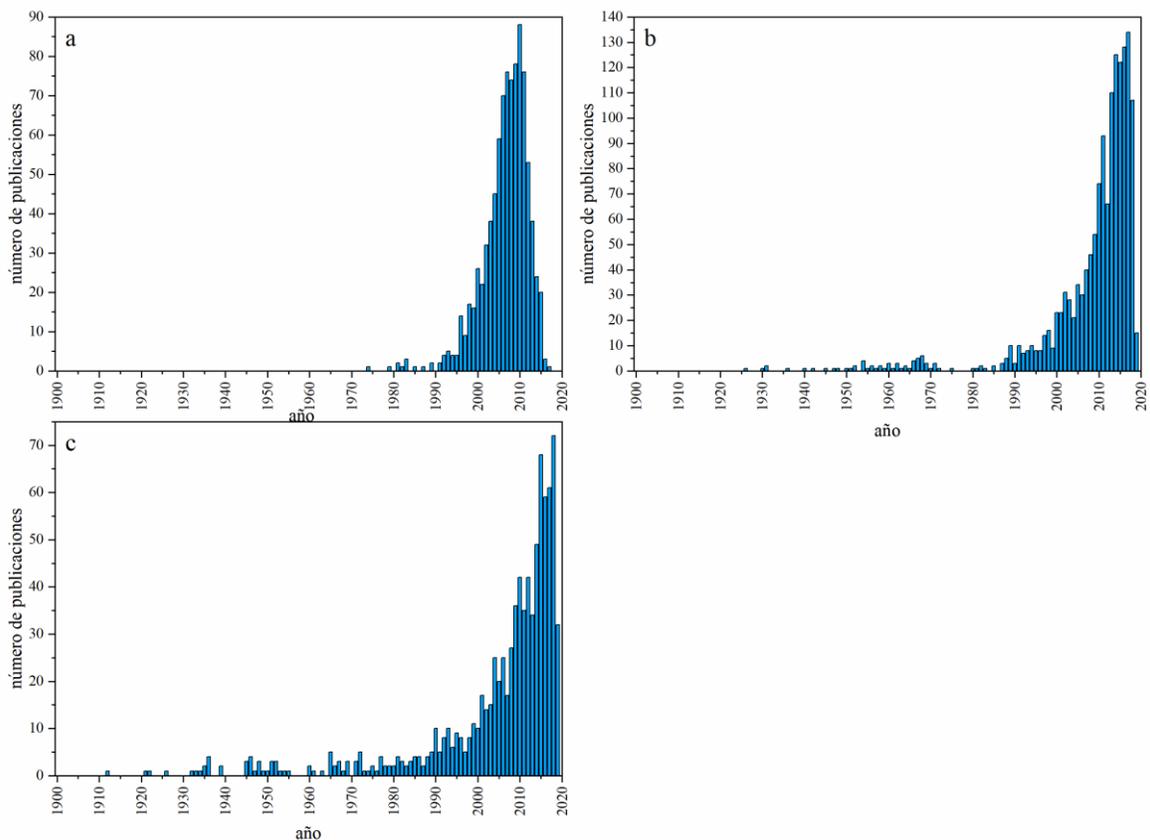


Figura 8. Artículos relacionados con: a) policaprolactona, b) colofonia y c) cera de abeja por año

En la Tabla 7 se presenta un resumen del número de publicaciones, el número de citas y el h-index de cada material, con lo que se puede determinar el impacto de un tema y su relevancia, especialmente el valor del h index, que indica un número h de artículos que tienen como tema el término de búsqueda, y que han sido citados al menos h veces cada uno.

Tabla 7. Número de publicaciones, total de citas y h-index para la policaprolactona, la colofonia y la cera de abeja

	Policaprolactona	Colofonia	Cera de abeja
Número de publicaciones	9093	1685	881
Total de citas	246558	39414	18447
h-index	171	86	58

Debido a que los valores del h index son elevados, se puede inferir que los materiales de este estudio presentan un alto interés dentro de las áreas de ingeniería, polímeros, ciencia de materiales y química.

Dado el interés en los materiales seleccionados y a que de acuerdo con Zhang et al, 2016 las mezclas de diferentes biopolímeros dan como resultado materiales con nuevas propiedades y diferentes funcionalidades, lo que genera una gran variedad de materiales que pueden ser aplicados en diferentes áreas [18], que se planteó realizar mezclas con estos materiales para determinar sus propiedades y posibles aplicaciones.

Como matriz se seleccionó la policaprolactona debido a su alta compatibilidad en mezclas y a su miscibilidad con otros polímeros, a continuación, se indica un resumen de algunos trabajos realizados de mezclas con materiales de origen natural:

- Characterization of chitosan-polycaprolactone blends for tissue engineering applications, realizado por Aparna Sarasam, Sundararajan V. Madihally en 2005 y publicado en la revista Biomaterials. En este trabajo se estudia las propiedades biomecánicas del material obtenido como resultado de la mezcla de policaprolactona con quitosano en porcentajes de 25%, 50% y 75%, se encontró que las mezclas presentaban buena miscibilidad y que las propiedades de tracción no presentaban alteraciones significativas por la adición de quitosano, y que se aumentaba la viabilidad en la redistribución de las fibras de actina [67].
- Investigations of polycaprolactone/gelatin blends in terms of their miscibility, realizado por Kolbuk, D., Sajkiewicz, P., Denis, P. y Choinska, E y publicado en 2013 en la revista Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences. En esta investigación se estudian mezclas de policaprolactona con gelatina para determinar su miscibilidad, para lo cual se analizan los cambios en la estructura de la PCL en función del contenido de gelatina, así como la temperatura de transición vítrea del sistema para determinar el tipo de compatibilidad que se obtienen con diferentes relaciones de PCL/Gt [68].

- Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone, realizado por L. Averous, L. Moro, P. Dole y C. Fringant publicado en el año 2000 en la revista Polymer. En este trabajo se mezcló almidón termoplástico de maíz con policaprolactona en diferentes proporciones mediante extrusión. Los materiales obtenidos se inyectaron y se caracterizaron mediante técnicas mecánicas, térmicas y termomécnicas, además se determinó su hidrofobicidad y la evolución estructural del sistema debida al envejecimiento. Aunque se determinó que la mezcla tiene baja compatibilidad se observó que el PCL ayuda a reducir la debilidad del TPS puro [69].

Como materiales naturales para mezclarse con la policaprolactona se escogieron la colofonia y la cera de abeja. Aunque la colofonia y la cera de abeja, por sus propiedades y comportamiento, pueden ser vistos como materiales antagonistas, también son materiales complementarios [57]. Es así que dependiendo de las proporciones que se usen en las mezclas la miscibilidad cambiará, y por lo tanto se pueden obtener materiales homogéneos, con una única temperatura de transición vítrea, o materiales compuestos por fases con dos temperaturas de transición vítrea diferenciadas [70].

Principalmente en esta mezcla, se usa la cera de abeja como un plastificante natural, que le proporciona a la colofonia una mayor tenacidad [57] [70], además dependiendo de las proporciones que se usen se puede mejorar la adherencia o incluso se puede obtener un comportamiento superplástico [70].

De esto modo, se realizó una segunda fase de búsqueda, para analizar la relevancia de las mezclas de estos materiales. Se encontró que no existe mucha información sobre las mezclas de colofonia con cera de abeja. En la Figura 9 se puede ver el número de publicaciones relacionadas con mezclas de estos materiales y se puede ver que tan solo existen 4 artículos científicos desde 1900 hasta el 2019.

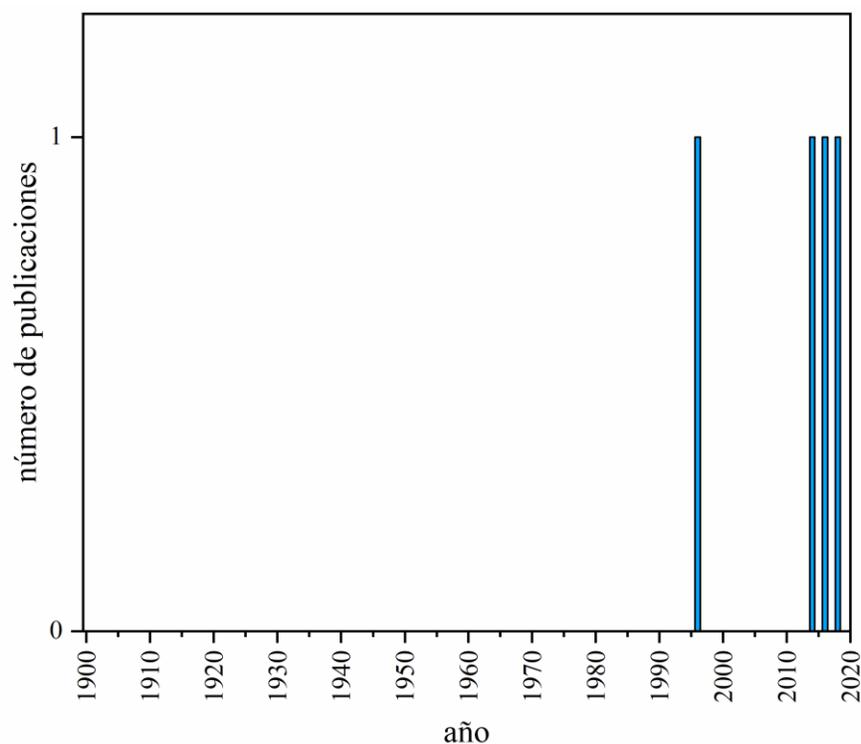


Figura 9. Artículos relacionados con mezclas de colofonia y cera de abeja presentados por año

En la Tabla 8 se puede ver que el h- index es bajo, pero la cantidad de citas es elevada en comparación con los otros parámetros. En general existen varios trabajos e información sobre la cera de abeja y la colofonia como materiales independientes, pero su comportamiento como mezcla no se ha estudiado a profundidad [57], por lo que se tendría un campo de investigación nuevo.

Tabla 8. Número de publicaciones, total de citas y h-index para la mezcla de colofonia y cera de abeja

Número de publicaciones	4
Total de citas	99
h-index	3

A continuación, se indican algunos trabajos relevantes sobre mezclas de cera de abeja y colofonia:

- Superplastic Behavior of Rosin/Beeswax Blends at Room Temperature realizado por Y. Gaillard, M. Girard, G. Monge, A. Burr, E. Darque Ceretti, E. Felder en 2012 y publicado en la revista Applied Polymer Science, en el que se estudia mezclas de colofonia y cera de abeja para determinar su comportamiento térmico y mecánico. EL trabajo se centra principalmente en el efecto de la microestructura de la mezcla sobre las propiedades mecánicas que esta presenta. Además, se determina que cuando la mezcla tiene más del 60% de colofonia el material alcanza un comportamiento superplástico [70].
- Green material composites from renewable resources: Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin de Yves Gaillard, Alice Mija, Alain Burr, Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, Nicolas Sbirrazzuoli en 2011 y publicado en la revista Thermochemica Acta. En este estudio se realiza el primer diagrama de fase sobre la mezcla de colofonia con cera de abeja. Con este fin se caracterizan el comportamiento cristalino y térmico de las mezclas mediante difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y microscopia óptica. Como resultado se tuvo que la mezcla tiene un comportamiento complejo, debido a que es dependiente del tiempo y que ocurre transformaciones de fase [57].
- Waxes for functional impressions de Kotsiomit, E., McCabe, J.F. y publicado en 1996 en la revista Oral Rehabilitation. En este trabajo se desarrolla una cera para ser usada como material de impresión. Se usan mezclas de parafina, cera de abeja y colofonia, que se caracterizan para determinar su deformación plástica, la expansión térmica y sus propiedades mecánicas. Se encuentra que una material adecuado para ser usado en impresión es colofonia con parafina ya que presentan altos valores de deformación plástica a 37 °C pero valores bajos a temperatura ambiente [71].

Finalmente, en la búsqueda realizada sobre la impresión 3D de estos materiales se encontró información únicamente para la policaprolactona, pero no para mezclas con colofonia o con

cera de abeja. En Figura 10 se presenta una gráfica con el número de artículos relacionados con impresión 3D de policaprolactona por año.

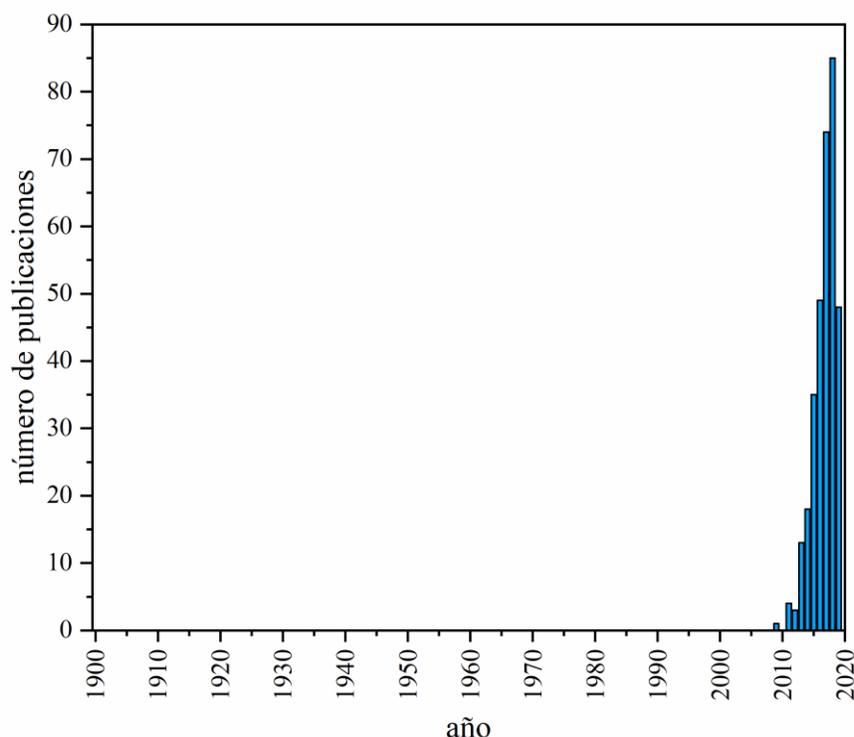


Figura 10. Artículos relacionados con impresión 3D de PCL por año

En la Figura 10 se puede observar que las publicaciones sobre impresión 3D con policaprolactona empezaron desde el año 2010 y han aumentado rápidamente. En la Tabla 9 se puede ver que el número total de publicaciones en 10 años es de 330, y tiene un h-index de 19, lo que indica que es un tema relativamente nuevo y que presenta un alto nivel de interés.

Tabla 9. Número de publicaciones, total de citas y h-index para la impresión 3D de policaprolactona

Número de publicaciones	330
Total de citas	5757
h-index	19

Debido a que no existe información sobre impresión 3D de policaprolactona con colofonia o con cera de abeja, el tema de esta investigación resulta innovador y de alto interés en el estudio de materiales.

II. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Usar resinas de colofonia, junto con otros productos naturales, con los que presente un efecto sinérgico, para realizar mezclas con policaprolactona y elaborar materiales de impresión 3D.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para conseguir el objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Realizar mezclas de poliacrolactona (PCL) con resinas de colofonia (GR) , y cera de abeja (BW) mediante procesos convencionales de procesamiento de polímeros, entre ellos extrusión y molienda.
- Elaborar filamentos con las mezclas preparadas para ser usados en una impresora 3D por fundido de filamento y hallar las condiciones adecuadas para su procesamiento.
- Evaluar el efecto de la incorporación de GR y BW sobre las propiedades térmicas y mecánicas de la PCL.
- Evaluar el efecto de la incorporación de GR y BW respecto a las propiedades de humectabilidad, temperatura de flexión bajo carga, color y estructurales de la PCL.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

Como matriz se empleó policaprolactona (PCL)(Perstorp, Warrington, Reino Unido) y se añadió colofonia (GR) (LURESA RESINSA S.L., Segovia, España) y cera de abeja (BW) como cargas.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Elaboración del filamento

3.2.1.1.Preparación de las mezclas

Se realizaron mezclas de PCL con colofonia, cera de abeja y con una mezcla de colofonia y cera de abeja. La composición de las mezclas utilizadas para la elaboración de filamentos para impresión 3D con base en policaprolactona se enlista a continuación:

- PCL+GR 10% en peso etiquetada como PCL_GR
- PCL+BW 10% en peso etiquetada como PCL_BW
- PCL+GR/BW (50/50)10 % en peso etiquetada como PCL_GR_BW

Los materiales se pesaron en una balanza METTLER TOLEDO AG245 con sensibilidad de 0,01 mg y se mezclaron manualmente dentro de bolsas plásticas.

3.2.1.2.Extrusión del material

Con el fin de realizar mezclas homogéneas y ayudar a la plastificación del material se empleó una extrusora de doble husillo coorotante (Dupra S.L, Castalla, España), con un perfil de temperaturas de 80°C, 70 °C, 60 °C y 40 °C (desde la alimentación hasta la tolva) a una

velocidad de 10 rpm. En la Figura 11 se muestra una fotografía de la extrusora empelada para homogenizar y plastificar las mezclas.



Figura 11. Extrusora Dupra S.L

El material extruido se refrigeró durante 8 horas para fragilizar la estructura y se trituró para obtener granza. En la Figura 12 se muestran fotografías de los materiales después de la molienda.

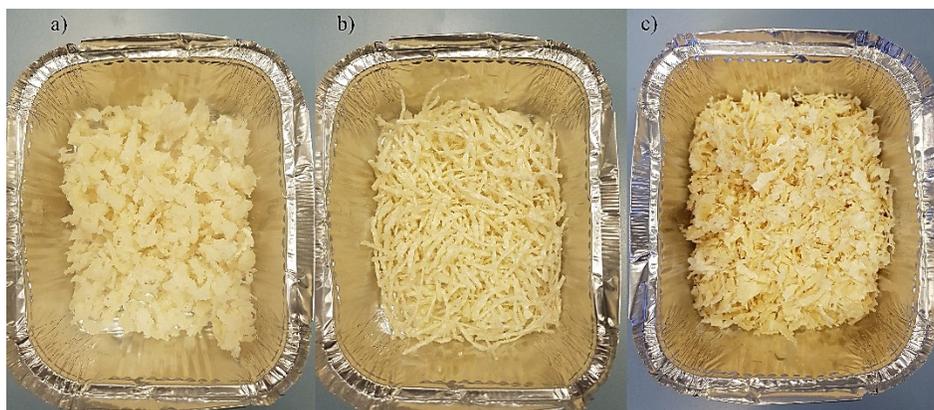


Figura 12. Pellets de los materiales preparados. a) PCL_GR, b) PCL_BW, y c) PCL_GR_BW

3.2.1.3.Extrusión del filamento

Los pellets obtenidos se procesaron en el extrusor Filabot, a una temperatura de 70 °C, con una boquilla de diámetro de 2,95 mm. El filamento se hizo pasar por un baño de agua para ser enfriado después de lo cual se realizó un bobinado que permitió mantener el diámetro del filamento constante. Este proceso se realizó de forma continua. En la Figura 13 se muestra una fotografía del montaje del equipo empleado, se puede distinguir el bobinador, el baño de enfriamiento y el extrusor.



Figura 13. Montaje del equipo empleado para la preparación de filamentos

3.2.2. Impresión 3D

3.2.2.1. Selección del patrón de llenado

Se realizaron pruebas de impresión con los filamentos obtenidos a partir del PCL puro y de las mezclas PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW para realizar una comparación en su comportamiento. Con este fin se dibujaron las probetas de tracción y flexión en 3D en el software Solidworks y se generó un archivo .stl que se abrió en el software Slic3r para generar el G-Code, necesario para la impresión en 3D.

Las probetas de tracción se crearon en un archivo digital de acuerdo a las dimensiones especificadas en la norma UNE-EN-ISO 527-2 para probetas tipo 1BA, mientras que para las probetas de flexión se siguieron las indicaciones de la norma UNE-EN-ISO 178, que

indica que para el análisis se necesitan probetas con 80 ± 2 mm de longitud, $10 \pm 0,2$ mm de ancho y $4 \pm 0,2$ mm de espesor.

En la Figura 14 se presentan las vistas en 2D y en 3D de las probetas en el programa Slic3r donde se establecieron los parámetros de impresión.

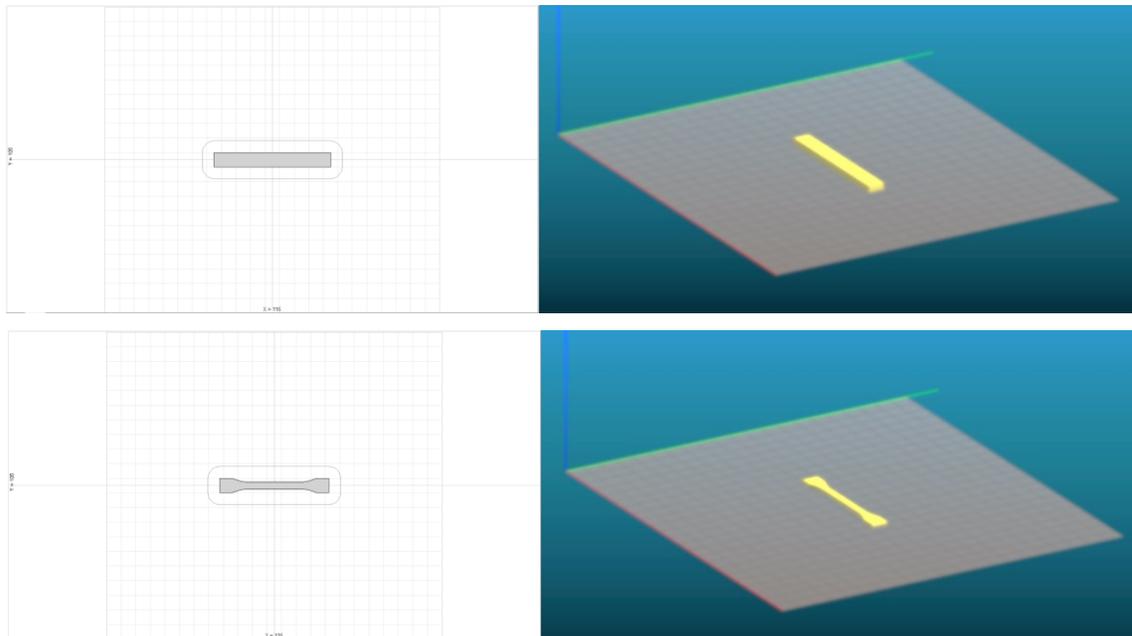


Figura 14. Vista en 2D y 3D de las probetas de flexión y tracción en el software slic3er

Se modificó la opción de llenado en los parámetros impresión y se realizaron pruebas con PCL puro para determinar la longitud de filamento necesario para imprimir las probetas y seleccionar la mejor opción de relleno. De las opciones presentadas por el software se eligieron 3 patrones de llenado, estas son:

- Patrón de llenado 1 (P1): capas internas: honeycomb, capa inferior y superior: archimideal chord. 99% de llenado. En la Figura 15 se muestra la secuencia de llenado de las 20 capas de la probeta. Para imprimir probetas con este patrón de llenado se requirieron 52,18 cm de filamento.

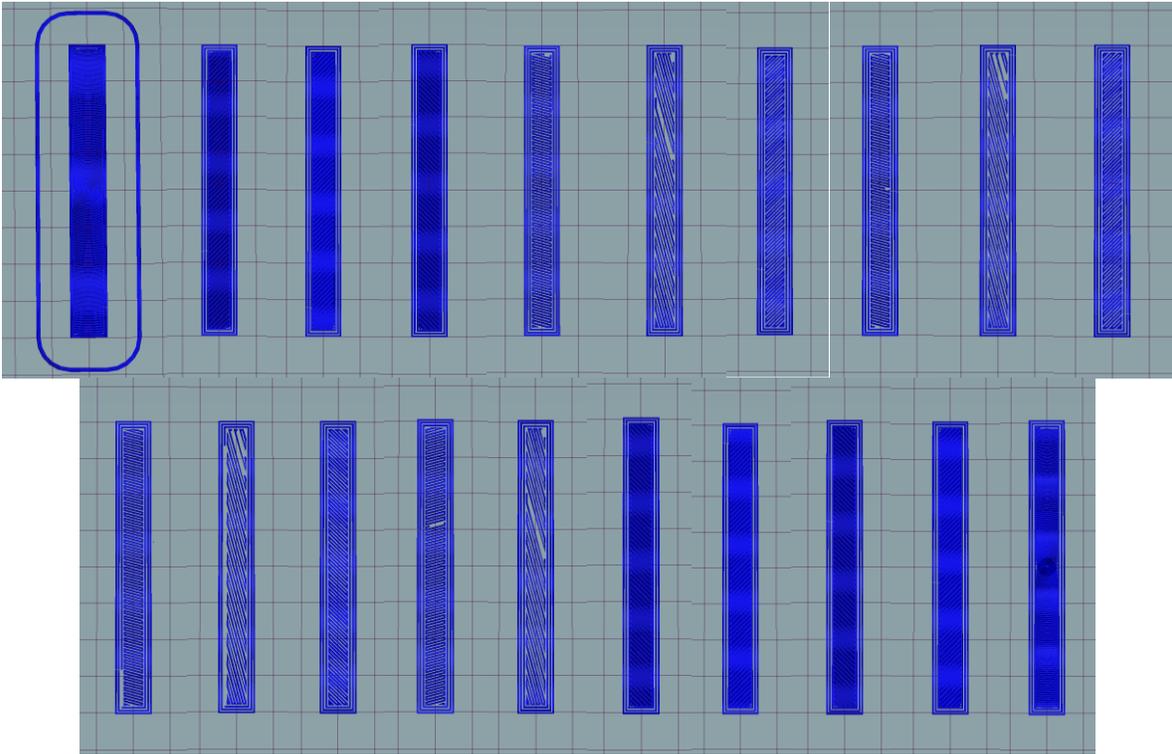


Figura 15. Secuencia del patrón de llenado P1 de la probeta de flexión por de impresión 3D.

- Patrón de llenado 2 (P2): capas internas: rectilíneo, capa inferior y superior: rectilíneo. 100% de llenado. En la Figura 16 se presenta la secuencia de llenado de las 20 capas de la probeta. Para imprimir probetas con este patrón de llenado se requieren 52,18 cm de filamento.

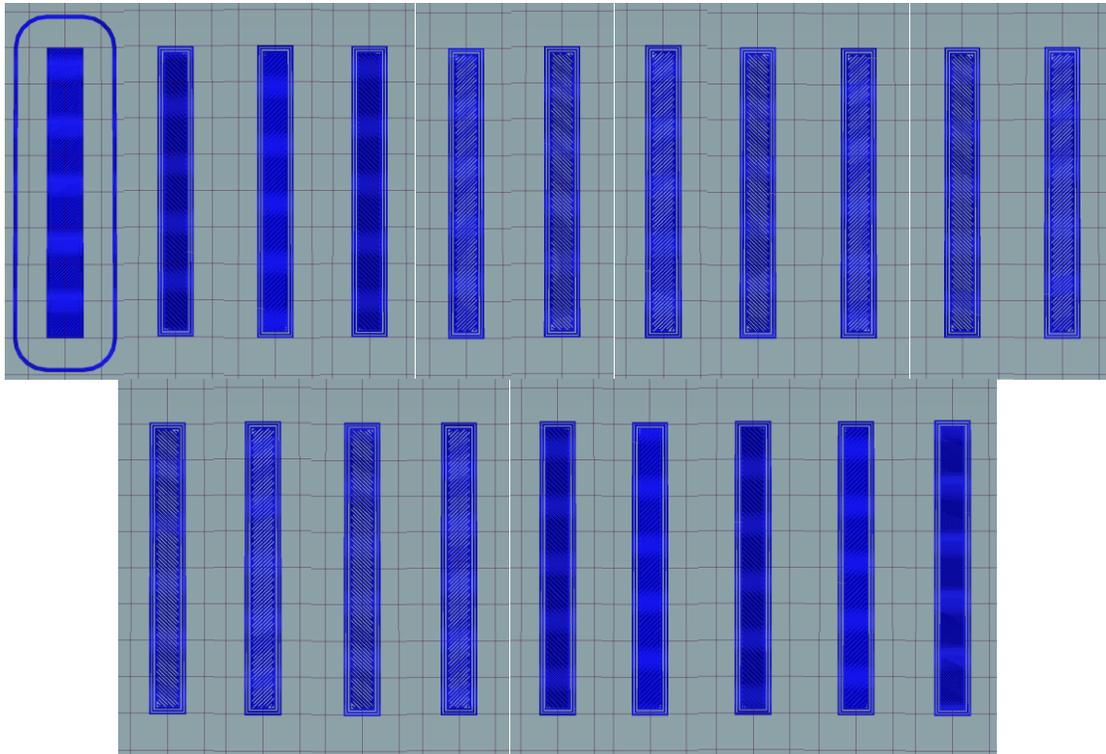


Figura 16. Secuencia del patrón de llenado P2 de la probeta de flexión por de impresión 3D.

- Patrón de llenado 3 (P3): capas internas: concéntrico, capa inferior y superior: concéntrico. 99% de llenado. En la Figura 17 se puede ver el llenado de las 20 capas de la probeta con el patrón seleccionado. Para imprimir probetas con este patrón de llenado se requieren 47,4 cm de filamento.

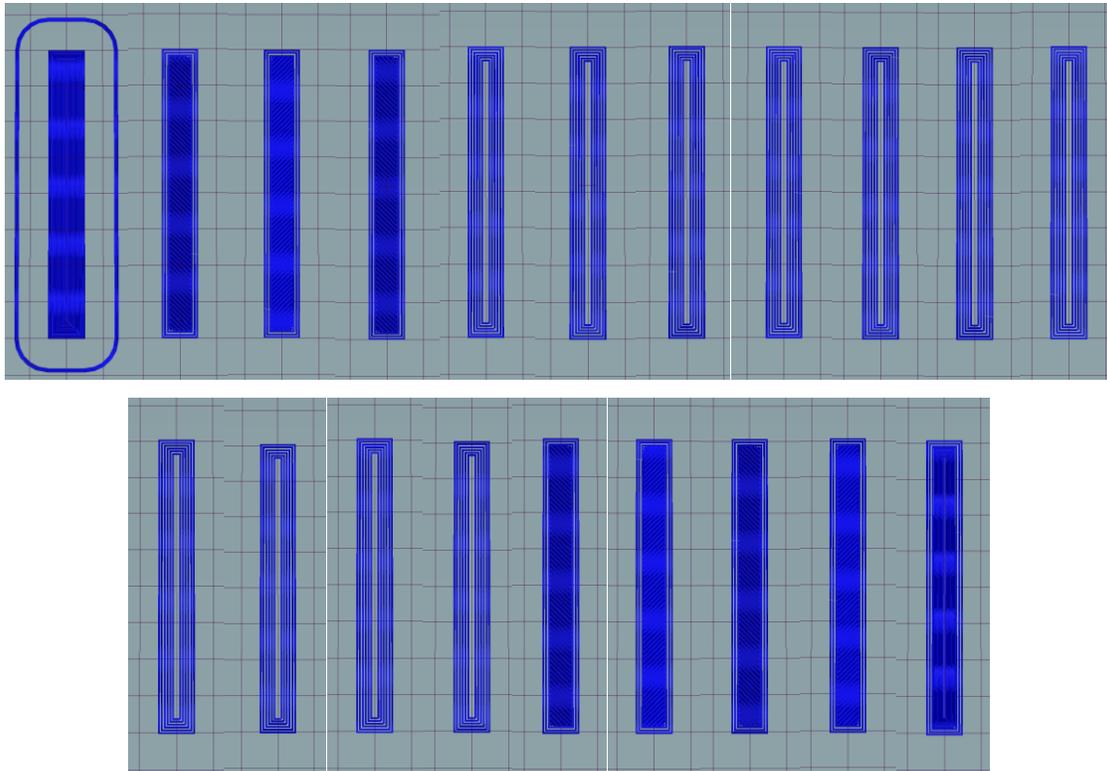


Figura 17. Secuencia del patrón de llenado P3 de la probeta de flexión por de impresión 3D.

En todos los casos se buscó realizar un relleno máximo, sin embargo, dependiendo del patrón seleccionado no en todos los patrones se puede seleccionar el 100% de llenado.

Para poder realizar una comparación del comportamiento de las probetas con diferentes patrones de llenado y seleccionar uno de ellos se realizó un ensayo de impacto Charpy. Este ensayo se llevó a cabo según la norma UNE EN ISO 179 en un equipo de impacto Charpy Metrotec, S. A (San Sebastián, España) con un péndulo de 6 julios de energía, que se muestra en la Figura 18. Dado que la PCL es un material con alta flexibilidad se realizó una entalla en las probetas, cuyo mecanizado se realizó de acuerdo con la Norma ISO 2818, con una geometría tipo A que tiene un radio de $0,25 \pm 0,05$ mm, un valor de ancho restante de $8,0 \pm 0,2$ mm y un ángulo de entalla de $45^\circ \pm 1^\circ$ [72].



Figura 18. Máquina de impacto Charpy Metrotec

3.2.2.2. Parámetros de impresión

Con el patrón de llenado seleccionado se realizaron pruebas de impresión 3D para determinar los parámetros de impresión de cada material. En la Figura 19 se indica el montaje del filamento en la impresora 3D (BCN3D, Barcelona, España). Para la impresión se utilizó una boquilla de 0,6 mm de diámetro

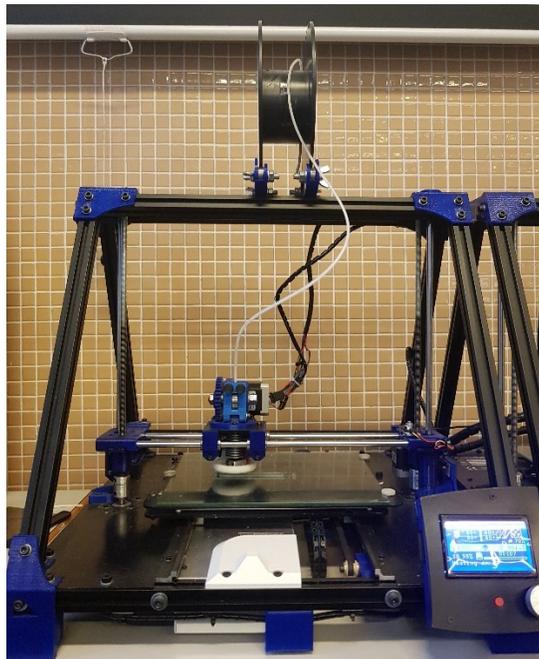


Figura 19. Impresora BCN3D con filamento de PCL puro colocado en la parte superior

Finalmente, con los parámetros de impresión fijados se imprimieron las probetas necesarias para llevar a cabo la caracterización de los materiales mediante análisis de tracción, flexión, HDT, DSC, TGA, tracción, flexión, dureza, color, y ángulo de contacto, tanto de PCL puro como de las mezclas PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW.

3.3. CARACTERIZACIÓN

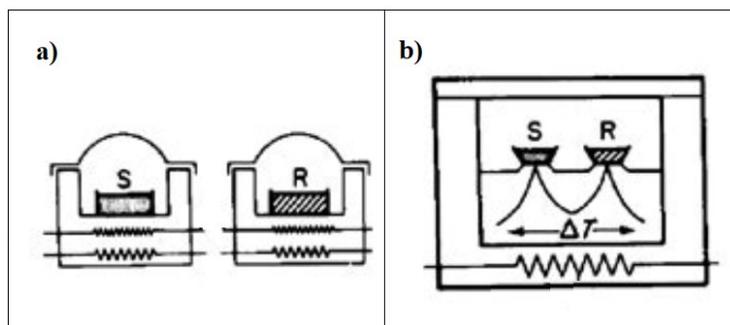
3.3.1. Caracterización térmica

3.3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis que permite determinar los cambios térmicos en la estructura de una muestra al pasar por transiciones térmicas de primer o segundo orden. Estos cambios se pueden estudiar isotérmicamente como función del tiempo o mediante un calentamiento o enfriamiento constante como función de la temperatura[73], [74].

El DSC es la técnica de análisis térmico cuantitativo más utilizada ya que es muy simple y rápida, además el equipo tiene una alta sensibilidad del equipo lo que le da confiabilidad a los resultados [75]. Otro factor importante es el bajo requerimiento de muestra para realizar el ensayo, de modo que la técnica es poco intrusiva[76].

El equipo que se usa para realizar el análisis DSC es un calorímetro diferencial de barrido, que dependiendo de la configuración puede ser de dos tipos: calorímetro de compensación de potencia o de flujo de calor. Un calorímetro de compensación de potencia tiene dos hornos adiabáticos separados, uno para la referencia y otro para la muestra, los dos hornos se calientan simultáneamente y con una termocupla se monitorea las temperaturas para poder mantener la diferencia entre estas igual a 0. Mientras que el calorímetro de flujo de calor tiene un solo horno donde se colocan la muestra y la referencia [73]. En la Figura 12 se observa una representación esquemática de la configuración del horno de los dos tipos de calorímetro.



Fuente: Mohammadpour (2014) [77]

Figura 20. Representación esquemática de: a) calorímetro de compensación de potencia y b) calorímetro de flujo de calor

Sea cual sea la configuración, el funcionamiento del calorímetro se basa en la medición de la diferencia entre los cambios de entalpía de la muestra con respecto a un material de referencia, cuando se calientan simultáneamente. El objetivo del equipo es mantener la temperatura de la muestra y la referencia igual, de modo que la diferencia de energía necesaria para que la temperatura de la muestra y la referencia sean iguales corresponde a la cantidad de calor absorbido o liberado por la muestra en una transición endotérmica o exotérmica respectivamente [78]. De modo que los datos que se obtienen son diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura, y se presentan en una gráfica en función de la temperatura o el tiempo[79].

Para obtener un pico definido en la curva se recomienda pesar unos pocos mg de muestra y para que la resolución sea mayor se debe aumentar el área de contacto entre el portamuestras y la muestra, lo que consigue si se usa la muestra en forma de láminas, polvos o discos [79].

En el presente trabajo se utilizó un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC 821. (Schwerzenbach, Suiza). El calorímetro trabaja en un rango de temperaturas desde -50 °C hasta 700 °C con un error de $\pm 0,2$ °C en la medida y registra valores de entalpía desde -350 mW hasta 350 mW, este equipo permite el uso de nitrógeno, oxígeno o aire como gases de purga, tiene un sensor SDTA, un sensor cerámico FRS5s. En la Figura 21 se puede ver una fotografía del calorímetro diferencial de barrido empleado.



Figura 21. Calorímetro diferencial de barrido DSC 821 Mettler-Toledo

Para el ensayo se prepararon muestras poliméricas con masa entre 5 y 6 mg. Antes de empezar el ensayo se realizó un borrado térmico, con el objetivo de que todas las muestras tengan iguales condiciones iniciales. El análisis DSC se realizó en ciclo de calentamiento desde $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido de un enfriamiento desde $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, se utilizó un flujo de nitrógeno de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Los análisis se realizaron en crisoles estándar de aluminio, con un volumen neto de $40\text{ }\mu\text{L}$.

3.3.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que se usa para determinar la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura [80] o del tiempo, mientras la muestra se encuentra en una atmósfera controlada con un programa térmico determinado [81].

Mediante el análisis termogravimétrico se pueden estudiar los procesos físicos o químicos que experimenta un material con el cambio de temperatura [81]. Para esto se pueden emplear programas isotérmicos o no isotérmicos; los programas más comunes para realizar experimentos son: un calentamiento a velocidad constante [82] y un calentamiento seguido

de un proceso isotérmico a temperatura elevada [80]. Con esta técnica se puede recolectar información sobre la composición, el grado de curado, estabilidad térmica y envejecimiento debido a la temperatura (termooxidación) de polímeros[81].

Para llevar a cabo el análisis se emplea una termobalanza, cuyos componentes son una balanza analítica, un horno controlado electrónicamente y un registrados de datos [80], [82]. De modo que a medida que aumenta la temperatura del horno de forma controlada la balanza va registrando las pequeñas variaciones de masa que se producen. Como resultado del TGA se obtiene una curva termogravimétrica que presenta la pérdida de masa en función del tiempo o de la temperatura[82].

Una termobalanza requiere cantidades pequeñas de muestra debido a la alta sensibilidad de la balanza analítica, por lo que la muestra puede pesar desde 1 a 100 mg [82]. Generalmente funciona desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C o más, generalmente se usa una velocidad de calentamiento de 1 a 20 °C·min⁻¹, y dependiendo del objetivo del análisis se puede generar atmosferas atmósferas inertes, oxidantes o reductoras mediante el uso de gases de purga [81].

En el presente estudio se utilizó una balanza termogravimétrica Linseis TGA PT1000 (Selb, Alemania). Esta balanza trabaja en un rango de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 1100 °C, con velocidades de calentamiento desde 0,01 hasta 150 °C·min⁻¹, puede detectar masas de 0,5 µg y trabaja con un máximo de 5 g de muestra. En la Figura 22 se indica una fotografía de la balanza termogravimétrica empelada en este estudio.



Figura 22. Balanza termogravimétrica Linseis

Para el análisis se utilizaron celdas de alúmina de 90 μL , y se usó una masa de entre 15 y 20 mg de muestra. El calentamiento se realizó con velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.2. Caracterización mecánica

3.3.2.1. Ensayos de resistencia a la tracción

El ensayo de tracción es el ensayo más común para la caracterización mecánica de un material [83]. El ensayo consiste en estirar una probeta de material y medir la carga soportada antes de que se produzca un fallo [84].

El ensayo permite predecir el comportamiento de un material sometido a tensiones uniaxiales lo que es útil para la selección de materiales en aplicaciones de ingeniería [84], [85]. Además, se puede obtener una medida de la fuerza de un material, que se obtiene con la tensión que un material puede soportar antes de deformarse o la máxima tensión que puede alcanzar antes de romperse. La ductilidad, se puede calcular en términos de deformación antes de romperse, y las propiedades elásticas se pueden obtener medir durante el ensayo [86].

El equipo que se utiliza para realizar el ensayo de tracción se conoce como máquina de ensayos universal Instron, que partir de las dimensiones de la probeta, los datos de carga y el estiramiento puede construir una curva esfuerzo vs. deformación de la cual se extraen las propiedades de tracción de un material [84].

En el presente trabajo, el ensayo de tracción se realizó en una máquina universal de ensayos Ibertest Elib 30 de SAE Ibertest (Madrid, España). En la Figura 23 se observa una foto del equipo empelado con las mordazas.



Figura 23. Máquina universal de ensayos Ibertest Elib, con mordazas mecánicas

El ensayo se llevó a cabo de acuerdo con los parámetros indicados en la Norma UNE-EN ISO 527. Se utilizaron probetas tipo 1BA, cuyas dimensiones se especifican en la norma y cuya forma corresponde a una probeta típica de un ensayo de tracción [87], [88]. En la Figura 24 se puede ver la forma de esta probeta, se observa que tiene hombros de agarre, de modo que la sección central es la parte importante de la probeta, ya que en este se producirá una reducción de la sección transversal al ser estirada, así que la deformación y el fallo se localizarán en esta región [86].

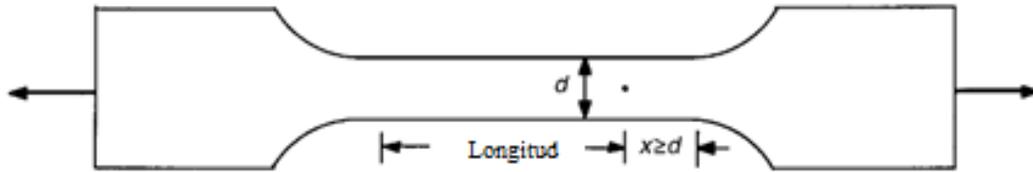


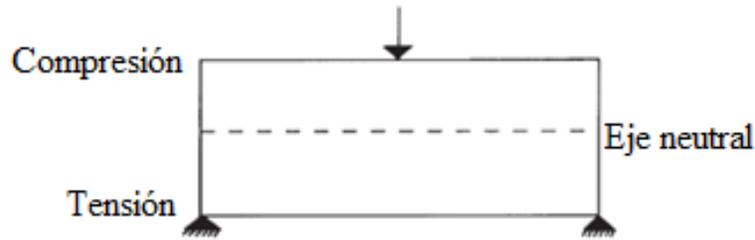
Figura 24. Probeta típica para el ensayo de tracción

Para el ensayo se empleó una célula de carga de 5 kN y se trabajó con una velocidad de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. De cada mezcla de material se ensayaron cinco probetas.

3.3.2.2. Ensayos de resistencia a la flexión

El ensayo de flexión proporciona información del comportamiento y la fuerza de un material, a diferencia del ensayo de tracción, este ensayo está relacionado con propiedades como la rigidez y la flexión de un material, importantes para diferentes aplicaciones. El ensayo de flexión presenta ciertas ventajas sobre el ensayo de tracción como: la alineación de una muestra es más fácil, no se crean puntos de concentración de tensión debido a sujeciones en sus extremos y, la tasa de deflexión es pequeña, lo que permite mediciones más precisas. Además, si la geometría de aplicación es una viga estructural y el fallo se produce en deflexión, el ensayo de flexión puede presentar ventajas sobre el ensayo de tracción para propósitos de diseño o especificaciones de un material [89].

El ensayo de flexión, también conocido como tensión de tres puntos, se realiza aplicando una carga perpendicular sobre el eje longitudinal en la mitad de una muestra de material colocada sobre dos apoyos en sus extremos [90]. En este ensayo la carga de flexión, aplicada perpendicularmente sobre su eje longitudinal, produce una combinación de tensiones de compresión y tracción, debido a que al doblar una muestra se configuran fuerzas de resistencia o tensión dentro del material [89]. En la Figura 25 se puede ver un esquema de la configuración del ensayo de tracción así como la distribución de las fuerzas a las que la probeta está sometida.



Fuente: Braga et al. (2012) [90]

Figura 25. Esquema de la configuración del ensayo de flexión

El ensayo se realiza generalmente en una máquina universal de ensayos Instron, al igual que el ensayo de tracción, y se ocupan probetas rectangulares de 80 mm de longitud, 10 mm de ancho y 4 mm de espesor [84], es este equipo se debe cuidar que tanto la punta de la carga y como el soporte la punta presenten superficies cilíndricas. El ensayo se realiza a velocidad de deformación constante. La deflexión de la muestra se mide con un deflectómetro o compresómetro, y el resultado del análisis es la curva carga vs. deflexión, que permite calcular el módulo de flexión de un material [89].

Las propiedades de flexión se pueden calcular usando la resistencia a flexión o el esfuerzo de flexión que es la máxima carga de flexión soportada por las fibras externas del material antes de romperse [89], [90]. El ensayo permite además predecir la cantidad de distorsión que se puede esperar de un material después de ser sometido a esfuerzos de flexión [90].

En polímeros termoplásticos que se rompen con cargas de deflexión, la prueba se realiza hasta que ocurra una ruptura de las fibras externas, mientras que en los polímeros termoplásticos que no rompen con cargas de flexión, comúnmente se reporta la resistencia de flexión cuando la deformación máxima en la fibra exterior alcanza un 5% [89]

En el presente trabajo, el ensayo de tracción se realizó en una máquina universal de ensayos Ibertest Elib 30 de SAE Ibertest (Madrid, España). En la Figura 26 se observa una foto del equipo empleado.

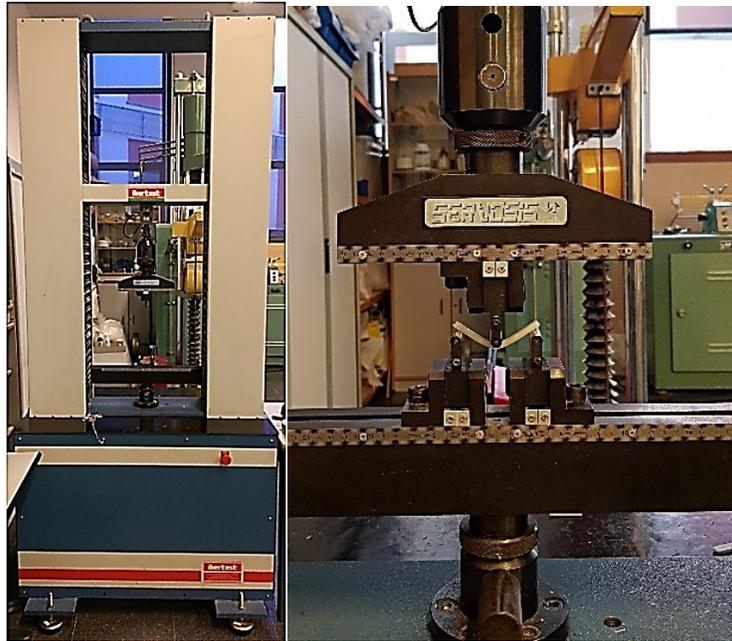


Figura 26. Máquina universal de ensayos Ibertest Elib

El ensayo se realizó de acuerdo con los parámetros de la Norma UNE-EN ISO 178. Se utilizaron probetas de especificadas por la norma con longitud de 80 ± 2 mm anchura de $10,0 \pm 0,2$ mm y espesor igual a $4,0 \pm 0,2$ mm [91]. El análisis se realizó a temperatura ambiente, con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de ensayo de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Para cada mezcla de material se ensayaron cinco probetas.

3.3.2.3.Dureza

El ensayo de dureza es uno de los ensayos básicos de caracterización mecánica [92]. La dureza de un material se ha estudiado desde el siglo XIX, cuando Mohs creó una escala cuantitativa de la medida de la dureza, que se basa en la habilidad que tiene un material duro de rayar un material suave, en esta escala el diamante es el material más duro y el talco como el más suave [93]. Actualmente existen varias definiciones de dureza, pero una de las más usadas es la de Knoop y Vickers que plantean una relación de la dureza con la resistencia inherente a la indentación que presenta un material [94].

En la mayoría de materiales la dureza se relaciona con el esfuerzo máximo y el punto de fluencia, sin embargo, en materiales poliméricos esta relación no se puede establecer de la

misma forma [92], [93], de manera que en este caso la dureza se usa para establecer diferencia entre polímeros, pero no para relacionar sus propiedades con otras propiedades mecánicas del material [94].

En el estudio de materiales poliméricos se usan en mayor medida los ensayos de dureza Shore y dureza Rockwell, que son ensayos fáciles y rápidos de realizar en relación a los otros ensayos de caracterización mecánica, y cuyos resultados se obtienen de forma directa sin necesidad de realizar cálculos [94], además el ensayo de dureza tiene la ventaja de que puede realizarse en cualquier pieza de material que tenga un tamaño adecuado [92].

El ensayo de dureza Shore se realiza en un durómetro, que es un equipo inventado por Albert Shore, quien además definió la escala que lleva su nombre en 1920, generalmente este equipo se usa para elastómeros, termoplásticos y cauchos. Dependiendo del tipo de material se pueden usar diferentes escalas Shore, de entre estas, las más comunes son la Shore A y Shore D, que se usan para plásticos suaves y duros respectivamente. La dureza Shore no tiene unidades [94], [95].

El durómetro mide la profundidad de indentación creada en un material debido a la aplicación de fuerza con un indentador estandarizado. La dureza del material dependerá entonces de las propiedades viscoelásticas, la forma del indentador, y la duración del ensayo [94]. Para el análisis se debe usar una muestra con un espesor mínimo, ya que si el indentador penetra su longitud total la medida de dureza será 0, y si no logra penetrar la muestra la dureza del material será 100 en la escala correspondiente [95].

En el presente estudio se trabajó con un durómetro Instruments J Bot, modelo 673-D, S.A., (Barcelona, España), el cual se muestra en la fotografía de la Figura 27.



Figura 27. Durómetro Instruments J Bot

Se realizó un ensayo de dureza Shore de acuerdo a los parámetros de Norma UNE-EN ISO 868 [96]. Para lo que se tomaron al menos 20 medidas en diferentes posiciones de las probetas de los materiales estudiados, con una separación de al menos 6 mm entre medidas.

3.3.3. Caracterización por otras técnicas

3.3.3.1. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

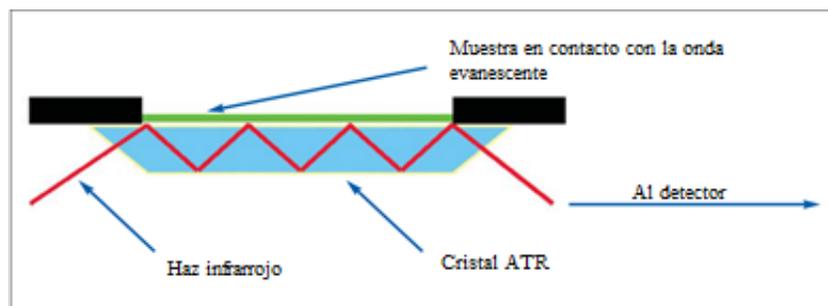
La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier es una técnica de caracterización e identificación de materiales orgánicos, como los polímeros, que se basa en la capacidad de un material de absorber radiación electromagnética en la región de infrarrojos debido a las vibraciones moleculares [97].

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los espectrómetros dispersivos y los espectrómetros de transformada de Fourier [98]. El principio de funcionamiento de los equipos es el mismo: se somete a la muestra a radiación electromagnética mientras se controla la cantidad de energía que se transmite a través de la muestra. Cuando existe resonancia entre la energía entregada y la energía de vibración de las moléculas se produce una absorción de la radiación, lo que da como resultado a la aparición de picos en la gráfica transmitancia vs. frecuencia, conocida como espectro infrarrojo [94].

La diferencia de los espectrómetros dispersivos con respecto a los de transformada de Fourier es que los primeros emiten radiación electromagnética que varía dentro de un rango establecido [94], mientras que en los espectrómetros de transformada de Fourier la radiación se emite como un pulso, en el que se analizan todas las posibles frecuencias, de manera que al aplicar una transformada de Fourier se puede obtener el mismo espectro infrarrojo que con un espectrómetro de dispersión pero en menor tiempo [94], [99].

La espectrometría infrarroja generalmente puede ser un ensayo destructivo ya que se requiere preparar la muestra como discos de haluro alcalino o films del material. Sin embargo, en caso de que no sea posible obtener una muestra, el material se puede analizar sin ser destruirlo, se puede realizar espectrometría infrarroja de reflectancia atenuada para lo que se requiere un adaptador ATR, mediante el cual se pueden estudiar probetas, films o soluciones [100].

El ART funciona midiendo los cambios internos que se producen en un haz infrarrojo cuando se pone en contacto con una muestra. El haz infrarrojo se dirige con un ángulo determinado hacia un cristal, que presenta un alto índice de reflectancia, el haz atraviesa el cristal y en su extremo genera una onda evanescente que se extiende hacia la muestra, que se encuentra en contacto con el cristal; la muestra absorberá la energía infrarroja en determinadas zonas de modo que la onda se atenuará o se alterará, y regresará al haz de infrarrojo en dirección al extremo opuesto del cristal, donde los cambios producidos se medirán con un detector [100], [101]. En la Figura 28 se indica un esquema del movimiento del haz infrarrojo a través del cristal de un equipo ATR.



Fuente: Perkin Elmer (2005)[101]

Figura 28. Esquema de funcionamiento del sistema ATR

En el presente estudio el análisis de espectroscopia infrarroja se realizó en un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) Perkin-Elmer, modelo Spectrum BX (Perkin-Elmer España S.L., Madrid, España) y se utilizó un ATR marca PIKE MIRacle. En la Figura 29 se indican fotografías de los equipos mencionados



Figura 29. Espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum BX y ATR PIKE

Todas las muestras se analizaron en el infrarrojo medio desde 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , con 20 barridos y una resolución de 16 cm^{-1} .

3.3.3.2. Ángulo de contacto

La medida de ángulo de contacto es una propiedad usada para la caracterización superficial de materiales, es una medida primaria que indica el grado de humectación que presenta un sólido al ponerse en contacto con un líquido. [102].

El ángulo de contacto de una gota de líquido en una superficie sólida se define como el equilibrio mecánico que alcanza la gota bajo la acción de las tensiones superficiales de las tres fases involucradas, sólido, líquido y vapor, y que teóricamente se calcula mediante la ecuación de Young [103], [104], que se presenta a continuación:

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

Donde:

γ_{sv} es la tensión interfacial sólido-vapor

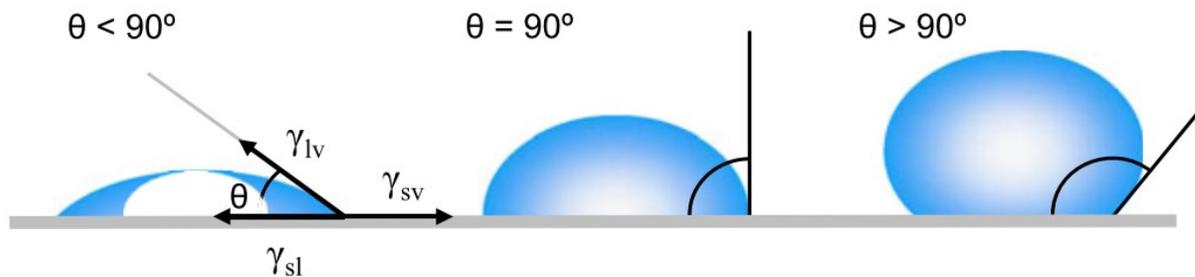
γ_{sl} es la tensión interfacial sólido-líquido

γ_{lv} es la tensión interfacial líquido-vapor

θ_Y es el ángulo de contacto de Young

Sin embargo el valor obtenido mediante esta ecuación no siempre es igual al valor de ángulo de contacto experimental debido a que no se trabaja con superficies ideales[103].

Experimentalmente, el ángulo de contacto entre una gota de líquido y una superficie sólida se calcula con el ángulo de la curva tangente a la interfase líquido-vapor y la curva de la interfase sólido- líquido en el punto de contacto de las tres interfases [102], [104]. En la Figura 30 se puede ver diferentes ilustraciones de ángulos de contacto formados entre un líquido y una superficie sólida ideal.



Fuente: Yuan y Lee (2012) [102]

Figura 30. Ángulos de contacto formados entre un líquido y una superficie sólida homogénea y lisa

Un ángulo de contacto menor que 90° indica una humectación favorable, por lo que el líquido tiene a propagarse en la superficie mientras que un ángulo de contacto mayor que 90° indica humectación desfavorable, de manera que el líquido minimiza su contacto y tiende a formar una gota compacta [102].

El método que generalmente se utiliza para determinar el valor del ángulo de contacto es la medida directa del ángulo de una gota sésil, es decir apoyada en una superficie, aunque también se puede emplear el método de burbuja cautiva y la placa de Wilhelmy [103]. Para realizar el método de gota sésil se utiliza un goniómetro-telescopio, que consiste en una superficie plana para colocar la muestra, una pipeta micrométrica para suministrar la gota de líquido, una fuente de iluminación y un telescopio equipado de un ocular transportador para hacer la medición [102].

En este trabajo las mediciones de ángulo de contacto se realizaron con un goniómetro Easy Drop Standard de marca KRÜSS, este equipo cuenta con un rango de medidas entre 1° y 180° con una precisión de $\pm 0,1^\circ$, tiene una cámara monocromática con un sensor CCD, una capacidad de captura de imágenes de 25/30 fotogramas por segundo y un zoom de 6x. Como software de control y evaluación de mediciones se emplea Drop Shape Analysis SW21 DSA1. En la Figura 31 se presenta una fotografía del goniómetro utilizado.

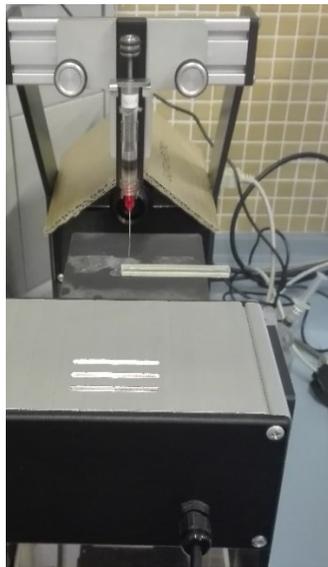


Figura 31. Goniómetro Easy Drop Standard KRÜSS

El ensayo se realizó utilizando agua destilada como líquido humectante. Para cada mezcla de material se ensayaron tres probetas sobre las que se depositaron cuatro gotas de forma aleatoria.

3.3.3.3. Temperatura de flexión bajo carga (HDT)

La temperatura de flexión bajo carga es un parámetro que indica el valor de la máxima temperatura en la que un material polimérico se puede utilizar como un sólido rígido. Para los polímeros amorfos esta temperatura es cercana a su temperatura de transición vítrea mientras que para los polímeros semicristalinos la HDT es más cercana a la temperatura de fusión [105]

Para este análisis se utiliza un aparato conformado por una estructura metálica dentro de la que se puede desplazar libremente en la dirección vertical una varilla que tiene una placa para colocar la carga en un extremo y en el otro un borde que estará en contacto con la probeta de estudio. Dentro de la estructura también deben existir soportes para las probetas. Esta estructura se sumerge dentro de un baño que se calienta con velocidad uniforme, mientras la probeta se somete a la aplicación de una fuerza en tres puntos. El ensayo termina cuando la deflexión alcanzada por la probeta es igual al valor de la flecha normalizada, que se mide con la siguiente ecuación [106]:

$$\Delta s = \frac{L^2 \Delta \varepsilon_f}{600 h}$$

Donde:

Δs es la flecha normalizada en mm

L es la separación en mm entre las líneas de contacto de las probetas y los soportes

$\Delta \varepsilon_f$ es el porcentaje de aumento de la deformación en flexión, y

H es el espesor de la probeta en mm

En este trabajo la medida de la temperatura de flexión bajo carga se realizó en el equipo de medición VICAT/HDT DEFLEX 687-A2, Metrotec SA que se puede ver en la Figura 32.



Figura 32. Equipo VICAT/HDT DEFLX

Para realizar el ensayo se siguieron los parámetros de la norma UNE EN ISO 75 con el método A, para lo que se utilizó una fuerza de 3,2 N y una velocidad de calentamiento del baño de $120 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$. Para cada mezcla de material se analizaron dos probetas cuyas dimensiones fueron: longitud de $80 \pm 2,0 \text{ mm}$, ancho de $10 \pm 0,2 \text{ mm}$ y espesor de $4 \pm 0,2 \text{ mm}$ [106], [107].

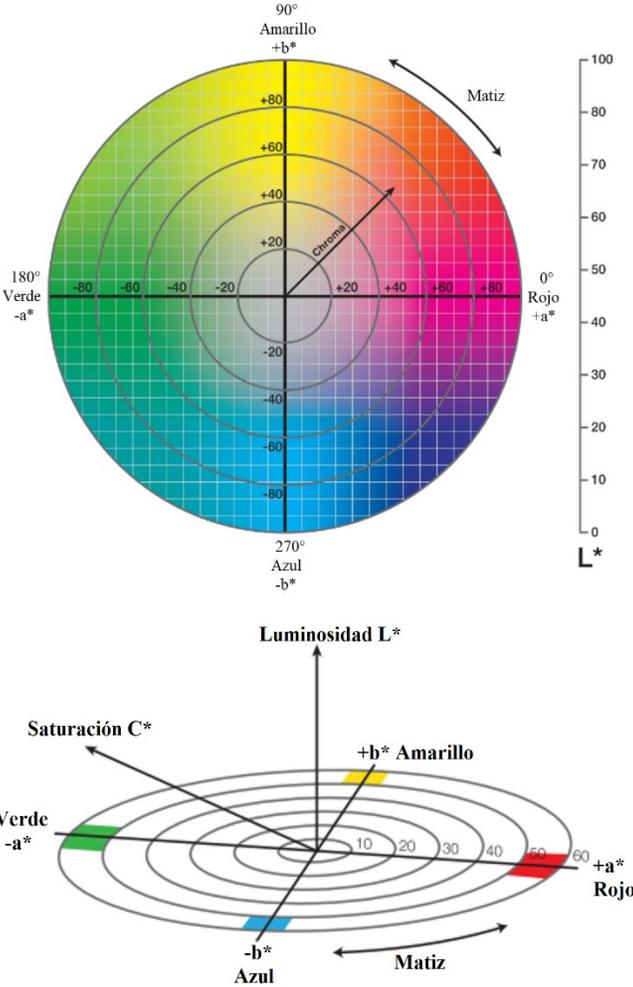
3.3.3.4. Medición de color

La medida de color es un método de caracterización de materiales que se presenta como resultado de su composición y estabilidad [108]. Si esta medición se lleva a cabo solo con la percepción del ojo humano resulta subjetiva, ya que hay varios factores que pueden que pueden afectar como el medio ambiente, la fatiga del ojo o la edad del analista, por lo que es necesario realizar medidas objetivas del color de manera que sea posible asignar un valor numérico a cada color para diferenciarlo de otro [109].

Cada color tiene una apariencia distintiva, que se basa en tres elementos que son: el matiz, que indica como percibimos el color, la saturación, que indica la intensidad u opacidad del color, y la luminosidad, que describe el porcentaje de luz que tiene, de modo que para definir un color técnicamente es necesario emplear estos atributos [108], [109].

Generalmente para medir el color de un material se usa un espectrofotómetro que mide la composición de la luz reflejada por la muestra y a partir de esta señal la convierte en las coordenadas de luz en el espacio de una escala de color determinada [108].

Una de las escalas usadas es la escala de color CIEL*a*b*, donde L* define la luminosidad, a* el valor de rojo o su opuesto verde, y b* el valor de azul o su opuesto amarillo, y la saturación C* se obtiene como la hipotenusa del triángulo rectángulo formado por los valores de a y b [108], [109]. En la Figura 34 se puede observar un esquema de la ubicación de colores en el espacio de color CIEL*a*b*



Fuente: Pantone (2016)[109]
Figura 33. Carta de color CIEL*a*b* en el espacio

Con esta escala una medida de color que se mueva en la dirección positiva del eje a indica que el color tiene un mayor contenido de rojo que de verde, que se localiza en la parte negativa de este eje, de igual forma en el eje b, un valor positivo indica que la muestra tiene mayor porcentaje de azul y un valor negativo indica que se acerca más al amarillo. La luminosidad en el centro de los ejes ($L=0$) muestra absorción total o negro.[109]

Para realizar el ensayo de color en este trabajo se utilizó el espectrofotómetro Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2 de Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia, EE. UU.) que se puede ver en la fotografía de la Figura 34.



Figura 34. Espectrofotómetro Konica

IV. RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1. ELABORACIÓN DE FILAMENTO

Al procesar PCL pura en el extrusor Filabot se obtuvieron filamentos cuyo diámetro fue uniforme y cuya entre un rango desde 2,70 mm hasta 3,00 mm; adecuados para trabajar en la impresora 3D. En la Figura 35 se presenta una fotografía del filamento obtenido.



Figura 35. Filamento de PCL

Con las mezclas de PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW los filamentos obtenidos no tuvieron un diámetro homogéneo en toda su longitud, por lo que fue necesario separar secciones que tuvieran el diámetro dentro del rango de 2,50 mm hasta 3,0 mm, que pudieran ser procesados por la impresora 3D. En la Figura 36 se pueden ver los segmentos de filamentos de los materiales preparados.

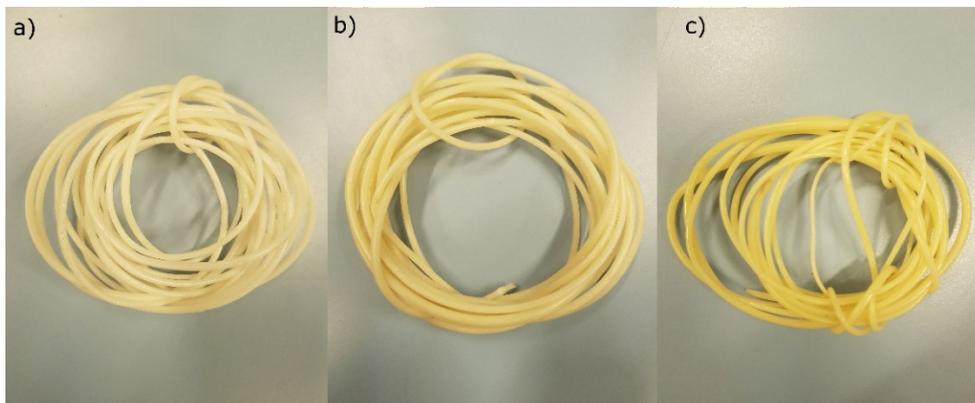


Figura 36. Secciones de filamentos de: a) PCL_GR, b) PCL_GR_BW, y c) PCL_BW

De entre las tres mezclas preparadas la mezcla PCL_GR_BW presentó secciones de filamento con mayor uniformidad, la mezcla PCL_GR presentó menos secciones homogéneas en cuanto a su diámetro, pero fueron suficientes para realizar la impresión. La mezcla PCL_BW casi no tuvo uniformidad de diámetro a lo largo de su longitud por lo que el rango de diámetros seleccionados para la impresión en esta mezcla se extendió desde 2,40 mm hasta 3,00 mm y además fue necesario alimentar al cabezal de impresión más de una sección para la impresión 3D de una probeta.

La diferencia en el comportamiento para la extrusión de filamentos se debe a que, aunque tanto la GR como la BW son plastificantes naturales, la GR proporciona rigidez por su naturaleza, mientras que la cera de abeja es un material muy dúctil y suave, lo que provoca en los dos casos que la resistencia mecánica del material disminuya, por lo tanto en ambos casos resulta complicado extruir el material y darle un diámetro uniforme al filamento. Mientras que el procesamiento de la PCL_GR_BW resulta más sencillo ya que como indican Gaillard et al. (2011) la combinación de GR y BW proporciona un efecto sinérgico a la mezcla, ya que son materiales complementarios [57].

4.2. IMPRESIÓN 3D

4.2.1. Selección del patrón de llenado

Para escoger el mejor patrón de llenado se realizó una comparación visual del estado de las probetas después de la impresión, estas se pueden observar en la Figura 37. Se puede ver que el patrón de llenado 3 presenta un vacío en el espacio central de la probeta, por lo que este patrón de llenado no se considera adecuado para realizar impresión 3D con los materiales propuestos, mientras que entre las probetas impresas con el patrón de llenado 1 y 2 se considera que la probeta que es más homogénea es la que tiene el patrón de llenado 2.

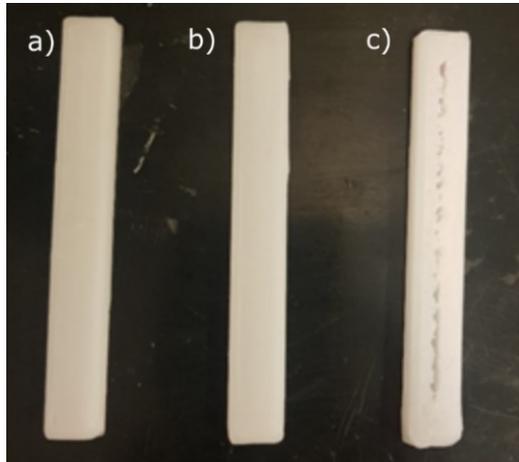


Figura 37. Probetas de flexión de PCL puro obtenidas mediante impresión 3D con diferentes patrones de llenado: a) P1, b) P2 y c) P3

Además, para analizar el comportamiento de las probetas con los diferentes patrones de llenado se realizó un ensayo de impacto Charpy. En la Figura 38 se puede observar las probetas antes y después del ensayo Charpy.

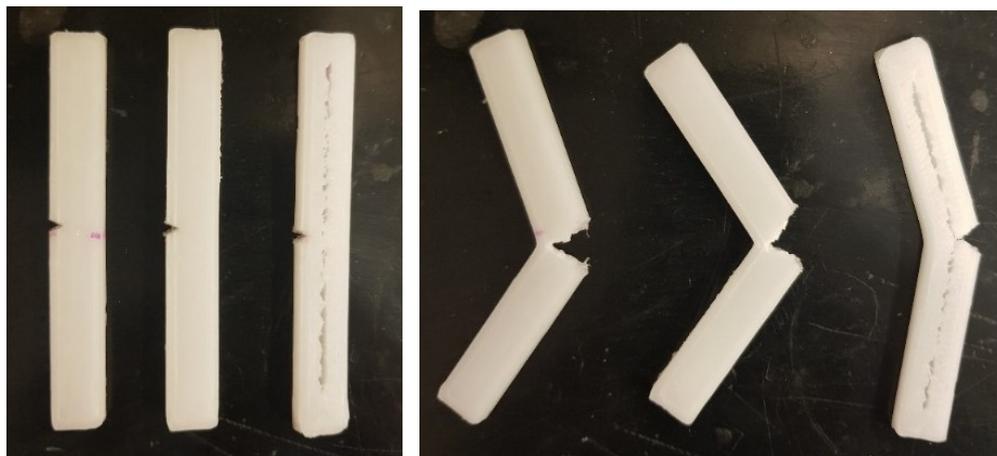


Figura 38. Probetas de impresión 3D de PCL puro antes y después del ensayo de impacto Charpy

Se puede apreciar en la Figura 38 que las probetas presentan una rotura parcial (Tipo P) y en la Tabla 10 se presentan los valores de resiliencia determinados con los resultados del ensayo de impacto. No obstante, dado al tipo de rotura obtenida, no es posible comparar los valores de resiliencia calculados, por lo que para la selección del mejor patrón de llenado se empleó el análisis visual inicial y el estado final de las probetas después del ensayo de impacto. Es

así que se seleccionó la probeta con el patrón de llenado P2, correspondiente a un llenado rectilíneo con un 100 % de relleno.

Tabla 10. Resultados del ensayo de impacto Charpy para cada una de las probetas obtenidas por impresión 3D con diferentes patrones de llenado

Probeta	Energía (J)	Resiliencia (kJ/m²)
P1	0,98	223P*
P2	1,14	259P*
P3	1,07	243P*

*P: indica que la rotura es parcial según indica la norma UNE EN ISO 179

4.2.2. Parámetros de impresión

Los parámetros de impresión (temperatura de boquilla y temperatura de cama para todas las capas impresas) se determinaron con pruebas preliminares para cada mezcla de material y se seleccionaron aquellos parámetros que permitieron obtener probetas más uniformes y en los que el mecanismo de tracción permitiera el paso del filamento sin doblarlo.

En la Tabla 11 se presentan los parámetros de impresión 3D para los diferentes materiales preparados. Se puede ver que las temperaturas de impresión en la boquilla cambian para las diferentes mezclas de materiales, mientras que la temperatura de cama permanece constante, ya que se determinó que a menores temperaturas de cama las probetas se separaban de la superficie de cama antes de finalizar la impresión mientras que con mayores temperaturas, el filamento impreso no tenía suficiente tiempo para solidificarse y formar una capa homogénea.

Se observa que de los materiales obtenidos a partir de mezclas de PCL con GR y BW el que requirió menor temperatura en la boquilla para ser impreso en 3D fue la PCL_GR_BW y, por su parte la PCL_BW necesitó la mayor temperatura de boquilla para su impresión. Cabe mencionar que el material que presentó mayor facilidad de impresión fue la mezcla

PCL_GR_BW, con la que se obtuvieron probetas más uniformes, mientras que el que tuvo un peor comportamiento fue la mezcla solo de cera de abeja PCL_BW.

Tabla 11. Parámetros de impresión 3D para PCL y sus mezclas con GR y BW

Parámetros de impresión del Filamento	PCL	PCL_GR	PCL_GR_BW	PCL_BW
Temperatura de extrusión de la primera capa (°C)	80	110	90	150
Temperatura de extrusión de otras capas (°C)	80	110	90	150
Temperatura de cama de la primera capa	40	40	40	40
Temperatura de cama de otras capas (°C)	40	40	40	40

Esta correspondencia entre la temperatura y la facilidad de impresión se produjo debido a la baja uniformidad en el diámetro de los filamentos y a la flexibilidad que presentaban los materiales, que hacían que el mecanismo de tracción doblara los filamentos o los rompiera en el proceso. Por lo tanto, para evitar estos inconvenientes se aumentó la temperatura de la boquilla de impresión, siempre con cuidado de no degradar el material, y se determinó que el sistema requería menor tracción pues el material fluía con mayor facilidad a través de todo el sistema. Así, el material de la mezcla PCL_BW cuyos filamentos eran los menos homogéneos requirieron una mayor temperatura para facilitar la tracción del filamento y la PCL, cuyos filamentos tenían un diámetro constante dentro de un rango pequeño, se pudo imprimir a tan solo 80 °C.

En la Figura 39 se muestran fotografías de las probetas obtenidas. Se puede apreciar que el llenado no se realiza de forma uniforme, pues se observan algunas zonas donde falta material, esto se debe a que en ciertas zonas el diámetro del filamento era demasiado delgado (<2,6 mm).

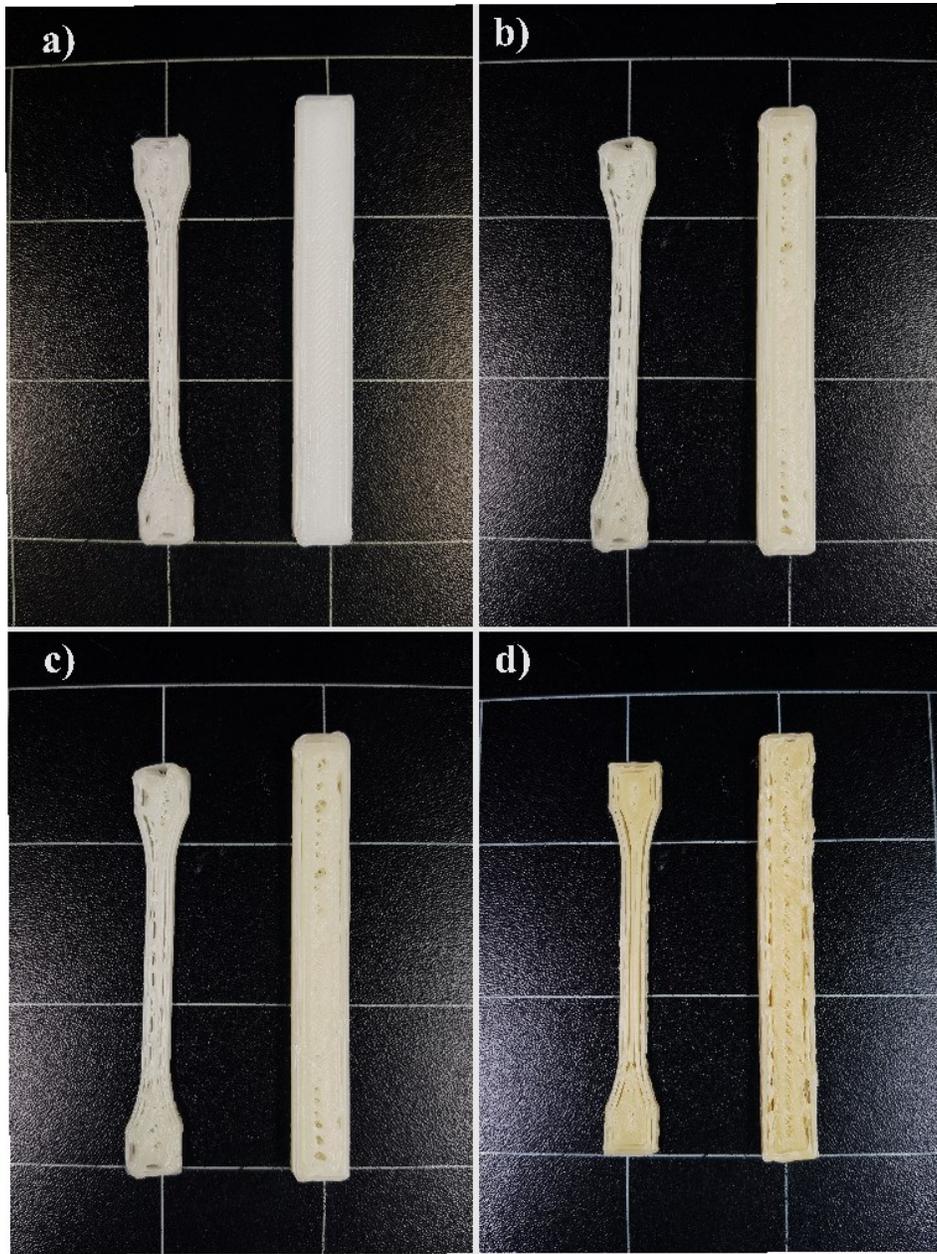


Figura 39. Probetas obtenidas por impresión 3D de a) PCL, b) PCL_GR, c) PCL_GR_BW, y d) PCL_BW

Se puede apreciar en la Figura 39 que las probetas de PCL y la PCL_GR_BW, cuyos filamentos tenía un diámetro uniforme, presentan una mayor homogeneidad y menos zonas de material faltante. Por el contrario, los materiales cuyos filamentos presentaron menor uniformidad en su diámetro (PCL_GR y PCL_BW) tienen probetas con más zonas huecas o faltantes.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

4.3.1. Caracterización térmica

4.3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 40 se presentan las curvas calorimétricas obtenidas mediante el análisis DSC de los cuatro materiales estudiados PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW. En todas las curvas se puede apreciar una sola transición térmica correspondiente a la fusión del material, además se observa que el pico de fusión de las mezclas PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW se ha trasladado ligeramente hacia la izquierda con respecto al pico de fusión de la PCL pura, indicando una disminución en la temperatura de fusión de las mezclas. Para la PCL la temperatura de fusión (T_m) se encuentra a 58,22 °C, para la mezcla PCL_GR la T_m es de 57,12 °C, cuyo valor es cercano al de la mezcla PCL_BW que tiene una T_m de 57,38 °C, y finalmente la T_m de la mezcla PCL_GR_BW es la más baja de las mezclas con un valor de 56,76 °C.

La aparición de un único pico de fusión en las curvas calorimétricas de las mezclas, así como el menor valor obtenido con respecto a la PCL pura indican compatibilidad y miscibilidad de los componentes, ya que en una mezcla miscible se producen reacciones termodinámicas favorables que aumentan su cinética [20]. Además, varios autores como Mamun y Okui (2014) indican que el método calorimétrico es uno de los más rápidos, convenientes y simples para determinar la miscibilidad de mezclas poliméricas de polímeros semicristalinos, de esta forma, si los materiales involucrados son miscibles, en la curva calorimétrica del DSC se observará un único pico de fusión cuyo valor se encontrará entre los picos de fusión de los componentes empleados, mientras que si los componentes no son miscibles aparecerán los picos correspondientes a cada uno de los componentes [110], [111].

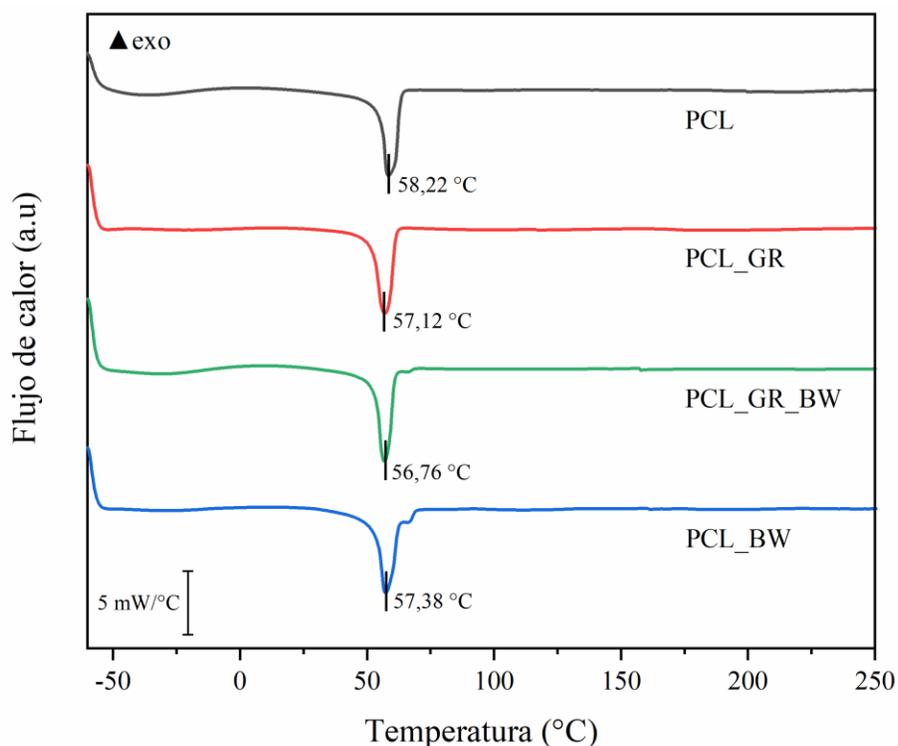


Figura 40. Curvas calorimétricas obtenidas mediante el segundo calentamiento desde -60°C a 250°C en el ensayo DSC de la PCL pura y sus mezclas con GR y BW

La disminución de la T_m se puede atribuir también a razones morfológicas de la mezcla, de modo que la GR o BW añadidas actuaron plastificando las cadenas de PCL haciendo que la estructura cristalina del polímero presente mayor movilidad a menor temperatura que la PCL pura [20], [112].

El efecto de plastificación sobre la PCL se puede comprobar en la Figura 41 en la que se presentan las curvas de enfriamiento de los materiales estudiados, en estas se puede ver que los picos de cristalización de las mezclas se han desplazado hacia la derecha con respecto al pico de la PCL pura, lo que según Chang et al. (2018) indica que tanto la GR como la BW han actuado plastificando la cadenas de PCL, proporcionándoles mayor movilidad lo que provoca requiera alcanzar una menor temperatura que en el PCL para que la estructura de la PCL aditivada cristalice [20].

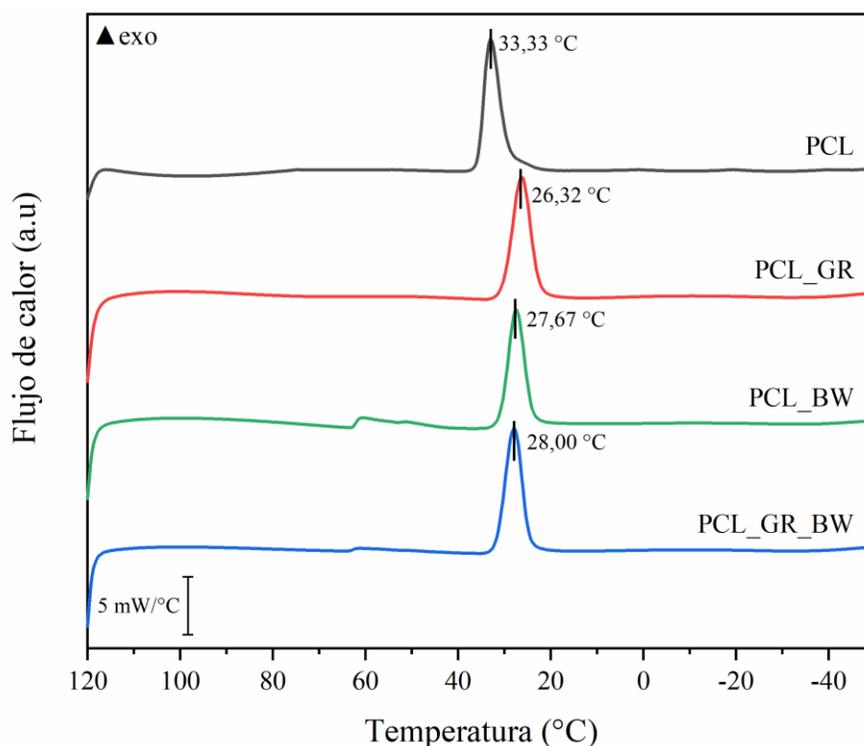


Figura 41. Curvas calorimétricas obtenidas de mediante un enfriamiento desde 120 °C a -60 °C en el ensayo DSC de la PCL pura y sus mezclas con GR y BW

En la Tabla 12 se presenta un resumen de las propiedades térmicas obtenidas por DSC. Se observan que además de los valores de T_m , las temperaturas de inicio (T_{ini}) y final (T_{fin}) del rango de la fusión también disminuyeron para las mezclas de los materiales. Además, se puede ver que la entalpía de fusión aumenta al añadir GR o BW a la PCL, alcanzado mayores valores en las mezclas que tienen BW.

Tabla 12. Propiedades térmicas de PCL y sus mezclas con GR y BW obtenidas a partir del análisis DSC

Material	T_m (°C)	T_{ini} (°C)	T_{fin} (°C)	ΔH_m (J/g)
PCL	58,22	54,69	63,22	-46,56
PCL_GR	57,12	51,98	61,28	-51,00
PCL_GR_BW	56,76	52,91	60,98	-64,20
PCL_BW	57,38	53,58	62,73	-64,30

En este trabajo debido a las limitaciones del equipo no fue posible observar cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales, ya que de acuerdo con bibliografía

este valor se halla alrededor de los $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16]. Lo impide analizar la homogeneidad molecular de la mezcla, debido a que de acuerdo con Ibrahim y Kadum (2010) una T_g entre las T_g de los componentes puros indica homogeneidad de fases y múltiples T_g indican separación de fases de los componentes de la mezcla [113].

4.3.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 42 se muestran las curvas termogravimétricas TGA (masa vs. temperatura) y en la Figura 43 se pueden ver sus derivadas DTG (velocidad de pérdida de peso vs. temperatura) obtenidas mediante un análisis termogravimétrico de PCL, PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW.

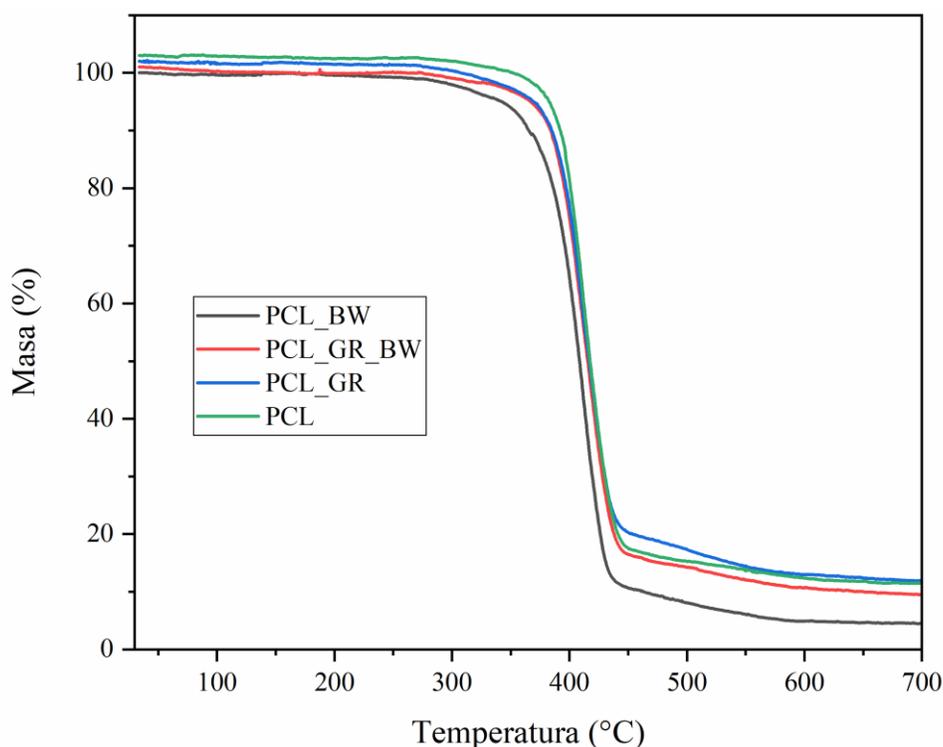


Figura 42. Curva TGA de PCL pura y sus mezclas con GR y BW

En las curvas TGA se pueden ver, para la PCL y todas sus mezclas, tres fases en la descomposición térmica de las muestras, la primera diferenciada por un curva horizontal indica masa constante de la muestra o pequeñas variaciones de peso, después se observa un cambio abrupto en la pendiente debido a la pérdida de masa con un incremento en la

velocidad de descomposición y finalmente se puede ver una curva que indica ligeras variaciones de peso con tendencia a volverse constante [114]. Mientras que en las curvas DTG se observa un pico hacia abajo que indica pérdida de masa[82].

Se puede ver que la descomposición térmica de las muestras con mezclas de GR empieza en temperaturas alrededor de 360 °C, como se ha reportado en estudios de mezclas de PCL con resina de pino [20], mientras que para la mezcla con BW la temperatura de inicio descomposición se encuentra alrededor de los 340 °C. Generalmente, en esta etapa no ocurre una pérdida significativa de masa y se atribuye a cambios físicos como la evaporación del agua libre existente en la estructura como humedad [110], [114]. A partir de aproximadamente los 370 °C empieza la segunda fase de degradación térmica, donde la velocidad de descomposición aumenta y las muestras pierden el mayor porcentaje de masa, alrededor de 85 % de la masa inicial. En esta etapa la descomposición se atribuye a una ruptura de la cadena principal, ruptura de grupos laterales, y formación de volátiles[80].

Por su parte, en la Figura 43, el DTG indica que entre 370 y 450 °C, se encuentra la máxima velocidad de degradación, para todas las muestras, cuyos valores son cercanos a 412 °C. Es importante notar que en esta etapa no se observa ninguna inflexión en las curvas TGA, lo que indica que no se han formado compuestos intermedios durante la descomposición térmica [114]. Finalmente, se puede ver una tercera etapa de descomposición correspondiente a la descomposición de las cenizas, donde la variación de masa es mucho menor que en la etapa anterior [115].

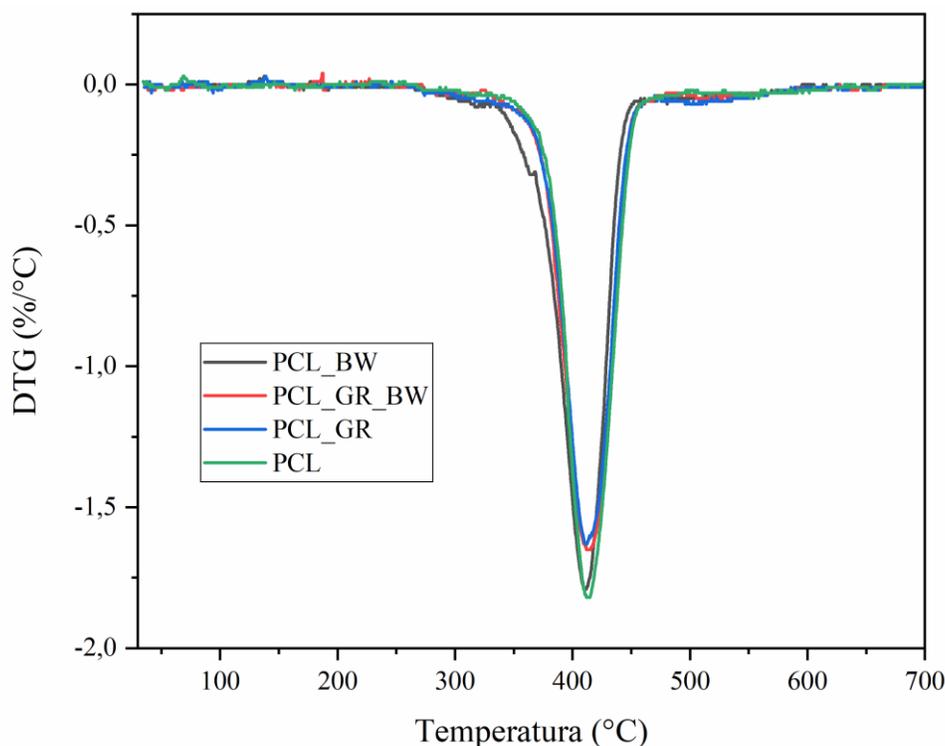


Figura 43. Curva DTG de PCL pura y sus mezclas con GR y BW

En la Tabla 13 se presenta la temperatura de inicio de degradación o $T_{5\%}$ que indica la temperatura a la que las muestras han perdido el 5% de su masa inicial, la temperatura final de degradación o $T_{90\%}$ que muestra la temperatura a la que cada muestra ha perdido el 90% de masa inicial y la temperatura de máxima velocidad de descomposición térmica $T_{m\acute{a}x}$.

Tabla 13. Temperatura de inicio de la degradación ($T_{5\%}$), temperatura final de degradación ($T_{90\%}$) y temperatura de mayor velocidad de descomposición térmica ($T_{m\acute{a}x}$) de la PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
PCL	369,8	588,0	413
PCL_GR	354,9	684,9	411
PCL_GR_BW	360,4	587,6	414
PCL_BW	342,7	463,9	410

A partir de las curvas TGA y con los valores de la Tabla 13 se puede determinar que la GR mejora la estabilidad térmica de la PCL, aumentando el rango de temperaturas donde se produce una pérdida del 90% de masa inicial, aunque la temperatura inicial es similar, la

temperatura final de degradación aumenta 96,9 °C cambiando de 588,0 °C en la PCL pura a 684,9 °C en el material de la mezcla PCL_GR. Se puede ver que en PCL_GR_BW el comportamiento de descomposición térmica no cambia con relación al comportamiento de la PCL pura, dado que las curvas térmicas son similares y las temperaturas de inicio, final y máxima descomposición son casi iguales. Finalmente, se puede ver que la BW reduce las temperaturas de degradación y disminuye la estabilidad térmica de la PCL, ya que la T_{90%} de la PCL_BW es la menor de todos los materiales, con un valor de 463,9 °C.

Con el análisis termogravimétrico se puede concluir que las mezclas son miscibles ya que como indica Mamun (2014), la mezcla de materiales afecta a la estabilidad térmica de los componentes poliméricos, dado a que bajo las condiciones de degradación, se pueden generar interacciones entre los componentes de la mezcla o entre los productos de la degradación, y todas las interacciones que se produzcan dependerán en gran medida del grado de miscibilidad de los componentes y de la proporción usada [110].

4.3.2. Caracterización mecánica

4.3.2.1. Ensayos de resistencia a la tracción

En la Tabla 14 se puede ver las propiedades mecánicas obtenidas por tracción de las probetas impresas con PCL y sus mezclas con GR y BW y en la Tabla 15 se presentan las propiedades mecánicas de los filamentos de PCL y sus mezclas con GR y BW.

Tabla 14. Propiedades mecánicas de tracción de las probetas (resistencia máxima, alargamiento a la rotura, y módulo elástico) de PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	Resistencia máxima (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo elástico (MPa)
PCL	11,52 ± 0,92	372,34 ± 31,37	160,19 ± 2,01
PCL_GR	7,98 ± 0,77	486,47 ± 19,96	127,78 ± 3,82
PCL_GR_B W	9,06 ± 0,24	335,32 ± 18,24	129,85 ± 3,04
PCL_BW	5,74 ± 0,8	184,24 ± 28,26	107,90 ± 6,19

Tabla 15. Propiedades mecánicas de tracción de los filamentos (resistencia máxima, alargamiento a la rotura, y módulo elástico) de PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	Resistencia máxima (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo elástico (MPa)
PCL	13,73 ± 0,80	558,72 ± 10,54	184,76 ± 5,70
PCL_GR	9,82 ± 0,77	912,27 ± 17,42	145,95 ± 27,23
PCL_GR_B W	11,7 ± 0,57	676,76 ± 18,48	112,05 ± 6,87
PCL_BW	7,39 ± 1,02	735,91 ± 26,13	125,48 ± 20,45

En la Tabla 14 y en la Tabla 15 se observa que la resistencia máxima de las mezclas PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW disminuye con respecto a la resistencia máxima de la PCL pura, y de igual forma con el módulo elástico de las mezclas, tanto para las probetas impresas como para el filamento.

El comportamiento de las mezclas con respecto a la PCL pura se debe a que tanto la GR y la BW actúan como plastificantes en la estructura de la PCL [116], de manera que la GR y la BW reducen las interacciones entre las moléculas lo que hace que las cadenas de la PCL se deslicen libremente unas sobre otras, dando como resultado una mayor flexibilidad, un mayor alargamiento y una reducción del módulo elástico [117]

Se puede ver que en la mezcla PCL_GR el módulo elástico disminuyó 21% para el filamento y 20,33% para las probetas con respecto a la PCL pura, en la mezcla PCL_GR_BW este valor disminuye 39,35 % en el filamento y 18,94% en las probetas y en la PCL_BW un disminuye 32,08 % con respecto a la PCL pura, para el filamento y un 32,64% para la probeta, con lo que se puede determinar que la PCL se ha tornado más dúctil cuando se añadió GR y BW.

El efecto plastificante de los aditivos naturales puede relacionarse con el alargamiento a la rotura, ya que según Narayanan (2017) la plastificación mejora la ductilidad y con ella el alargamiento del material [116], [118]. De esta forma, para los filamentos, se tiene que el alargamiento a la rotura se incrementó en un 63,27% en la mezcla PCL_GR, en la

PCL_GR_BW 21,12% y en la PCL_BW 31,71%, lo que indica un mayor efecto plastificante cuando se utiliza únicamente GR. Se puede ver en la Tabla 14 que, de igual forma, el efecto plastificante es mayor cuando se añade GR, pero en contraste, el valor del alargamiento a la rotura de las probetas disminuye al añadirse BW y GR_BW. Esta diferencia entre el comportamiento del filamento y las probetas puede deberse a que las probetas no eran completamente homogéneas y en ciertas zonas presentaban vacíos, lo que pudo influir en las propiedades mecánicas del material, además, cabe mencionar que el proceso de impresión en 3D de las probetas conlleva un tratamiento térmico lo que también pudo alterar sus propiedades.

Los valores del alargamiento a la rotura obtenidos pueden indicar que la suavidad y fragilidad intrínseca de la BW provocaron que el material sea menos elástico[56], [119] dado que en los materiales en los que se ha añadido BW, tanto para las probetas como para los filamentos, el alargamiento es menor.

En la Figura 44, Figura 45 y Figura 46 se presentan gráficos comparativos entre el comportamiento de una probeta y un filamento del material para cada una de las propiedades mecánicas de tracción.

En la Figura 44 se presenta la comparación de la resistencia máxima a tracción que tienen los filamentos y las probetas. Se puede ver que los valores de resistencia máxima obtenidos para los filamentos son estadísticamente mayores que los de las probetas en las mismas condiciones, tanto para la PCL pura como para sus mezclas. De manera que la diferencia puede estar dada tanto por la geometría de las muestras ensayadas, la orientación de sus cadenas en su estructura o por los defectos en las probetas impresas.

Se puede apreciar que tanto las probetas como los filamentos presentan el mismo al añadirse GR o BW en su estructura, es decir, el valor de la resistencia máxima también disminuye debido a la plastificación. Siendo la BW el aditivo que produce una mayor disminución en la resistencia máxima mientras que en la mezcla GR_BW la resistencia máxima no disminuye

tanto en comparación de los otros materiales aditivados. Esto debido a que la cera de abeja proporciona una mayor plastificación a la estructura.

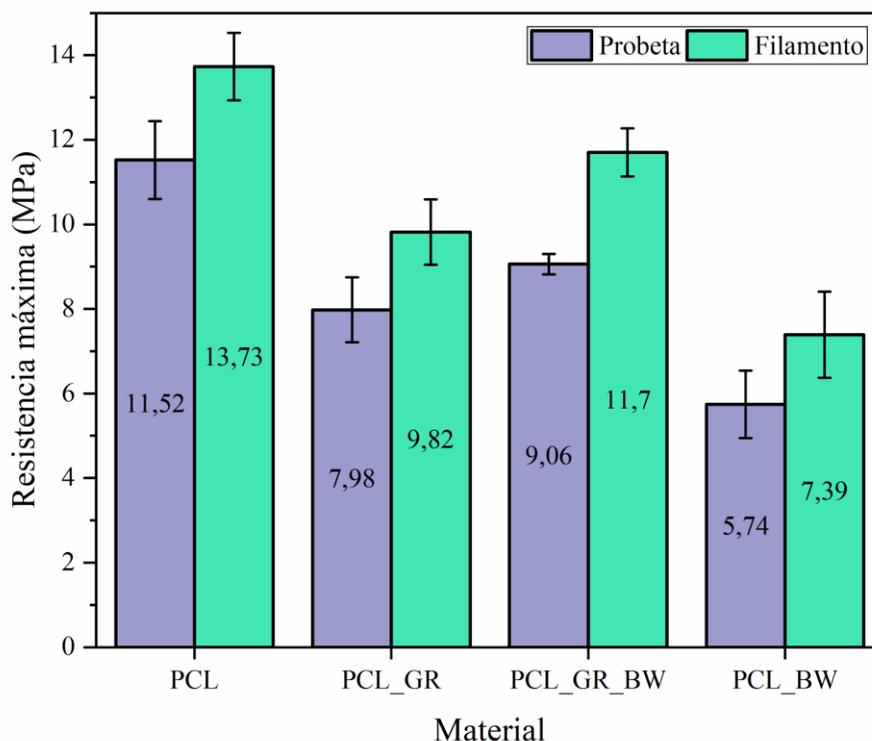


Figura 44. Comparación de la resistencia máxima a tracción de una probeta y un filamento de PCL y sus mezclas con GR y BW

Estos resultados explican además el comportamiento de los filamentos en la impresión 3D, de forma que la PCL_GR_BW se imprime con mayor facilidad ya que tiene una mayor resistencia a la tracción, por lo que no se presentaron problemas de doblado del filamento en el cabezal de impresión. Mientras que los problemas presentados con el filamento de PCL_BW pudieron ser causados principalmente debido a su baja resistencia a la tracción.

En la Figura 45 se puede ver la comparación entre el alargamiento a la rotura de las probetas y el de los filamentos. Se observa que el alargamiento a la rotura de los filamentos es mayor que el valor alcanzado por las probetas. Como indican Eshraghi y Das (2010), las propiedades mecánicas de la PCL dependen de la orientación que adquieren las cadenas en el proceso de fabricación, y de igual forma, obtienen un mayor alargamiento cuando las cadenas se hallan en dirección longitudinal [120].

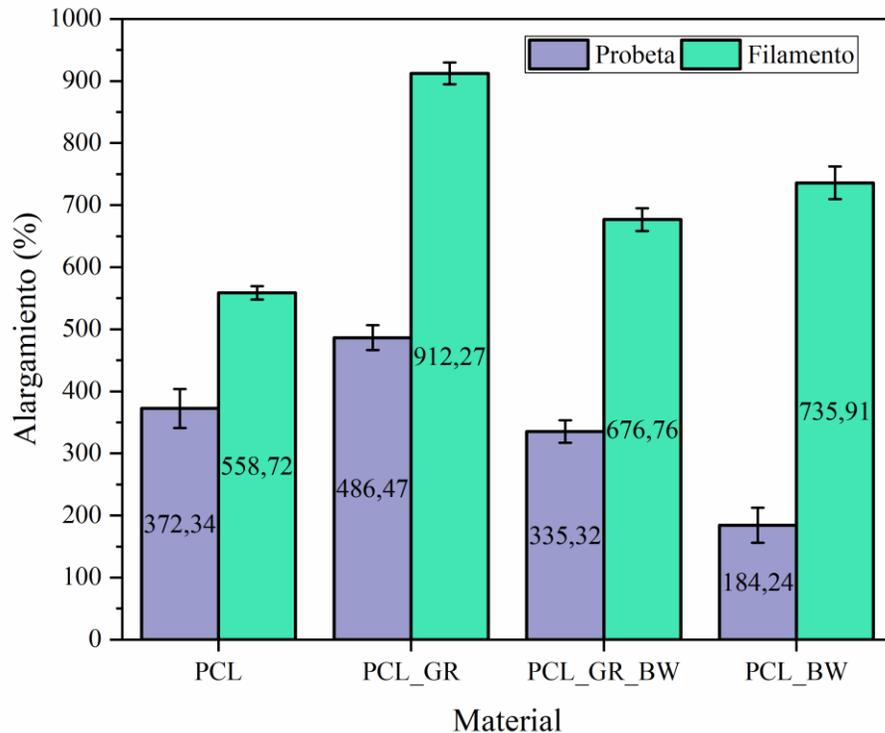


Figura 45. Comparación del alargamiento de una probeta y un filamento de de PCL y sus mezclas con GR y BW

Se aprecia, además, que en los dos casos el mayor alargamiento se produce cuando se mezcla PCL con GR, y que de las mezclas la que tiene mayor resistencia máxima a tracción es la PCL_GR_BW, lo que explica su mejor comportamiento en el proceso de impresión 3D.

En la Figura 46 se presenta la comparación del valor de módulo elástico obtenido para en el ensayo de tracción de los filamentos y las fibras. Se puede ver que la adición de BW o GR produce una disminución en el valor del módulo elástico, lo que indica que el material se torna más dúctil en comparación con la PCL. En el grafico también se puede apreciar que el valor del módulo elástico del filamento presenta una alta desviación estándar, de modo que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos para los diferentes materiales con mezclas con PCL. Mientras que los resultados obtenidos para las probetas son más uniformes, sin embargo, el valor de módulo elástico de las mezclas PCL_GR y PCL_GR_BW son estadísticamente iguales, siendo su valor un 20 % menor que el módulo elástico de la PCL, mientras que la mezcla PCL_BW presenta una disminución del módulo elástico en de 33 %. En las probetas la tendencia determinada podría mostrar que

la rigidez de la GR [41] ha permitido que las mezclas que la contienen mantengan sus propiedades mecánicas más altas que la mezcla que únicamente contiene BW:.

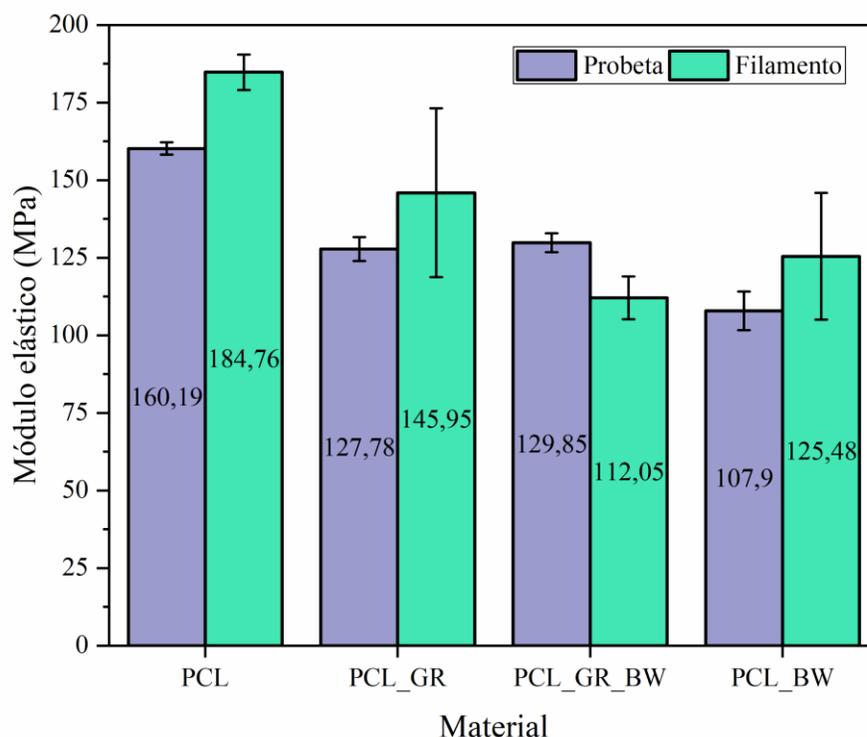


Figura 46. Comparación del módulo elástico a tracción de una probeta y un filamento de PCL y sus mezclas con GR y BW

Con los resultados obtenidos del ensayo de tracción se puede indicar que tanto la GR como la BW presentan efecto plastificante, que se evidencia por un aumento en la ductilidad de la PCL[118]. Sin embargo la BW tiene un mayor efecto plastificante en la PCL que la GR y la mezcla GR_BW, esto debido a que la BW es un material menos elástico, con mayor viscosidad, dado por el alto contenido de ácidos grasos, y que puede ser deformado con mayor facilidad que la GR [121].

4.3.2.2. Ensayos de resistencia a la flexión

En la Tabla 16 se muestran los resultados del ensayo de flexión. Con estos resultados se puede determinar que en la PCL pura la resistencia máxima es igual estadísticamente a la

obtenida en la PCL_GR y en PCL_GR_BW, mientras que en la PCL_BW la resistencia máxima disminuye un 52,3% del valor de resistencia máxima de la PCL pura.

Tabla 16. Propiedades mecánicas de flexión de las probetas (resistencia máxima y módulo elástico) de PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	Resistencia máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PCL	18,03 ± 1,15	409,58 ± 12,73
PCL_GR	15,67 ± 1,7	231,35 ± 15,59
PCL_GR_BW	17 ± 1,34	211,2 ± 13,3
PCL_BW	8,6 ± 1,06	164,56 ± 17,21

Con respecto al módulo elástico se puede determinar que los valores obtenidos en los materiales donde se ha añadido los aditivos naturales (BW y GR) son menores con respecto a la PCL pura. Se observa que no existen diferencias estadísticamente significativas para los valores de módulo de las muestras PCL_GR y PCL_GR_BW, que disminuyen aproximadamente un 13% del valor de la PCL. Además, se puede ver que la BW produce una disminución significativa en el valor de módulo elástico, reduciéndose un 59,8% del valor del módulo de la PCL pura.

En la Figura 47 se presenta un gráfico comparativo de los valores de resistencia máxima a flexión entre los materiales estudiados. Como se mencionó anteriormente se observa que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores de la PCL y de los materiales que se ha aditivado con GR, como indica Chang (2018), este comportamiento se debe a que al adicionar GR en concentraciones del 10% en la matriz de PCL, la GR actúa como agente de nucleación, por lo que el material se torna más rígido, de modo que las propiedades mecánicas son mayores y pueden incluso ser más altas que el valor de la PCL pura [20].

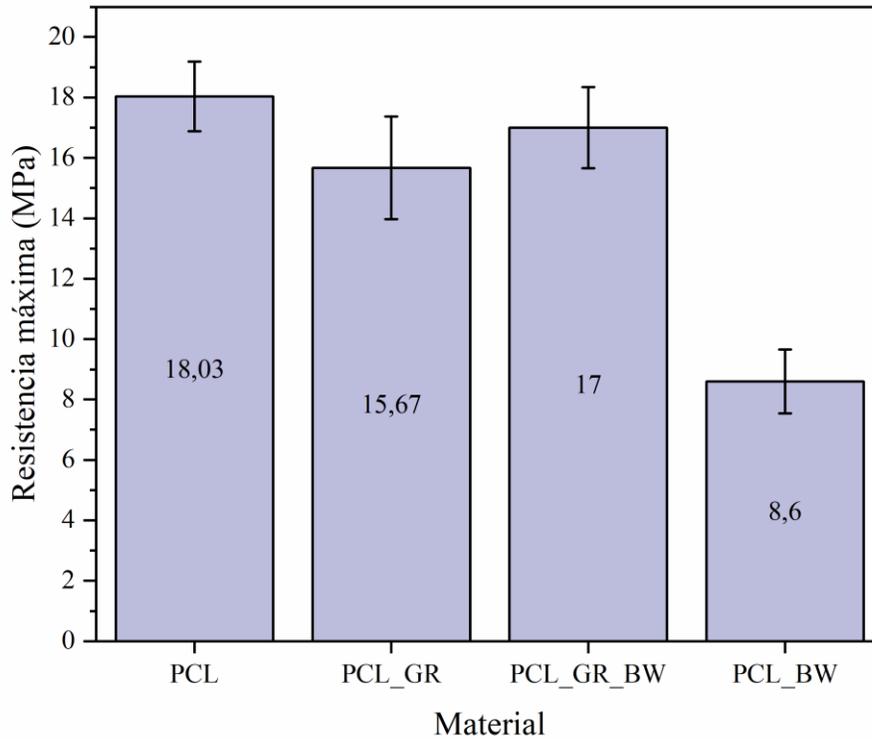


Figura 47. Comparación de la resistencia máxima a flexión de PCL y sus mezclas con GR y BW

Mientras que al usarse BW sola como aditivo se produce una disminución importante en el valor de la resistencia máxima, lo que puede ocurrir debido a que la BW por su composición se disuelve fácilmente en la matriz de PCL y aumenta su ductilidad en mayor medida que la GR [118].

En la Figura 48 se presenta un gráfico donde se comparan los valores del módulo elástico a flexión de los materiales. Se puede determinar que al igual que el módulo de tracción, los módulos de flexión para la PCL_GR y la PCL_GR_BW no presentan diferencias estadísticamente significativas. De igual forma el valor del módulo disminuye en todos los materiales con respecto al módulo elástico de flexión de la PCL pura. Asimismo, la adición de BW produce la mayor disminución en el valor del módulo elástico.

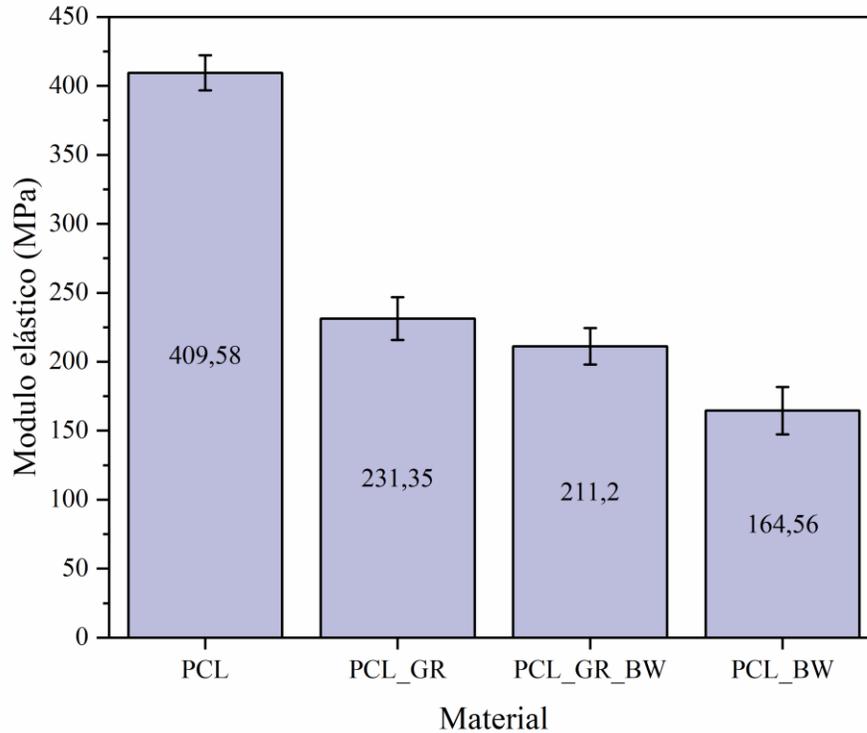


Figura 48. Comparación del módulo elástico a flexión de PCL y sus mezclas con GR y BW

Estos resultados confirman el comportamiento plastificante de la GR y la BW, debido a la disminución en las propiedades mecánicas [122], de igual forma indican que la BW proporciona mayor ductilidad a la PCL que la GR, y que la GR en una concentración de 10% en la matriz de PCL ayuda a plastificar la mezcla sin disminuir las propiedades mecánicas tanto como la BW.

4.3.2.3.Dureza

En la Tabla 17 se presentan los valores de dureza Shore determinados para la PCL y para cada uno de los materiales obtenidos al añadir GR, GR_BW y BW. Se puede ver el valor de la dureza en las mezclas de PCL con GR y BW es menor comparado con el valor de la dureza de la PCL pura. De esta forma para la PCL_GR y la PCL_GR_BW la dureza con respecto a la PCL se reduce un 12 %, y para la PCL_BW la dureza disminuye un 23 % en relación con la dureza de la PCL.

Cabe señalar que por la configuración de la impresora 3D las probetas presentan zonas con vacíos, de modo que el ensayo de dureza se realizó en las zonas donde existía una distribución más homogénea de material, de este modo, aunque se trato de que el ensayo fuera lo más objetivo posible, no se puede garantizar la exactitud de las medidas tomadas.

Tabla 17. Resultados de dureza Shore D, obtenidos para las probetas de PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	Dureza
PCL	53 ± 1,64
PCL_GR	47± 1,69
PCL_GR_BW	46 ± 1,63
PCL_BW	41 ± 2,39

En la Figura 49 se presenta una gráfica comparativa de los valores de dureza obtenidos para los diferentes materiales. Se aprecia que los valores de dureza de la PCL_GR y la de la PCL_GR_BW no presentan diferencia estadísticamente significativa. Se puede observar que la GR mantiene el valor de dureza bastante cercano al valor obtenido por la PCL pura, mientras que en la PCL_BW la disminución de la dureza es más marcada, en el material PCL_GR_BW se puede observar que, aunque este contiene BW en su estructura, el efecto de la GR ha ayudado a mantener un valor de dureza igual al del PCL_GR.

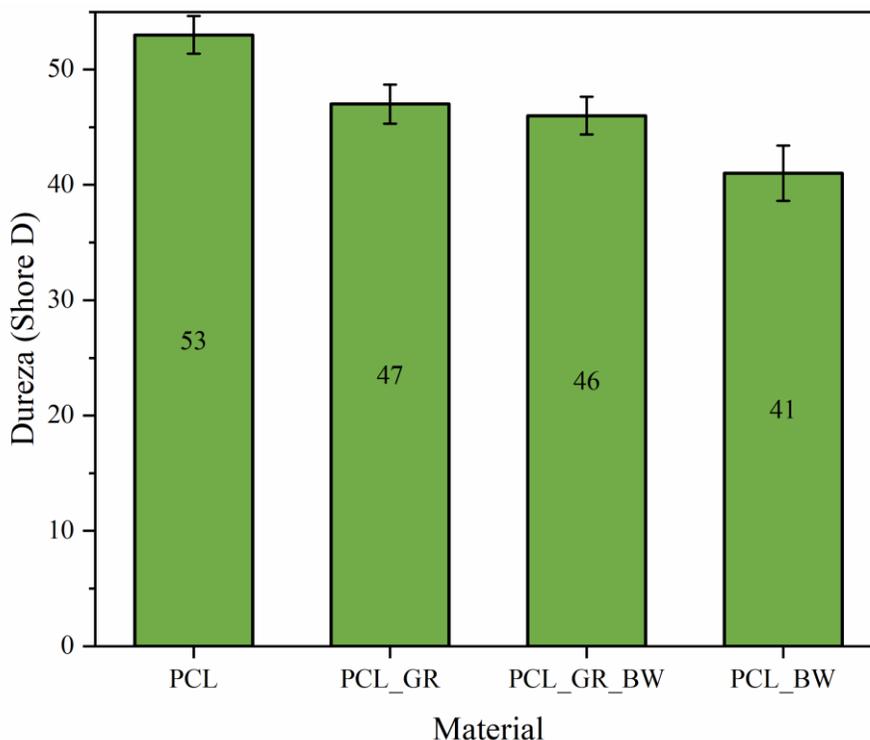


Figura 49. Comparación de la dureza de la PCL y sus mezclas con GR y BW

Los resultados obtenidos de dureza confirman el efecto plastificante de la GR y la BW, debido a que al añadir cualquiera de estos dos materiales reducen la dureza de la PCL [119]. Se puede ver que de entre los tres aditivos usados el que mayor plastificación entrega es la BW, mientras que la GR al ser un material rígido, a parte de la plastificación también ayuda a que las propiedades mecánicas de la PCL no disminuyan tanto [44], por lo que la tendencia de la dureza en la PCL es disminuir cuando se añade como aditivo la mezcla GR_BW y BW, pues la estructura se va tornando más suave.

4.3.3. Caracterización por otras técnicas

4.3.3.1. Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos de PCL junto con PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW se presentan en la Figura 50. En el espectro infrarrojo de la PCL se distinguen sus bandas características que se encuentran en: 2940 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones y extensiones de los grupos C-H, 1720 cm^{-1} y 1160 cm^{-1} que indican las

vibraciones de los grupos C=O y C-O-C, y en 1470 y 1358 cm^{-1} corresponden a del grupo metileno (CH_2) [20].

En el espectro infrarrojo del material PCL_GR se pueden ver una banda correspondiente al grupo hidroxilo (OH) de los ácidos carboxílicos y una banda a 2910 indicando el estiramiento del grupo C=O y C-O-C de los ácidos carboxílicos [20], [123]. Al comparar este espectro con el de la PCL pura se observa que las posiciones de las bandas son similares, de manera que es posible que las bandas del espectro de la PCL se superpongan a las bandas características de la GR [124], por lo que no se puede distinguir en este espectro la banda a 1692 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O de los ácidos grasos, fosfolípidos y triacilgliceroles de la GR como indica Chang (2018) para mezclas PCL_GR [20].

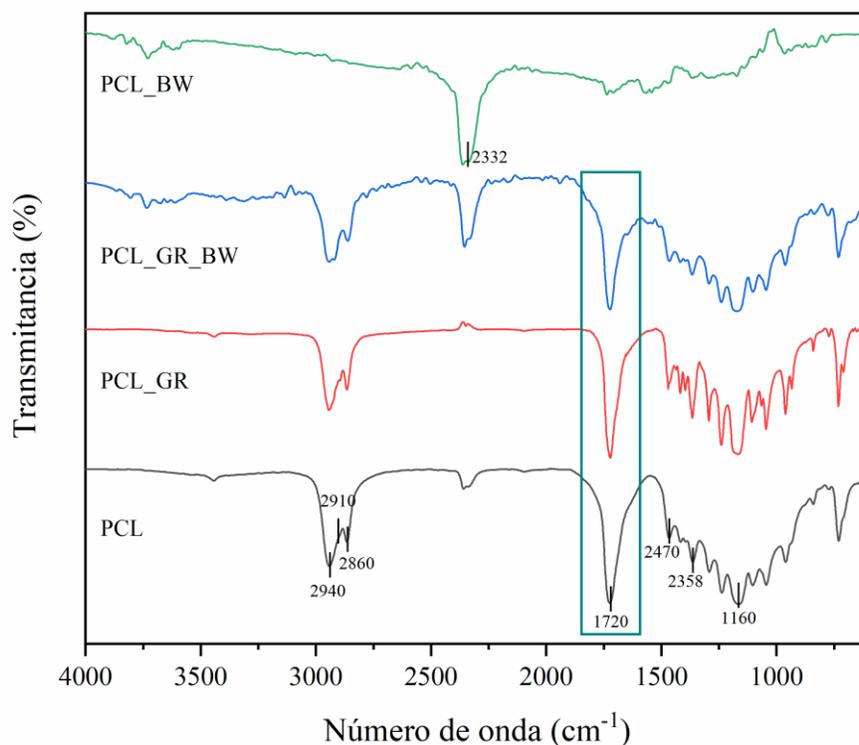


Figura 50. Espectro de infrarrojo de PCL, PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW

En el espectro infrarrojo del material PCL_GR_BW, se puede observar la misma tendencia a la superposición de bandas, que, en este caso, se superponen también con las bandas de la BW.

En el espectro correspondiente al material PCL_BW resulta difícil encontrar los grupos característicos de la BW que de acuerdo con Amin (2017) se hallan a 2916 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} y corresponden a vibraciones de grupos metileno (CH_2) y metilo (CH_3), al mismo tiempo debería encontrarse bandas a 1743 y 1170 debidas a las vibraciones de flexión en plano de los mismos grupos [125]. Esto puede deberse a una interferencia debida a la superposición de bandas de la PCL o a la complejidad de la estructura de la BW que se compone de una mezcla compleja de compuestos orgánicos.

Cabe señalar que a 2332 cm^{-1} se observa una banda que no corresponde ni a la PCL, ni a la BW, y que generalmente se encuentra en ceras que ha sido adulteradas con parafina como señala Svečnjak (2015) en su estudio analítico para la detección de ceras de abeja adulterada mediante el uso de la técnica de FTIR [126], de modo que es posible que el material empleado haya sufrido alguna adulteración sobre la que no se tuvo control, por lo que en el espectro de la PCL_BW no se puede realizar un reconocimiento de las bandas características del material, dado a que como indica Svečnjak (2015), estas bandas solo se observan cuando se usa BW en estado virgen [126]

En los espectros de PCL_GR y PCL_GR_BW se observa una disminución en la banda de 1720 cm^{-1} que puede deberse a una interacción entre los grupos C=O y C-O-C de estos materiales [20]. De esta manera es posible que se formen enlaces entre los grupos del aditivo y los de la PCL, lo que tiene un efecto sobre las propiedades mecánicas del material y se corrobora con los resultados de la caracterización mecánica.

4.3.3.2. Ángulo de contacto

En la Tabla 18 se presentan los resultados de las medidas de ángulo de contacto para los materiales estudiados. En los valores medidos se observa que el valor de ángulo de contacto se incrementa en la PCL cuando se añade GR y BW como aditivos. De esta forma, la GR solo aumenta el ángulo de contacto en 7,4 %, la mezcla GR_BW incrementa el valor de ángulo de contacto de la PCL en 25,8 y la BW aumenta el ángulo de contacto en 29,2 %.

Tabla 18. Medidas de ángulo de contacto para las probetas de PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	Ángulo de contacto (θ°)
PCL	$75,6 \pm 1,04$
PCL_GR	$80,0 \pm 0,64$
PCL_GR_BW	$95,1 \pm 1,37$
PCL_BW	$97,7 \pm 1,12$

En la Figura 51 se muestra un gráfico comparativo de los valores de ángulo de contacto medidos para cada material. Se observa que al añadir GR o BW a la PCL el valor de ángulo de contacto aumenta, además, se puede ver que los dos materiales que tienen BW en su composición no presentan una diferencia estadísticamente significativa en los valores de ángulo de contacto, y al mismo tiempo tienen el mayor valor de este parámetro.

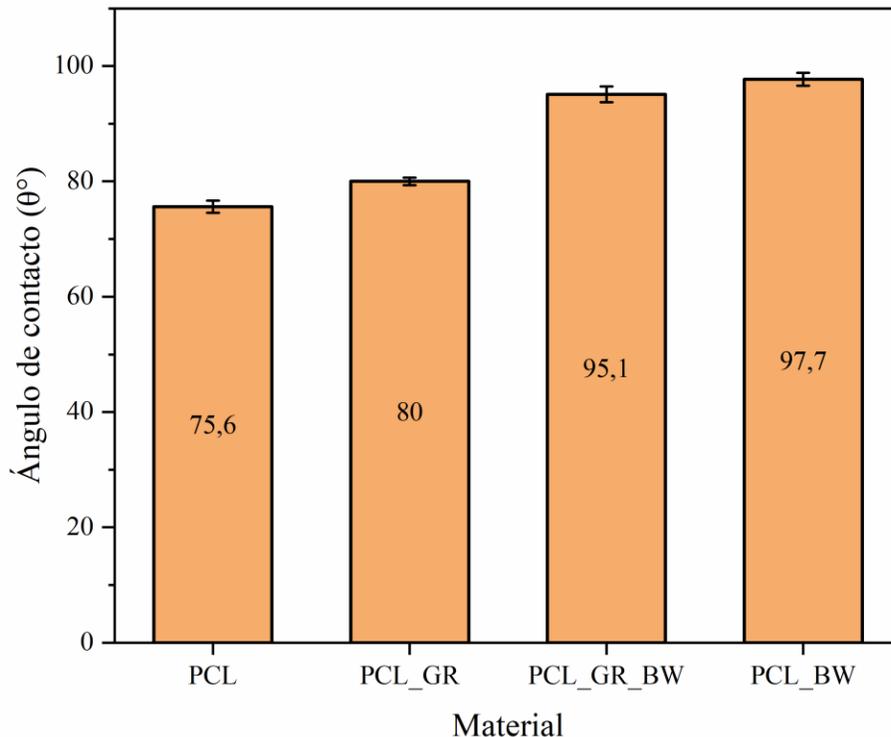


Figura 51. Comparación de las medidas de ángulo de contacto de PCL y sus mezclas con GR y BW

Todos los valores de ángulo de contacto son mayores que 65° , lo que de acuerdo con Vogler (1998) indica que los materiales tienen un comportamiento hidrófobo [127], que se explica tanto por la naturaleza hidrófoba de la PCL como a la de los aditivos (GR y la BW) [18], [20], [50].

El aumento en la hidrofobicidad de la PCL se debe a que el valor de ángulo de contacto depende de las fuerzas cohesivas y adhesivas dentro del líquido y entre el líquido y el sólido [128]; de modo que, como indica Hambleton (2009) el plastificante (GR o BW), al ingresar dentro de la estructura del polímero, reduce las interacciones entre las cadenas que lo componen y aumentan su movilidad, así que el excedente de GR o BW es llevado a la superficie, y dada su naturaleza aumenta el comportamiento hidrófobo de la PCL [129].

Se evidencia que el efecto de la GR sobre el valor del ángulo de contacto de la PCL es leve en comparación con el efecto que produce la BW, con la cual se alcanzan ángulos de contacto mayores a 90° , tanto en la PCL_GR_BW como en la PCL_BW, por lo que de acuerdo con Ma (2007) el material tiende a un comportamiento superhidrofóbico [130]. Se puede determinar que la GR, aunque aumenta el valor del ángulo de contacto de la PCL, no tiene un efecto tan considerable sobre su comportamiento hidrófobo como el de la BW.

4.3.3.3. Temperatura de flexión bajo carga (HDT)

Los resultados del ensayo de temperatura de flexión bajo carga se indican en la Tabla 19. Se puede ver que los valores de temperatura obtenidos son muy cercanos entre sí para todos los materiales. Entre esto se puede ver que el valor de HDT para la PCL, la PCL_GR y la PCL_BW no presenta una diferencia estadísticamente significativa, mientras que el único material que tiene un cambio en su temperatura de flexión es la PCL_GR_BW, sin embargo, este cambio es muy ligero, tan solo 11% del valor de la PCL pura.

Tabla 19. Medidas de HDT para las probetas de PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	T (°C)
PCL	43,6 ± 1,70
PCL_GR	42,1 ± 1,27
PCL_GR_BW	38,8 ± 0,92
PCL_BW	41,5 ± 0,99

En la Figura 52 se presenta una comparación de los valores de HDT para los materiales ensayados, se puede ver que el único material donde existen diferencias estadísticamente significativas es en la PCL_GR_BW.

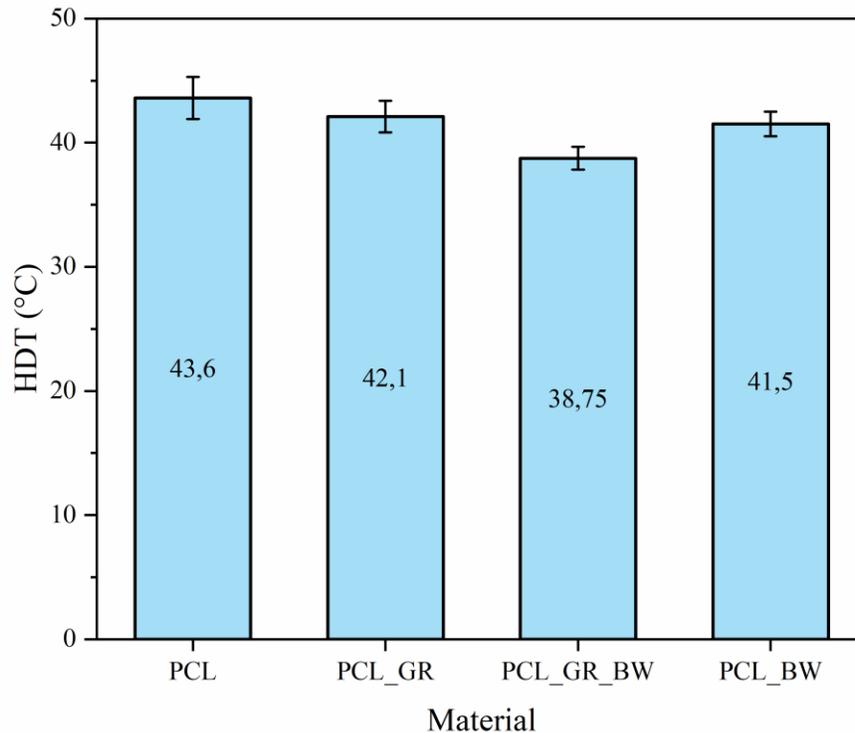


Figura 52. Comparación de las medidas de HDT de PCL y sus mezclas con GR y BW

Se observa que cuando se adiciona GR la HDT no disminuye pese a los otros ensayos han mostrado el efecto plastificante de este material y contrario a lo que a lo que este aditivo ejerce en otras matrices como el MaterBi, donde, de acuerdo con Aldás et al. (2019) un 5% de GR en matriz produce una disminución en los valores de HDT [118]. Se presumen que en

este caso el HDT no disminuye porque la colofonia le proporciona mayor estabilidad térmica a la PCL como se mostró en los resultados del ensayo TGA.

Se considera que la alta ductilidad de la PCL a baja temperatura afecto a los resultados del ensayo, ya que su temperatura de fusión se halla alrededor de los 60 °C y para todas las muestras se determinó que la fusión da inicio aproximadamente a los 50 °C, de modo que al alcanzar temperaturas de 40 °C, como en este ensayo, el material se vuelve más dúctil, que añadido al efecto plastificante de los aditivos hace que flechte a menor temperatura, de modo que no se pueden apreciar diferencias.

Por lo tanto, con este análisis no se puede determinar el efecto plastificante de la GR o la BW en la PCL, ya que al ser la temperatura de flexión aproximadamente igual en los materiales, no así para la PCL_GR_BW que sí disminuye su HDT, indicando una mayor movilidad de las cadenas poliméricas [131], posiblemente debido a que en este último material se presenta un efecto sinérgico de plastificación de dos aditivos.

4.3.3.4. Medición de color

Los parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* determinados para cada uno de los materiales de este estudio se muestran en la Tabla 20. Se puede determinar que las muestras de los materiales presentan una coloración blanquecina clara, ya que como indica Balart (2017), una muestra de esta tonalidad corresponde a valores bajos en las coordenadas a* y b* pero a valores altos en la coordenada L*[132].

Tabla 20. Parámetros de color obtenidos para el espacio CIEL*a*b* de PCL y sus mezclas con GR y BW

Material	L*	a*	b*	YI	dE
PCL	76,17 ± 0,4	-0,92 ± 0,18	-1,25 ± 0,32	-3,11 ± 0,78	76,19 ± 0,4
PCL_GR	70,74 ± 1,41	-2,16 ± 0,1	10,98 ± 1,05	24,34 ± 2,11	71,62 ± 1,51
PCL_GR_BW	75,41 ± 0,69	-1,33 ± 0,11	15,65 ± 1,38	33,43 ± 2,62	77,04 ± 0,92
PCL_BW	70,73 ± 0,83	0,07 ± 0,04	20,9 ± 0,81	45,35 ± 1,59	73,76 ± 0,81

Se observa que no existen diferencias significativas (dE) entre los colores de las probetas de PCL y PCL_GR y entre las probetas de PCL_GR y PCL_BW, pero sí se presentan diferencias superiores a 2 unidades entre los colores de las probetas de estos dos grupos, de manera que la diferencia de color de las probetas es perceptible a simple vista, ya que de acuerdo con Arrieta (2014) una diferencia de 2 unidades es el valor umbral para que el cambio de color sea apreciable para el ojo humano [128].

En cuanto al índice de amarillamiento (YI) se puede ver que existe un cambio drástico en los valores de los materiales en lo que se han añadido los aditivos GR y BW, lo que se debe principalmente al color intrínseco de estos aditivos.

En la Figura 53 se presentan los mapas de color en el espacio CIEL*a*b* graficados a partir de los parámetros de color obtenidos para los materiales: PCL, PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW, junto con una probeta de cada material.

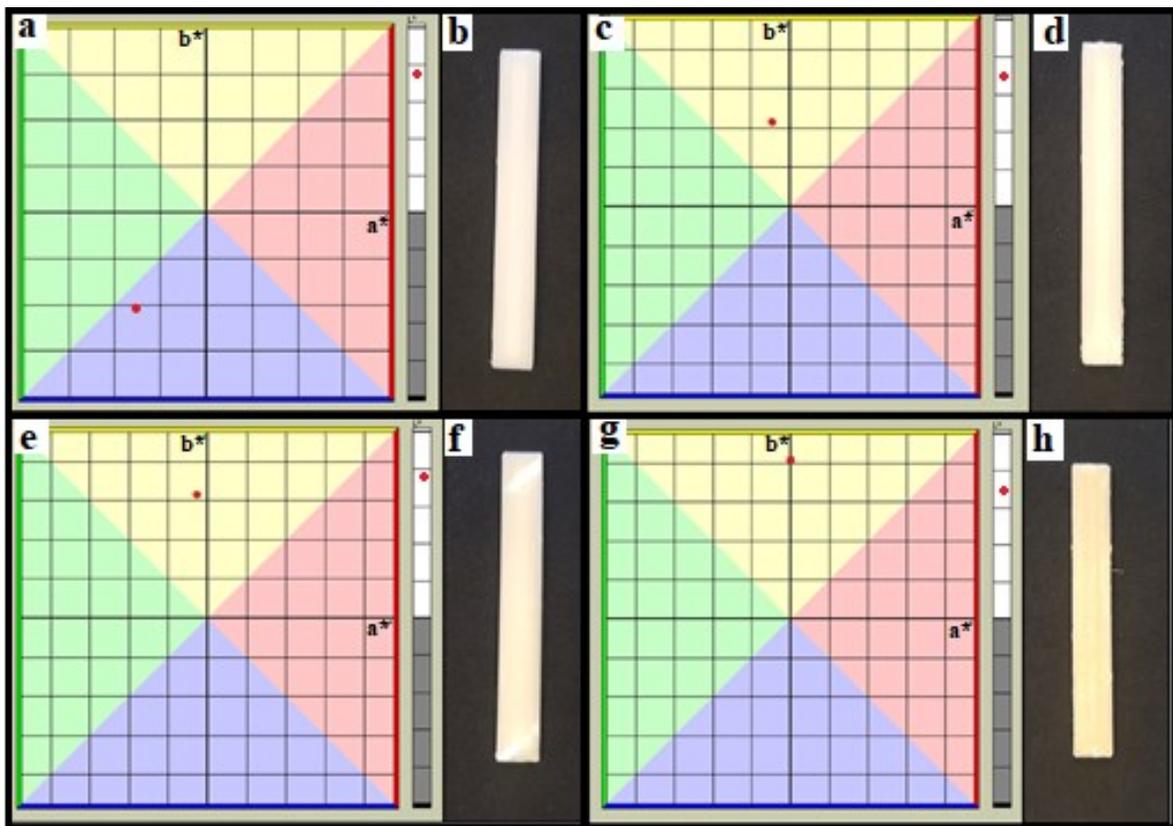


Figura 53. Mapa de color CIEL*a*b* obtenido como resultado del ensayo de color y las respectivas probetas para: a), b)PCL, c), d) PCL_GR, e) PCL_GR_BW y f), g) PCL_BW

En los mapas de color se puede ver que la PCL se encuentra en el cuadrante de color azul, mientras que la PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW se halla en el cuadrante de color amarillo. Se observa que existe un cambio importante en la coordenada b^* de la PCL_GR, PCL_GR_BW y PCL_BW con respecto a la coordenada b^* de la PCL pura, y en la Tabla 20 se tiene que esta diferencia es superior a las 10 unidades en todos los materiales analizados. En cuanto a la coordenada a^* la diferencia no es tan marcada, no obstante, se puede ver que en la PCL el valor de la coordenada se aleja del rojo y se acerca al verde, y para las mezclas con PCL y BW el valor de la coordenada tienen más hacia el origen del eje coordenado (entre verde y rojo), en la Tabla 20 se puede ver que hay diferencias superiores a 1 unidad en esta coordenada, con respecto al valor de la PCL pura.

Las probetas, por su parte, mostraron una coloración uniforme, lo que indica que el aditivo se ha mezclado de forma homogénea, dada la compatibilidad y miscibilidad que estos presentaron con la matriz de PCL. En el caso de la mezcla PCL_GR esta homogeneidad se puede explicar con lo obtenido por Chang (2018), que trabajo con mezclas PCL_GR y determinó que estas presenta fases homogéneas en su microestructura [20]

En la Figura 54 se presentan cuadros comparativos de los diferentes parámetros del espacio de color CIEL*a*b* de los materiales estudiados. Como se mencionó anteriormente, se puede observar que la luminosidad de la PCL y la PCL_GR_BW es estadísticamente igual y lo mismo ocurre entre las mezclas PCL_GR y PCL_BW. En el parámetro a^* se observan diferencias significativas estadísticamente para todos los materiales, siendo la PCL_BW la que se encuentra más alejada del cuadrante $-a^*$, mientras que en la coordenada b^* se puede observar que los materiales de PCL aditivados con GR o BW cambian de cuadrante alejándose de $-b^*$ y tornándose más amarillos en comparación de la PCL pura cuyo comportamiento de color tiende más al azul, de igual forma las diferencias son estadísticamente significativas.

Se observa que la diferencia de color no varía en un rango muy amplio ente los materiales estudiados, no obstante, como se explicó antes, la diferencia presentada es suficiente para ser percibida por el ojo humano.

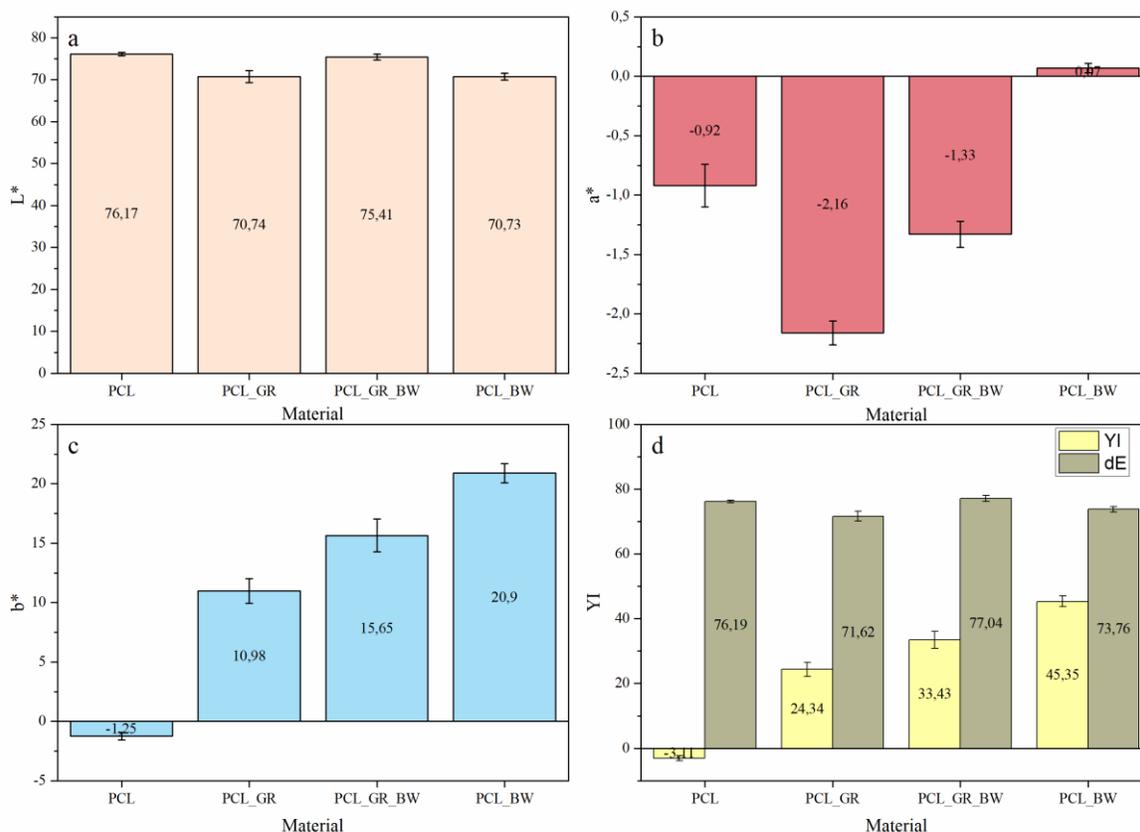


Figura 54. Parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* de PCL y sus mezclas con GR y BW. a) Valores de luminosidad (L), b) coordenada a*, c) coordenada b* y d) diferencias totales de color (dE) y del índice de amarillamiento (YI)

Finalmente se observa que la mezcla PCL_BW tiene el mayor índice de amarillamiento, y la mezcla PCL_GR es la que menor índice de amarillamiento presenta para los materiales de PCL aditivados. Como era de esperarse, la mezcla PCL_GR_BW tiene un valor de índice de amarillamiento que se encuentra entre los valores de los materiales PCL_GR y PCL_BW.

V. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

- Se elaboraron filamentos de PCL con GR, BW y GR_BW, y se estableció que para ser usados en una impresora 3D por fundido de filamento se debe usar una temperatura de cama de 40 °C en todos los materiales mientras que al temperatura de extrusión se determinó en 80 °C para la PCL, 110 °C para la PCL_GR, 90 °C para la PCL_GR_BW y 150 °C para la PCL_BW. Además, se fijó que para los objetos impresos el mejor patrón de llenado correspondía a un patrón rectilíneo con 100% de relleno.
- La caracterización térmica permitió determinar que los materiales usados en este trabajo son compatibles y miscibles entre sí. La calorimetría diferencial de barrido mostró el efecto plastificante y diluyente de la GR, BW y GR_BW mediante una disminución en la T_m y un retraso en la T_c . Mientras la termogravimetría mostró que la GR ayuda a mejorar la estabilidad térmica de la PCL, la GR_BW no produce cambios significativos en la estabilidad térmica de la PLC y la BW disminuye la estabilidad de la PCL.
- En el ensayo de tracción que se realizó sobre los filamentos se determinó que la adición de GR, BW o la mezcla GR_BW en la PCL aumentaron su ductilidad, lo que se evidenció en una disminución en el módulo elástico y un aumento en el alargamiento a la rotura. Siendo la BW el aditivo natural que presenta un mejor efecto plastificante, y la mezcla GR_BW el aditivo que proporciona menos plastificación por lo que su resistencia a la tracción en comparación con los otros aditivos es mayor, lo que facilita su impresión en 3D. Este comportamiento se verifica con el ensayo de dureza.
- En el ensayo de flexión se determinó que no existe diferencia estadísticamente significativa entre el valor de resistencia máxima de la PCL y el de las PCL_GR y PCL_GR_BW, mientras que este valor en la PCL_BW disminuye considerablemente. Por otro lado, el módulo elástico a flexión disminuye al añadir cualquiera de los

aditivos, pero se verifica que la BW es la que proporciona una mayor plastificación a la PCL la GR es el aditivo que tiene el menor efecto de plastificación.

- La caracterización estructural de los materiales mediante FTIR permitió determinar que se produce una interacción entre los grupos C=O y C-O-C de los aditivos con la PCL, sin embargo, debido a la superposición de bandas resulta difícil determinar más cambios en la estructura.
- Con el ensayo de ángulo de contacto se determinó que la GR es el aditivo que hace que la PCL presente menor diferencia en el valor de humectabilidad de la PCL, mientras que la adición de BW aumenta su hidrofobicidad considerablemente. El HDT no indica cambios significativos en la temperatura de flexión bajo carga debido a la alta flexibilidad de la PCL y a la baja temperatura de fusión de los materiales.
- Mediante el ensayo de color se estableció que la diferencia de color de los materiales es superior a 2 unidades entre sí de modo que puede ser percibida por el ojo humano.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Rudin y P. Choi, «Biopolymers», en *The Elements of Polymer Science & Engineering*, 2013, pp. 521-535.
- [2] Y. Zhu, C. Romain, y C. K. Williams, «Sustainable polymers from renewable resources», *Nature*, vol. 540, n.º 7633, pp. 354-362, 2016.
- [3] L. McKeen, «Renewable Resource and Biodegradable Polymers», en *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, 2012, pp. 305-317.
- [4] A. U. B. Queiroz y F. P. Collares-Queiroz, «Innovation and industrial trends in bioplastics», *Polym. Rev.*, vol. 49, n.º 2, pp. 65-78, 2009.
- [5] M. G. A. Vieira, M. A. Da Silva, L. O. Dos Santos, y M. M. Beppu, «Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review», *Eur. Polym. J.*, vol. 47, n.º 3, pp. 254-263, 2011.
- [6] M. Johnson, N. Tucker, S. Barnes, y K. Kirwan, «Improvement of the impact performance of a starch based biopolymer via the incorporation of *Miscanthus giganteus* fibres», *Ind. Crops Prod.*, vol. 22, n.º 3, pp. 175-186, 2005.
- [7] E. Rudnik, «Compostable Polymer Properties and Packaging Applications», en *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications*, First Edit., n.º 2008, Elsevier Inc., 2012, pp. 217-248.
- [8] R. A. Gross, «Biodegradable Polymers for the Environment», *Science (80-.)*, vol. 803, n.º 2002, pp. 803-808, 2012.
- [9] B. Saad y U. W. Suter, «Biodegradable Polymeric Materials», en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, pp. 551-555.
- [10] J. M. Lagaron y A. Lopez-Rubio, «Nanotechnology for bioplastics: Opportunities, challenges and strategies», *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 22, n.º 11, pp. 611-617, 2011.
- [11] M. P. Arrieta, M. D. Samper, M. Jiménez-López, M. Aldas, y J. López, «Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC», *Ind. Crops Prod.*, vol. 99, pp. 196-204, 2017.
- [12] M. Narayanan, S. Loganathan, R. Babu, S. Thomas, y T. O. Varghese, «International Journal of Biological Macromolecules UV protective poly (lactic acid)/ rosin films for sustainable packaging», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 99, pp. 37-45, 2017.

- [13] P. A. Wilbon, F. Chu, y C. Tang, «Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin», *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, n.º 1, pp. 8-37, 2013.
- [14] K. Van De Velde y P. Kiekens, «Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications», *eb - Elektrische Bahnen*, vol. 99, n.º 12, p. 483, 2001.
- [15] M. A. Woodruff y D. W. Hutmacher, «The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, n.º 10, pp. 1217-1256, 2010.
- [16] M. Labet y W. Thielemans, «Synthesis of polycaprolactone: A review», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n.º 12, pp. 3484-3504, 2009.
- [17] V. Guarino, G. Gentile, L. Sorrentino, y L. Ambrosio, *Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications*. 2017.
- [18] X. Zhang, X. Peng, y S. W. Zhang, «Synthetic biodegradable medical polymers: Polymer blends», en *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers: Materials and Properties*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 217-254.
- [19] C. Kengla, A. Kidiyoor, y S. V. Murphy, «Bioprinting Complex 3D Tissue and Organs», en *Kidney Transplantation, Bioengineering, and Regeneration: Kidney Transplantation in the Regenerative Medicine Era*, 2017, pp. 957-971.
- [20] R. Chang, D. Rohindra, R. Lata, K. Kuboyama, y T. Ougizawa, «Development of poly(ϵ -caprolactone)/pine resin blends: Study of thermal, mechanical, and antimicrobial properties», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 59, n.º s2, pp. E32-E41, 2018.
- [21] L. Quintero, «Desarrollo de recubrimientos a partir de colofonias modificadas», Universidad Politecnicas de Valencia, 2017.
- [22] International Standards Organization, «ISO 472:2013(en), Plastics — Vocabulary». 2013.
- [23] International Standards Organization, «ISO 4618:2014(en), Paints and varnishes — Terms and definitions». 2014.
- [24] J. Langenheim, «Plant Resins», *Am. Sci.*, vol. 78, n.º 1, pp. 16-24, 1990.
- [25] N. Harvey A, «Synthetic Resins and Allied Plastics», *J. Chem. Educ.*, vol. 19, n.º 1, pp. 398-398, 1942.

- [26] O. S. LoPiccolo, «Building Plastic», en *Building Materials in Civil Engineering*, 2011.
- [27] D. R. M. D. M. Z. D. G. Collin, *Hydrocarbon Resins*. Wiley Online Library, 2007.
- [28] A. Termentzi, N. Fokialakis, y A. Leandros Skaltsounis, «Natural Resins and Bioactive Natural Products thereof as Potential Antimicrobial Agents», *Curr. Pharm. Des.*, vol. 17, n.º 13, pp. 1267-1290, 2011.
- [29] S. Savluchinske-Feio, M. J. M. Curto, B. Gigante, y J. C. Roseiro, «Antimicrobial activity of resin acid derivatives», *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 72, n.º 3, pp. 430-436, 2006.
- [30] J. S. Mills y R. White, «Natural Resins of Art and Natural Resins of Art and Archaeology Their Sources, Chemistry, and Identification», *Stud. Conserv.*, vol. 22, n.º 1, pp. 12-31, 1977.
- [31] J. B. Harborne, «The Terpenoids», en *Phytochemical Methods*, Springer Heidelberg Dordrecht, 1973, pp. 100-141.
- [32] J. Bohlmann y C. I. Keeling, «Terpenoid biomaterials», *Plant J.*, vol. 54, n.º 4, pp. 656-669, 2008.
- [33] G. Mitchell, F. Gaspar, A. Mateus, V. Mahendra, y D. Sousa, *Advanced Materials from Forests*. 2018.
- [34] T. Norin, «Some aspects of the chemistry of the order Pinales», *Phytochemistry*, vol. 11, n.º 4, pp. 1231-1242, 1972.
- [35] B. K. Yadav, B. Gidwani, y A. Vyas, «Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system», *J. Bioact. Compat. Polym.*, vol. 31, n.º 2, pp. 111-126, 2016.
- [36] S. Ortega, María; Garrido, Beatriz; Suarez, María, Camacho, Pedro; Martínez, *Guía básica de trabajos de resinación en pinares*. España, 2013.
- [37] K. da Silva, J. de Lima, y A. Fett-Neto, «Oleoresins from Pine: Production and Industrial Uses», en *Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes*, 2013, pp. 1-4242.
- [38] J. . Gallo y R. . Sarria, «Obtención de colofonia y trementina a partir de la resina de *Pinus oocarpa* extraída de un bosque industrial en», *J. Cienc. e Ing.*, vol. 6, n.º 1, pp. 65-69, 2014.
- [39] G. R. Mitchell, S. Biscaia, V. S. Mahendra, y A. Mateus, «High Value Materials from

the Forests», n.º March, pp. 54-60, 2016.

- [40] G. Corredor y J. . Sarria, «Obtención de Colofonia y Trementina a Partir de Resina de Pino de la Especie patula y Posterior Evaluación de los Parámetros de Calidad», *J. Cienc. e Ing.*, vol. 5, n.º 1, pp. 88-91, 2013.
- [41] G. R. Mitchell, V. Mahendra, y D. Sousa, «Biopolymers Based on Rosin», *Curr. Res. Biopolym.*, vol. 2018, n.º 01, p. 6, 2018.
- [42] K. Yao y C. Tang, «Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond», *Macromolecules*, vol. 46, n.º 5, pp. 1689-1712, 2013.
- [43] S. Kumar y S. K. Gupta, «Rosin: a naturally derived excipient in drug delivery systems.», *Polim. Med.*, vol. 43, n.º 1, pp. 45-8, 2013.
- [44] A. J. D. Silvestre y A. Gandini, «Rosin: major sources, properties and applications», en *Monomers, Polymers and Composites from Renewable resources*, 2008, pp. 67-88.
- [45] S. Maiti, S. S. Ray, y A. K. Kundu, «Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 14, n.º 3, pp. 297-338, 1989.
- [46] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, y H. Cramail, «Dimerization of abietic acid for the design of renewable polymers by ADMET», *Eur. Polym. J.*, vol. 67, pp. 409-417, 2015.
- [47] M. E. Abdel-raouf, B. Chem, M. E. Abdel-raouf, y A. M. Abdul-raheim, «Rosin : Chemistry , Derivatives , and Applications : a review», *BAOJ Chem. Manar*, vol. 4, n.º 1, pp. 1-16, 2018.
- [48] A.-T. Karlberg, «Colophony: Rosin in Unmodified and Modified Form», en *Kanerva's Occupational Dermatology*, vol. 1-3, 2012, pp. 467-479.
- [49] A. Sipponen y K. Laitinen, «Antimicrobial properties of natural coniferous rosin in the European Pharmacopoeia challenge test», *Apmis*, vol. 119, n.º 10, pp. 720-724, 2011.
- [50] F. Fratini, G. Cilia, B. Turchi, y A. Felicioli, «Beeswax: A minireview of its antimicrobial activity and its application in medicine», *Asian Pac. J. Trop. Med.*, vol. 9, n.º 9, pp. 839-843, sep. 2016.
- [51] S. Bogdanov, «Beeswax: Quality issues today», *Bee World*, vol. 85, n.º 3, pp. 46-50, 2004.
- [52] B. C. Davidson *et al.*, «Synthesis and secretion of beeswax in honeybees», *Apidologie*,

vol. 22, n.º 1, pp. 21-36, 1991.

- [53] R. Buchwald, M. Breed, A. Greenberg, y G. Otis, «Interspecific variation in beeswax as a biological construction material», *J. Exp. Biol.*, vol. 209, pp. 3984-3989, 2006.
- [54] A. P. Tulloch, «The composition of beeswax and other waxes secreted by insects», *Lipids*, vol. 5, n.º 2, pp. 247-258, 1970.
- [55] A. P. Tulloch, «Beeswax—Composition and Analysis», *Bee World*, vol. 61, n.º 2, pp. 47-62, 2015.
- [56] J. Morgan, S. Townley, G. Kemble, y R. Smith, «Measurement of physical and mechanical properties of beeswax», *Mater. Sci. Technol.*, vol. 18, n.º 4, pp. 463-467, abr. 2002.
- [57] Y. Gaillard, A. Mija, A. Burr, E. Darque-Ceretti, E. Felder, y N. Sbirrazzuoli, «Green material composites from renewable resources: Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin», *Thermochim. Acta*, vol. 521, n.º 1-2, pp. 90-97, jul. 2011.
- [58] L. Dai *et al.*, «3D printing using plant-derived cellulose and its derivatives: A review», *Carbohydr. Polym.*, vol. 203, n.º September 2018, pp. 71-86, 2019.
- [59] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, y D. Hui, «3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective», *Composites Part B: Engineering*, vol. 110. Elsevier, pp. 442-458, feb-2017.
- [60] Q. Gu, J. Hao, Y. Lu, L. Wang, G. G. Wallace, y Q. Zhou, «Three-dimensional bio-printing», *Sci. China Life Sci.*, vol. 58, n.º 5, pp. 411-419, may 2015.
- [61] S. Bose, S. Vahabzadeh, y A. Bandyopadhyay, «Bone tissue engineering using 3D printing», *Materials Today*, vol. 16, n.º 12. Elsevier, pp. 496-504, dic-2013.
- [62] J. R. C. Dizon, A. H. Espera, Q. Chen, y R. C. Advincula, «Mechanical characterization of 3D-printed polymers», *Addit. Manuf.*, vol. 20, pp. 44-67, 2018.
- [63] T. Campbell, C. Williams, y O. I. B. Garrett, «Could 3D Printing Change the World?» 2011.
- [64] J. W. Stansbury y M. J. Idacavage, «3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities», *Dent. Mater.*, vol. 32, n.º 1, pp. 54-64, 2016.
- [65] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, y R. Mülhaupt, «Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing», *Chem. Rev.*, vol. 117, n.º 15, pp. 10212-

10290, ago. 2017.

- [66] A. Bandyopadhyay, S. Bose, y S. Das, «3D printing of biomaterials», *MRS Bull.*, vol. 40, n.º 2, pp. 108-115, feb. 2015.
- [67] A. Sarasam y S. V. Madihally, «Characterization of chitosan-polycaprolactone blends for tissue engineering applications», *Biomaterials*, vol. 26, n.º 27, pp. 5500-5508, 2005.
- [68] D. Kolbuk, P. Sajkiewicz, P. Denis, y E. Choinska, «Investigations of polycaprolactone/gelatin blends in terms of their miscibility», *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 61, n.º 3, pp. 629-632, 2013.
- [69] L. Averous, L. Moro, P. Dole, y C. Fringant, «Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone», *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, n.º 11, pp. 4157-4167, 2000.
- [70] Y. Gaillard, M. Girard, G. Monge, A. Burr, E. D. Ceretti, y E. Felder, «Superplastic behavior of rosin/beeswax blends at room temperature», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, n.º 5, pp. 2713-2719, jun. 2012.
- [71] E. Kotsiomiti y J. F. McCabe, «Waxes for functional impressions», *J. Oral Rehabil.*, vol. 23, n.º 2, pp. 114-120, feb. 1996.
- [72] International Standards Organization, «UNE-EN ISO 179-1. Plásticos-Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado». 2010.
- [73] A. Müller y R. M. Michell, «Differential Scanning Calorimetry of Polymers», en *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, Wiley Online Library, 2016.
- [74] T. Gabbott, Paul; Mann, «Differential Scanning Calorimetry», en *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry: 2nd Edition*, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry, 2016.
- [75] K. Kodre, S. Attarde, P. Yendhe, R. Patil, y V. Barge, «Differential Scanning Calorimetry: A Review. Kodre», *Res. Rev. J. Pharm. Anal.*, vol. 3, n.º 3, pp. 11-22, 2014.
- [76] M. H. Chiu, N. S. Berezowski, y E. J. Prenner, «DSC applications : macromolecules», en *Drug-Biomembrane Interaction Studies*, Elsevier, 2013, pp. 237-263.
- [77] S. Mohammadpour, «Differential thermal analysis and Differential Scanning

- Calorimetry», 2014. [En línea]. Disponible en: <https://www.slideshare.net/samiramohammadpour/differential-thermal-analysis-differential-scanning-calorimetry>. [Accedido: 20-may-2019].
- [78] P. Gill, T. T. Moghadam, y B. Ranjbar, «Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience», *J. Biomol. Tech.*, vol. 21, n.º 4, pp. 167-93, dic. 2010.
- [79] A. S. Aldana, E. R. Sandoval, y A. F. Quintero, «Aplicación Del Análisis Por Calorimetría Diferencial De Barrido (Dsc) Para La Caracterización De Las Modificaciones Del Almidón Application of Analysis By Differential Scanning Calorimetry (Dsc) for the Characterization of the Modifications of the Starch», *Año*, vol. 72, pp. 45-53, 2005.
- [80] D. M. Price, D. J. Hourston, y F. Dumont, «Thermogravimetry of Polymers», en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 8094-8105.
- [81] R. B. Prime, H. E. Bair, y P. K. Gallagher, «Thermogravimetric analysis (TGA)», *Therm. Anal. Polym. Fundam. Appl.*, pp. 241-317, 2009.
- [82] S. E. V Yazovkin, «Thermogravimetric Analysis», *Charact. Mater.*, pp. 1-12, 2012.
- [83] P. T. Curtis, «Durability Testing of Polymer Composites», *Compr. Compos. Mater.*, pp. 163-182, 2004.
- [84] L. W. McKeen, *Introduction to Plastics, Polymers, and Their Properties*. 2014.
- [85] W. J. Tseng, «Tensile Testing Mechanical Properties of Materials». McGraw-Hill, 2010.
- [86] ASM International, «Introduction to Tensile Testing», 2004. [En línea]. Disponible en: www.asminternational.org. [Accedido: 21-may-2019].
- [87] International Standards Organization, «UNE-EN ISO 527-1. Plásticos-Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales». 2010.
- [88] International Standards Organization, «UNE-EN ISO 527-2. Plásticos-Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para el moldeo y extrusión». 2010.
- [89] E. A. Campo, «Mechanical Properties of Polymeric Materials», *Sel. Polym. Mater.*, pp. 41-101, ene. 2008.
- [90] R. R. Braga *et al.*, «Testing of Dental Materials and Biomechanics», en *Craig's*

Restorative Dental Materials, Thirteenth., Elsevier, 2012, pp. 83-107.

- [91] International Standards Organization, «UNE-EN ISO 178. Plásticos-Determinación de las propiedades en flexión». 2011.
- [92] S. B. Ainbinder y M. G. Laka, «Hardness of polymers», *Polym. Mech.*, vol. 2, n.º 3, pp. 337-349, 1966.
- [93] A. R. Oganov y A. O. Lyakhov, «Towards the theory of hardness of materials», *J. Superhard Mater.*, vol. 32, n.º 3, pp. 143-147, 2010.
- [94] J. Bergström, «Experimental Characterization Techniques», *Mech. Solid Polym.*, pp. 19-114, ene. 2015.
- [95] Innovatest, «Shore durometers», pp. 124-137, 2015.
- [96] International Standards Organization, «UNE-EN ISO 868. Plásticos y ebonita-Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore)». 2003.
- [97] J. Koenig, «Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers», *Adv. Polym. Sci.*, vol. 54, pp. 87-152, 1983.
- [98] R. Gómez y R. Murillo, «ESPECTROSCOPIA INFRARROJA». 2006.
- [99] O. Faix, «Fourier Transform Infrared Spectroscopy», en *Methods in Lignin Chemistry*, Berlin, Heidelberg: Springer Series in Wood Science. Springer, 1992, pp. 83-109 |.
- [100] B. Stuart, «Infrared spectroscopy», *Food Eng. Ser.*, pp. 73-101, sep. 2015.
- [101] Perkin Elmer, «FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)», 2005. [En línea]. Disponible en: www.perkinelmer.com. [Accedido: 22-may-2019].
- [102] Y. Yuan y R. Lee, «Surface science techniques», en *Surface Sciences Techniques*, vol. 51, n.º 1, 2012, pp. 3-34.
- [103] A. Marmur, «Soft contact: measurement and interpretation of contact angles», *Soft Matter*, vol. 2, n.º 1, pp. 12-17, dic. 2006.
- [104] D. Y. Kwok y A. W. U. Neumann, *1999 - !!!Kwok - Contact angle measurement & contact angle interpretation*. 1999.
- [105] S. E. Bid Wadud y R. R. Ullbrich, «Using the DMA Q800 for ASTM International D 648 Deflection Temperature Under Load».
- [106] International Standards Organization, «UNE-EN ISO 75-1. Plásticos-Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 1: Método general de ensayo». 2010.

- [107] International Standards Organization, «UNE-EN ISO 75-2. Plásticos-Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 2: Plásticos y ebonita». 2010.
- [108] B. Hernández, C. Sáenz, C. Alberdi, y J. M. Diñeiro, «CIELAB color coordinates versus relative proportions of myoglobin redox forms in the description of fresh meat appearance», *J. Food Sci. Technol.*, vol. 53, n.º 12, p. 4159, 2016.
- [109] Pantone, «A Guide to Understanding Color», 2016.
- [110] A. Mamun y N. Okui, «Miscibility and Thermal Studies of Isotactic Polystyrene and Poly (Cyclohexyl Methacrylate) Blends», vol. 1, n.º 1, pp. 1-5, 2014.
- [111] P. B. Rim y J. P. Runt, «Melting point depression in crystalline/compatible polymer blends», *Macromolecules*, vol. 17, n.º 8, pp. 1520-1526, ago. 1984.
- [112] C. S. Brown y P. T. Alder, «Blends containing liquid crystal polymers», en *Polymer Blends and Alloys*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, pp. 195-227.
- [113] B. A. Ibrahim y K. M. Kadum, «Influence of Polymer Blending on Mechanical and Thermal Properties», *Mod. Appl. Sci.*, vol. 4, n.º 9, pp. 157-161, 2010.
- [114] J. P. A. C. Redfern, «Thermogravimetric Analysis», [*Analys*, vol. 88, 1963.
- [115] R. Barbucci, *Hydrogels*. Milán, Italia: Springer, 2009.
- [116] M. Narayanan, S. Loganathan, R. B. Valapa, S. Thomas, y T. O. Varghese, «UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 99, pp. 37-45, 2017.
- [117] J. W. Gooch, *Encyclopedic dictionary of Polymers*, n.º 500. Springer New York, 1972.
- [118] M. Aldas, J. M. Ferri, J. Lopez-Martinez, M. D. Samper, y M. P. Arrieta, «The effect of pine resin derivatives on the structural, thermal and mechanical properties of Mater-Bi® type bioplastic», *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019.
- [119] J. Fox, «Analysis of Polymer Additives in the Packaging Industry», 2008.
- [120] S. Eshraghi y S. Das, «Mechanical and microstructural properties of polycaprolactone scaffolds with one-dimensional, two-dimensional, and three-dimensional orthogonally oriented porous architectures produced by selective laser sintering», *Acta Biomater.*, vol. 6, n.º 7, pp. 2467-2476, jul. 2010.
- [121] P. Talens y J. M. Krochta, «Plasticizing Effects of Beeswax and Carnauba Wax on Tensile and Water Vapor Permeability Properties of Whey Protein Films», *J. Food Sci.*, vol. 70, n.º 3, pp. E239-E243, 2006.

- [122] L. Yu, K. Dean, y L. Li, «Polymer blends and composites from renewable resources», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, n.º 6, pp. 576-602, jun. 2006.
- [123] R. Jindal *et al.*, «Synthesis and characterization of novel reduced Gum rosin-acrylamide copolymer-based nanogel and their investigation for antibacterial activity», *Polym. Bull.*, vol. 74, n.º 8, pp. 2995-3014, ago. 2017.
- [124] T. Elzein, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Bistac, y P. Dumas, «FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 273, n.º 2, pp. 381-387, may 2004.
- [125] M. Amin, N. Putra, E. A. Kosasih, E. Prawiro, R. A. Luanto, y T. M. I. Mahlia, «Thermal properties of beeswax/graphene phase change material as energy storage for building applications», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 112, pp. 273-280, feb. 2017.
- [126] L. Svečnjak, G. Baranović, M. Vinceković, S. Prđun, D. Bubalo, y I. T. Gajger, «An Approach for Routine Analytical Detection of Beeswax Adulteration Using FTIR_ATR Spectroscopy», *J. APIC. SCI*, vol. 59, n.º 2, 2015.
- [127] E. A. Vogler, «Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 74, n.º 1-3, pp. 69-117, 1998.
- [128] M. P. Arrieta, M. A. Peltzer, J. López, M. del C. Garrigós, A. J. M. Valente, y A. Jiménez, «Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol», *J. Food Eng.*, vol. 121, pp. 94-101, ene. 2014.
- [129] A. Hambleton, M. J. Fabra, F. Debeaufort, C. Dury-Brun, y A. Voilley, «Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion-based films used for encapsulation of active food compounds», *J. Food Eng.*, vol. 93, n.º 1, pp. 80-88, 2009.
- [130] Y. Ma, X. Cao, X. Feng, Y. Ma, y H. Zou, «Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°», *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, n.º 26, pp. 7455-7460, 2007.
- [131] A. Carbonell-Verdu, M. D. Samper, D. Garcia-Garcia, L. Sanchez-Nacher, y R. Balart, «Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid)», *Ind. Crops Prod.*, vol. 104, pp. 278-286, oct. 2017.
- [132] J. Balart, «Tesis Doctoral Lider», UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, 2017.