

TRABAJO DE FIN DE GRADO
GRADO EN INGENIERÍA AEROESPACIAL

Estudio de la degradación de materiales biodegradables utilizando tecnología FDM



Autora: Gema Fernández-Sanz Llinares

Cádiz, junio 2021

TRABAJO DE FIN DE GRADO
GRADO EN INGENIERÍA AEROESPACIAL

Estudio de la degradación de materiales biodegradables utilizando tecnología FDM



Directores: Ana Pilar Valerga Puerta
Severo Raúl Fernández Vidal
Autora: Gema Fernández-Sanz Llinares

Cádiz, junio 2021

Índice general

Resumen	IV
Abstract	V
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	IX
1 Objetivo, alcance y justificación del proyecto	1
2 Aproximación al estado del arte	2
2.1 De la fabricación aditiva a la tecnología FDM	2
2.1.1 Tecnología FDM en la industria 4.0	3
2.2 Ensayo de tracción	4
2.3 Gráfica Esfuerzo-Deformación	5
2.4 Polímeros biodegradables	7
2.4.1 Biodegradabilidad y compostabilidad	7
2.4.2 Principales tipos de polímeros biodegradables utilizados en impresión 3D	7
2.4.3 Polímeros biodegradables de estudio	8
2.5 Importancia medioambiental	13
2.5.1 Impacto medioambiental de los materiales no biodegradables	14
2.5.2 Impacto medioambiental de los materiales biodegradables	14
2.5.3 Impacto medioambiental de la tecnología FDM	15
2.5.4 Normativa UE	18
2.6 Aplicaciones	19
2.7 Estudios de otros autores	21
2.7.1 Evolución de los estudios de otros autores en la última década.	21
2.7.2 Estudios sobre la degradación de materiales	26
3 Metodología aplicada	34
3.1 Elección del material	35
3.2 Fabricación	35
3.2.1 Diseño de las probetas	36
3.2.2 Impresión de las probetas	38
3.2.3 Equipo necesario	38
3.2.4 Nomenclatura	38
3.3 Análisis geométrico y análisis de masa	39
3.3.1 Dimensiones y masa	39

3.3.2	Microscopia	40
3.4	Degradación	40
3.4.1	Degradación por exposición al agua del mar	41
3.4.2	Degradación por exposición al sol	42
3.5	Ensayos mecánicos	44
4	Resultados obtenidos	47
4.1	Resultados obtenido en tracción	47
4.1.1	Resultados gráficos datos obtenidos mediante tracción.	48
4.1.2	Desglose de las gráficas de tracción	55
4.2	Resultados obtenidos mediante microscopia	60
5	Conclusión y líneas futuras	64
	Bibliografía	67

*A mi familia, pareja, amigos y compañeros
de clase por vivir conmigo cada una de las
convocatorias de exámenes de estos años
y seguir permaneciendo a mi lado.*

Resumen

En este proyecto se ha estudiado el comportamiento frente a la degradación de dos materiales termoplásticos biodegradables fabricados mediante impresión 3D: Enviro ABS y PLA. Se ha simulado la acción del sol y del agua del mar para descubrir cómo afectan a las propiedades de estos materiales durante el tiempo. Se han recogido datos de límite elástico, elongación máxima, tensión máxima soportada, microscopía además de llevar un seguimiento de sus dimensiones y masa. Se estudiarán estos materiales biodegradables para concluir si existe una alternativa ecológica al ABS tradicional, al ser uno de los plásticos derivados del petróleo más utilizado en la fabricación por tecnología FDM.

El estudio consta de ocho semanas en las cuales se muestran las diferencias en las propiedades de estudios frente a la degradación en ambos medios a lo largo del tiempo. Se observa que el PLA muestra una pérdida de peso y aumento de la tensión máxima en la degradación mediante luz solar y una disminución prolongada de la tensión máxima en la degradación mediante agua de mar debido a la absorción de humedad; en cambio, el Enviro ABS no muestra una notoria diferencia entre el comienzo y el final del ensayo lo que deja concluir que el Enviro ABS es una buena alternativa al ABS convencional sin olvidar los efectos medioambientales que conllevan en la actualidad la fabricación, reciclaje y compostaje de este tipo de materiales.

Abstract

This project has studied the degradation behavior of two biodegradable thermoplastic materials manufactured by 3D printing: Enviro ABS and PLA. The action of the sun and sea water has been simulated to discover how they affect the properties of these materials over time. Data have been collected on yield strength, maximum elongation, maximum supported stress, microscopy as well as tracking their dimensions and mass. These biodegradable materials will be studied to conclude if there is an ecological alternative to traditional ABS, being one of the most widely used petroleum-derived plastic in manufacturing by FDM technology.

The study consists of eight weeks in which the differences in study properties versus degradation in both media over time are shown. It is observed that PLA shows a loss of weight and increase of the maximum stress in the degradation by sunlight and a prolonged decrease of the maximum stress in the degradation by seawater due to the absorption of humidity; on the other hand, Enviro ABS does not show a noticeable difference between the beginning and the end of the test, which leads to the conclusion that Enviro ABS is a good alternative to conventional ABS without forgetting the environmental effects that are currently involved in the manufacture, recycling and composting of this type of materials.

Índice de figuras

2.1	Representación de la fabricación de una pieza mediante tecnología FDM.	3
2.2	Representación de un ensayo de tracción.	5
2.3	Representación gráfica esfuerzo-deformación.	5
2.4	Representación fluencia continua.	6
2.5	Representación fluencia discontinua.	7
2.6	Estructura molecular del material PLA.	9
2.7	Símbolo de reciclaje del material PLA.	9
2.8	[Representación del proceso de biodegradación a nivel molecular.	10
2.9	Símbolo de reciclaje ABS.	11
2.10	Estructura molecular ABS.	11
2.11	Representación de la concentración de partículas ultra finas emitidas por impresoras de PLA y ABS.	16
2.12	Representación individual de las emisiones de los dos termoplásticos.	17
2.13	Representación del porcentaje de uso en cada una de las distintas ramas.	20
2.14	Número de ensayos relacionados con la impresión 3D en los últimos 10 años (Fuente Web of Science).	21
2.15	Número de ensayos relacionados con la impresión 3D perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).	21
2.16	Evolución de ensayos relacionados con la impresión 3D de materiales biodegradables desde 2012 hasta 2020 (Fuente Web of Science).	22
2.17	Número de ensayos relacionados con la impresión 3D de materiales biodegradables perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).	22
2.18	Evolución de ensayos relacionados con los bioplásticos desde 2011 hasta 2020 (Fuente Web of Science).	23
2.19	Número de ensayos relacionados con los bioplásticos perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).	23
2.20	Evolución de ensayos relacionados con PLA desde 2011 hasta 2020 (Fuente Web of Science).	24
2.21	Número de ensayos relacionados con PLA perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).	24
2.22	Evolución de ensayos relacionados con la degradación del PLA desde 2011 hasta 2020 (Fuente Web of Science).	25
2.23	Número de ensayos relacionados con la degradación del PLA perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).	25
2.24	Dinero empleado anualmente en la producción por fabricación aditiva. Valuada en billones de dólares.	26

2.25	Representación de las picaduras producidas por la degradación en el ensayo de Ram Krishna et al.	27
2.26	Representación de la evolución del peso en los ensayos de Padmalatha Kakanuru et al.	27
2.27	Representación de la absorción del agua en los diferentes materiales estudiados.	28
2.28	Degradación de PLA y WPLA in vivo en los diferentes periodos de tiempo de estudio.	29
2.29	Representación de la degradación de los diferentes compuestos de almidón en el tiempo.	30
2.30	Representación de la evolución de las propiedades mecánicas en el proceso de degradación.	31
2.31	Evolución de la fuerza de rotura en el proceso de degradación.	31
2.32	Representación de la pérdida de peso del PLA y del material compuesto.	32
3.1	Diagrama representativo de la metodología aplicada.	34
3.2	Materiales utilizados en el ensayo.	35
3.3	Diagrama representativo del proceso de fabricación.	36
3.4	Representación de las probetas utilizadas para el ensayo.	36
3.5	Representación de la probeta utilizada en <i>CATIA</i>	37
3.6	Representación del programa CAM utilizado (<i>Cura</i>).	37
3.7	Impresora 3D utilizada en el proceso de fabricación.	38
3.8	Materiales utilizados para medir dimensiones y masa de las probetas.	40
3.9	Microscopio utilizado para las imágenes en microscopía.	40
3.10	Salinidad de mar mediterráneo	41
3.11	Probetas agrupadas en grupo de cinco con un alambre de acero inoxidable.	42
3.12	Probetas sumergidas en el recipiente con la solución de sal simulando agua de mar.	42
3.13	Disposición de las probetas destinadas a la exposición de luz.	42
3.14	Lámpara foto alógena utilizada para la simulación de luz solar.	43
3.15	TES 133, aparato utilizado para medir la energía.	43
3.16	Distancia entre la lámpara y las probetas para conseguir 1000J de energía.	44
3.17	Equipo empleado para lo ensayos de tracción.	45
3.18	Mordazas empleadas para los ensayos de tracción.	45
3.19	Probeta colocada en las mordazas antes del ensayo.	46
3.20	Probeta colocada en las mordazas después del ensayo.	46
4.1	Evolución de los valores medios de tensión a lo largo de las 8 semanas.	49
4.2	Evolución de la tensión del Enviro ABS degradado mediante luz añadiendo barras de error.	50
4.3	Evolución de la tensión del Enviro ABS degradado mediante agua añadiendo barras de error.	51
4.4	Evolución de la tensión del PLA degradado mediante luz añadiendo barras de error.	51
4.5	Evolución de la tensión del PLA degradado mediante agua añadiendo barras de error.	52

4.6	Evolución de los valores medios de Coeficiente Elástico a lo largo de las 8 semanas.	52
4.7	Representación de las probetas quemadas después de la semana 8. . .	53
4.8	Evolución de los valores medios de Elongación máxima a lo largo de las 8 semanas.	54
4.9	Evolución de los valores medios de área a lo largo de las 8 semanas. .	54
4.10	Evolución de los valores medios de masa a lo largo de las 8 semanas. .	55
4.11	Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante agua en la semana 1.	56
4.12	Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante agua en la semana 8.	56
4.13	Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante luz solar en la semana 1.	57
4.14	Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante luz solar en la semana 8.	57
4.15	Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante agua en la semana 1.	58
4.16	Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante agua en la semana 8.	58
4.17	Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante luz solar en la semana 1.	59
4.18	Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante luz solar en la semana 8.	59
4.19	Evolución probetas vistas por microscopia.	60
4.20	Disposición de las capas del proceso de fabricación.	61
4.21	Imagen transversal de la fractura.	61
4.22	Imagen transversal de la fractura.	62
4.23	Imagen transversal de la fractura.	62
4.24	Imagen transversal de la fractura.	63

Índice de tablas

2.1	Tabla con las principales propiedades de los materiales PLA y Enviro ABS.	12
2.2	Tabla recopilatoria de los ensayos de otros autores.	33
3.1	Recopilación parámetros usados para la fabricación de las probetas .	38
4.1	Tabla con la recolección de los datos medios por semana	47
4.2	Valores de K según el criterio de Chauvenet	48

Capítulo 1

Objetivo, alcance y justificación del proyecto

El objetivo del proyecto es estudiar las propiedades de dos materiales biodegradables al enfrentarse a la degradación en distintos ambientes corrosivos, todo ello utilizando impresión 3D. La finalidad del proyecto será comparar estas propiedades antes y después del ensayo, además de con estudios de otros autores y otros materiales para así comprobar si existe la posibilidad de sustituir materiales derivados del petróleo por materiales menos dañinos para el medio ambiente.

Los materiales de estudio serán PLA y Enviro ABS, se realizarán una serie de probetas normalizadas de ambos materiales, mediante impresión 3D, las cuales se someterán a dos ambientes corrosivos: alta salinidad y luz solar. Cada cierto periodo de tiempo se tomarán muestras de las probetas y se someterán a ensayos tanto destructivos como no destructivos para analizar sus propiedades. Realizando este estudio de manera cíclica en un tiempo prolongado, se obtendrá los datos necesarios para compararlos con los resultados previos a la degradación, además de con los datos de materiales no biodegradables y derivados del petróleo y así poder llegar a una conclusión. Esta conclusión servirá para poder deducir si es posible la sustitución de plásticos no biodegradables por plásticos biodegradables para ciertos usos.

Principalmente, el proyecto consistirá en el estudio de las propiedades mecánicas a tracción, propiedades geométricas y pérdida de peso de probetas normalizadas realizadas mediante FDM con los materiales previamente citados. En primer lugar, se realizará una aproximación al estado del arte tanto de la tecnología como de los materiales biodegradables, así como de los estudios relacionados con los mismos. Posteriormente se llevará a cabo la fabricación de todas las probetas necesarias para realizar el estudio y se les realizará una evaluación previa. A continuación, las probetas se colocarán en los ambientes corrosivos y se estudiará semanalmente la posible variación que sufren. Para finalizar, se realizará un estudio de los resultados obtenidos, comparándolos con los previos a la degradación y con otros materiales mediante bibliografía.

Capítulo 2

Aproximación al estado del arte

2.1 De la fabricación aditiva a la tecnología FDM

La fabricación aditiva nació en la década de los 80, varios inventores trabajaron en el mismo periodo de tiempo en ella y gracias a ello tomó forma. Hideo Kodoma, del Insituto Municipal de Investigación Industrial de Nagoya, desarrolló en 1981 dos tecnologías de la impresión 3D; en 1984, los franceses Alain Le Méhauté, Olivier de Witte y Jean Claude André desarrollaron otra versión de esta tecnología; tres semanas después el estadounidense Chuck Hull presentó su propia patente de este-reolitografía (SL), en 1987 se comercializó la primera impresora con tecnología SL la cual se basaba en un láser ultravioleta para curar en puntos localizados y de uno en uno, capa a capa la resina fotosensible. Posteriormente apareció la tecnología DLP (procesamiento digital de la luz) la cual gracias a un proyector, proyecta la luz sobre una cuba de resina para curar una capa al completo de una vez, al contrario de la tecnología SL que curaba punto a punto. Y así, con la unión de estos científicos y muchos otros se consolidó la tecnología y comenzó el cambio de la forma de fabricación. En 2010, la impresión 3D volvió a dar un gran salto al encontrarse en el mercado impresoras 3D de sobremesa a bajo coste [1] [2].

A principio de la década de los 90, la inventora Stratasys, desarrolló un nuevo método para la impresión 3D: Modelado por deposición fundida (FDM). Esta tecnología de extrusión de material (MEX, material extrusión) es un proceso de fabricación aditiva por el cual a través de una boquilla u orificio de proporciona el material elegido ([3]). La tecnología FDM, o Fused Deposition Modeling en inglés, se basa en la creación de piezas a partir de la deposición de capas de material termoplástico en una base caliente. Esta técnica necesita tres elementos principales: La base en la cual se imprimirá la pieza, el material del cual se fabricará la pieza en forma de bobina y un cabezal de extrusión o extrusor.

La máquina se calienta a una temperatura alrededor de los 200^o (dependiendo del material), así el filamento de un diámetro entre 1.75 mm y 2.85 mm se funde y se extruye a través de la boquilla depositándose en la cama caliente con una movilidad en los tres ejes x, y, z. De este modo se van generando capa a capa la forma tridimensional de la pieza.

El primer paso para la obtención de una pieza mediante tecnología FDM es la creación de un modelo 3D de la misma utilizando algún software CAD, posteriormente

utilizando un software denominado 'slicer' se modificará el formato (normalmente a .STL) para poder elegir y modificar los distintos parámetros de impresión. Ya con la impresora a la temperatura óptima y el archivo cargado se comienza a imprimir la pieza, estas a veces necesitan de soportes para su fabricación. Una vez haya finalizado la impresión se retiran los soportes y la pieza quedaría terminada como se muestra en la imagen 2.1 [4].

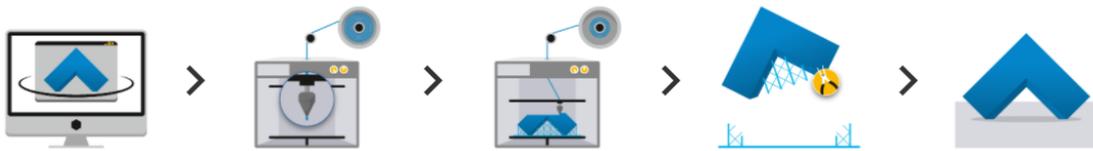


Figura 2.1: Representación de la fabricación de una pieza mediante tecnología FDM [5].

Gracias a la capacidad de esta tecnología para realizar geometrías complejas imposibles para otras tecnologías, la reducción del coste en herramientas o la capacidad de automatizar la producción se presenta como un gran avance en la fabricación.

Gracias al proceso de extrusión térmica, esta tecnología es capaz de producir piezas con mayor robustez, gracias a esto es la tecnología usada para imprimir termoplásticos de aplicación aeroespacial como la polieterimida (PEI) y así, las piezas fabricadas por FDM se pueden encontrar en estructuras con rendimiento crítico como aviones o naves espaciales [1].

A la vez que la tecnología FDM, se desarrollaron otras como laminado de hojas, sinterización selectiva por láser, inyección de material o inyección de aglutinante que elevaron más aún las aplicaciones y usos de esta rama de la tecnología.

Un dato importante a tener en cuenta es la diferencia entre tecnología FDM (Fused Deposition Modeling) y FFF (Fused Filament Fabrication). En el año 2014 la impresión 3D elevó su popularidad considerablemente lo que hizo que venciesen las patentes de FDM para dar lugar a FFF. La tecnología FDM fue registrada por Stratasys Inc. haciendo imposible el uso de estas siglas sin limitaciones legales, de ahí que apareciese un nuevo término para el uso libre de la tecnología: FFF. Aunque a efectos prácticos ambas siglas se refieren a la misma ciencia [6][7].

2.1.1 Tecnología FDM en la industria 4.0

Para comprender el desarrollo de la tecnología FDM en la industria 4.0 hay que definir que significa esta cuarta revolución industrial. La primera revolución industrial surgió en el siglo XVIII con la invención de las máquinas de vapor, la segunda revolución se produjo en el siglo XIX al inventarse la cinta transportadora, la tercera en el siglo XX dónde se desarrollaron los controladores programables y hoy en día se está viviendo la cuarta revolución industrial al poder digitalizar la mayoría de los procesos. La industria 4.0 se basa en cuatro elementos principales: Internet de las Cosas, Computación en la nube y Sistemas Cibernéticos Físicos. Las tecnologías que actualmente componen la industria están en continuo crecimiento y el Big Data.

Este nuevo tipo de industria posee unas características principales: conexión vertical en forma de red, los sistemas cibernéticos físicos se encuentran interconectados entre ellos y con todos los departamentos que necesiten esa información desde clientes a directivos pasando por desarrolladores o trabajadores; virtualización, el Big Data ayuda a controlar la planta gracias a los sensores que crean una imagen virtual de la misma; descentralización, los Sistemas Ciberfísicos son los encargados de tomar decisiones con la ayuda de otros sistemas; reacción en tiempo real, al estar todo el proceso controlado por sensores y robótica la información se analiza y se ejecuta en un periodo muy corto de tiempo; orientación al cliente, gracias a esta tecnología se puede garantizar una comunicación directa entre los implicados en el desarrollo de un producto; modularidad, este tipo de fábricas tienen la capacidad de adaptarse de forma rápida y eficiente a las necesidades cambiantes del mercado; analítica avanzada, gracias a unos análisis exhaustivos las industrias pueden mantener sus procesos de manera óptima y llevar la producción con la mayor agilidad posible [8][9].

Estas características de la industria 4.0 encajan perfectamente con la fabricación aditiva y de hecho, esta tecnología es un factor muy importante en el desarrollo de esta revolución industrial. Con la tecnología FDM se puede diseñar cualquier objeto que se pueda imaginar, guardarlo en la nube, compartirlo con cualquier entidad en cualquier lugar del mundo y fabricarlo en el mismo sitio sin necesidad de transportar nada. Además esta tecnología ofrece un factor muy importante, la personalización; cualquier objeto se puede fabricar con unas necesidades específicas impuestas por el usuario, a su vez, se pueden fabricar componentes aislados para así no tener que eliminar el conjunto entero.

Se está demostrando que la tecnología de impresión 3D podría reducir un 80 % la mano de obra, un 60 % los materiales de construcción y por tanto obtener una reducción total de los costes de hasta un 30 %. Estos beneficios son gracias a la integración de la industria 4.0 y a las nuevas tecnologías emergentes [10].

2.2 Ensayo de tracción

El objetivo de este ensayo es comprobar como se comporta el material cuando se le aplica una o más fuerzas para estirarlo hasta su fractura. Para realizar este ensayo hace falta una maquinaria como la descrita en la imagen 2.2. La probeta (trozo de material normalizado para realizar el ensayo) se sujetará mediante dos mordazas, una superior fija y otra inferior móvil; gracias a esto se estirará la probeta a una velocidad definida hasta alcanzar la fuerza necesaria para su rotura. Las mordazas deben servir para una sujeción de la probeta de ensayo sin interferir en el mismo produciendo tensiones o interferencias [11] [12].

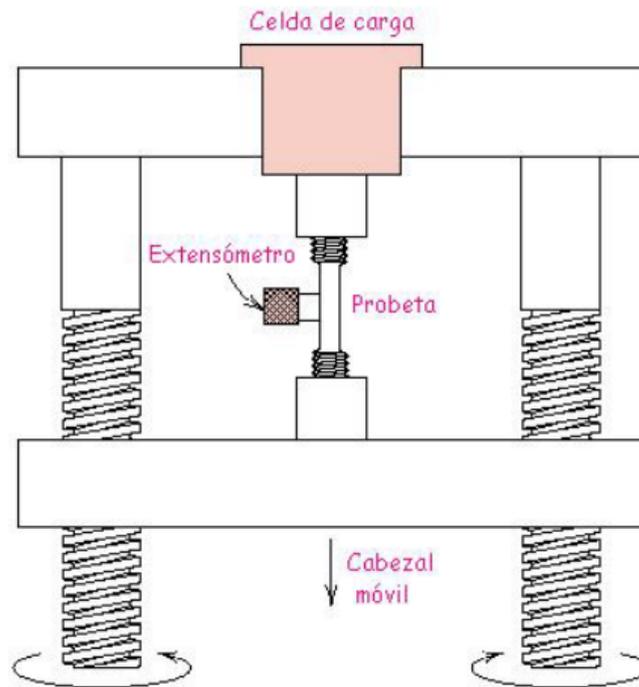


Figura 2.2: Representación de un ensayo de tracción [11].

La fuerza aplicada se irá registrando conforme aumenta hasta alcanzar su máximo de rotura y además se registrará la deformación de la probeta para crear la gráfica esfuerzo-deformación la cual es muy útil para conocer el comportamiento del material.

2.3 Gráfica Esfuerzo-Deformación

Las gráficas resultantes del ensayo de tracción suelen seguir un patrón como la imagen 2.3

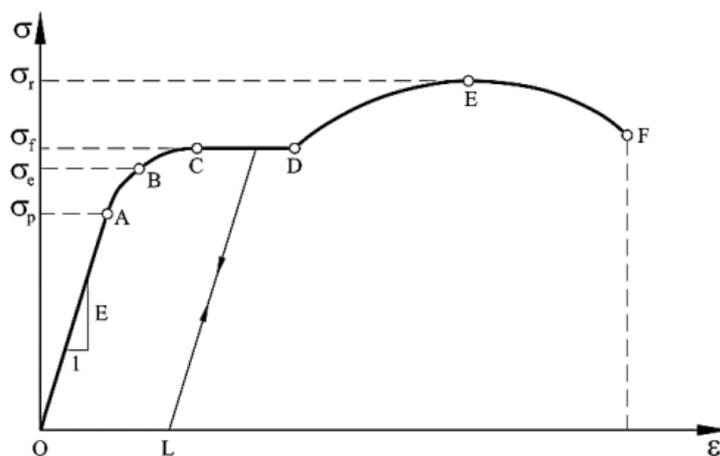


Figura 2.3: Representación gráfica esfuerzo-deformación [13].

En la imagen 2.3 se pueden observar las diferentes zonas que se diferencian en este tipo de gráficas. En primer lugar el tramo O-A se encuentra la zona elástica en la

cual si se dejara de aplicar el esfuerzo, el material recuperaría su estado original y no sufriría deformaciones permanentes, en este tramo se aplica la Ley de Hooke y su pendiente es el Módulo de elasticidad o Young; el tramo A-B es un comportamiento elástico no lineal el cual dependiendo del material variará, en B se encuentra el límite elástico que es la tensión máxima que se puede ejercer para permanecer dentro de la zona elástica; tramo B-D, es un tramo plástico en el cual ya se observa deformación al descargar la probeta ya la deformación no es proporcional a la carga aplicada; el tramo CD es el tramo de fluencia en el cual aumenta la deformación sin que varíe la tensión aplicada; en el tramo D-E sucede el fenómeno de endurecimiento por deformación ya que es necesaria cada vez más esfuerzo para seguir deformando hasta llegar en E al esfuerzo máximo; en el tramo E-F el material se destensa hasta provocar la fractura (punto F) debido que el estiramiento ha superado lo que el material podía soportar, después de esto la tensión cae drásticamente [13] [14].

La ley de Hooke mencionada anteriormente y por la cual se rige la zona elástica es:

$$\sigma = E\epsilon$$

Siendo σ la tensión en ese punto, ϵ la elongación en el mismo punto y E el módulo de elasticidad o módulo de Young.

La fluencia es un parámetro muy importante ya que separa las zonas elástica y plástica, un esfuerzo superior al límite elástico provocaría deformaciones irreparables en el material. La resistencia a la fluencia se produce cuando un material se deforma aplicándole el mismo valor de la carga. Existen dos tipos de fluencias principales [13] [15]:

- **Fluencia continua** En este caso no es posible diferenciar claramente la zona elástica de la plástica ya que no existe una transición definida como se muestra en la imagen 2.4.

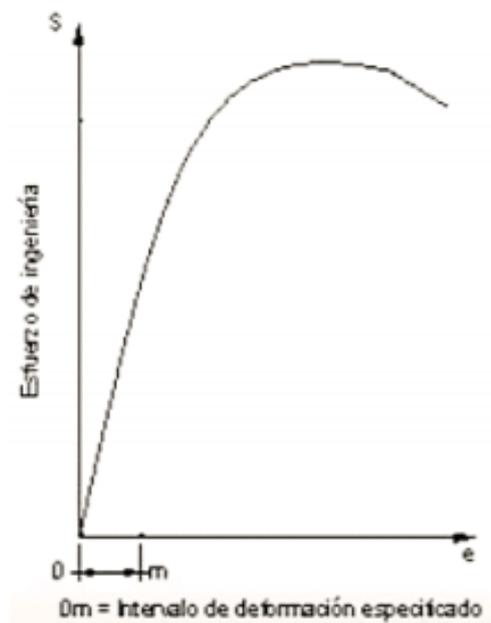


Figura 2.4: Representación fluencia continua [13].

- **Fluencia discontinua** En el caso contrario, la fluencia discontinua muestra una zona de fluctuación justo después de la zona elástica, se puede comprobar en la figura 2.5.

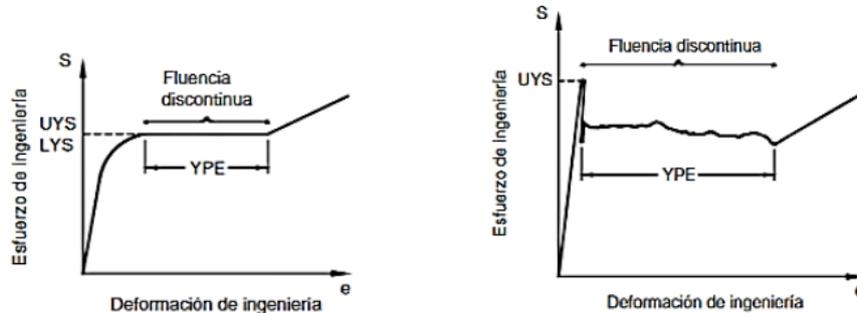


Figura 2.5: Representación fluencia discontinua [13].

2.4 Polímeros biodegradables

Los plásticos biodegradables se definen como materiales capaces de descomponerse gracias a la presencia de organismos biológicos, como bacterias, insectos, hongos, algas, etc. Durante el proceso, estos organismos producen energía y generan otros compuestos como tejidos, organismos o aminoácidos. Para que todo este proceso suceda en un periodo de tiempo relativamente corto, son necesarias condiciones específicas de temperatura, luz, humedad, oxígeno, entre otras. Al estar compuestos por materias primas renovables, al acabar su vida útil pueden volver al medioambiente en forma de abono con un tiempo de degradación mucho menor en comparación con los plásticos tradicionales [16].

Para catalogar a un material como biodegradable se establece la Biodegradabilidad en condiciones de compostaje controlado en la norma ISO 14885 (o EN 13432). El periodo para alcanzar el 90 % de degradación debe ser inferior a 6 meses para que un material se pueda catalogar como biodegradable según estas normas [17].

2.4.1 Biodegradabilidad y compostabilidad

La diferencia más significativa entre un material biodegradable y uno compostable es la duración de su degradación, ambos necesitan microorganismos y condiciones determinadas para su descomposición pero los compostables pueden degradarse en menos de 6 meses al contrario que los biodegradables que pueden tardar miles de años. Además, una gran cualidad de los materiales compostables es que al pasar por la planta de compostaje se transforman en compost, abono orgánico.

2.4.2 Principales tipos de polímeros biodegradables utilizados en impresión 3D

Los materiales más utilizados en la impresión 3D son el PLA y el ABS de ahí a que sean los materiales escogidos para el estudio (el ABS en su forma biodegradable), también se usan filamentos especiales como el TPU, el Nylon o el HIPS, filamentos

en polvo como la poliamida o la alúmina, resinas o incluso metales como acero inoxidable, bronce, oro o níquel. El interés del proyecto son los materiales termoplásticos biodegradables, entre ellos podemos encontrar: [18]

- **PCL.** La Policaprolactona es un polímero termoplástico biodegradable. Tiene un punto de fusión bajo, sobre 60^o ya es posible moldearlo. Es muy útil en medicina ya que se puede crear hilos que el cuerpo es capaz de absorber, a nivel casero es posible usarlo para reparar uniones a modo de pegamento [19].
- **PVA.** El alcohol polivinílico es un polímero termoplástico sintético con fórmula abreviada $(C_4H_6O_2)_n$. Este material es soluble en agua, se utiliza en gran medida como medio adhesivo pero en impresión 3D es muy usado para la creación de soportes ya que estos desaparecen al estar en contacto con agua entre muchos otros usos [20] [21].
- **PHA.** Los polihidroxicanoatos, son muy parecidos al PLA con la diferencia que este es producido por bacterias a diferencia del PLA que es polimerizado químicamente. Esto hace que el PHA se degrade con mayor rapidez que el PLA [22][23].
- **Algix3D.** Este filamento, fabricado por la empresa Algix, está compuesto por algas. Solo utilizan algas nocivas para la fabricación, se puede crear una mezcla con PLA para aumentar la consistencia [17].
- **Buzzed.** Este filamento está creado por la empresa 3D-Fuel y se fabrica con desechos procedentes de la fabricación de la cerveza, tiene un color dorado y su temperatura de impresión se encuentra en torno a 190 °C [17].
- **Biome3D.** La empresa Biome ha creado este material a partir de aceites y almidones vegetales siendo un material de alto rendimiento, con muy buen acabado y con mayor velocidad de impresión que el PLA [17].
- **HempBioPastic.** Este material es fabricado en su totalidad con residuos de cáñamo industrial y la empresa que lo produce, Kanesis, asegura que es un 20 % más ligero y un 30 % más resistente que el PLA [17].
- **Willowflex.** Este filamento lo fabrica la empresa Bioinspiration, no se especifica la procedencia del mismo pero sus propiedades se comparan con la madera. Es un material flexible y resistente al frío y al calor. Está comprobado que se descompone un 90 % del producto en menos de 6 meses por lo que sigue la norma EN 13432 y el compost resultante es apto para plantas. En otras condiciones menos óptimas para la degradación este material se descompone en un periodo de 2 años [17].

2.4.3 Polímeros biodegradables de estudio

Los dos materiales de estudio son PLA y Enviro ABS. El PLA se ha escogido por ser el material biodegradable más utilizado dentro de la impresión 3D y al ser el ABS uno de los materiales derivados del petróleo más utilizados se decidió escoger su opción sostenible para poder compararlas.

PLA

El filamento PLA, o ácido poliláctico, es un termoplástico biodegradable el cual se consigue gracias a polímeros derivados del ácido láctico, nace en 1932 gracias al científico Wallance Carothers aunque no lo patentó hasta 20 años después. Se fabrica a partir de recursos renovables ricos en almidón. En su forma normal, es un polímero permanente e incoloro resistente a la humedad y la grasa, puede ser copolimerizado con otros materiales y es posible cambiar su estructura para conseguir un material rígido y flexible [24].

Este material es muy utilizado en medicina ya que al realizar tornillos, clavos, varillas o demás piezas necesarias para una operación estos se descomponen gracias al ácido láctico del cuerpo en un periodo de 6 meses a 2 años. Además, se utiliza en gran medida en embalajes o productos desechables [18].

El PLA tiene una estructura como se muestra en la imagen 2.6 y su marca de reciclaje se muestra en la figura 2.7.

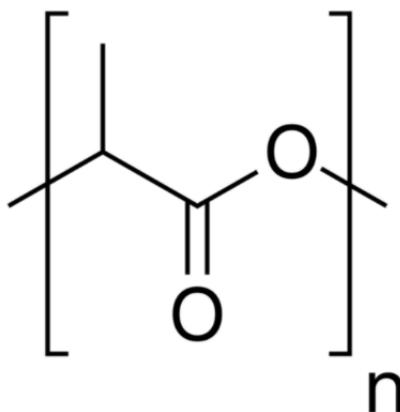


Figura 2.6: Estructura molecular del material PLA [25].



Figura 2.7: Símbolo de reciclaje del material PLA [26].

Por otro lado, se puede observar los pasos que sigue a nivel molecular la biodegradación de este material en la imagen 2.8

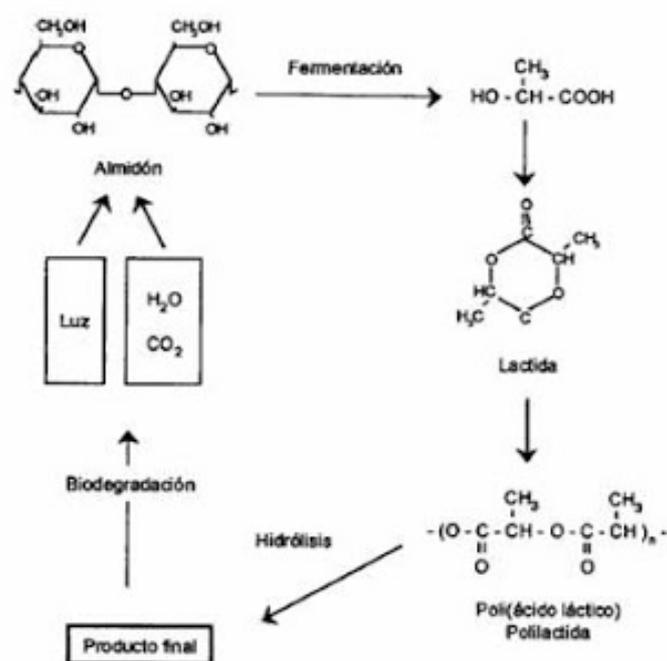


Figura 2.8: Representación del proceso de biodegradación a nivel molecular [27].

Enviro ABS

El ABS o Acrilonitrilo Butadieno consta de una gran resistencia al impacto. Este polímero está compuesto por tres bloques: El acrolonitrilo, que le proporciona rigidez, dureza y estabilidad a altas temperaturas; el butadieno, que le proporciona resistencia a impacto y a bajas temperaturas buena tenacidad; y el estireno, que añade a su lista de propiedades buena resistencia mecánica, dureza, rigidez y brillo [28].

Este sustituto ecológico del ABS, nace gracias a la empresa 3D Printlife al unirse con un químico de Boston y querer buscar juntos un sustitutivo sostenible de un plástico con tanto impacto ambiental como es el ABS. Tras estudiar varias clases de biopolímeros, mezclas y líneas de extrusión se consiguió obtener este material. El propio director general de la empresa Printlife comunicó "Nos propusimos hacer un filamento que fuera bueno para el medio ambiente y que siguiera imprimiendo bien. Estamos encantados de que Enviro no sólo imprima bien, sino que lo haga increíblemente bien" [29].

Este plástico proporciona una calidad de impresión alta, al igual que su resolución. El Enviro ABS sigue siendo un derivado del petróleo, pero con la diferencia que este lleva consigo adherido un aditivo biológico que atrae a las bacterias las cuales son capaces de biodegradar el material cuando se presentan en gran cantidad como es el caso de un vertedero, mientras no se presente estas condiciones el material no se degradará [30] [29]. El ABS convencional no es un material biodegradable, pero si reciclable y su símbolo correspondiente se muestra en la figura 2.9

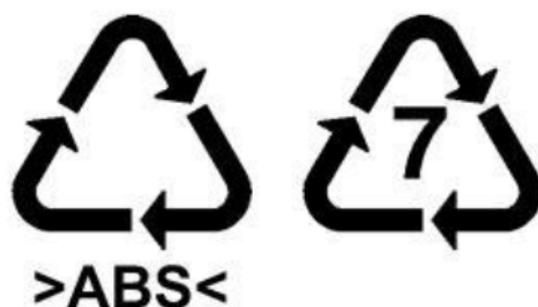


Figura 2.9: Símbolo de reciclaje ABS [31].

La estructura molecular del ABS se compone de la suma de los tres bloques anteriormente mencionados que se muestran en la imagen 2.10

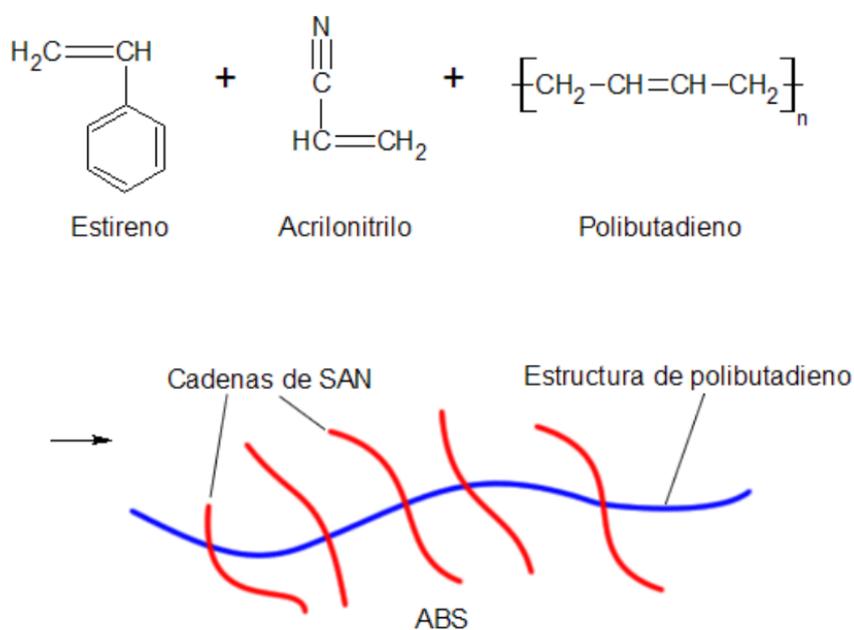


Figura 2.10: Estructura molecular ABS [32].

Propiedades de ambos materiales

A continuación, se va a recoger en una tabla las propiedades de ambos materiales. El proveedor del Enviro ABS no hace referencia a las propiedades específicas de este material pero sí explica que estas son muy similares al ABS convencional por lo que se ha optado por proporcionar las propiedades del ABS convencional para el Enviro ABS [26] [33][34][35][31] [36] [37].

	PLA	Enviro ABS
Temperatura de la cama caliente	(20 -60) °C (opcional)	(85-115) °C (obligatorio)
Temperatura de transición vítrea	(52-60) °C	104 °C
Temperatura de fusión exacta	(150-160) °C	N/A
Temperatura de impresión	(180-230) °C	(220-240) °C
Densidad	1.25 g/cm^3	(1.03-1.38) g/cm^3
Módulo de elasticidad	(3.3-3.6) GPa	(1.7-2.8) GPa
Elongación a la rotura	(3-6) %	(3 - 75) %
Módulo de flexión	4 GPa	(2.1-7.6) GPa
Resistencia a la flexión	80 MPa	(69-97) MPa
Capacidad calorífica específica	(1,8 – 1,21) * $10^3 J/kg * K$	(1,39 – 1,92) * $10^3 J/kg * K$
Resistencia a la tracción	(47-70) MPa	(33-110) MPa
Resistencia a la compresión	(66-86) MPa	(31-86.2) MPa
Dureza Vickers	(17-27) HV	(5.6-15.3) HV
Conductividad térmica	(0.13-0.16) $W/m * °C$	(0.19-0.34) $W/m * K$
Absorción del agua en 24 horas	(0.12-0.46) %	0.3 %
Soluble	No	No
Exposición a los rayos UV y a la humedad	Se degrada con el tiempo	Se degrada con el tiempo
Biodegradable	Si	No
Reciclable	Si	No
Corte, limado, lijado	Posible	Posible
Pintura, pegado	Algo posible	Posible
Tratamiento con acetona	Imposible	Posible
Precio	(15-20)€/Kg	33.5€/Kg

Tabla 2.1: Tabla con las principales propiedades de los materiales PLA y Enviro ABS [26] [33][34][35][31] [36] [37].

*Al ser un material amorfo, el ABS no tiene una temperatura de fusión exacta.

En la tabla 2.1 se puede observar las principales diferencias entre ambos materiales. En primer lugar el PLA no necesita obligatoriamente una cama caliente a la hora de la impresión y si se utiliza, esta requiere una temperatura mucho menor que el Enviro ABS. En cuanto a la temperatura de transición vítrea, la correspondiente al PLA es casi la mitad que la necesaria para el Enviro ABS; en cambio, la temperatura de impresión es prácticamente idéntica en ambos casos. En cuanto a la dureza, se observa que el PLA es un material más duro (según la escala Vickers) que el Enviro ABS aunque cuenta con una gran desventaja y es que es a su vez muy frágil. Ambos materiales absorben gran cantidad de agua y ninguno de ellos es soluble al agua. La gran diferencia que se encuentra es en las filas de 'Biodegradable' y 'Reciclable'

ya que si fuese el ABS convencional este no sería ni biodegradable ni reciclable. En cuanto al precio, el de Enviro ABS es un poco más elevado que el del PLA.

2.5 Importancia medioambiental

Un hecho evidente es que, actualmente los plásticos se pueden encontrar en prácticamente cualquier objeto o lugar desde envases, cosméticos, ropas hasta (y es lo más preocupante) peces, agua embotellada o incluso en el organismo del cuerpo humano. En el año 2015 la producción total de plásticos alcanzó los 380 millones de toneladas y este dato no sería tan preocupante si estos materiales no tardasen cientos de años en descomponerse. Durante este largo proceso de degradación, conviven junto a otras especies en océanos y bosques y dificultan en gran medida su ciclo de vida. Si se profundiza aún más, estos residuos expuestos durante un largo periodo de tiempo a radiación ultravioleta se descomponen en pequeños fragmentos de menos de 5 mm los cuales se denominan microplásticos y actualmente se encuentran flotando en los mares y océanos más de 51 trillones de estas partículas lo que facilita que animales marinos las consuman y así que lleguen hasta alimentos y productos consumidos por los seres humanos [38] [39].

La gran mayoría de plásticos se obtienen de hidrocarburos fósiles y derivados del petróleo por lo que no son materiales reciclables. Es necesario buscar alternativas a este problema a nivel mundial ya que no es viable la opción de dejar de consumir los plásticos de golpe puesto que conllevaría una catástrofe de salud pública. Uno de las soluciones propuestas es reducir drásticamente el consumo de plásticos o mejorar los sistemas de reciclaje ya que de los 6.000 millones de toneladas de plásticos convertidas en residuos, únicamente el 9% ha sido reciclado [40].

Otra alternativa, y en la cual se centrará este proyecto, es la utilización de impresión 3D y materiales biodegradables. La impresión 3D es una buena alternativa para la reducción de plásticos por varios motivos: en primer lugar, es posible imprimir un diseño realizado en un lugar remoto del mundo sin gastos de plásticos ni cartón para el embalaje ya que no sería necesario transportar el objeto físico, solo su diseño; por otra parte, este tipo de tecnología además de no tener limitaciones geométricas en algunas ocasiones produce un porcentaje de desperdicio del material inferior al 2%; otra de las ventajas que tiene es la reducción de la mano de obra ya que al generar los objetos de una sola pieza elimina componentes de ensamblado y acabado final [39].

Los materiales biodegradables son otra alternativa actualmente implantada en la lucha contra los plásticos. Estos tipos de plásticos están fabricados a partir de plantas o materiales biológicos como maíz, patata, plátanos, yuca o incluso aguacate por lo que se elimina radicalmente el uso de materia prima no renovable y al ser residuos orgánicos se evita que los envases fabricados con estos materiales acaben en el vertedero [41].

2.5.1 Impacto medioambiental de los materiales no biodegradables

Desde los años 50 se estima que se han producido 9,1 billones de toneladas de plástico y de estos 7 billones de toneladas se han convertido en basura, estimando que anualmente se producen 100 millones de toneladas. El plástico es tan perjudicial para los ecosistemas debido a que puede llegar a tardar hasta 1000 años en degradarse y actualmente lo encontramos en forma de basura tanto en tierra, en mar como en aire.

Aunque estas asombrosas cantidades de basura plástica acabasen en los vertederos no serviría para reducir el impacto ya que la mayoría de estos lugares no cuentan con una capacidad de aislamiento total y las toxinas generadas por los plásticos pasan a acuíferos dañando el ecosistema.

Por desgracia, no es únicamente ese el problema, millones de toneladas de plásticos acaban en los mares y a raíz de esto muchos animales se alimentan de estos residuos confundiéndolos con comida o se ven atrapados en ellos pudiendo morir asfixiados, cerca de 100 mil especies mueren al año por el plástico.

Además, la contaminación emitida al aire es muy alta ya que no solo se emiten estas toxinas a la hora de su fabricación, alrededor del 12 % de los plásticos son incinerados tras su vida útil.

Este gran problema no es sólo del medioambiente, incumbe directamente a los humanos ya que puede acarrear problemas como: problemas cutáneos, nuestra piel es capaz de absorber ciertos compuestos químicos; consumo de plásticos en la alimentación, al estar presentes en mares y océanos, acaban formando parte de los animales que se consumen en la alimentación; degradación del ecosistema marino, el impacto en la vida marina está siendo dañado en gran medida; formación de islas basura, la unión de estas basuras flotantes da lugar a su agrupación y así la formación de pequeñas islas de basura.

El reciclaje no es una solución viable a este gran problema, ya que sólo el 9 % del plástico consumido en medio siglo ha sido reciclado y la mayoría de los desechos plásticos recogidos para su posterior reciclaje son exportados a países pobres, incinerados, convertidos en objetos no reciclables, o directamente arrojados al vertedero. Una solución a este problema es reducir en gran medida el consumo de estos materiales de usar y tirar y cambiarlos por otros reutilizables. Además, otro paso a seguir es mejorar la gestión del reciclaje. Y por último, reutilizar los productos dándoles otra vida sin tener que desecharlos [42] [43] [44] [45] [46].

2.5.2 Impacto medioambiental de los materiales biodegradables

Aunque la utilización de plásticos biodegradables parece una gran alternativa, no todo son ventajas. Estos materiales poseen unos ciertos requisitos para ser la solución definitiva al problema medioambiental que sugiere que la sociedad actual no está preparada para soportarlos.

Uno de los principales problemas de la fabricación de plásticos biodegradables es precisamente que están hechos de productos alimenticios. Para cultivar estos productos

hace falta explotar terreno y si se quisiera eliminar por completo los derivados del petróleo para realizar únicamente productos biodegradables muchos de los alimentos destinados a consumo se verían afectados ya que se derivaría su uso principalmente a la creación de estos plásticos. Por tanto, cultivar masivamente para crear materiales biodegradables tiene consecuencias directas tanto en la sobreexplotación del terreno (ya bastante explotado actualmente) y en la reducción de algunos alimentos de consumo humano. Además, en el proceso de fabricación de estos materiales el uso de sustancias químicas perjudiciales o aditivos no se ve reducido en comparación con los materiales derivados del petróleo.

Otro problema principal llega a la hora del reciclaje, estos plásticos no se degradan naturalmente. Son necesarias grandes plantas de compostaje de las cuales erradican los mayores inconvenientes. En primer lugar, estas plantas no están implementadas a gran escala en la sociedad, por lo tanto es muy complicado que estos materiales acaben siendo reciclados de una manera adecuada para acabar su vida útil siendo compostaje y reduciendo al mínimo su huella de carbono; en segundo lugar, es necesario alcanzar temperaturas de más de 50 °C por tiempos prolongados, lo que requiere energía y produce emisiones al ambiente; en último lugar, el reciclaje de materiales biodegradables se convierte en una ardua tarea al ser imprescindible que estos no sean mezclados con materiales ya que se imposibilitaría la recuperación total del lote [16] [47] [48].

El mundo de los materiales biodegradables está siendo estudiado actualmente por miles de científicos en I+D que descubren cada día soluciones a todos estos problemas, aunque todavía no se ha hallado una 100 % viable. De ahí, a que las empresas de marketing utilicen estos productos para proporcionarle al consumidor una falsa idea de sostenibilidad (término denominado "greenwashing"). Esto lo recalca Dune Ives, la directora ejecutiva de Lovely Whale, "El marketing consigue que nos sintamos bien con lo que compramos", dice, "pero la realidad es que los sistemas no están preparados para adaptarse a esos materiales" [49].

Al conocer estos datos, se llega a la conclusión de que el uso de materiales biodegradables será la solución en un futuro en el cual existan tantas plantas de compostaje como requiera la producción de plásticos y en el cual exista una educación de sostenibilidad en la ciudadanía para poder reciclar el mayor porcentaje posible de estos materiales. Por tanto, aunque queda bastante camino para llegar a la meta de conseguir una huella de carbono cero en estos productos, es un buen comienzo estudiar un cambio hacia estos materiales con vista a un futuro sostenible.

2.5.3 Impacto medioambiental de la tecnología FDM

Para conocer el impacto medioambiental de la tecnología FDM hay que considerar varios factores. En primer lugar, estudiando la escala de producción, se esperaba que la impresión 3D redujese la utilidad de la producción en masa. Basando las conclusiones en el estudio realizado por la agencia de asesoría ambiental, Quantis, la producción mediante impresión 3D es ecológica cuando es a pequeña escala (menos de 1000 piezas). Además, para reducir el impacto ambiental al máximo se estima que se deberían producir menos de 300 piezas; esto se debe a que para fundir el plástico hace falta 100 veces más energía eléctrica que para procesos tradicionales por lo que

para que el proceso de fabricación aditiva fuese sostenible y superase al tradicional debería obtener su energía de fuentes renovables como células fotovoltaicas.

Otro punto a tratar son los materiales utilizados, ya que al contrario que en los procesos con metal, los polímeros no pueden ser reutilizados en su totalidad, hay cierta cantidad de polvo que se desperdicia; en estos casos existen métodos para reciclar los plásticos y volver a darles formas, el problema es que las propiedades de estos empeoran y no es posible darles la misma utilidad. Una cualidad positiva de la manufactura aditiva es la capacidad de producir piezas hasta un 50% más ligeras que con otras técnicas de fabricación, esto en la industria aeroespacial y automovilística tiene una gran importancia ya que se traduce a menor peso, lo que lleva a menor combustible y por tanto menor coste y menores emisiones emitidas al ambiente; además de ser un 50% más ligeras estas piezas son fabricadas de una vez y no son necesarias las uniones de dos o más partes para conseguir el resultado final [50].

Un factor preocupante de la impresión 3D la detección de partículas volátiles tóxicas durante el momento de la impresión al encontrarse a temperaturas relativamente altas y pasar por el extrusor; además, también se ha detectado toxicidad en los gases procedentes de la descomposición térmica de los termoplásticos que puede ser dañina para los mamíferos. En un estudio con impresoras de la misma marca y modelo imprimiendo PLA y ABS se obtiene los siguientes resultados en el tiempo estudiados dentro de una oficina, se muestran en la figura 2.11 [51].

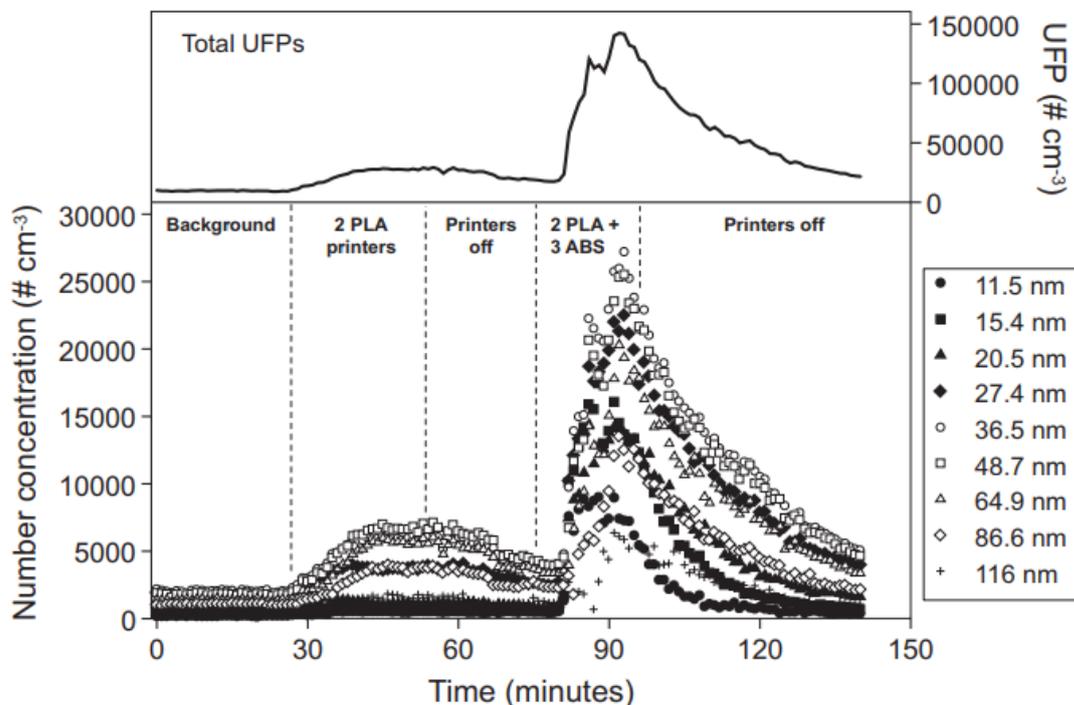


Figura 2.11: Representación de la concentración de partículas ultra finas emitidas por impresoras de PLA y ABS [51].

En la gráfica 2.11 se observa cómo las partículas aumentan al encender las dos impresoras de PLA y cómo suben considerablemente al tener encendidas las 5 impresoras,

enciendiendo tres más de ABS, obteniendo así los mayores rangos de partículas comprendidas entre 36 y 86 nm.

En la figura 2.12 se muestra una representación individual de las emisiones de estas partículas donde se observa que las emisiones de partículas totales de ABS es casi un orden de magnitud mayor que las de PLA.

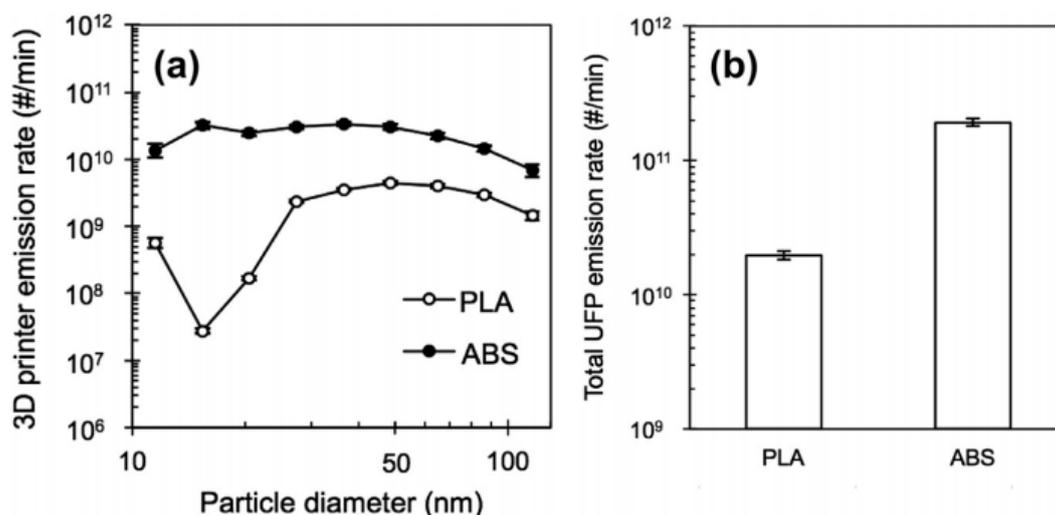


Figura 2.12: Representación individual de las emisiones de los dos termoplásticos: a) Tasa de emisión por tamaño de partícula y b) tasa de emisión total (<100nm) [51].

A modo de comparación, la emisión de partículas de una sola impresora 3D con material PLA es similar a las partículas emitidas durante el cocinado con una sartén eléctrica y con material ABS es similar a cocinar alimentos en cocina de gas.

Este estudio muestra que hay que tener cuidado con la ventilación y con la producción aditiva ya que estas partículas son tóxicas y peligrosas para los humanos al depositarse en las regiones pulmonares. Aunque también se muestra que el PLA es menos nocivo que el ABS, además de por los niveles de emisión por su composición química [50].

Un factor clave que consiguen acercar la impresión 3D a la sostenibilidad pueden ser el reciclaje. Existen diversos proyectos para reciclar plásticos y reutilizarlos, por ejemplo **RecycleBot** que consiste en una máquina de reciclaje doméstica para transformar plásticos desechados en filamentos para impresoras 3D. Otro proyecto es el uso de pellets, pequeñas porciones de material reciclado que se lleva a las temperaturas adecuadas y se extruye para convertirse en filamento, esto puede conseguir reducir tanto el precio del ABS que lo convertiría en una opción más ecológica que el PLA. Otra iniciativa es construir impresoras 3D a partir de residuos electrónicos, así se evitaría producir desperdicios [52].

Para poder hacer de la tecnología 3D un método sostenible o incluso del uso de plásticos biodegradables hace falta un cambio de mentalidad social. Es necesario eliminar uso de objetos de usar y tirar y comenzar a darles otros usos, comenzar a darles otra vida útil cuando acabe la misión para la que fueron creados. Ya que

con esta tecnología se puede crear o adaptar una pieza ya fabricada para ampliar su vida útil o modificarla sin tener que generar una pieza completa desde 0.

Además, el uso de la tecnología aditiva consigue reducir la huella ecológica de las mercancías al eliminar por completo el proceso de transporte y poder imprimir la pieza directamente en el lugar de destino. Esto a su vez consigue que los países menos desarrollados puedan aumentar su autoabastecimiento al ser una tecnología barata y de código libre lo que les permitiría desde la construcción de piezas básicas hasta el desarrollo de viviendas sostenibles [53].

2.5.4 Normativa UE

La Unión Europea está intentando poner freno a estos hechos, la última directiva del parlamento europeo y del congreso el 5 de junio de 2019 relativa a la reducción del impacto de determinados productos plásticos en el medio ambiente proporciona una serie de medidas que han de cumplir los países pertenecientes a la Unión Europea. En esa directiva justifica las medidas tomadas postulando que es necesario que el ciclo de vida de los plásticos sea circular, respetando el reciclado, la reutilización y la reparación a la vez que fomentar el uso de materiales más sostenibles. Es necesario conservar y utilizar mares y océanos de una forma sostenible ya que se estima que entre el 80 % y el 85 % de la basura marina son plásticos de los cuales el 50 % son plásticos de un solo uso y el 27 % son plásticos relacionados con la pesca [54].

Debido a esto se exige a los estados miembros tomar las medidas necesarias para la reducción de los plásticos de un solo uso, estos tienen hasta 2026 para llevar a cabo estas medidas y que se observe una reducción significativa del uso de estos plásticos en comparación con 2022; además los estados miembros disponen hasta el 3 de julio de 2021 para proporcionar un documento explicativo con todas las medidas que se impondrán en los siguientes años. Las medidas podrán incluir objetivos nacionales que se quieran cumplir en la reducción del consumo, estrategias para fomentar el uso de alternativas sostenibles, entre otros.

Una acción que deberán llevar a cabo todos los estados miembros es la prohibición de entrada en el mercado nacional productos plásticos de un solo uso descritos en la directiva, estos productos son entre otros: pajitas, platos de plástico de un solo uso, cubiertos de plástico de un solo uso, etc. Además, los países miembros tienen como objetivo llegar al 90 % de recogida de botellas de plástico para 2029, así como incorporar el 25 % del plástico reciclado en botellas PET a partir de 2025 y el 30 % en todos los frascos a partir de 2030 [54] [55] [56].

Si todas estas medidas se llevan a cabo, se estima que existirán cambios tanto medioambientales como económicos tales como: reducción de 3.4 millones de toneladas de CO_2 emitidas al ambiente, se evitarán daños ambientales por un coste de 22000 millones de euros en los 10 años siguientes, los consumidores podrán ahorrar hasta 6500 millones de euros [55].

2.6 Aplicaciones

Las aplicaciones de la impresión 3D son muy diversas y abarcan muchos campos, haciendo una recopilación de algunos de sus usos más importantes se puede recopilar en la siguiente lista:

- **Industria aeroespacial.** Actualmente es posible fabricar piezas para objetos espaciales mediante impresión 3D, ya que en un principio surgía el inconveniente de las altas y bajas temperaturas a las que estos materiales están expuestos. Gracias a los avances tecnológicos ya se han lanzado cohetes, por ejemplo el cohete Electron de la empresa Rocket Lab el cual poseía un motor fabricado mediante esta tecnología. La NASA tiene como objetivo enviarle a los astronautas impresoras 3D para que ellos fabriquen cualquier pieza que les sea necesaria. Además, la NASA está fabricando prototipos de mallas metálicas usando tecnología de impresión 3D para aislar la nave o crear nuevos prototipos de trajes espaciales.

En cuanto a aviones o aeronaves no espaciales se está utilizando esta tecnología para bajar considerablemente el peso de algunas piezas y aumentar la complejidad de las mismas. A nivel de ingeniería general, la impresión 3D ha conseguido reducir tiempos en la fabricación de productos [57][58][59].
- **Medicina.** En esta rama la impresión 3D está en auge ya que es posible mejorar la calidad dada en gran medida. Se pueden crear de forma personalizada diseños para que se adapten al paciente, consta de una amplia gama de materiales resistentes y biocompatibles. Estos avances van desde prótesis, material quirúrgico, implantes o medicamentos todos ellos pudiendo ser un objeto único e individualizado para el receptor; esto consigue una gran reducción de los costes, aligera la carga de trabajo y facilitan una gran cantidad de procesos que antes de la tecnología FDM eran imposibles o mucho más complejos. El uso de materiales biodegradables hace que al utilizarlos dentro del cuerpo humano, estos se desintegren y desaparezcan sin necesidad de otra intervención [57][58][59].
- **Transporte.** Al igual que la industria aeroespacial, la industria del transporte necesita piezas ligeras con geometrías complejas, para ello es de gran ayuda la impresión 3D ya que pueden fabricar cualquier objeto que puedan imaginar y gracias a ello aumentar alguna característica del vehículo o disminuir su coste. Gracias a los avances tecnológicos se ha logrado recrear piezas de refacción para conseguir restaurar coches clásicos [58].
- **Construcción.** En el ámbito de la construcción, esta tecnología comenzó con la recreación de maquetas idénticas al diseño original para realizar pruebas o mostrarla, disminuyendo a su vez el tiempo empleado en realizarlas. Luego esta tecnología ha ido avanzando hasta el hecho de poder fabricar, con impresoras de gran envergadura, edificios mediante impresión 3D; aunque aún no está del todo inmersa en este sector, se estima que puede reducir entre un 30 % y un 60 % los residuos, disminuir el tiempo de producción hasta en un 70 % y reducir el coste total hasta en un 80 % [60][61][57].
- **Modelo educativo.** Esta tecnología ha conseguido acercar la educación a un lugar más práctico. Se puede elevar el nivel del aprendizaje imprimiendo

órganos para el estudio de anatomía, esculturas de famosos artistas para la explicación de las mismas o incluso fabricar sencillos componentes que da lugar a nociones básicas de robótica entre un sin fin más de posibles aplicaciones. Además, para la impresión 3D necesita un diseño previo o la creación de planos, esto consigue aumentar la creatividad del alumnado [57][59][60].

- **Alimentos/Agricultura y ganadería.** La impresión de alimentos tiene una serie de ventajas: son más saludables al poder elegir exactamente con que ingredientes son fabricados; para personas con alguna limitación se puede proporcionar formas concretas a la comida para que les sea más cómodo la deglución; con un equilibrio entre los ingredientes y la temperatura se puede obtener casi cualquier característica del alimento deseada. En cuanto a la agricultura y ganadería se pueden obtener formas más eficientes de riego o incluso alimentos biológicos para la ganadería los cuales no sean dañinos para el posterior consumo humano [59][60].
- **Arte.** Gracias a la libertad que ofrece esta tecnología, los artistas pueden explotar su creatividad con figuras o estructuras imposible con otros métodos; debido a eso ya es posible ver diseño de artistas utilizando tecnología FMD en ferias de arte. Los artistas pueden realizar de forma fácil el diseño que imaginen, pudiendo conseguir figuras animadas; se experimenta con nuevas formas estéticas y de lenguaje [57][60][61].

En la imagen 2.13 se representa el porcentaje de uso de la impresión 3D en diferentes aplicaciones en 2019. Se observa que el mayor porcentaje lo componen los prototipos funcionales y las piezas para uso final, lo sigue la cosmética y las aplicaciones educativas, para finalizar con el menor porcentaje en herramientas de metal, accesorios o polímeros y moldes.

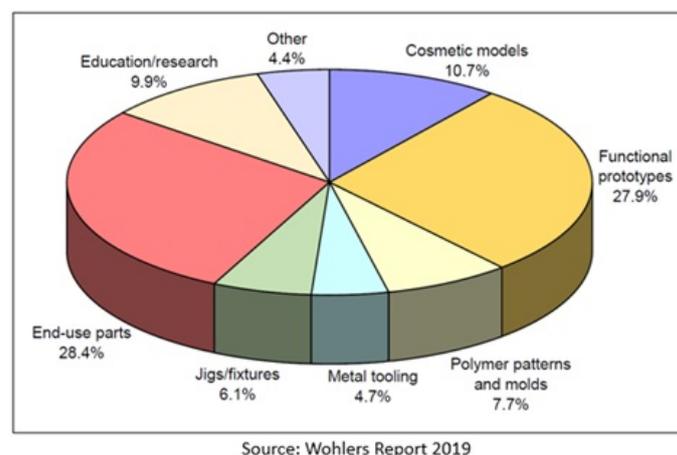


Figura 2.13: Representación del porcentaje de uso en cada una de las distintas ramas [62].

Además de los mencionados anteriormente, la tecnología de impresión 3D se puede encontrar en el sector de la energía, realizando objetos específicos adaptados que puedan trabajar en circunstancias extremas; en el sector de joyería o de ropa y calzado; en productos básicos de consumo, como marketing, juguetes o carcasas de móviles; en el sector de ocio y en definitiva, los límites de la tecnología FDM está en los límites de la imaginación del ser humano [57] [58] [60].

2.7 Estudios de otros autores

2.7.1 Evolución de los estudios de otros autores en la última década.

Para conocer mejor el crecimiento de las tecnologías de estudio se ha realizado un estudio gráfico de los ensayos existentes en diferentes categorías según años y según ramas de la ciencia.

En primer lugar en las imágenes 2.14 se muestra la evolución en los últimos 10 años de los proyectos relacionados con la impresión 3D y en la imagen 2.15 se muestra los diferentes proyectos relacionado con la impresión 3D en función de la rama de la ciencia.

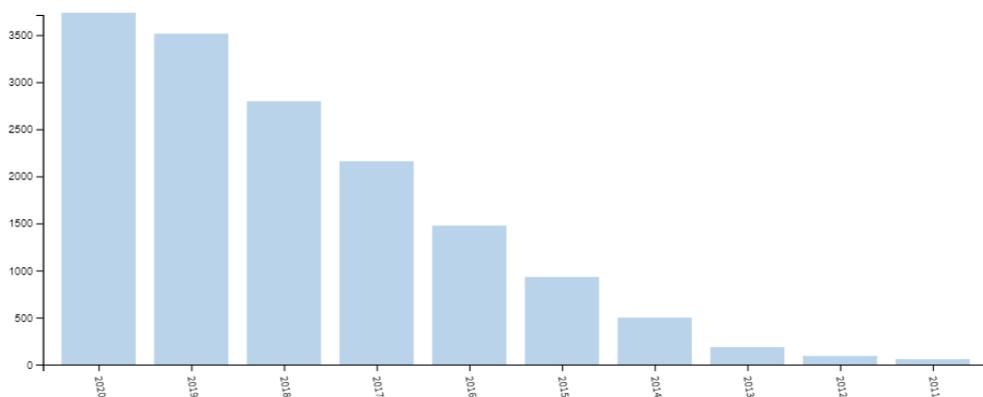


Figura 2.14: Número de ensayos relacionados con la impresión 3D en los últimos 10 años (Fuente Web of Science).

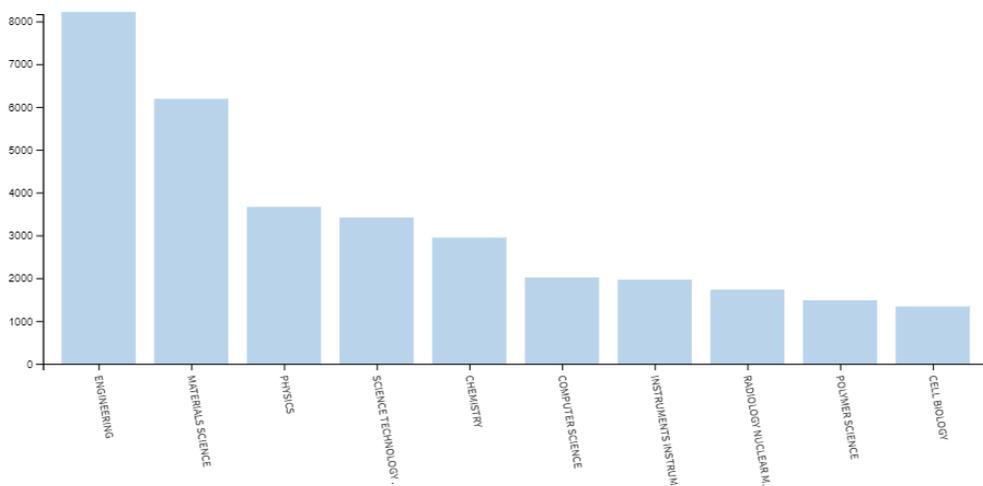


Figura 2.15: Número de ensayos relacionados con la impresión 3D perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).

Se observa como en los últimos 10 años el interés por la impresión 3D a aumentado

de manera exponencial hasta llegar a más de 3500 artículos publicados en 2020. En cuanto a las ramas, la ciencia que más se ha interesado por la impresión 3D es la ingeniería y les siguen las ciencias en materiales y la física.

En la imagen 2.16 se muestra como la evolución de los ensayos relacionados con la impresión 3D y materiales biodegradables ha incrementado en el año 2020 y en los años anteriores ha fluctuado sin una tendencia fija. La gráfica 2.17 muestra que la rama que más se ha involucrado en el desarrollo de artículos relacionados con la impresión 3D y materiales biodegradables es la ciencia de materiales seguida por la ingeniería.

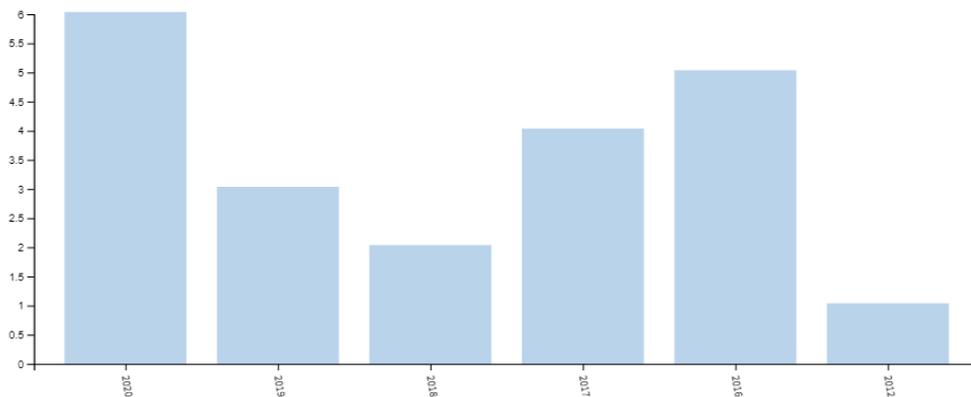


Figura 2.16: Evolución de ensayos relacionados con la impresión 3D de materiales biodegradables desde 2012 hasta 2020 (Fuente Web of Science).

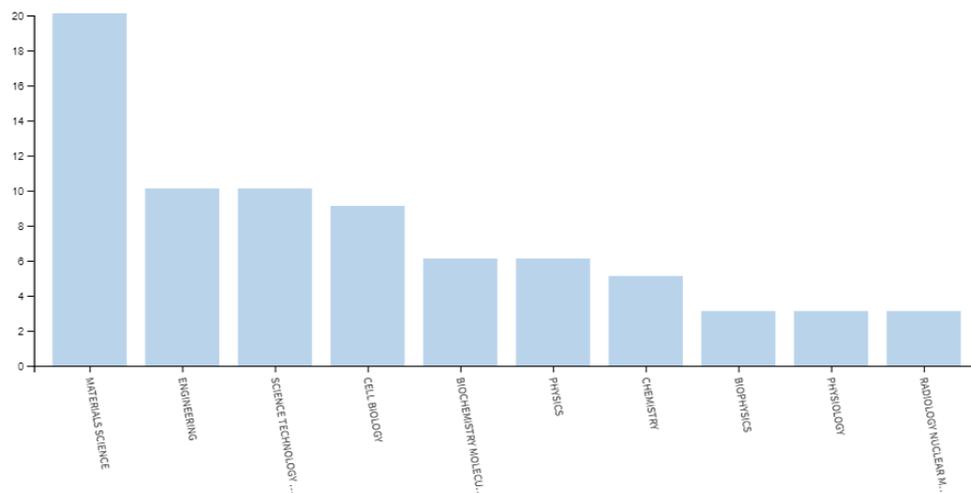


Figura 2.17: Número de ensayos relacionados con la impresión 3D de materiales biodegradables perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).

En la imagen 2.18 se muestra una tendencia ascendente que ha tenido los bioplásticos dentro de los ensayos realizados por los autores, desde el año 2011 ha evolucionado notablemente desde menos de 15 proyectos a más de 65. La ciencia que más ha estudiado los bioplásticos esta década ha sido la de los materiales, seguida por

la ingeniería y la ciencia del medioambiente. Entre todas se han estado buscando sustitutivos sostenibles a los plásticos tradicionales como se muestra en la figura 2.19.

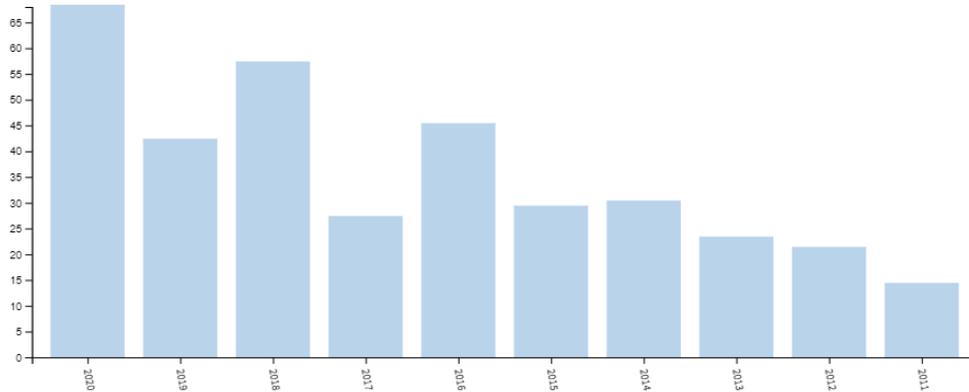


Figura 2.18: Evolución de ensayos relacionados con los bioplásticos desde 2011 hasta 2020 (Fuente Web of Science).

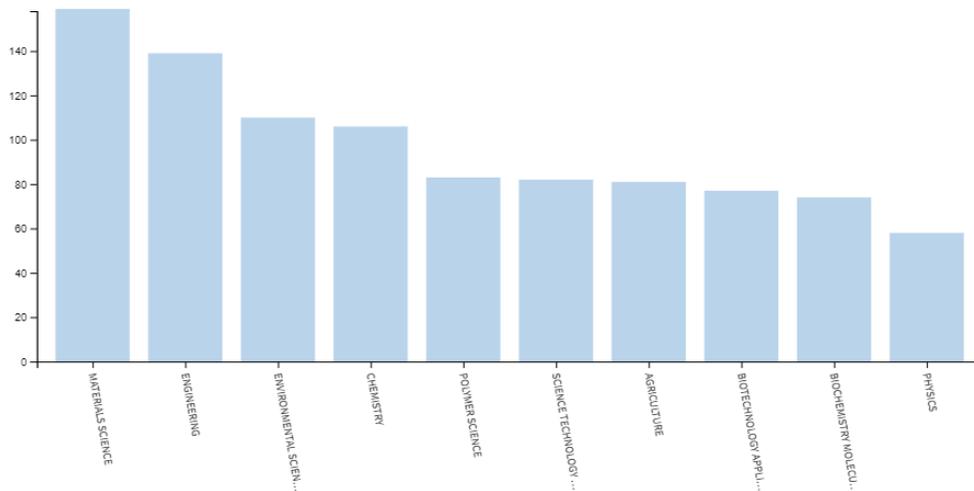


Figura 2.19: Número de ensayos relacionados con los bioplásticos perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).

Al igual que en los casos anteriores se observa un aumento notable de los artículos sobre estudios del PLA como se muestra en la imagen 2.20 hasta alcanzar en el año 2020 más de 600 entradas. En la imagen 2.21 se observa que las tres grandes ramas que se han dedicado al estudio del PLA son la ciencia de materiales, la ingeniería y la ciencia en orden descendientes, luego en otras ramas como la física o la química ha sido importante el reconocimiento del PLA pero en menor medida.

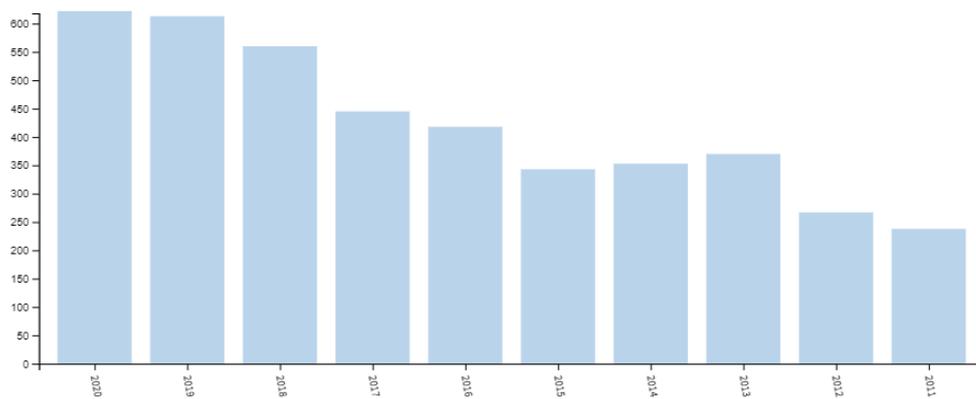


Figura 2.20: Evolución de ensayos relacionados con PLA desde 2011 hasta 2020 (Fuente Web of Science).

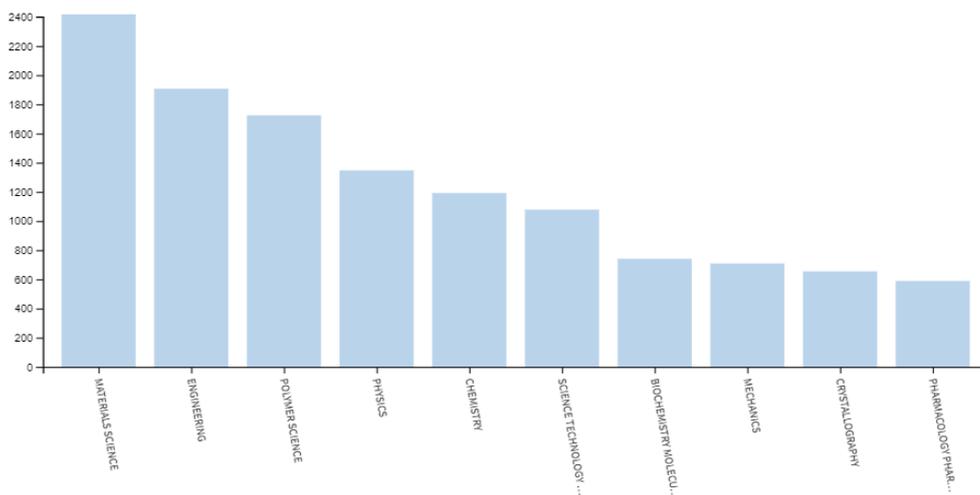


Figura 2.21: Número de ensayos relacionados con PLA perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).

Por último, se encuentra la evolución de estudios de la degradación del PLA que, como se muestra en la imagen 2.22 sigue una tendencia ascendente aunque en conjunto se podría decir que existen pocos artículos relacionados con el tema en comparación con las categorías anteriormente expuestas. En este caso la ciencia que más se ha dedicado al estudio de la degradación del PLA es la ciencia que estudia los polímeros seguido por la ciencia de materiales y la ingeniería como se muestra en la imagen 2.23.

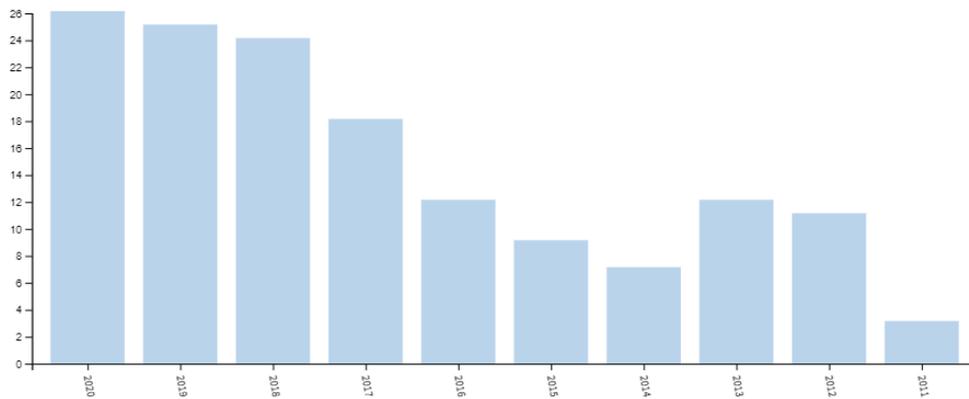


Figura 2.22: Evolución de ensayos relacionados con la degradación del PLA desde 2011 hasta 2020 (Fuente Web of Science).

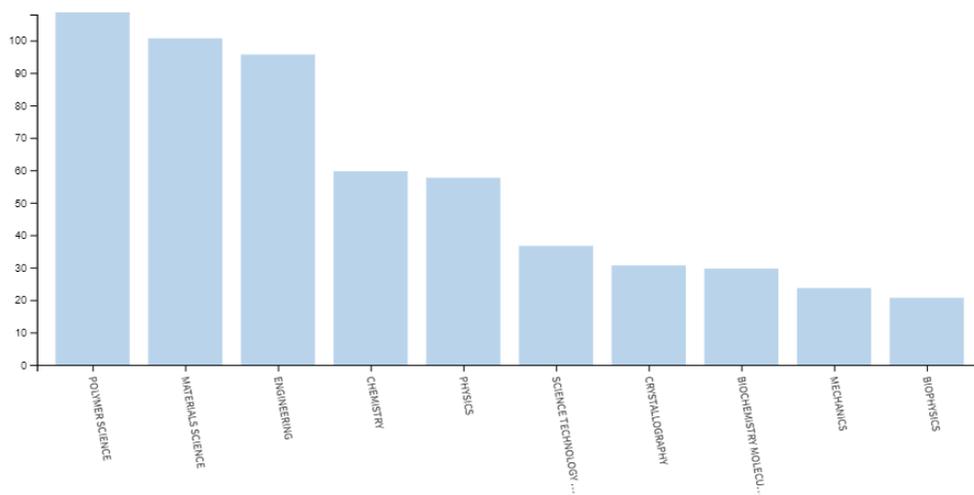


Figura 2.23: Número de ensayos relacionados con la degradación del PLA perteneciente a cada rama (Fuente Web of Science).

En la imagen 2.24 se observa la cantidad de dinero gastada en billones de dólares dirigida a la realización de productos mediante fabricación aditiva. Se observa una tendencia exponencial desde aproximadamente los 0.12 billones de dólares en 2007 hasta alcanzar casi los 1.5 billones de dólares en 2019. Es un incremento considerablemente importante que conlleva a un aumento del uso de la tecnología y del tiempo y dinero empleados para el continuo desarrollo de la misma.

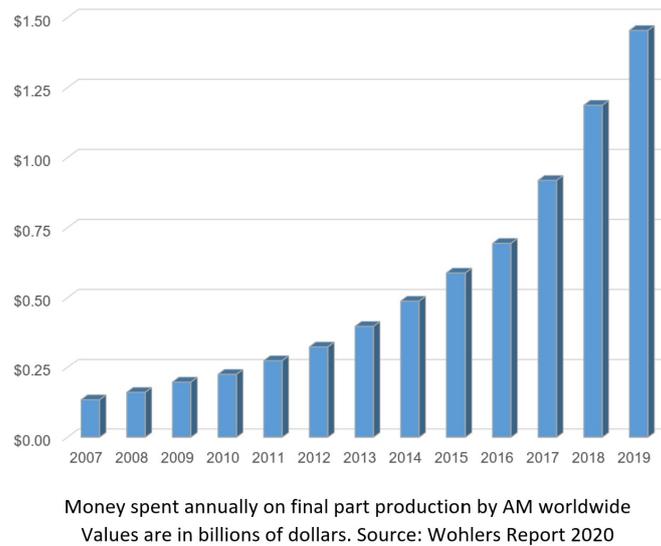


Figura 2.24: Dinero empleado anualmente en la producción por fabricación aditiva. Valuado en billones de dólares [63].

2.7.2 Estudios sobre la degradación de materiales

Los estudios sobre la impresión 3D y los materiales biodegradables han crecido notoriamente en los últimos años a la vez que evolucionaban estas tecnologías. En la tabla 2.2 se pueden observar una recopilación de algunos estudios de otros autores sobre la degradación principalmente del PLA, compuestos derivados del PLA o de otros materiales.

Comenzando por el ensayo de Ram Krishna et al. [64], en el cual se estudia la degradación del PLA por humedad dejando el material en agua simulando condiciones parecidas al mar durante 30 días y comprobando sus propiedades a tracción. En resultados de este ensayo se observa como la cristalinidad del material se degrada y en este aparecen pequeñas picaduras (imagen 2.25). Aunque como conclusión final se obtiene que esta degradación no es particularmente importante como para que afecte a la estructura cristalina o a las propiedades de las piezas.

En cuanto al ensayo de Padmalatha Kakanuru et al. [65], se estudian los siguientes materiales: PLA, PLA y SiC y ABS. Al igual que el anterior ensayo bajo los efectos de la humedad, dejando los materiales en agua destilada 140 días a 70°C y a 50°C y comprobando sus propiedades a tracción. El PLA absorbe agua 6 días en el ensayo a 70°C y 58 días en el ensayo a 50°C (imagen 2.26) notando en ambos casos degradación al cabo de los 140 días; en el caso del compuesto PLA y SiC se ha medido la degradación gracias a la diferencia entre absorción-desorción, si la composición tiene 20 % de silicio los resultados son idénticos al caso del PLA puro, con 30 % y 40 % de Si se observa pérdida de material y con 50 % de silicio no se observa pérdida del material ya que la ganancia de humedad fue la misma en las pruebas de absorción y desorción; el ABS en cambio, mostró mejores datos que el PLA en cuanto a degradación aunque el material se ablandó provocando que el módulo disminuyese en un 38 % y que la tensión de fallo aumentase en un 16 %.

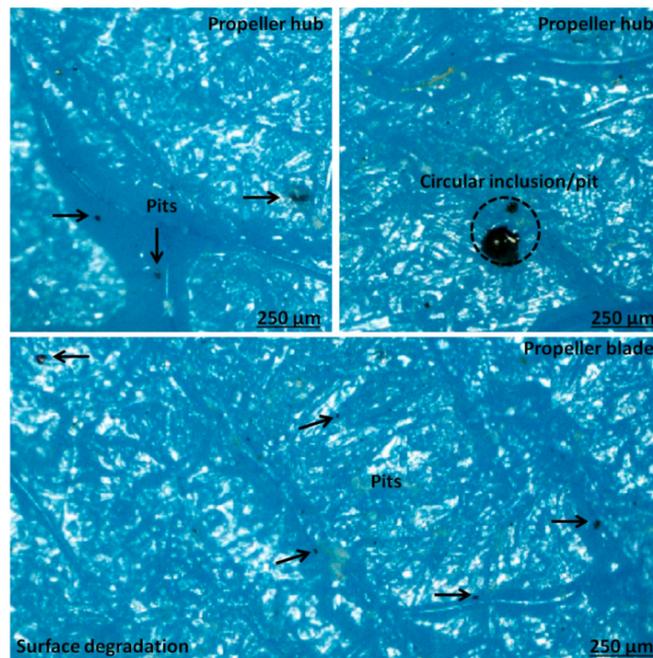


Figura 2.25: Representación de las picaduras producidas por la degradación en el ensayo de Ram Krishna et al [64].

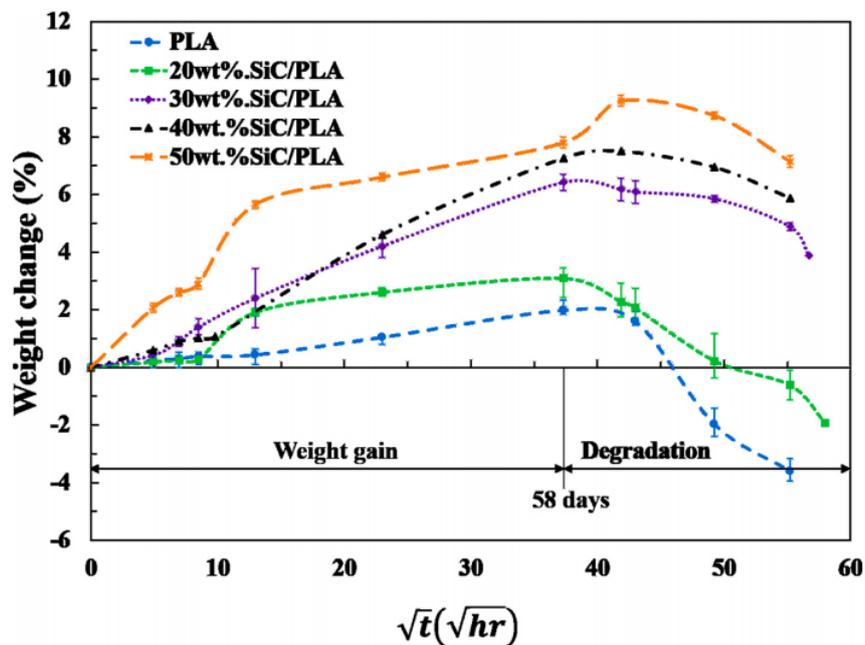


Figura 2.26: Representación de la evolución del peso en los ensayos de Padmalatha Kakanuru et al [65].

En el ensayo de Yun Zhao et al. [66] se estudian dos compuesto de PLA y MgO (uno de ellos con nanopartículas de Mg llamado PPLA y el otro con bigotes de magnesio llamado WPLA) frente a la humedad y las bacterias in vitro e in vivo. En la degradación in vitro se dejó el material durante 12 meses a 37°C en 4mL de una solución de fosfato, se realizaron biopsias histológicas duras y se comprobó

que añadir MgO consigue aumentar la tasa de absorción del agua del PLA además se comprobó que la degradación comienza con la pérdida de la región no cristalina para posteriormente continuar con la cristalina. En la imagen 2.27 se muestra los resultados de absorción de los materiales concluyendo que el material WPLA es el que absorbe la humedad con mayor facilidad.

En la degradación in vivo se inyectó a conejos estos materiales y se comprobó su deterioro dentro del cuerpo en un periodo de hasta 18 meses. En la imagen 2.28 se muestra la degradación de los diferentes materiales (PLA y WPLA) en los diferentes periodos de tiempos en los que se estudiaron las muestras; se observa cómo la evolución de las grietas es distintas en ambos materiales.

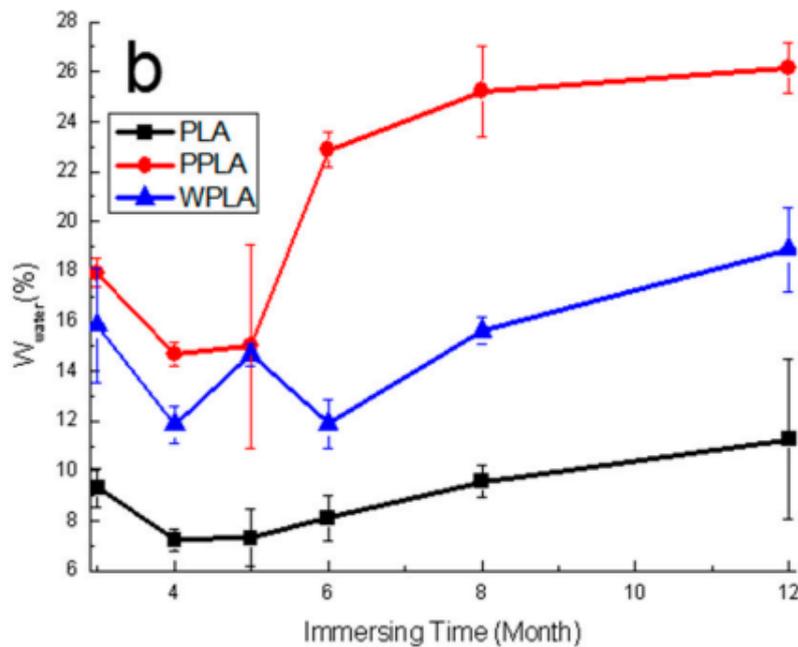


Figura 2.27: Representación de la absorción del agua en los diferentes materiales estudiados [66].

El ensayo de L. Mairiza et al. [67] realiza ensayos con un compuesto de almidón y ajo en polvo, estudiando la descomposición enterrando las probetas en tierra hasta su completa descomposición. Con ensayos visuales se comprobó que añadir ajo en polvo consigue acelerar el proceso de degradación, las probetas con proporción 6:4 de almidón y ajo respectivamente se desintegraron en 11 días, las probetas con 8:2 en 15 días y las probetas completamente formadas por almidón en 21 días se puede observar el ejemplo de la degradación en las condiciones 6:4 y 8:2 en la imagen 2.29.

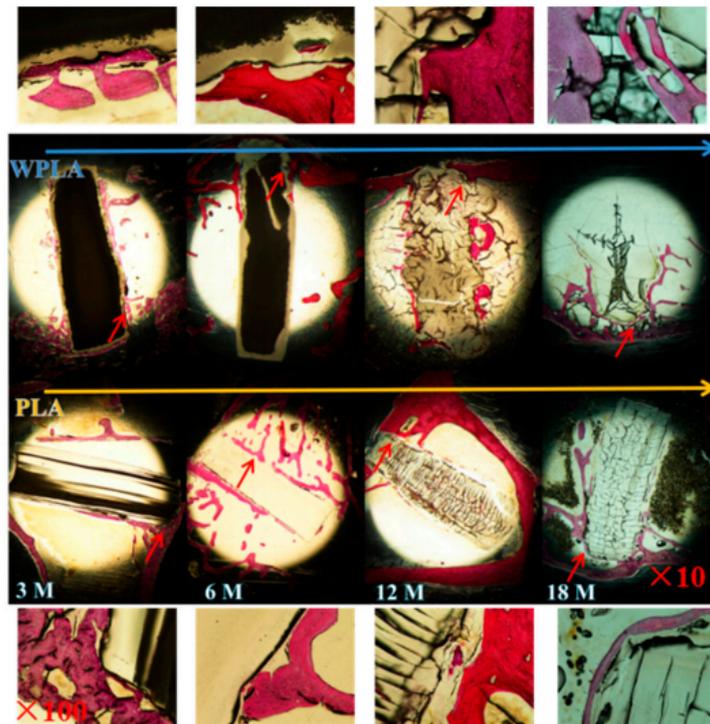


Figura 2.28: Degradación de PLA y WPLA in vivo en los diferentes periodos de tiempo de estudio [66].

El ensayo de K.-M. Lee et al. [68] muestra la degradación del PHB mediante hongos en varios ambientes diferentes, la degradación se detectó por la aparición de zonas claras debajo y alrededor de la colonia de hongos. En total, se aislaron 105 hongos de 15 hábitats naturales y 8 líquenes, entre los cuales 41 cepas mostraron degradación de PHB. Como era de esperar, los ambientes que proporcionaron mayor aparición de hongos fueron el compost, la tierra de jardín y el heno; aunque por otro lado, otra fuente más sorprendente de hongos degradadores de PHB fue el líquen.

El ensayo de Imam, SH et al. [69] estudia la degradación del PHBV por la acción de la humedad y las bacterias sometiendo la mitad de las probetas a un año en agua de mar y la otra mitad a un año en agua de manglares. Se estudió la masa y las propiedades a tracción como método para comprobar la degradación. La conclusión final fue una evidente diferencia entre las probetas en cada uno de los lugares, el material expuesto al agua de manglares se degradó en mayor medida debido a la alta concentración de bacterias existente en estos lugares.

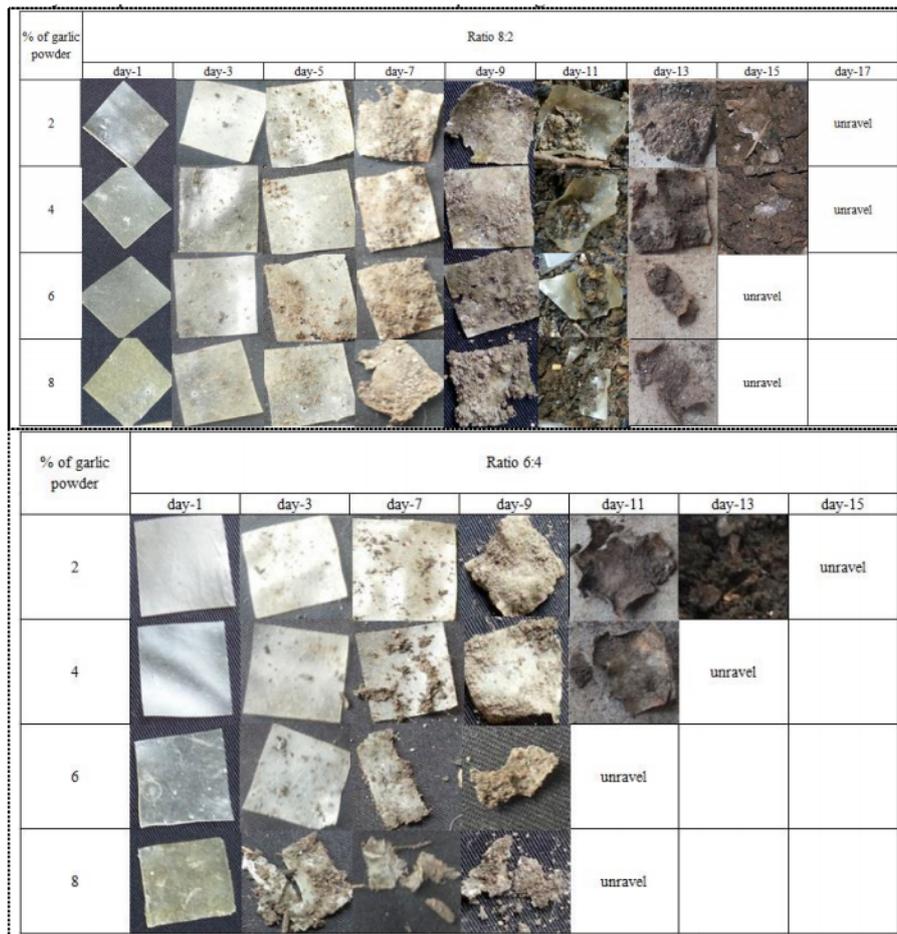


Figura 2.29: Representación de la degradación de los diferentes compuestos de almidón en el tiempo [67].

El ensayo de Mina Karimi-Avargani et al. [70] estudia la degradación de PLA y un compuesto de PLA-jute (64/36) por la presencia de hongos y enzimas estando un periodo de 7 meses en un cultivo de *Aspergillus Flavus* y por otro lado su extracto enzimático libre de células, estudiando el peso molecular y el espesor. La conclusión fue una degradación más veloz del PLA con el jute y en presencia del hongo además de averiguar que ambos materiales ralentizan la descomposición en presencia del extracto enzimático libre de células.

El ensayo de Anurag Singh et al. [71] estudia la biodegradación in vitro del PLA durante 150 días en una solución de fosfato a una temperatura constante de 37°C, se estudió la tracción (a diferentes velocidades) y el peso molecular. Los resultados observados coincidieron en que el material tarda 150 días en desintegrarse a 37°C. En la imagen 2.30 se muestra el aumento o disminución de las diferentes propiedades mecánicas a los ciento cincuenta días de degradación y en la imagen 2.31 se muestra la fuerza de rotura durante el proceso de degradación obtenidos en dicho ensayo.

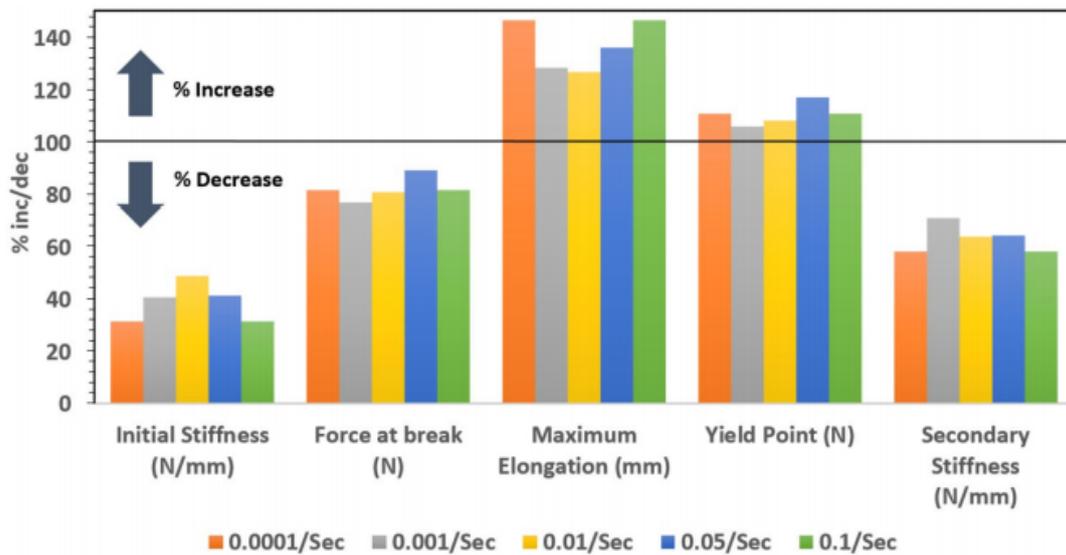


Figura 2.30: Representación de la evolución de las propiedades mecánicas en el proceso de degradación [71].

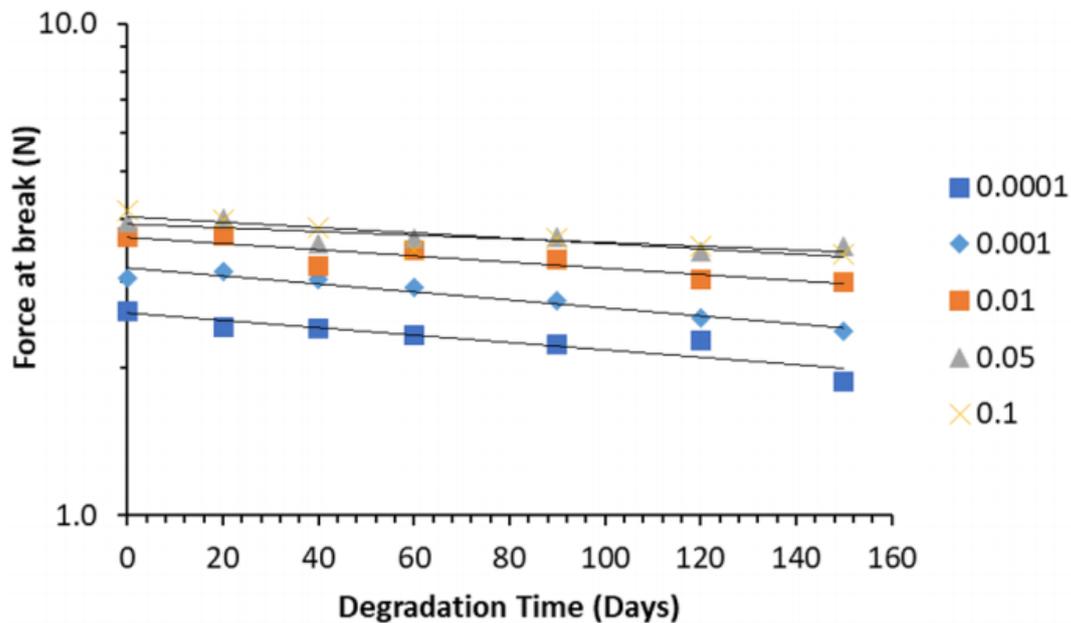


Figura 2.31: Evolución de la fuerza de rotura en el proceso de degradación [71].

En el ensayo de Dan Huang et al. [72] se estudia la degradación del PLA puro, además de diferentes compuestos con diferentes proporciones de PLA/PVA durante 180 días en agua de mar natural, ya que la adición del PVA aumenta el proceso de degradación del PLA. La degradación es comprobada por la pérdida de masa y el desgaste visual de las probetas, la pérdida de peso incluye dos procesos: La inflamación del PVA y la degradación del PLA; estos dos procesos se complementan para acelerar el proceso de degradación. Se comprueba que en los materiales compuestos por PVA y PLA, el hinchamiento producido por el PVA produce un aumento en

la absorción del agua dejando mayores grietas lo que degrada en mayor medida el material. La investigación concluye dando pie a un estudio más exhaustivo de la degradación del PVA para futuras aplicaciones.

El ensayo de Ricardo Donate et al [73] estudia el material PLA:CaCO₃:beta-TCP 95:2,5:2,5 como sustitutivo del PLA para tejidos orgánicos ya que este tiene una degradación demasiado lenta. La conclusiones obtenidas mediante degradación enzimática con proteinasa k, demuestra que la velocidad de degradación aumenta en los materiales compuestos cómo se muestra en la imagen 2.32.

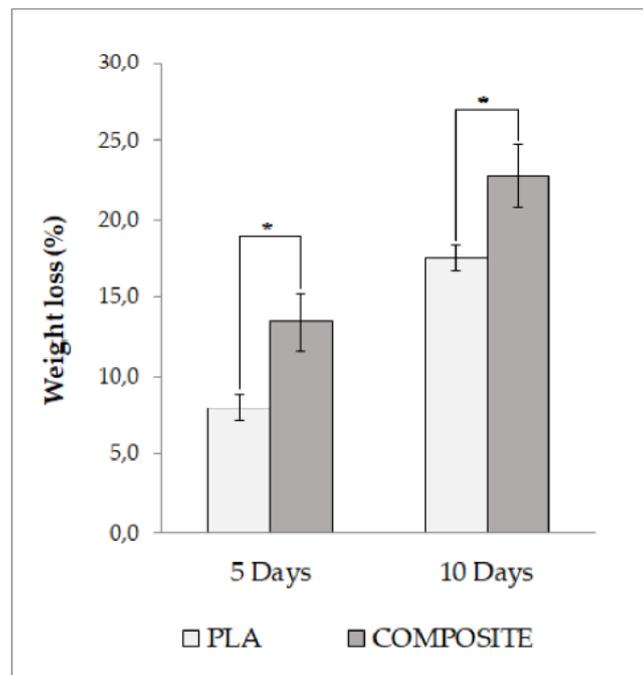


Figura 2.32: Representación de la pérdida de peso del PLA y del material compuesto [73].

Ref	Material	Tipo de degradación	Factores del ensayo	Propiedad de estudio	Año
[64]	PLA	Humedad	Agua de mar 30 días	Tracción	2020
[65]	PLA	Humedad	Agua destilada 140 días	Tracción	2020
[71]	PLA	Biodegradación in vitro	Siete etapas de degradación durante 150 días a diferentes velocidades en una solución de fosfato a temperatura constante de 37 °C	Tracción, rigidez y peso molecular	2020
[72]	PLA/PVA	Humedad	180 días en agua de mar natural	Masa	2020
[65]	PLA y SiC	Humedad	Agua destilada 140 días	Tracción	2020
[66]	PLA y MgO	Humedad y bacterias	4 mL de una solución amortiguadora de fosfato (PBS) a 37 °C durante 12 meses	Biopsias histológicas duras	2020
[70]	PLA y PLA-jute(64/36)	Hongos y encimas	7 meses en un cultivo de <i>Aspergillus flavus</i> CCUG 28296 y su extracto enzimático libre de células.	Espesor y peso molecular	2020
[68]	PHB	Hongos	8 semanas de incubación a 28 °C	Profundidad zona clara de las probetas	2005
[69]	PHBV	Humedad y bacterias	1 año en agua de alta mar y agua de manglares	Masa y tracción	1999
[67]	Almidón y ajo en polvo	Bacterias y Humedad	Enterramiento de las probetas en tierra hasta su descomposición	Visual	2018
[73]	PLA:CaCO3:beta-TCP 95:2,5:2,5	Degradación enzimática	Ensayos utilizando las encimas proteinasa k	Microscopía óptica, microscopía electrónica	2020
[65]	ABS	Humedad	Agua destilada 140 días	Tracción	2020

Tabla 2.2: Tabla recopilatoria de los ensayos de otros autores.

Capítulo 3

Metodología aplicada

En este capítulo se recogerá los equipos y procedimientos llevados a cabo durante el proyecto además de justificar algunas decisiones tomadas y detallar los ensayos tanto destructivos como no destructivos.

Todos estos pasos se representan de forma esquemática en la imagen 3.1, en la cual se visualiza de forma ordenada en el tiempo los sucesos que han tenido lugar durante el proyecto.

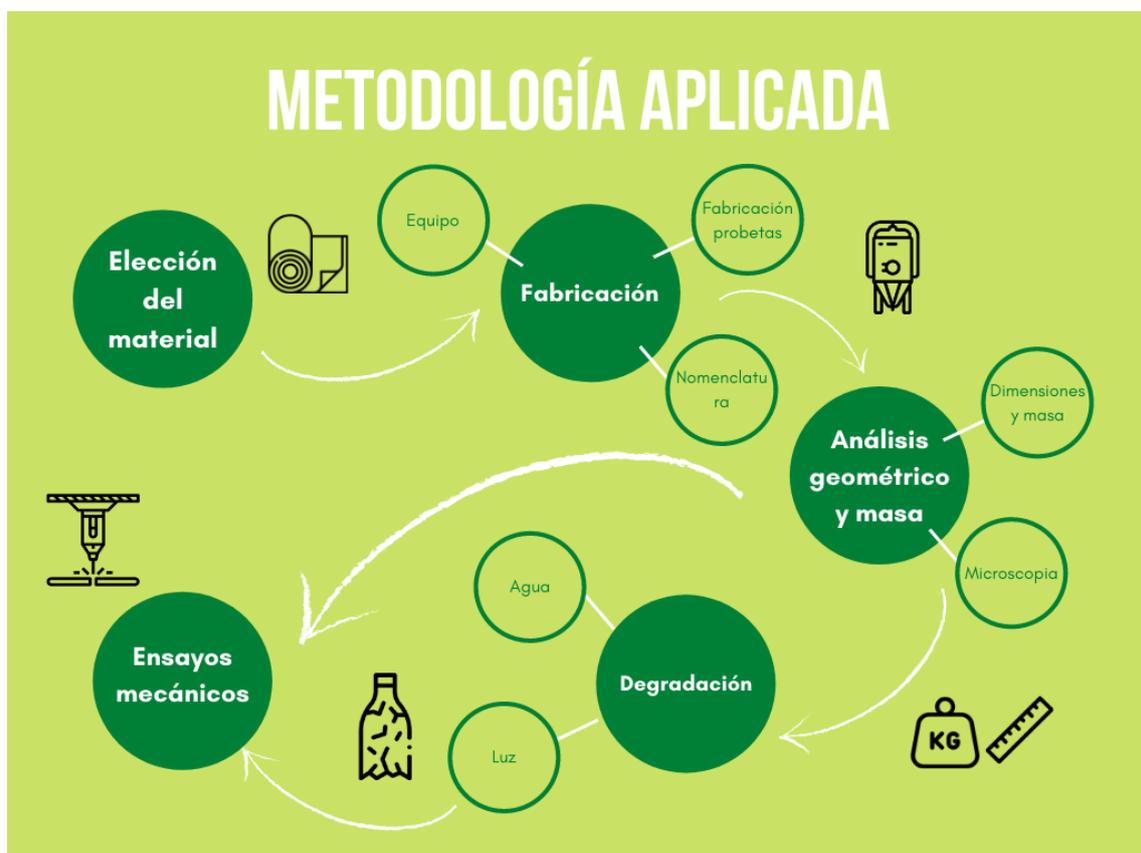


Figura 3.1: Diagrama representativo de la metodología aplicada.

3.1 Elección del material

Después de un estudio exhaustivo de los materiales biodegradables se ha escogido el PLA (imagen 3.2a) como primer material de estudio debido a que es el material más utilizado y en continuo crecimiento en la última década en diversos ámbitos. Al investigar el impacto medioambiental del mismo y descubrir que actualmente la sociedad no está preparada para tratar debidamente el PLA y por tanto este, en su mayor parte, no es sostenible; es necesario un cambio en la educación medioambiental para que sea factible el reciclaje y procesado de este material, además es necesario un aumento considerable de las plantas de compostaje para que cuando acabe la vida útil de los productos fabricados con PLA estos puedan tratarse y acabar de nuevo en la tierra sin ser perjudiciales para ecosistemas y animales.

Debido a este problema actual, se ha decidido elegir un segundo material derivado del petróleo pero modificado para ser biodegradable: Enviro ABS (imagen 3.2b). Actualmente, es posible que con el debido reciclaje del ABS se considere este incluso más sostenible que el PLA, dejaría menor huella de carbono. Al ser el ABS un material muy utilizado dentro de la industria y otros sectores, encontrar un material de propiedades parecidas y biodegradable podría llevar a un cambio en el aumento de la sostenibilidad de muchos proyectos y productos.

Las principales características de ambos materiales se encuentran recogidas en la tabla 2.1.



(a) Rollo de PLA.



(b) Rollo de Enviro ABS.

Figura 3.2: Materiales utilizados en el ensayo.

3.2 Fabricación

El proceso de fabricación se divide en el equipo necesario para realizar las probetas y en el desarrollo de las mismas desde su fase de diseño hasta su impresión pasando por todos los parámetros necesarios para ello, este proceso se muestra a modo de esquema en la imagen 3.3.



Figura 3.3: Diagrama representativo del proceso de fabricación.

3.2.1 Diseño de las probetas

Para comenzar con la fabricación de las probetas se partirá del diseño de las mismas en un programa CAD. Este diseño sigue la Norma UNE EN ISO 527-1 [74] y las medidas que corresponden a cada probeta se puede observar en la imagen 3.4.

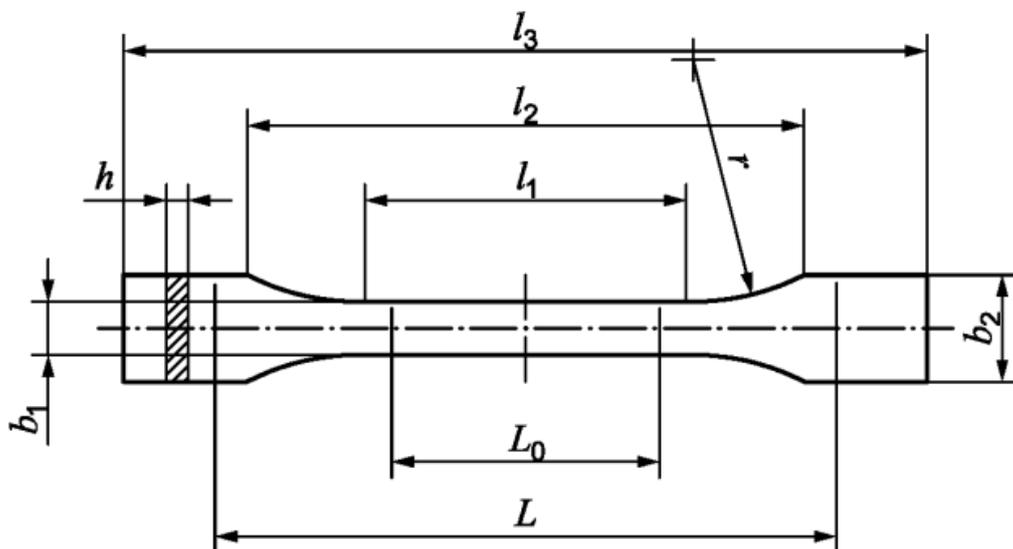


Figura 3.4: Representación de las probetas utilizadas para el ensayo [74].

Siendo $l_3 = 75$ mm, $l_2 = 58$ mm, $l_1 = 30$ mm, $b_1 = 5$ mm, $b_2 = 10$ mm, $h=2$ mm y $r=30$ mm.

En la imagen 3.5 se puede observar una imagen en *CATIA* de la probeta, programa CAD con el cual se ha trabajado en el diseño.

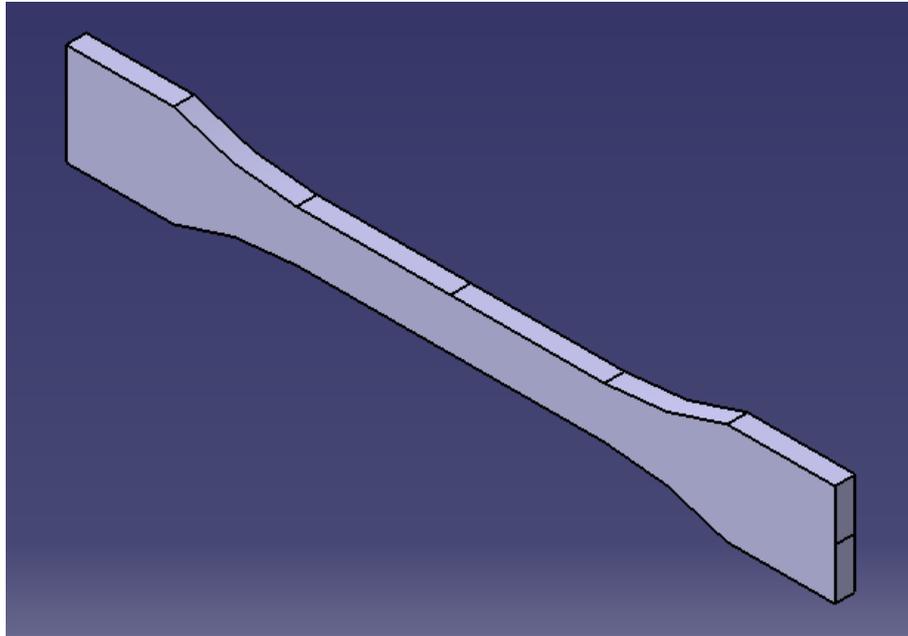


Figura 3.5: Representación de la probeta utilizada en *CATIA*.

Una vez realizado el diseño de las probetas, se descargará el archivo desde *CATIA* en formato *STL* para así poder trabajar con un programa CAM en este caso *Cura*. En este programa se añadirán los parámetros de impresión y se orientará la probeta en la cama de la impresora para su correcta fabricación, en la imagen 3.6 se muestra una representación del programa mencionado.

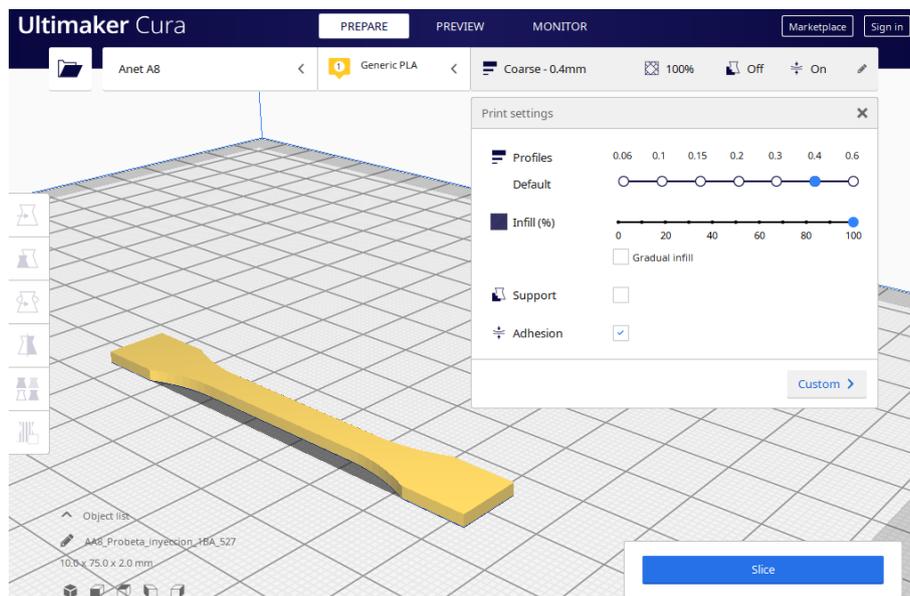


Figura 3.6: Representación del programa CAM utilizado (*Cura*).

3.2.2 Impresión de las probetas

En el momento que el archivo que contiene el diseño de la probeta termina en el programa CAM, está listo para su impresión. En la tabla 3.1 se muestra los diferentes parámetros de impresión elegidos para la fabricación de las probetas.

Parámetros de Impresión	
Altura de capa	0.2 mm
Ancho de traba	0.4 mm
Velocidad	20 mm/s
Relleno	100 %
Trayectoria	Concéntrica
Temperatura	220 °C

Tabla 3.1: Recopilación parámetros usados para la fabricación de las probetas

Las dimensiones de la altura de capa y el ancho de trama han sido seleccionadas por ser dimensiones estándar en aditiva. Estos parámetros como el resto permanecen constantes en todo el proceso de fabricación.

3.2.3 Equipo necesario

La impresora utilizada es *Anete A8* que se muestra en la imagen 3.7, el cabezal elegido es de 0.4 mm de diámetro ya que es recomendable que este sea igual que el ancho de trama y el doble que la altura de capa.

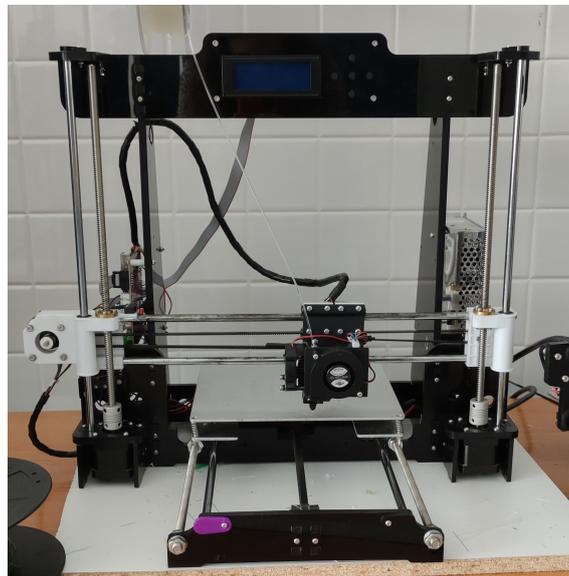


Figura 3.7: Impresora 3D utilizada en el proceso de fabricación.

3.2.4 Nomenclatura

Para una mayor eficiencia a la hora de recoger los resultados obtenidos en los ensayos se ha enumerado cada una de las probetas con una nomenclatura específica para su

fácil identificación dependiendo del material, semana de ensayo y degradación. La nomenclatura sería:

MDSN

Siendo M el material en el cual se pondrá A para el Enviro ABS o P si fuese una probeta de PLA.

D se refiere al tipo de degradación, se pondría una L en el caso de degradación por luz o una A en el caso de degradación por agua salina.

La S corresponde a la semana de ensayo poniendo números de 1 a 8 en función de la semana de ensayo que sea.

Por último N corresponde al número de probeta que sea ya que de cada material y de cada tipo de degradación han de ensayarse 5 probetas cada vez según norma, por tanto la N se sustituirá por un número entre 1 y 5.

Para aclarar la nomenclatura se expondrá un ejemplo, la probeta número 3, de la semana 2, teniendo una degradación mediante luz solar y de material PLA sería:

PL23

En el caso que el valor con el que se esté trabajando sea el valor medio de las 5 probetas de ensayo se eliminará el último número de la nomenclatura correspondiente al número de la probeta. Por lo que el caso anterior se reduciría a un ejemplo de degradación mediante luz solar, material PLA y la semana 2.

PL2

3.3 Análisis geométrico y análisis de masa

Se va a realizar medidas de dimensiones y masa antes de comenzar la degradación y justo antes de cada ensayo mecánico, así se podrá observar las variaciones en masa que producen las diferentes degradaciones y si estas provocan un cambio en las dimensiones de la probeta. Además se tomarán fotos a escala microscópica para observar si ha surgido algún cambio en la estructura del material.

3.3.1 Dimensiones y masa

Para la medición de las dimensiones se ha utilizado un pie de rey y para la masa la báscula Homgeek de TL-series ambas herramientas se muestran en las imágenes 3.8a y 3.8b, para la obtención de cada medida se han realizado 3 medidas auxiliares y realizado la media de las mismas para obtener el resultado final de las dimensiones y masa. Se ha realizado este procedimiento antes de cada ensayo mecánico y las mediciones se han recogido en una tabla para su posterior uso.



(a) Pie de rey utilizado en el ensayo.



(b) Báscula utilizada en el ensayo.

Figura 3.8: Materiales utilizados para medir dimensiones y masa de las probetas.

3.3.2 Microscopia

Para la realización de fotos de microscopía se ha utilizado un microscopio óptico estereoscópico (SOM) Nikon® tipo SMZ800, el cual se observa en la figura 3.9.



Figura 3.9: Microscopio utilizado para las imágenes en microscopía.

Este equipo es capaz de alcanzar un máximo de hasta 65 aumentos e incorpora una cámara óptica con el software *OPTICA VIEW*. Este equipo se utilizará para comprobar algunas imperfecciones del material pero sobre todo para observar la evolución en la zona dónde se produce la fractura de los materiales en función del tiempo que hayan estado expuestos a la degradación.

3.4 Degradación

Este es el proceso principal y más duradero del proyecto, se han dejado las probetas 8 semanas sumergidas en agua salina y expuestas a una luz simulando el sol. Esto

ha conseguido la degradación de los materiales simulando condiciones que se pueda dar en el medio ambiente.

3.4.1 Degradación por exposición al agua del mar

Para simular la degradación por acción del agua del mar mediterráneo se ha buscado los gramos aproximados de sal por litro de agua que tiene de media el mar, en este caso el dato seleccionado ha sido entre 36 g y 29 g por litro de agua por lo que se ha decidido realizar la disolución de 38 g/l. El recipiente elegido para almacenar las probetas durante el proceso de degradación va a almacenar 2.1 litros de agua por lo que será necesario disolver 79.8 g de sal común para que la solución tenga las características deseadas. En la imagen 3.10 se muestra las diferentes zonas del mediterráneo dependiendo de la salinidad; en la zona de Cádiz la salinidad es de 36 g/l por lo que la salinidad estudiada es un caso peor del que nos encontramos en esta zona [75].

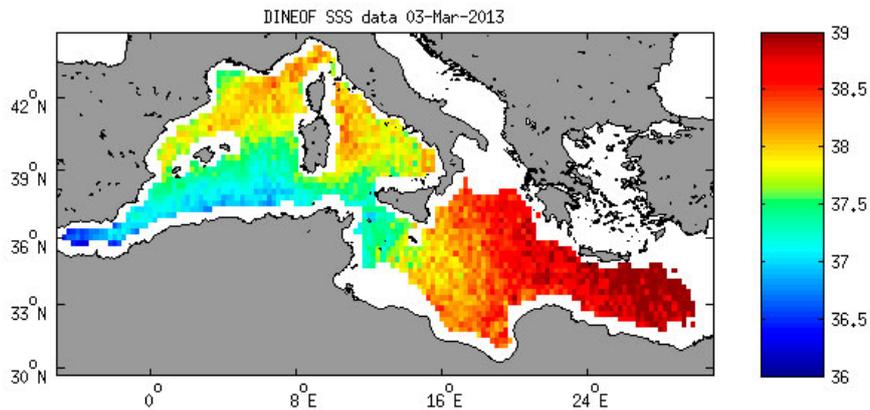


Figura 3.10: Salinidad de mar mediterráneo [75].

Al ser baja la densidad de las probetas, estas flotan en el agua y la degradación no sería uniforme. Para solucionar esto se ha taladrado por la zona de las mordazas las probetas para introducir por los orificios un alambre de acero inoxidable agrupando las probetas en grupos de cinco (como se muestra en la imagen 3.11) los cuales se sacarán en conjunto en cada tiempo establecido para realizar las pruebas necesarias. Utilizando el alambre como guía en el recipiente, las probetas quedan totalmente sumergidas como se muestra en la imagen 3.12.

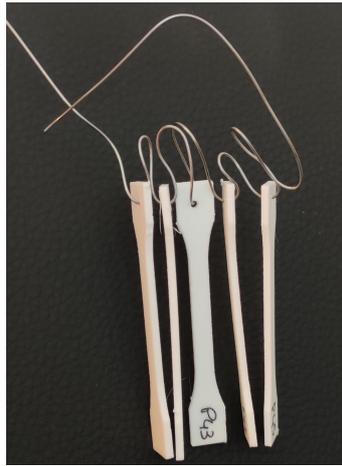


Figura 3.11: Probetas agrupadas en grupo de cinco con un alambre de acero inoxidable.



Figura 3.12: Probetas sumergidas en el recipiente con la solución de sal simulando agua de mar.

3.4.2 Degradación por exposición al sol

Para simular la degradación por exposición al sol se van a colocar las probetas en un recipiente plano en el cual le pueda incidir la luz sin ninguna dificultad como se muestra en la imagen 3.13.



Figura 3.13: Disposición de las probetas destinadas a la exposición de luz.

Se va a utilizar una lámpara foto alógena de 1000W de la marca Maurer como se muestra en la imagen 3.14.



Figura 3.14: Lámpara foto alógena utilizada para la simulación de luz solar.

En la imagen 3.14 se muestra cómo se han posicionado las probetas respecto a la lámpara, para simular la máxima energía que emite el sol se ha buscado que esta energía esté cerca de los 1000J para ello se ha utilizado un medidor de energía, en este caso TES 133 mostrado en la imagen 3.15.

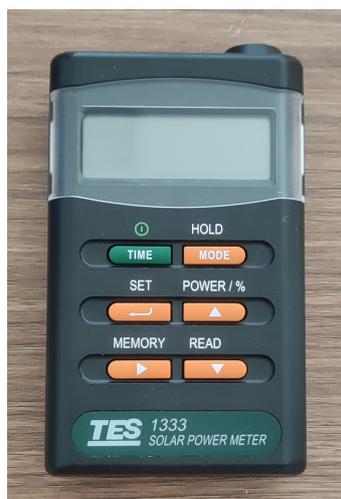


Figura 3.15: TES 133, aparato utilizado para medir la energía.

La altura a la que están posicionadas las probetas es a la cual la luz irradiada por la lámpara equivale a unos 1000J esto se ha medido con el aparato medidor de energía

descrito anteriormente. Esta distancia equivale a unos 45 mm aproximadamente, la cota específica se muestra en la imagen 3.16



Figura 3.16: Distancia entre la lámpara y las probetas para conseguir 1000J de energía.

3.5 Ensayos mecánicos

Para la realización de los ensayos mecánicos se ha utilizado el equipo *Shimadzu AG-X series* el cual es capaz de realizar ensayos de tracción y compresión utilizando las mordazas propias para cada caso.

El control de los ensayos se ha llevado a cabo con el software **TRAPEZIUM**, en el cual se definió un protocolo de ensayo introduciendo variables como la velocidad de tracción o la sensibilidad requerida, además en el programa indicado se han introducido las dimensiones iniciales de las probetas para que devuelva datos de interés cómo la tensión máxima teórica. Al no existir ninguna norma que rijan los parámetros de ensayos mecánicos en piezas de Fabricación Aditiva, se siguen las recomendaciones establecidas en la Norma UNE EN ISO 527-1 [74], tomando la velocidad de ensayo constante a 2 mm/s y ensayando 5 muestras por día de ensayo. En las imágenes 3.17 y 3.18 se muestra el equipo y las mordazas empleadas en el ensayo respectivamente.



Figura 3.17: Equipo empleado para los ensayos de tracción.



Figura 3.18: Mordazas empleadas para los ensayos de tracción.

En estos equipos se colocarán las probetas correctamente para proceder al ensayo de tracción aplicando fuerza hasta que se produzca el fallo por fractura, un ejemplo es visible en las imágenes 3.19 y 3.20 donde se muestra una probeta colocada en las mordazas antes y después del ensayo respectivamente.



Figura 3.19: Probeta colocada en las mordazas antes del ensayo.



Figura 3.20: Probeta colocada en las mordazas después del ensayo.

Capítulo 4

Resultados obtenidos

En esta sección se recogerán los resultados obtenidos tanto los resultados de tracción los cuales se van a representar mediante tabla de datos y gráficas como los resultados de microscopía representados mediante imágenes.

4.1 Resultados obtenido en tracción

Durante las ocho semanas de duración del proyecto se han realizados pruebas de tracción las semanas 1, 2, 3, 4, 6 y 8. En la tabla 4.1 se observa los diferentes valores medios obtenidos en cada ensayo, además se han añadido la diferencia en porcentaje de área y masa las cuales se han medido antes de cada ensayo. Por último, se han añadido los errores correspondientes a cada media teniendo en cuenta las medidas de las cuales se ha obtenido ese valor medio.

Enviro ABS LUZ							
Semana	Diferencia Área (%)	Diferencia Masa (%)	Tmax teórica (N/mm ²)	Fmax (N)	Tmax real (N/mm ²)	Elong. Max(N/mm ²)	Coef. Elástico (%)
0	1.000 ± 0.000	1.000 ± 0.000	32.993 ± 0.454	329.934 ± 4.542	29.801 ± 0.287	2.931 ± 0.590	1410.452 ± 63.768
1	0.981 ± 0.009	0.996 ± 0.001	32.799 ± 0.500	327.988 ± 5.002	31.896 ± 0.277	2.630 ± 0.216	1682.358 ± 47.390
2	0.995 ± 0.005	0.996 ± 0.001	33.426 ± 0.411	334.258 ± 4.113	32.632 ± 0.447	2.628 ± 0.072	1546.032 ± 98.717
3	0.991 ± 0.006	0.999 ± 0.000	32.633 ± 0.271	326.333 ± 2.714	32.030 ± 0.449	2.433 ± 0.179	1711.525 ± 10.476
4	0.972 ± 0.029	0.997 ± 0.001	32.232 ± 0.476	322.321 ± 4.755	33.552 ± 0.192	1.846 ± 0.069	1483.340 ± 92.969
6	1.042 ± 0.040	0.998 ± 0.000	29.869 ± 0.887	298.691 ± 8.869	28.422 ± 1.578	2.407 ± 0.117	1468.440 ± 27.017
8	0.990 ± 0.011	1.002 ± 0.001	28.917 ± 0.953	289.172 ± 9.535	29.341 ± 0.776	2.659 ± 0.248	1460.225 ± 30.985
Enviro ABS AGUA							
Semana	Diferencia Área (%)	Diferencia Masa (%)	Tmax teórica (N/mm ²)	Fmax (N)	Tmax real (N/mm ²)	Elong. Max(N/mm ²)	Coef. Elástico (%)
0	1.000 ± 0.000	1.000 ± 0.000	32.993 ± 0.454	329.934 ± 4.542	29.801 ± 0.287	2.931 ± 0.084	1467.365 ± 37.131
1	1.002 ± 0.002	1.012 ± 0.002	27.046 ± 0.827	270.455 ± 8.265	29.996 ± 0.302	2.197 ± 0.137	1493.885 ± 60.468
2	0.959 ± 0.018	1.013 ± 0.002	29.639 ± 0.827	296.393 ± 8.265	31.146 ± 0.298	2.252 ± 0.090	1517.070 ± 15.253
3	0.929 ± 0.023	1.012 ± 0.001	30.314 ± 0.226	303.143 ± 2.261	32.043 ± 0.391	2.175 ± 0.099	1528.672 ± 15.919
4	0.977 ± 0.010	1.013 ± 0.001	30.659 ± 0.585	306.590 ± 5.849	30.820 ± 0.369	1.734 ± 0.124	1394.018 ± 26.402
6	0.969 ± 0.013	1.013 ± 0.002	29.869 ± 0.887	298.691 ± 8.869	30.004 ± 0.713	1.734 ± 0.404	1394.018 ± 77.308
8	0.953 ± 0.018	1.019 ± 0.001	29.858 ± 0.286	298.580 ± 2.863	30.280 ± 0.364	2.969 ± 0.273	1601.240 ± 31.776
PLA LUZ							
Semana	Diferencia Área (%)	Diferencia Masa (%)	Tmax teórica (N/mm ²)	Fmax (N)	Tmax real (N/mm ²)	Elong. Max(N/mm ²)	Coef. Elástico (%)
0	1.000 ± 0.000	1.000 ± 0.000	56.206 ± 0.734	562.058 ± 7.341	49.677 ± 0.805	2.397 ± 0.096	2404.040 ± 100.708
1	1.044 ± 0.013	0.996 ± 0.001	60.115 ± 0.787	601.146 ± 7.867	53.260 ± 0.317	2.687 ± 0.663	2072.000 ± 417.426
2	1.021 ± 0.007	0.995 ± 0.001	60.153 ± 1.310	601.533 ± 13.104	53.859 ± 1.290	2.638 ± 0.147	1766.500 ± 83.230
3	1.006 ± 0.005	0.998 ± 0.001	58.927 ± 1.073	589.274 ± 10.734	52.561 ± 1.290	2.803 ± 0.080	1685.467 ± 30.569
4	0.983 ± 0.005	0.997 ± 0.001	59.093 ± 0.672	590.930 ± 6.721	53.024 ± 0.855	2.767 ± 0.046	2051.017 ± 27.340
6	1.005 ± 0.009	0.998 ± 0.000	49.650 ± 2.344	496.497 ± 23.435	45.567 ± 2.666	2.700 ± 0.117	3361.764 ± 1039.327
8	1.001 ± 0.002	1.005 ± 0.000	55.221 ± 0.633	552.214 ± 6.331	50.598 ± 0.405	2.897 ± 0.074	2440.600 ± 42.475
PLA AGUA							
Semana	Diferencia Área (%)	Diferencia Masa (%)	Tmax teórica (N/mm ²)	Fmax (N)	Tmax real (N/mm ²)	Elong. Max(N/mm ²)	Coef. Elástico (%)
0	1.000 ± 0.000	1.000 ± 0.000	56.206 ± 0.734	562.058 ± 7.341	49.677 ± 0.805	2.397 ± 0.096	2404.040 ± 100.708
1	0.984 ± 0.005	1.012 ± 0.001	50.380 ± 0.540	503.798 ± 5.399	44.853 ± 0.534	2.358 ± 0.131	1919.360 ± 74.370
2	0.960 ± 0.005	1.010 ± 0.000	50.801 ± 1.037	508.009 ± 10.370	46.847 ± 1.296	2.627 ± 0.145	1738.620 ± 47.041
3	0.962 ± 0.008	1.015 ± 0.001	48.934 ± 0.397	489.343 ± 3.966	44.917 ± 0.428	2.698 ± 0.071	1544.300 ± 68.540
4	0.965 ± 0.006	1.062 ± 0.050	48.415 ± 0.240	484.154 ± 2.395	44.702 ± 0.393	2.715 ± 0.021	1573.150 ± 60.590
6	0.982 ± 0.008	1.014 ± 0.001	44.978 ± 0.495	449.780 ± 4.950	39.797 ± 0.482	2.565 ± 0.096	1662.000 ± 296.030
8	0.963 ± 0.010	1.024 ± 0.002	44.353 ± 0.887	443.533 ± 8.867	38.875 ± 2.112	2.506 ± 0.148	2575.800 ± 95.870

Tabla 4.1: Tabla con la recolección de los datos medios por semana

Los datos representados en la tabla 4.1 son los valores medios de cada una de las 5 probetas de las cuales se han obtenido datos en cada uno de los ensayos. En algunas ocasiones, algunos datos puntuales se alejan demasiado de los demás por ello se ha elegido el criterio de Chauvenet para hallar los valores atípicos (o outliers en inglés).

Este criterio se basa en el cálculo de un límite superior y otro inferior utilizando la media y la desviación típica de los valores para tomar como datos útiles únicamente los que estén dentro de ese rango y como atípicos los que se encuentren fuera del mismo. Los límites se calculan de la siguiente forma:

$$L_{sup} = \bar{X} + K * \sigma$$

$$L_{inf} = \bar{X} - K * \sigma$$

Siendo \bar{X} la media obtenida de los cinco valores, σ la desviación típica de los mismos valores y K es un valor predeterminado dependiendo del número de valores con los que se trabaje, en este caso los valores van a variar entre 3 y 6 por lo que los diferentes valores de K (Tabla 4.2) que se utilizarán son:

Muestras	K
3	1.38
4	1.54
5	1.65
6	1.73

Tabla 4.2: Valores de K según el criterio de Chauvenet

La norma nos requiere utilizar 5 probetas por ensayo, en el caso que alguno de esos cinco valores estén fuera de los límites calculados se repetirá el proceso despreciando ese dato y calculando una nueva media, una nueva desviación típica y calcular los nuevos límites con la K perteneciente a la utilización de 4 probetas.

Y así se calculan los diferentes valores medios representados en la tabla 4.1. En las próximas imágenes se realizará un estudio gráfico y más específico de cada uno de los datos mostrado en dicha tabla.

4.1.1 Resultados gráficos datos obtenidos mediante tracción.

En este apartado se representarán gráficamente cada uno de los resultados uniendo en cada una de las gráficas los resultados del Enviro ABS degradado mediante luz solar y agua y los del PLA degradado mediante luz solar y agua para así poder compararlos.

En la Gráfica 4.1 se muestra la evolución de la tensión máxima pasando por cada una de las semanas de ensayo.

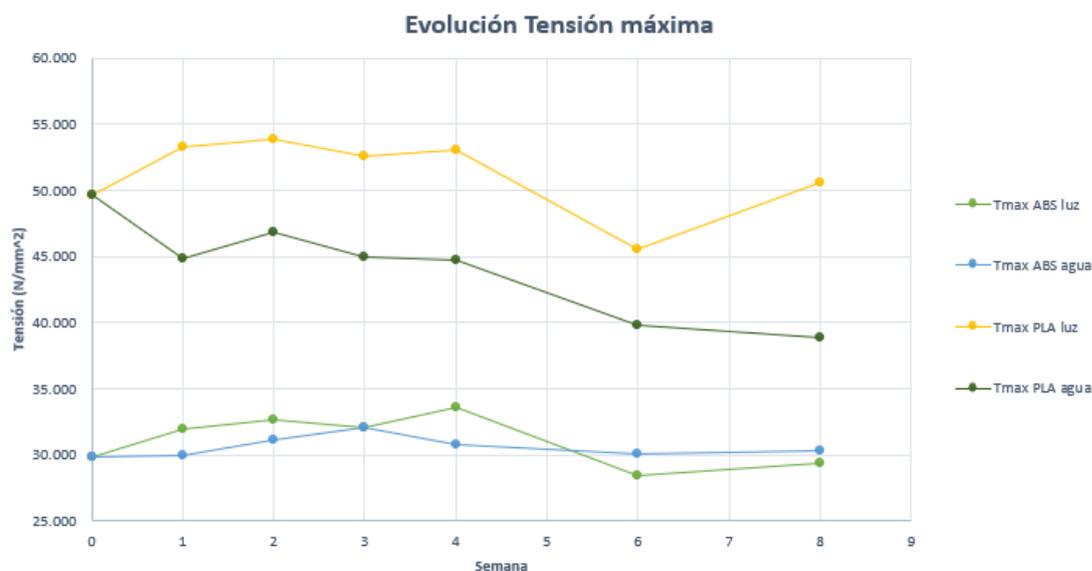


Figura 4.1: Evolución de los valores medios de tensión a lo largo de las 8 semanas.

Se puede comprobar como en el caso de la degradación mediante agua del mar el Enviro ABS muestra una tendencia prácticamente constante, por el contrario el PLA muestra una clara tendencia decreciente. Esto se debe a que el PLA es un material mucho más hidróscopico que el Enviro ABS por lo que le afecta en mayor medida la presencia de humedad.

En el caso de la degradación mediante luz, en ambos casos (Enviro ABS y PLA) se muestra una subida de la tensión máxima al comienzo de los ensayos, esto puede ser debido a la disminución de la humedad en las probetas gracias al efecto de la temperatura y luz. Se observa que esta subida es mayor en el caso del PLA ya que como se ha mencionado anteriormente es un material mucho más sensible a la humedad que el Enviro ABS.

Es importante mencionar que en la semana 5 se fundió la bombilla ligada a la degradación por luz solar. Este contratiempo se puede observar claramente tanto en el PLA como en el Enviro ABS ya que se muestra una clara disminución de la tensión máxima en la semana 6 posiblemente debido a la absorción de humedad en el periodo de tiempo que estuvieron las probetas sin exposición de temperatura y luz. Al volver a activar el ensayo, se vuelve a observar (semana 8) el aumento de la tensión al volver a disminuir la humedad de las probetas.

En las siguientes imágenes se va a mostrar las gráficas de tensión máxima separadas por materiales y degradación para así observar los errores de las medidas. Estas barras de error se han calculado obteniendo el intervalo de confianza de las muestras siguiendo la siguiente ecuación:

$$\bar{X} \pm Z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Siendo \bar{X} la media de las muestras, $Z_{\alpha/2}$ el coeficiente de confianza, σ la desviación típica y n el número de muestras. Para hallar el coeficiente de confianza se ha elegido un valor de α (nivel de confianza) del 95% y buscando la correlación de este valor con las tablas de Z se consigue un valor para el coeficiente de confianza de

$$Z_{\alpha/2} = 1,96.$$

Siguiendo este procedimiento se ha hallado el intervalo de confianza de los valores y de ese modo se han calculado las barras de error de las gráficas de tensión.

En la imagen 4.2 (Enviro ABS degradado mediante luz) se muestra que el error es bastante grande, después de la subida de la primera semana se puede considerar semi-constante y debido al problema surgido con la luz y la semana 5 no se puede observar la correcta evolución de este caso de estudio; en la imagen 4.3 (Enviro ABS degradado mediante agua) el error es bastante notable por lo que no se puede concluir una subida o bajada en la tendencia, parece permanecer constante; en la imagen 4.4 (PLA degradado mediante luz) ocurre una tendencia similar al primer caso ya que las muestras se encuentran dentro del intervalo no se puede llegar a una conclusión en la tendencia que parece constante después de la subida inicial, ocurre el mismo inconveniente en la semana 5 que el comentado en el caso uno; y en la imagen 4.5 (PLA degradado mediante agua) se observa un error pequeño y gracias a ello se observa una clara tendencia a disminuir la tensión conforme pasa el tiempo y el material se degrada mediante agua.

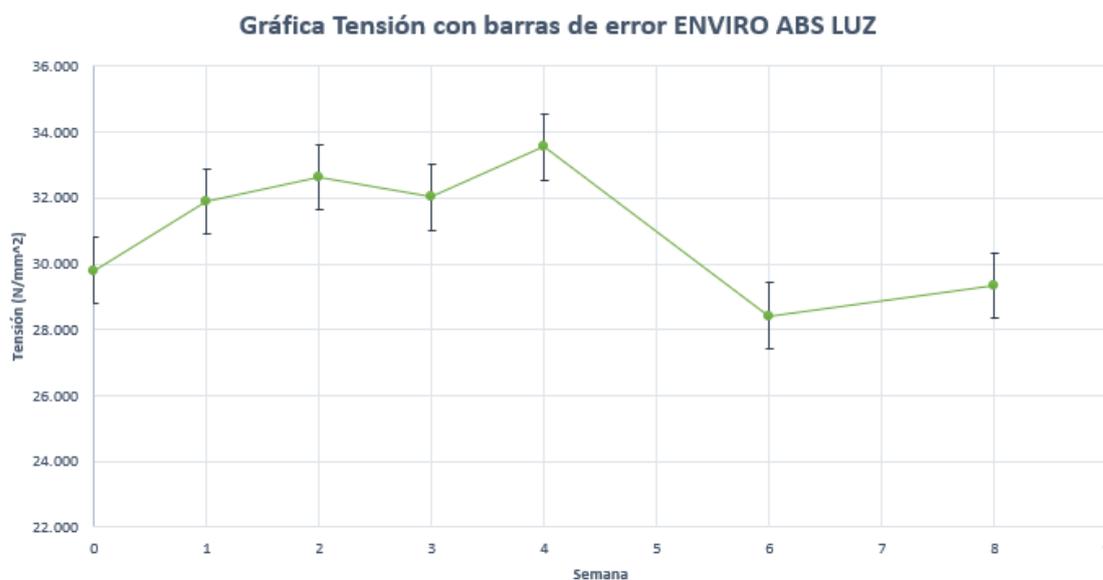


Figura 4.2: Evolución de la tensión del Enviro ABS degradado mediante luz añadiendo barras de error.

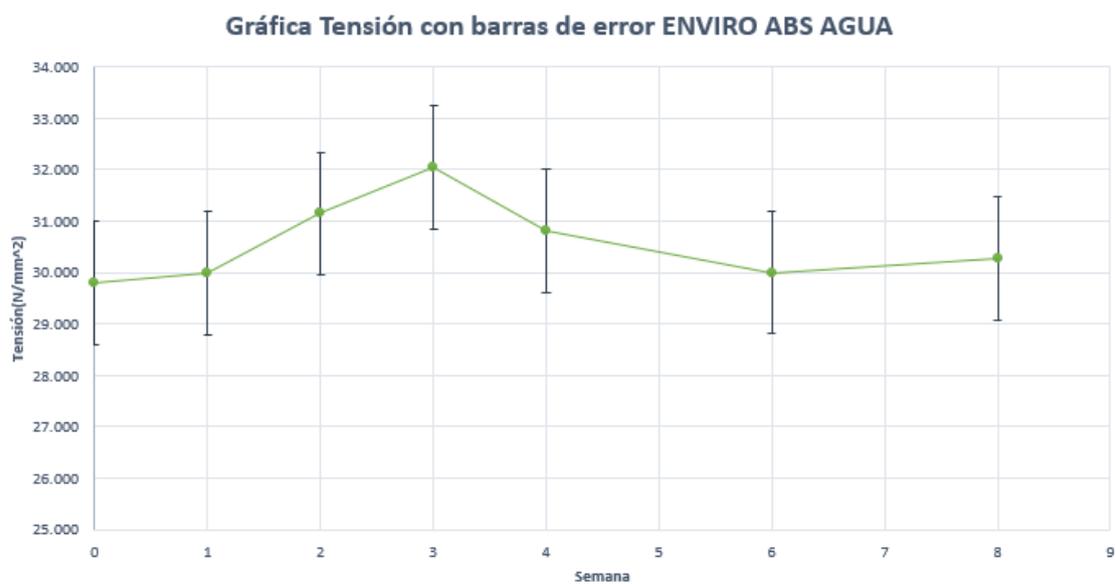


Figura 4.3: Evolución de la tensión del Enviro ABS degradado mediante agua añadiendo barras de error.

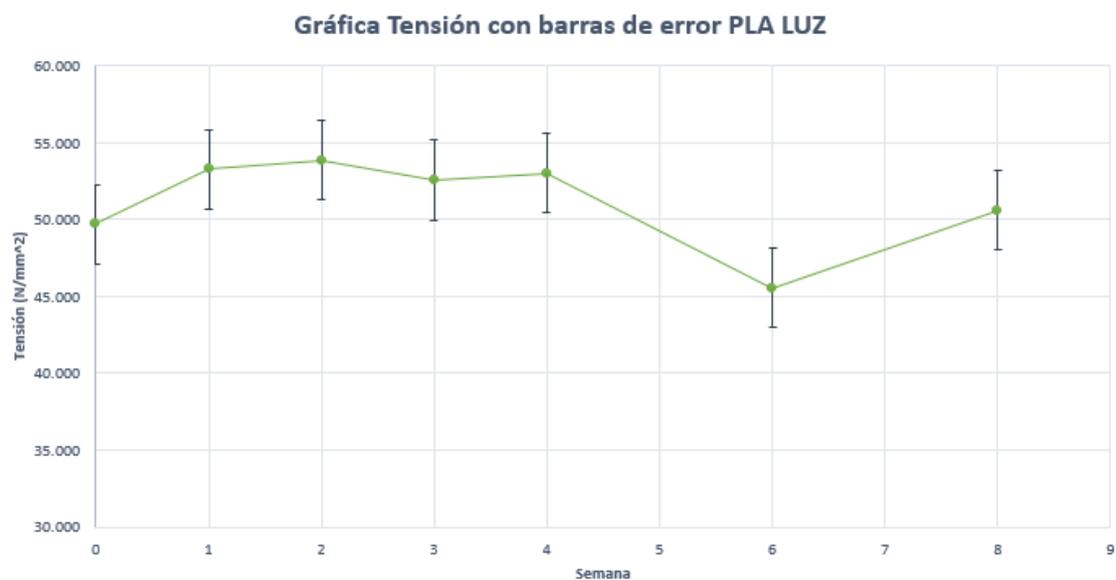


Figura 4.4: Evolución de la tensión del PLA degradado mediante luz añadiendo barras de error.

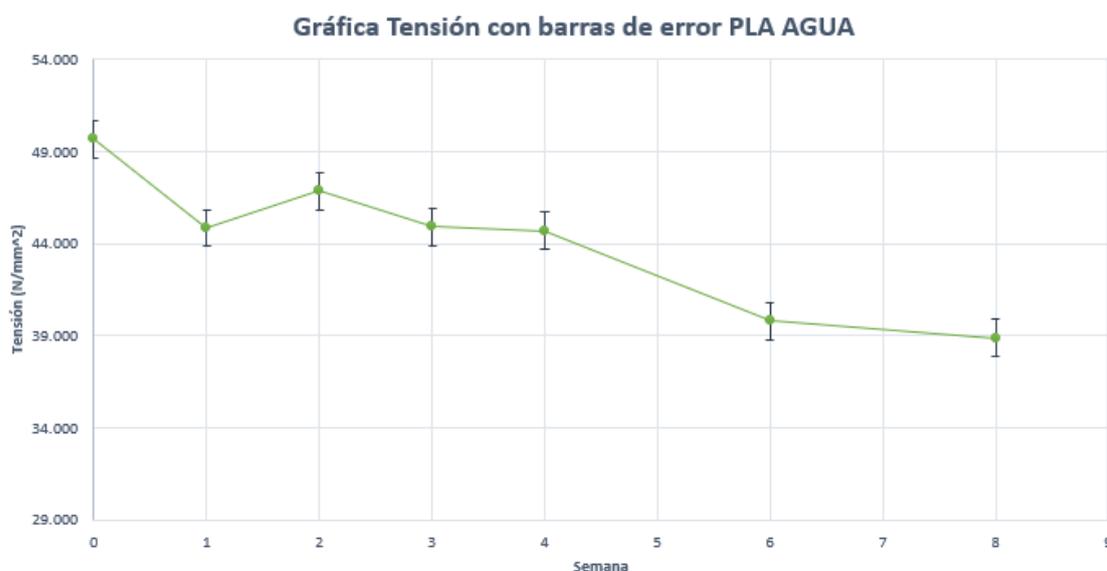


Figura 4.5: Evolución de la tensión del PLA degradado mediante agua añadiendo barras de error.

En la gráfica 4.6 se muestra la evolución del coeficiente elástico durante las 8 semanas de duración del estudio.

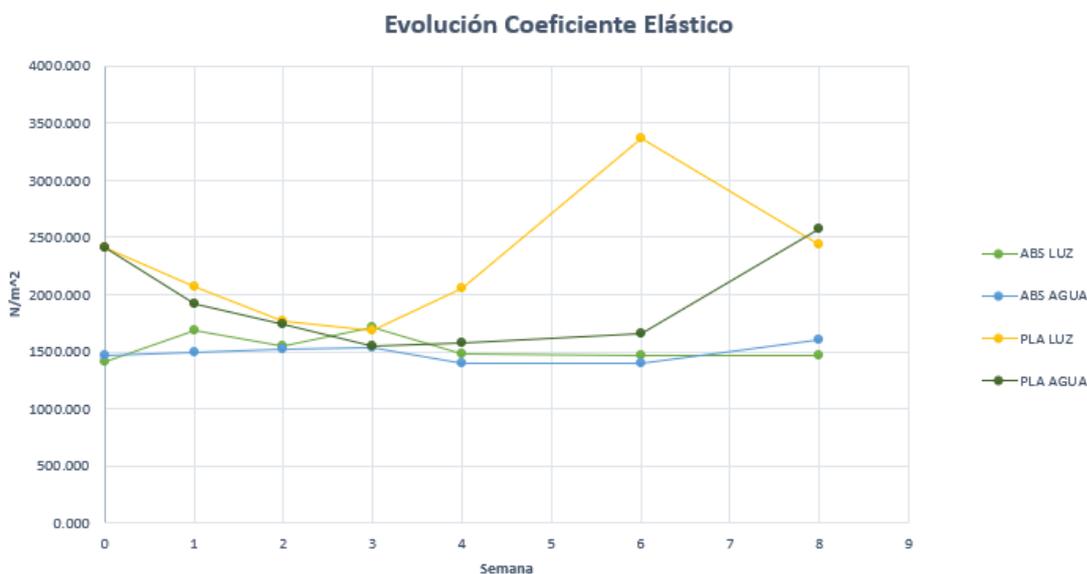


Figura 4.6: Evolución de los valores medios de Coeficiente Elástico a lo largo de las 8 semanas.

En el caso del Enviro ABS tanto degradación por luz como por agua se muestra una clara tendencia constante en la cual el valor final no es muy dispar al inicial. Por otro lado en el caso del PLA, tanto degradación por luz como por agua se muestra una tendencia en 'U' en la cual se observa una decadencia en los valores las primeras semanas para llegar a un valor mínimo y volver a subir superando incluso al valor inicial. Esto hace ver que el material se vuelve más plástico en las primeras semanas (zonas decrecientes) para luego volver a fragilizarse (zonas crecientes); en el caso de

PLA LUZ se muestra una bajada brusca en la semana 8 esto puede ser debido a un inconveniente en la semana final del proyecto en el cual la bombilla, la cual se usaba para el ensayo de degradación por luz, explotó quemando todas las probetas como se puede observar en la imagen 4.7.



Figura 4.7: Representación de las probetas quemadas después de la semana 8.

Otro dato a comentar de la gráfica es que se observa que el Enviro ABS es menos frágil que el PLA. Estos datos que se han comentado no son del todo reales ya que las gráficas de tensión de estos materiales no tienen una zona elástica recta para medir su pendiente y así hallar el Módulo de Young, tienen una zona elasto-plástica sin punto de fluencia ya que no existe ese cambio de zona elástica a plástica; debido a esto los resultados obtenidos de la coeficiente elástico y elongación no pueden ser tratados como si fuera otro tipo de materiales con las zonas elástica y plástica bien definida.

En la gráfica 4.8 se muestra la evolución de la elongación durante el tiempo del ensayo.

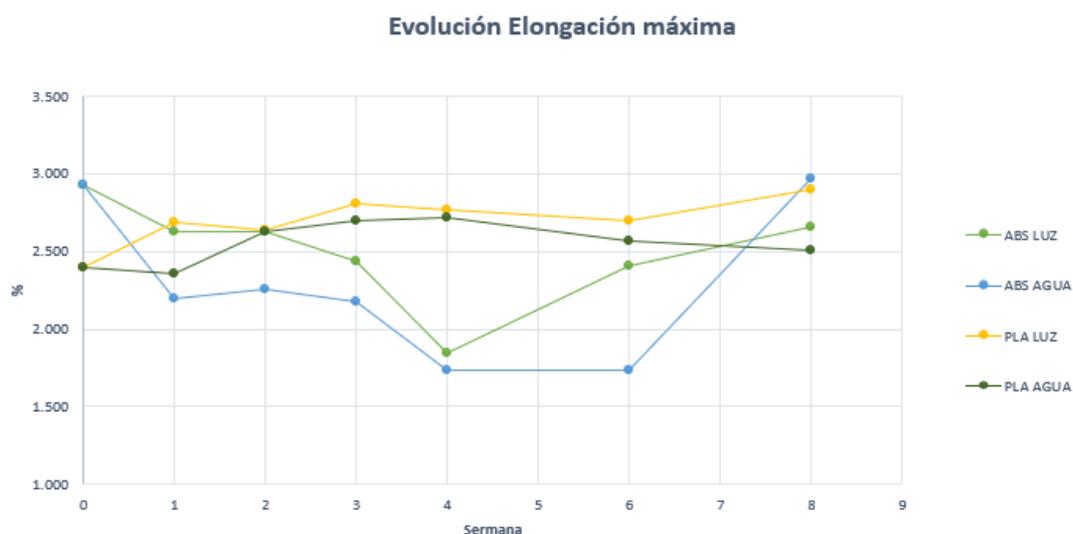


Figura 4.8: Evolución de los valores medios de Elongación máxima a lo largo de las 8 semanas.

En este caso se observa una respuesta completamente inversa al caso anterior, los dos casos de PLA tienen una tendencia prácticamente constante y los dos casos de Enviro ABS tienen una primera disminución de valores las primeras semanas para llegar a un mínimo y volver a crecer. Aunque como se ha comentado, estos datos no pueden ser estudiados como en el caso de otros materiales al tener una única zona elasto-plástica.

En la gráfica 4.9 se muestra la evolución del área transversal de las probetas a lo largo de las semanas de duración del ensayo.

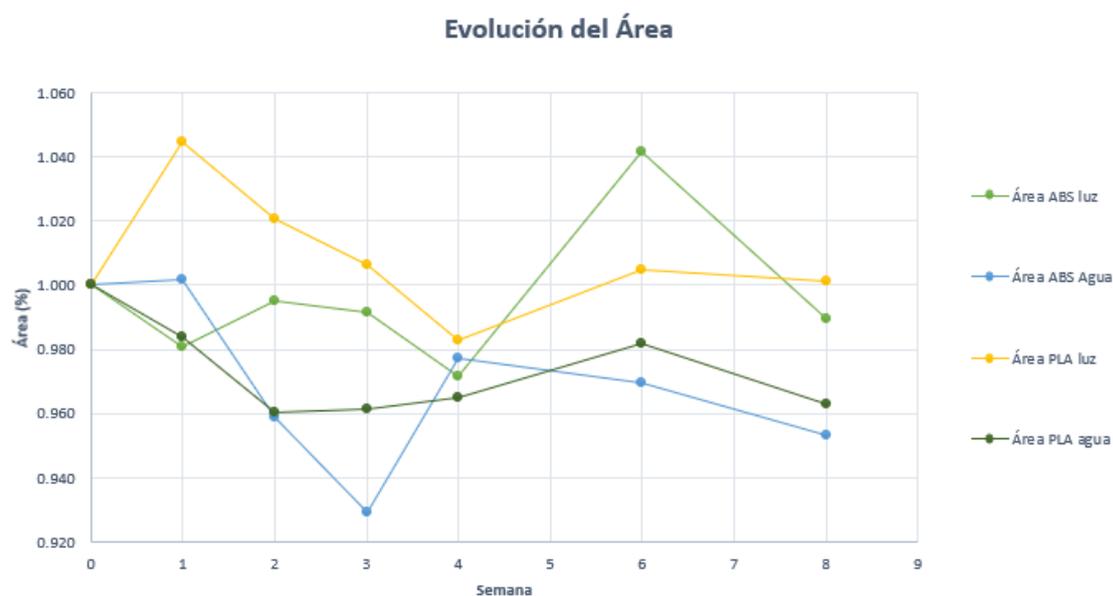


Figura 4.9: Evolución de los valores medios de área a lo largo de las 8 semanas.

En el caso de la evolución del área no se muestra una tendencia clara ni del PLA y

del Enviro ABS en ambas degradaciones. Algo que si se puede comentar es que las variaciones en el área son muy pequeñas aún pasando los dos meses que ha durado el ensayo.

En la gráfica 4.10 se observa la evolución de la masa de las probetas a lo largo del periodo de duración del estudio.

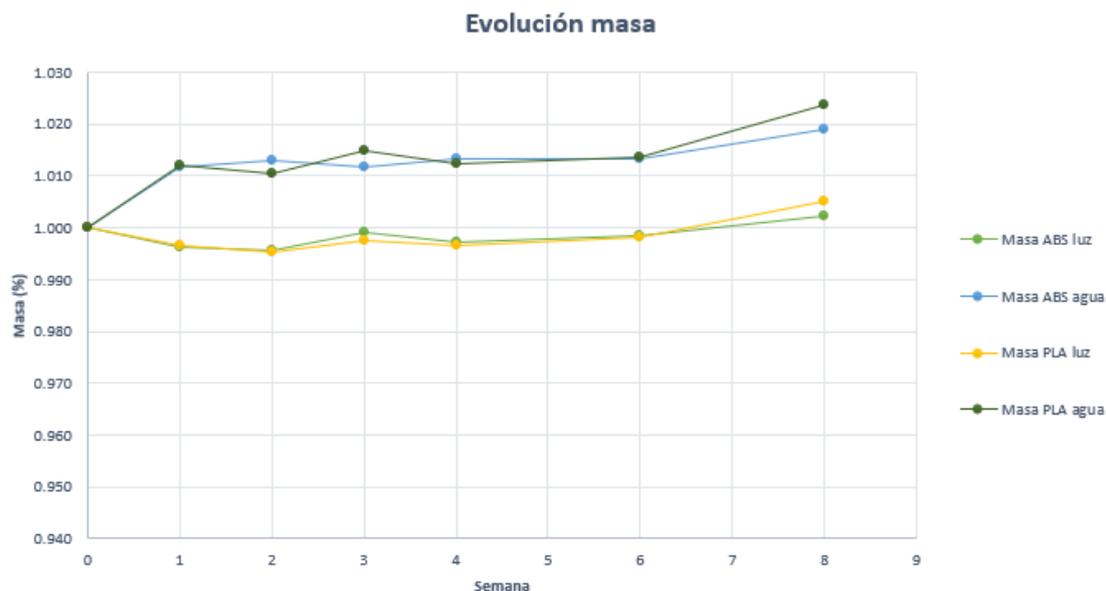


Figura 4.10: Evolución de los valores medios de masa a lo largo de las 8 semanas.

En el caso de la evolución de la masa se puede comprobar que en el caso de la degradación mediante agua la masa tiende a subir bastante en las primeras semanas ya que está absorbiendo humedad en gran medida. En el cuanto a la degradación por luz ocurre lo contrario, se pierde masa, debido a la pérdida de humedad en las probetas. Al final en todos los casos se nota un ligero aumento que puede no ser concluyente debido a que se necesita más tiempo de ensayo para que las probetas tengan mayor grado de degradación.

4.1.2 Desglose de las gráficas de tracción

En este apartado se estudiará con mayor profundidad las gráficas de tracción de cada uno de los ensayos en la semana inicial y la última semana del estudio.

En las gráficas 4.11 y 4.12 se muestran las dos gráficas de tracción para el material Enviro ABS degradado mediante agua en las semanas 0 y 8 respectivamente.

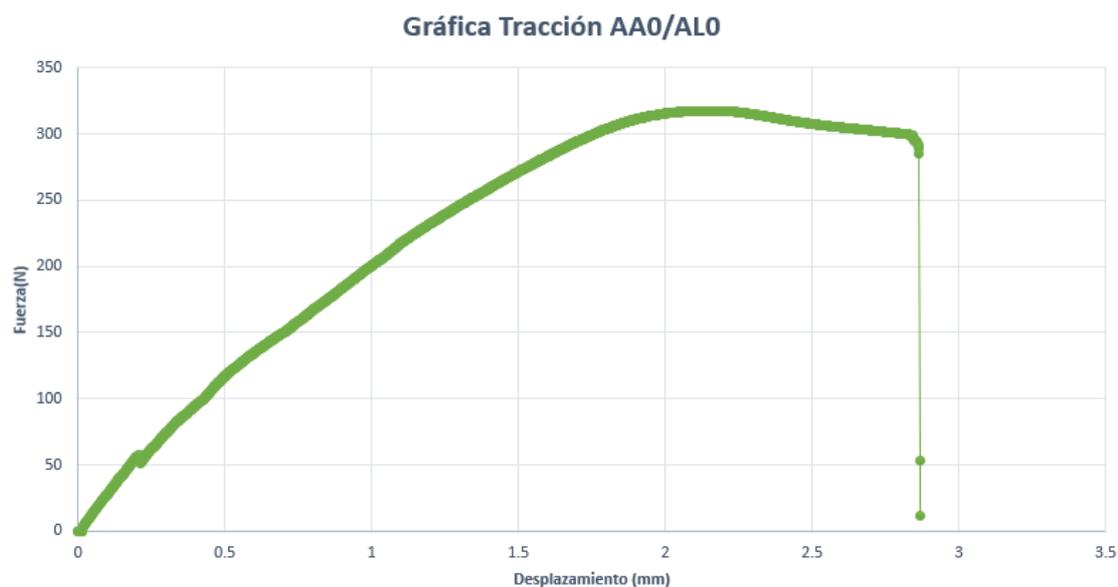


Figura 4.11: Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante agua en la semana 1.

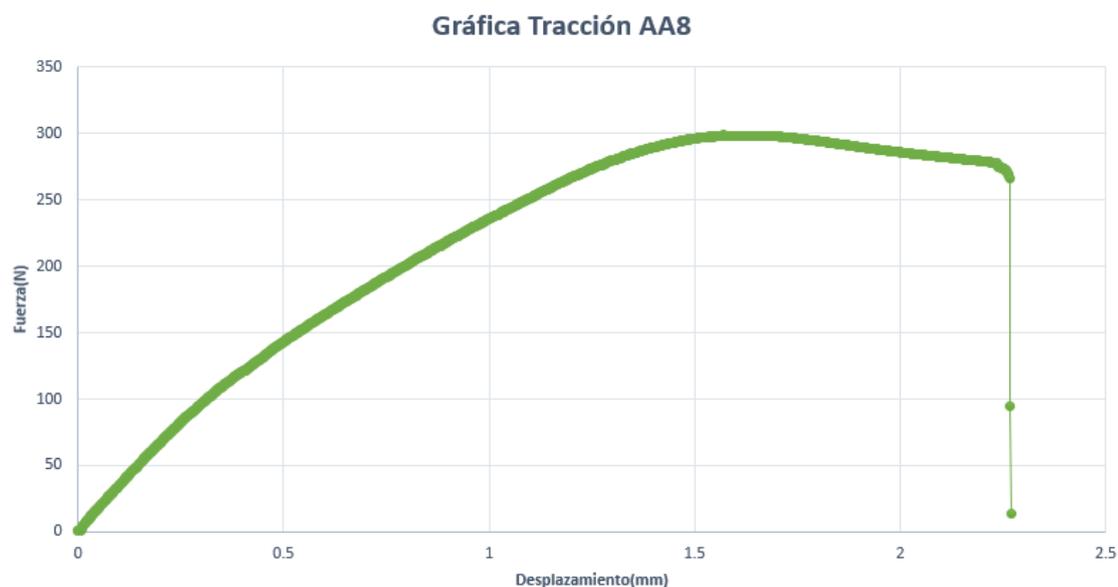


Figura 4.12: Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante agua en la semana 8.

En estas gráficas no se nota una diferencia notable al finalizar la zona de subida (zona 'elástica'), como se ha comentado en el apartado 2.3 este tipo de gráficas pueden ser de fluencia discontinua aunque al ser una región elasto-plástica en su conjunto no se puede notar gran diferencia en las mismas .

En las gráficas 4.13 y 4.14 se muestran las dos gráficas de tracción para el material Enviro ABS degradado mediante luz solar en las semanas 0 y 8 respectivamente.

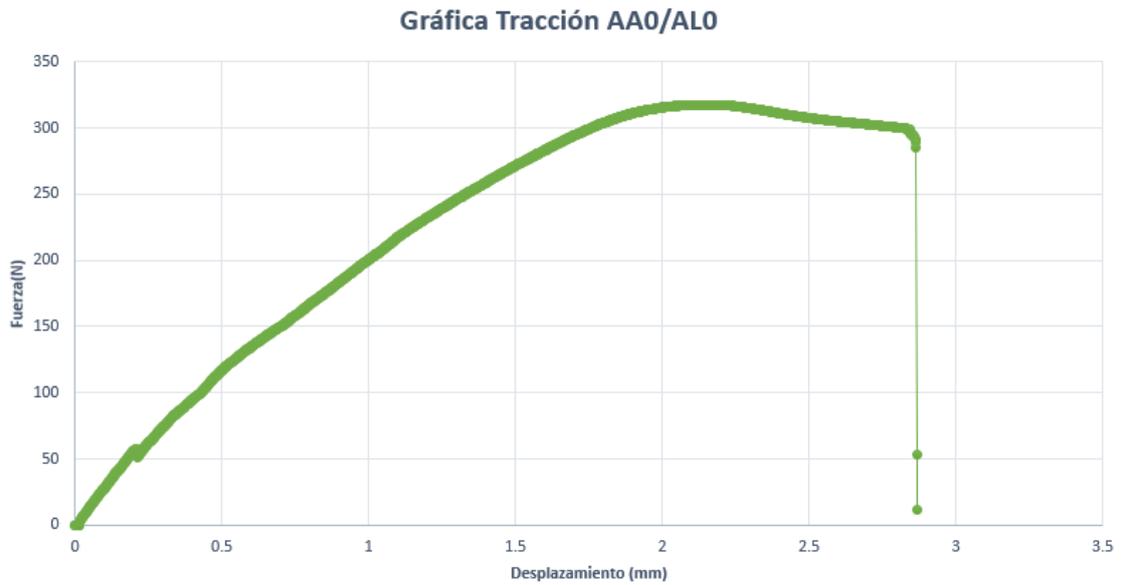


Figura 4.13: Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante luz solar en la semana 1.

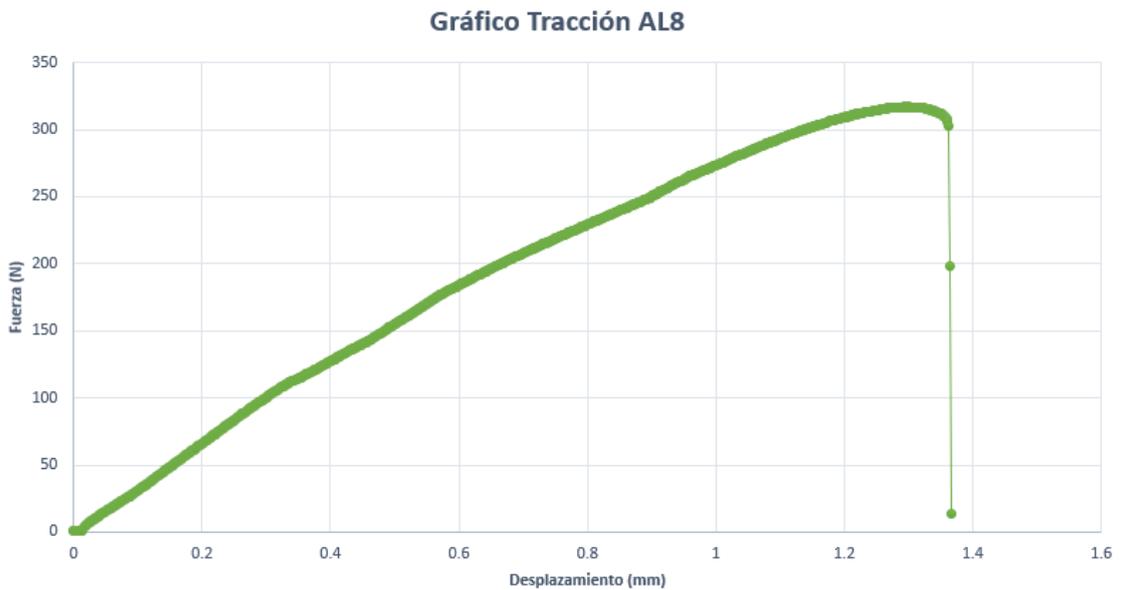


Figura 4.14: Gráfica de tracción del material Enviro ABS por degradación mediante luz solar en la semana 8.

Se puede observar claramente como la probeta en la semana 0 fractura prácticamente duplicando el desplazamiento obtenido en el ensayo de la semana 8. Esta disminución va a la par de la disminución de la zona 'plástica' o zona de fluencia, haciendo que el material fracture antes encontrando esta fractura casi al momento de hallar el punto elástico en la semana 8.

En las gráficas 4.15 y 4.16 se muestran las dos gráficas de tracción para el material PLA degradado mediante agua salina en las semanas 0 y 8 respectivamente.



Figura 4.15: Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante agua en la semana 1.

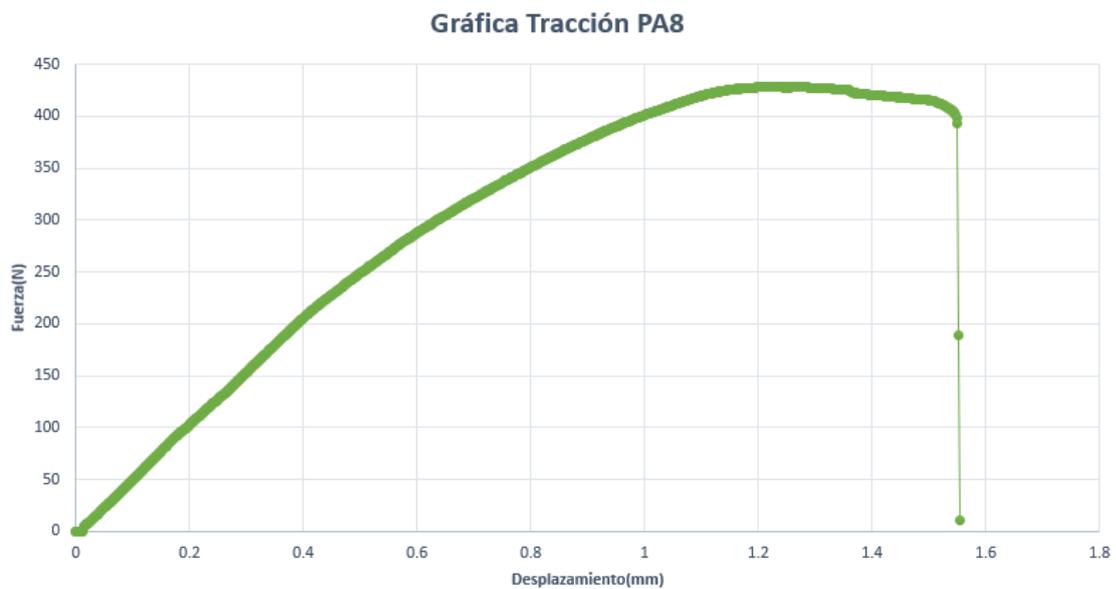


Figura 4.16: Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante agua en la semana 8.

En este caso no se muestra una gran diferencia en las gráficas, por matizar, el PLA tiene una gráfica elasto-plástica al igual que el ABS y no existe una región recta. El desplazamiento es un poco menor en la semana 8 y la gran diferencia notoria es la disminución de la fuerza máxima desde la semana 0 a la 8.

En las gráficas 4.17 y 4.18 se muestran las dos gráficas de tracción para el material PLA degradado mediante luz solar en las semanas 0 y 8 respectivamente.



Figura 4.17: Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante luz solar en la semana 1.

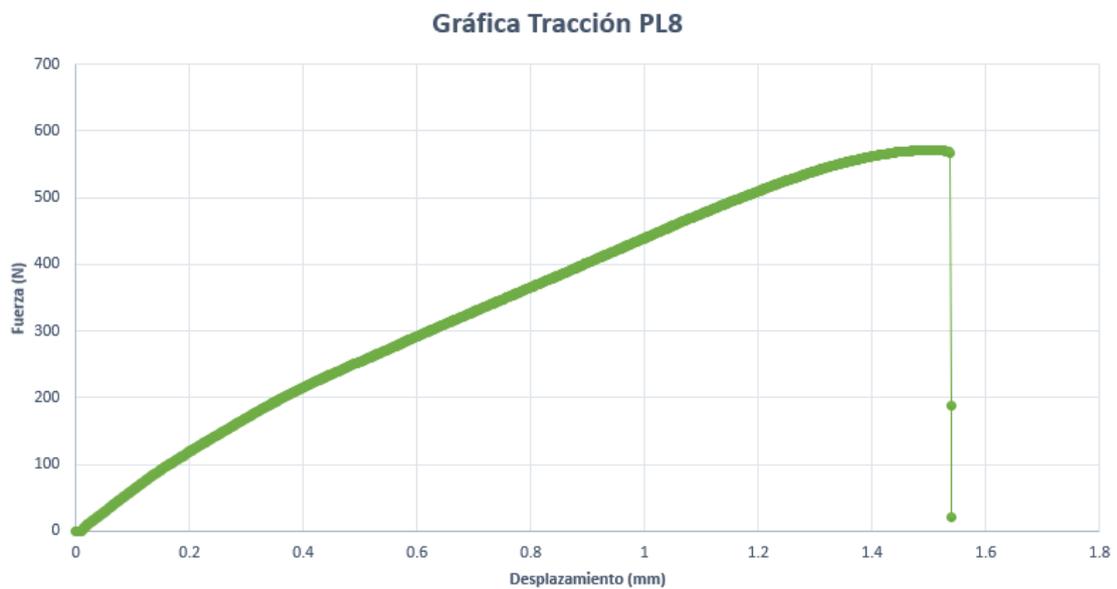


Figura 4.18: Gráfica de tracción del material PLA por degradación mediante luz solar en la semana 8.

Ambas gráficas son muy similares, no se observa una diferencia notoria, únicamente se podría añadir que en la semana 8 el desplazamiento antes de rotura es menor que en la semana inicial.

Después de estos comentarios no se puede concluir que exista una diferencia notoria clara en la respuesta a la tracción de los materiales después de 8 semanas de ensayo.

4.2 Resultados obtenidos mediante microscopia

En este apartado se mostrarán y comentarán algunas imágenes de las probetas después de su rotura mediante microscopía.

En la imagen 4.19 se ve una imagen de cada uno de los dos diferentes materiales junto con las dos diferentes degradaciones en cada una de las semanas de ensayo.

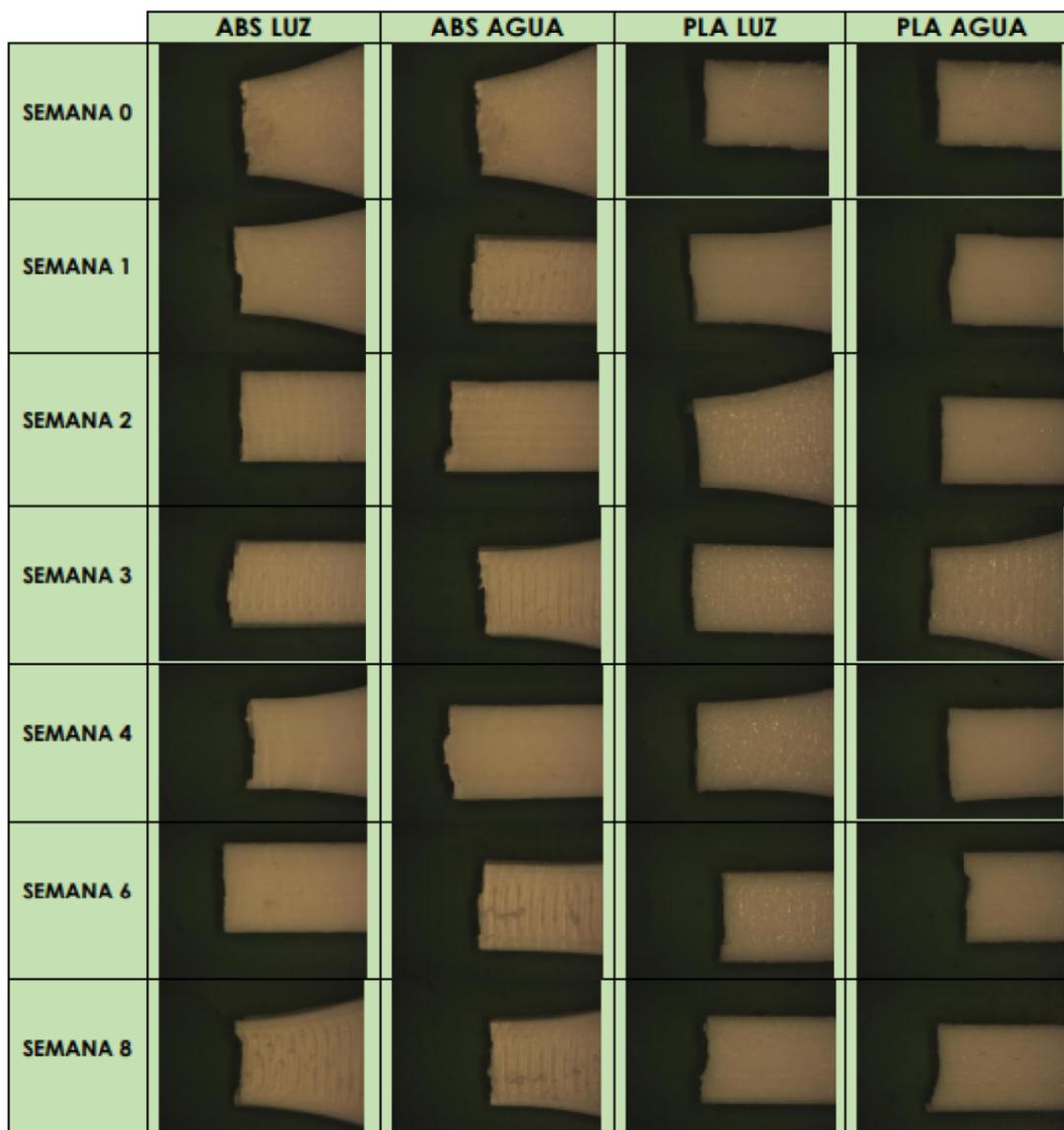


Figura 4.19: Evolución probetas vistas por microscopia.

En esta vista longitudinal no se observa un cambio destacable de la rotura como para asegurar que es debido a la degradación.

A continuación, se mostrará una imagen transversal (Figura 4.20) cuya función será la ilustración de las capas mediante las cuales se ha fabricado las probetas.

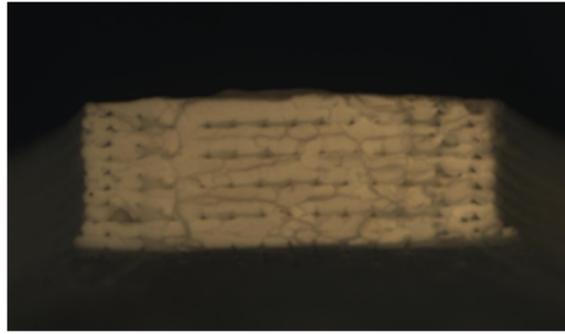
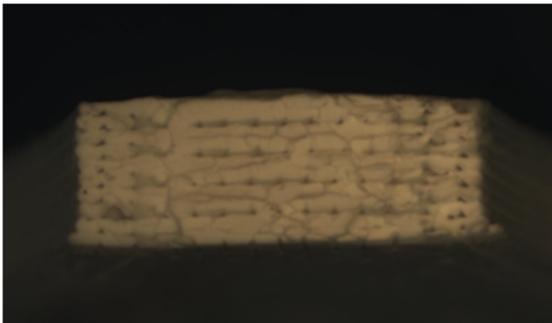


Figura 4.20: Disposición de las capas del proceso de fabricación.

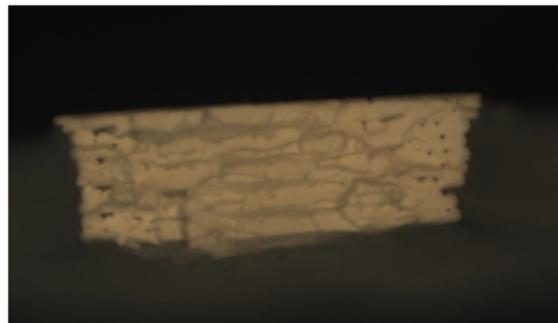
Las capas de todas las probetas están en 0° y 90° de ahí a que en la imagen se muestra con claridad las fibras longitudinales y transversales

Para concluir el estudio de microscopía, se compararán las imágenes transversales de la semana inicial con la final para comprobar si existen posibles cambios o alteraciones.

En las imágenes 4.21a y 4.21b se muestra la evolución del Enviro ABS mediante degradación por agua desde la semana 0 a la semana 8.



(a) AA0.



(b) AA8.

Figura 4.21: Imagen transversal de la fractura.

Se observa una clara diferencia en ambas imágenes ya que en la imagen de la semana 8 se muestra las zonas de deformación un poco más plástica aunque sigue siendo una fractura frágil, esto concuerda con las gráficas de tracción asociadas al Enviro ABS degradadas por agua.

En las imágenes 4.22a y 4.22b se muestra la evolución del Enviro ABS mediante degradación por luz desde la semana 0 a la semana 8.

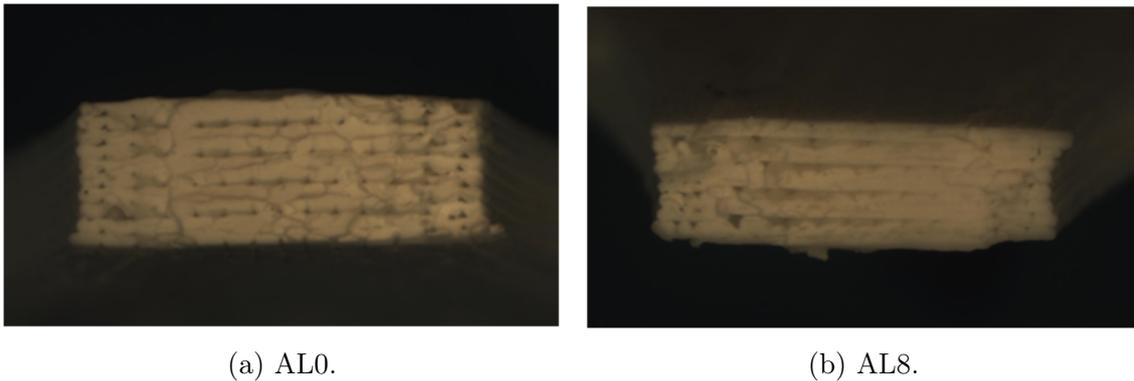


Figura 4.22: Imagen transversal de la fractura.

En este caso la diferencia principal que se observa son la aparición de pequeños orificios que podría ser picaduras debida a la degradación, ya que la fractura es parecida aunque se puede observar una zona más deformada a la derecha de la probeta al no diferenciarse con claridad las capas.

En las imágenes 4.23a y 4.23b se muestra la evolución del PLA mediante degradación por agua desde la semana 0 a la semana 8.

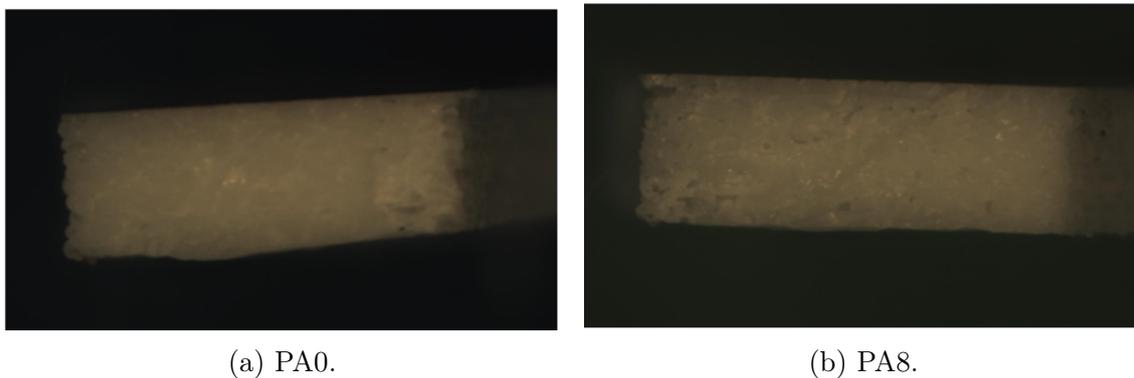


Figura 4.23: Imagen transversal de la fractura.

En primer lugar en estas imágenes se muestra una clara diferencia en la vista transversal con el Enviro ABS y el PLA ya que en esta ocasión no es posible la clara diferencia de las capas y las direcciones de las capas. En cuanto a la diferencia entre la semana 0 y la 8, en esta última se puede observar algunas zonas sin material como si fueran picaduras producidas por la deformación.

En la imagen 2.25 del ensayo de Ram Krishna et al. [64] se muestran cómo evoluciona el PLA frente a la degradación mediante humedad en un periodo de 30 días y comenta la aparición de picaduras las cuales podemos ver representadas en la imagen de la semana 8 de degradación mediante agua de mar.

En las imágenes 4.24a y 4.24b se muestra la evolución del PLA mediante degradación por luz desde la semana 0 a la semana 8.

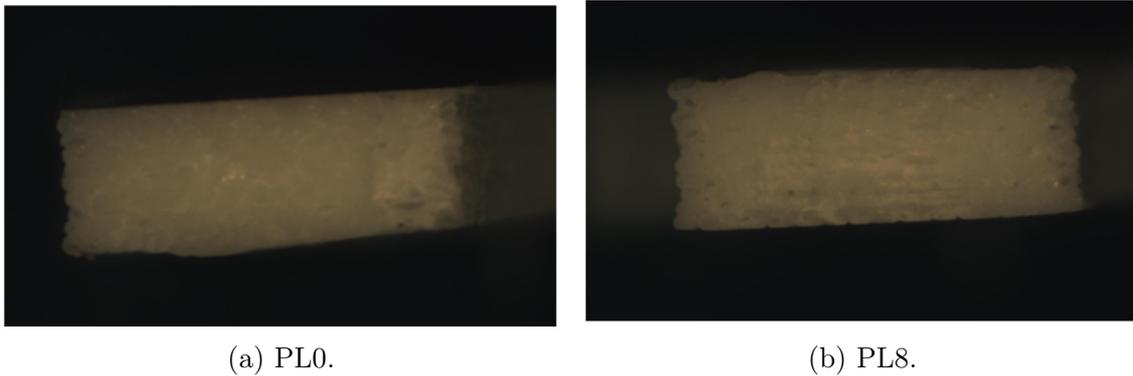


Figura 4.24: Imagen transversal de la fractura.

En este caso no hay una diferencia clara entre las imágenes en la que se pueda apreciar la degradación en la imagen de la semana 8 aunque se puede observar un ligero desgaste en la zona inferior de la misma ya que se observa diferencias entre esa zona y el resto de área.

Estos resultados están frenados por el periodo de duración del ensayo, por ejemplo como se puede observar en el ensayo de Padmalatha Kakanuru et al. [65] la degradación comienza en el día 58 mientras que antes de ese día el material gana peso; en el ensayo de Yun Zhao et al. [66] se muestra una degradación *in vitro* durante 12 meses e *in vivo* durante 18 meses. Otro caso es el ensayo de Anurag Singh et al. [71] en el cual después de un estudio de la degradación del PLA en una solución de fosfato a 37 °C afirma que tarda 150 días en degradarse.

Otro factor aparte del tiempo que influye en gran medida a la corrosión es la presencia de microorganismos, como se puede comprobar en el ensayo de K.-M. Lee et al. [68] en el cual se degrada PHB en presencia de hongos y las zonas más degradadas son alrededor de estos o en el ensayo de Imam, SH et al. [69] donde se estudia la degradación del PHBV en agua de mar y agua de manglares y se obtiene una mayor degradación del material en el agua de manglares donde existe una mayor concentración de microorganismos.

Otra forma de acelerar la degradación es añadiendo otros materiales al PLA para crear materiales compuesto, en el ensayo de Dan Huang et al. [72] se muestra una degradación mayor en los materiales de PLA con mayor porcentaje de PVA o como el ensayo de Ricardo Donate et al [73] que estudiando PLA:CaCO₃:beta-TCP 95:2,5:2,5 concluye (2.32) que los materiales compuestos se degradan en mayor medida que el PLA para un mismo periodo de tiempo.

Capítulo 5

Conclusión y líneas futuras

Para la realización de este proyecto se ha estudiado el comportamiento de dos polímeros frente a la degradación. Estos polímeros son PLA y Enviro ABS elegidos por ser biodegradables y muy utilizados dentro de la industria, buscando con ello un cambio en el uso de materiales derivados del petróleo a materiales biodegradables. Para la realización del estudio se han fabricado las probetas mediante tecnología FDM, se han diseñado en un programa CAD y luego se han añadido los parámetros de fabricación pertinentes en uno CAM para su correcta impresión; para el proceso de degradación, se ha dejado a ambos materiales en agua de mar y expuesto a luz durante ocho semanas y para comprobar las variaciones obtenidas se han pesado, medido sus dimensiones y se ha llevado a cabo un estudio de sus propiedades mecánicas realizando ensayos de tracción.

Por último, se han estudiado las probetas fracturadas mediante microscopía para comprobar si existían diferencias en la fractura o en la estructura interna de las mismas.

Todo esto se ha ligado con el estudio de otros autores para así comparar resultados, saber qué ensayos existían sobre la degradación de materiales biodegradables y poder obtener conclusiones más allá del proyecto realizado.

En base a los resultados obtenidos en el apartado 4 se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La respuesta mecánica del Enviro ABS es mejor que la del PLA para un periodo de degradación de 8 semanas. Mostrando mejores resultados en ensayos de tracción, principalmente en el estudio de la tensión máxima.
- La degradación del Enviro ABS no es notoria en 8 semanas y se ha degradado prácticamente de igual manera en los dos medios de estudio (luz y agua).
- En el caso del PLA si existe diferencia en la degradación del material según medio de estudio. En el caso de luz existe una pequeña subida de la tensión máxima debido a la eliminación de humedad en el material; pero las probetas degradadas mediante agua de mar si muestran una tendencia a disminuir propiedades (como se ha visto en los resultados de tracción) y un cambio en su estructura interna (como se ha observado en las imágenes de microscopía con la aparición de picaduras, apartado 4.2 imagen 4.23b).
- No se han podido extraer conclusiones claras de los resultados de deformación

y coeficiente elástico al ser polímeros los cuales no tienen zonas elásticas y plásticas definidas y se unen ambas en una zona elasto-plástica en la cual aplicar la ley de Hooke puede traer error.

- Ambos materiales muestran una buena respuesta mecánica a la degradación para considerarse buenos sustitutos del ABS convencional, siendo incluso el Enviro ABS una mejor opción. Aunque es importante mencionar que como se ha comentado en el apartado 2.5.2 esta solución no es definitiva ya que además de eliminar el uso de los materiales derivados del petróleo hay que fomentar el reciclaje y compostaje de los bioplásticos; esta tarea pertenece tanto a los gobiernos (creando leyes que beneficien estas ideas y construyendo fábricas de compostaje) como a la sociedad ya que sino existe un cambio en la mentalidad del uso de los plásticos y los materiales desechables en general cualquier solución biodegradable no será 100 % efectiva.
- Se debe tener en cuenta en la degradación por luz que por ejemplo, España cuenta con una media de 7 horas diarias de luz, las cuales no son todas igual de invasivas. En este estudio, las probetas han estado 24 horas al día recibiendo una luz equivalente a la más potente del día por lo que se puede suponer que en tiempo real de por ejemplo un dron de regadío que esté fabricado por este material podría equivaler a 194 días de uso sin tener en cuenta otro tipo de parámetros que afecten a su degradación.

Después de nombrar estas conclusiones y teniendo en cuenta la reflexión al final del apartado de resultados 4.2 en la cual se discute como se podrían modificar los parámetros clave del ensayo (tales como tiempo de duración del ensayo, microorganismos que afecten a la degradación o un cambio en los materiales de ensayo) en base a otros autores, se observan con claridad los siguientes pasos futuros a dar en este proyecto. En primer lugar se puede mantener las mismas condiciones iniciales de ensayo pero aumentar el tiempo de degradación hasta 150 o 200 días; por otro lado se puede variar o añadir un tercer medio de degradación en el cual sea abundante la presencia de microorganismos y así comprobar los efectos que estos tienen en la degradación; además se podría añadir materiales compuestos al estudio y realizar comparaciones con los resultados obtenidos de los materiales puros ya estudiados manteniendo los medios de degradación.

En cambio, en cuanto al equipo usado, se podría realizar la degradación por luz solar con una luz específica con el espectro completo de luz solar, así se asemejaría más a la realidad; otra opción es dejar el material al aire libre en el cual le dará luz natural aunque este ensayo estaría acotado por los días nublados o de lluvia y las horas de luz diarias no obstante sería interesante mostrar resultados reales.

En cuanto a aplicaciones futuras que podría tener el proyecto abarca cualquier producto de plástico que no requiera de tener propiedades físicas concretas o demasiado elevadas y que tengan una vida útil relativamente corta o media. Dentro de este espectro encontramos múltiples objetos desde carcasas para móviles (los cuales suelen durar 1-3 años), juguetes para niños, utensilios de cocina o de oficina, vajillas, drones, implantes, piezas específicas de algunos elementos complejos, robots o cualquier cosa que el ser humano sea capaz de imaginar que tengan estas características. La

verdadera ventaja de esta tecnología es poder fabricar en cada casa el objeto que sea necesario, poder diseñar, imprimir, utilizar y reciclar tu propio drone (por ejemplo) y que cuando este acabe su vida útil exista su correcto reciclaje y compostaje para que la huella de carbono que genere sea mínima y así, poder volver a iniciar el proceso desde el inicio; que esto sea aplicable a cualquier objeto de estas características tanto a nivel industrial como doméstico sería un gran avance.

Como ya se ha comentado anteriormente para que este futuro idílico sea posible es necesario un cambio de mentalidad generalizado, además de una correcta educación sobre plásticos y su correcto reciclaje. Es cierto, que en la actualidad no es posible abarcar en su totalidad estas iniciativas pero científicos de todo el mundo luchan día a día por encontrar pequeñas y grandes soluciones a este gran problema de los plásticos y la emergencia climática. Al final, todo comienza por un pequeño cambio en la mentalidad de la sociedad y uniendo eso a los grandes avances científicos y tecnológicos es posible ver una alternativa real en un periodo no muy amplio de tiempo a todas estas ideas que se plantean.

Bibliografía

- [1] Yeon-Gil Jung Jing Zhang. Additive manufacturing: Materials, processes, quantifications and applications, 2018.
- [2] Johannes Karl Fink. 3d industrial printing with polymers, 2019.
- [3] UNE. Fabricación aditiva. principios generales. terminología (iso/astm 52900:2015), 2017. Accedido 03/05/2021.
- [4] Susana Sanchez Restrepo. Fdm o modelado por deposición fundida, te explicamos todo!, 2017. URL <https://www.3dnatives.com/es/modelado-por-deposicion-fundida29072015/>. Accedido 24/02/2021.
- [5] Materialise. La conversión de filamentos en piezas de calidad industrial, s.f. URL <https://www.materialise.com/es/manufacturing/tecnologia-de-impresion-3d/modelado-por-deposicion-fundida>. Accedido 24/02/2021.
- [6] Tridimx. Todos los detalles sobre la tecnología de impresión 3d fdm, 2019. URL <https://www.tridimx.com/blog/todos-los-detalles-sobre-la-tecnologia-de-impresion-3d-fdm/>. Accedido 6/03/2021.
- [7] Todo-3D. Fdm-fff o modelado por deposición fundida, 2017. URL <https://todo-3d.com/fdm-fff-modelado-deposicion-fundida/>. Accedido 6/03/2021.
- [8] ISOTools. Industria 4.0, ¿qué debemos saber?, 2018. URL <https://www.isotools.org/2018/07/12/industria-4-0-que-debemos-saber/>. Accedido 1/03/2021.
- [9] Geinfor. ¿qué puede hacer la impresión 3d por el planeta?, s.f. URL <https://geinfor.com/blog/industria-40/>. Accedido 1/03/2021.
- [10] Samad M. E. Sepasgozar 1, Anqi Shi, Liming Yang, Sara Shirowzhan, and David J. Edwards. Additive manufacturing applications for industry 4.0: A systematic critical review, 2020.
- [11] Universidad de La Laguna. Ensayos mecánicos ii: Tracción, s.f. URL https://jmcacer.webs.ull.es/CTMat/Practicas%20Laboratorio_archivos/traccion.pdf. Accedido 18/05/2021.

- [12] AREATECNOLOGIA. Ensayo de tracción, s.f. URL <https://www.areatecnologia.com/materiales/ensayo-de-traccion.html>. Accedido 18/05/2021.
- [13] Jairo Carrero. Establecimiento de un procedimiento para calcular la incertidumbre en ensayos de tracción en barras corrugadas para refuerzo de concreto, 2014. Accedido 18/05/2021.
- [14] Miguel Cervera Ruiz and Elena Blanco Díaz. Mecánica de estructuras, 2014. Accedido 18/05/2021.
- [15] Gustavo Ismael Pacheco Carpio. Análisis de tracción de probetas impresas en 3d mediante deposición de hilo fundido de pla, abs y pla/mla, 2019. Accedido 18/05/2021.
- [16] Noelia Manjón. Plásticos biodegradables: qué son y tipos, 2019. URL <https://www.ecologiaverde.com/plasticos-biodegradables-que-son-y-tipos-1986.html/>. Accedido 19/02/2021.
- [17] Toni de Frutos. Filamento biodegradable. desde cáñamo a algas, para encontrar el mejor filamento ecofriendly., s.f. URL https://www.hwlibre.com/filamento-biodegradable-mejor-filamento-ecofriendly/#Filamento_Biodegradable. Accedido 6/03/2021.
- [18] Tresdpro admin. ¿qué material utilizan las impresoras 3d?, 2019. URL <https://tresdpro.com/que-material-utilizan-las-impresoras-3d/>. Accedido 5/03/2021.
- [19] Nacho Morato. El pcl o policaprolactona, 2015. URL <https://www.ikkaro.com/pcl-policaprolactona/>. Accedido 5/03/2021.
- [20] Mariano. Acetato de polivinilo, 2012. URL <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/02/el-poliacetato-de-vinilo-acetato-de.html>. Accedido 5/03/2021.
- [21] BCN3D. Pva, s.f. URL <https://www.bcn3d.com/es/producto/pva-bcn3d-filamentos/>. Accedido 5/03/2021.
- [22] BCN3D. Pva, 2019. URL <https://www.bcn3d.com/es/producto/pva-bcn3d-filamentos/>. Accedido 5/03/2021.
- [23] Plástico. Genecis, transforma desechos alimentarios en filamentos 3d, 2019. URL <https://www.plastico.com/temas/Entendiendo-las-diferencias-entre-compostables,-bioplasticos-y-biodegradables+95010?pagina=2/>. Accedido 5/03/2021.
- [24] Abax3d. Filamento PLA. ¿conoces su historia y características?, 2020. URL <https://abax3dtech.com/2020/10/19/filamento-pla-conoces-su-historia-y-caracteristicas/>. Accedido 1/03/2021.

- [25] Marilu Stea. Ácido poliláctico: estructura, propiedades, síntesis, usos, 2020. URL <https://www.lifeder.com/acido-polilactico/>. Accedido 6/03/2021.
- [26] Universitat Jaume I. Propiedades y limitaciones., s.f. URL <https://sites.google.com/view/poliacidolactico-coma/poli%C3%A1cido-l%C3%A1ctico/propiedades-del-pla>. Accedido 6/03/2021.
- [27] Mariano. Políácido láctico (PLA), 2011. URL <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/08/poliacido-lactico-pla.html>. Accedido 6/03/2021.
- [28] impresoras3D.com. El material de impresión abs y sus características, 1970. URL <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/acrilonitrilo-butadieno-estireno-abs>. Accedido 6/03/2021.
- [29] Michael Molitch-Hou. Biodegradable abs filament thanks to our friends, bacteria!, 2015. URL <https://3dprintingindustry.com/news/biodegradable-abs-filament-thanks-to-our-friends-bacteria-55616/>. Accedido 1/03/2021.
- [30] TRSD. Primer filamento abs biodegradable para impresión 3d, 2019. URL <https://impresiontresde.com/abs-biodegradable-impresion-3d/>. Accedido 1/03/2021.
- [31] Universidad de Barcelona. Acrilonitrilo-butadieno-estireno (abs), s.f. URL <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/acrilonitrilo-butadieno-estireno-abs>. Accedido 6/03/2021.
- [32] Textos Científicos. Abs, 2005. URL <https://www.textoscientificos.com/polimeros/abs>. Accedido 6/03/2021.
- [33] HXX. Materiales de impresión 3d (i): Pla (ácido poliláctico), 2015. URL <http://hxx.es/2015/03/12/materiales-de-impresion-3d-i-pla-acido-polilactico/>. Accedido 6/03/2021.
- [34] HXX. Materiales de impresión 3d (ii): Abs (acrilonitrilo butadieno estireno), 2015. URL <http://hxx.es/2015/03/23/materiales-de-impresion-3d-ii-abs-acrilonitrilo-butadieno-estireno/>. Accedido 6/03/2021.
- [35] Prospector. Acrilonitrilo butadieno estireno (abs) propiedades típicas generic abs, s.f.. URL <https://plastics.ulprospector.com/es/generics/1/c/t/acrilonitrilo-butadieno-estireno-abs-properties-processing>. Accedido 6/03/2021.
- [36] 3DPrintlife. 3d printlife enviro eco-friendly abs 3d printer filament, 2005. URL <https://www.3dprintlife.com/enviro-abs>. Accedido 6/03/2021.
- [37] Prospector. Ácido poliláctico (pla) propiedades típicas, s.f.. URL <https://plastics.ulprospector.com/es/generics/34/c/t/acido-polilactico-pla-properties-processing>. Accedido 19/03/2021.

- [38] Greenpeace. Plásticos, s.f. URL <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/>. Accedido 19/02/2021.
- [39] TRSD. Impresión 3d en la lucha contra el cambio climático, 2019. URL <https://impresiontresde.com/impresion-3d-en-la-lucha-contr-el-cambio-climatico/>. Accedido 19/02/2021.
- [40] Equo. Cuál es la situación, s.f. URL <https://nomasplastico.partidoequo.es/cual-es-la-situacion-2/>. Accedido 19/02/2021.
- [41] Begoña Barba de Alba. ¿Valen todos los plásticos biodegradables para compostaje?, 2020. URL <https://search-proquest-com.bibezproxy.uca.es/docview/2403395582/1049E09D84374817PQ/70{?}accountid=14495/>. Accedido 19/02/2021.
- [42] Travesía Pirenaica. El problema del plástico en el medio ambiente, 2019. URL <https://travesiapirenaica.com/problema-plastico-en-el-medio-ambiente/>. Accedido 21/02/2021.
- [43] Jorge Sáez Vicente. Impacto del plástico en el medio ambiente, 2019. URL <https://blogs.ucjc.edu/cc-transporte-logistica/2019/07/impacto-del-plastico-en-el-medio-ambiente/>. Accedido 21/02/2021.
- [44] Roll'eat. ¿cuáles son los efectos del plástico en el medioambiente?, 2020. URL <https://rolleat.com/es/impacto-ambiental-del-plastico/>. Accedido 21/02/2021.
- [45] Encolombia. Cómo afecta el plástico al medio ambiente, s.f. URL <https://encolombia.com/medio-ambiente/interes-a/como-afecta-el-plastico/>. Accedido 21/02/2021.
- [46] Ricardo Estévez. La contaminación del plástico no entiende de fronteras, 2013. URL <https://www.ecointeligencia.com/2013/09/contaminacion-plastico-fronteras/>. Accedido 21/02/2021.
- [47] RAJA. Tipos de plÁsticos biodegradables en el mundo del embalaje, 2019. URL <https://www.rajapack.es/blog-es/embalaje/tipos-plasticos-biodegradables/>. Accedido 20/02/2021.
- [48] Vivir Sin Plástico. Plásticos biodegradables, 2015. URL <https://vivirsinplastico.com/plasticos-biodegradables/>. Accedido 20/02/2021.
- [49] Sarah Gibbens. What you need to know about plant-based plastics, 2018. URL <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/are-bioplastics-made-from-plants-better-for-environment-ocean-plastic/>. Accedido 20/02/2021.
- [50] TRSD. Una revisión al impacto ambiental de la impresión 3d, 2019. URL <https://impresiontresde.com/una-nueva-revision-al-impacto-ambiental-de-la-impresion-3d/>. Accedido 1/03/2021.

-
- [51] Brent Stephens, Parham Azimi, Zeineb El Orch, and Tiffanie Ramos. Atmospheric environment, 2013.
- [52] TRSD. El reciclaje de la impresión 3d, 2019. URL <https://impresiontresde.com/el-reciclaje-en-la-impresion-3d/>. Accedido 1/03/2021.
- [53] Marta Moreira. ¿qué puede hacer la impresión 3d por el planeta?, 2018. URL <https://www.elindependiente.com/desarrollo-sostenible/2018/09/10/que-podra-hacer-la-impresion-3d-por-el-planeta/>. Accedido 1/03/2021.
- [54] EL PARLAMENTO EUROPEO Y EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA. Directiva (ue) 2019/904 del parlamento europeo y del consejo de 5 de junio de 2019 relativa a la reducción del impacto de determinados productos de plástico en el medio ambiente. Technical report, Unión Europea, Bruselas, 2019. Accedido 21/02/2021.
- [55] Comisión europea. Economía circular: La comisión acoge con satisfacción la adopción final por parte del consejo de nuevas normas sobre los plásticos de un solo uso para reducir los desechos plásticos marinos, 2019. URL https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/IP_19_2631. Accedido 21/02/2021.
- [56] Noticias: Parlamento Europeo. Los plásticos de un solo uso, prohibidos a partir de 2021, 2019. URL <https://www.europarl.europa.eu/news/es/press-room/20190321IPR32111/los-plasticos-de-un-solo-uso-prohibidos-a-partir-de-2021>. Accedido 21/02/2021.
- [57] Susana Pérez de Pablos. Las aplicaciones más creativas de las impresoras 3d, 2015. URL <https://www.bbvaopenmind.com/tecnologia/innovacion/las-aplicaciones-mas-creativas-de-la-impresion-3d/>. Accedido 7/03/2021.
- [58] Bianey Rodríguez. 5 aplicaciones de la impresión en 3d, 2017. URL <https://intelligy.com/blog/2017/05/26/5-aplicaciones-de-la-impresion-en-3d/>. Accedido 7/03/2021.
- [59] Albert Alsina. Las aplicaciones más Útiles de las impresoras 3d, s.f. URL <https://oasys-sw.com/aplicaciones-mas-utiles-impresoras-3d/>. Accedido 7/03/2021.
- [60] Adicomt. Aplicaciones, s.f. URL <https://www.adicomt.com/impresion3d/aplicaciones>. Accedido 7/03/2021.
- [61] Makermex. 8 áreas donde la impresión 3d crea innovación, s.f. URL <http://makermex.com/blog/manufactura-digital-1/post/8-areas-donde-la-impresion-3d-crea-innovacion-514>. Accedido 7/03/2021.

- [62] T.T. Wohlers, Wohlers Associates, R.I. Campbell, R. Huff, O. Diegel, and J. Kowen. Wohlers report 2019: 3d printing and additive manufacturing state of the industry, 2019. ISBN 9780991333257. URL <https://books.google.es/books?id=jy4KxQEACAAJ>.
- [63] T. Wohlers, Wohlers Associates (Firm), R.I. Campbell, O. Diegel, R. Huff, and J. Kowen. Wohlers report 2020: 3d printing and additive manufacturing state of the industry, 2020. ISBN 9780991333264. URL <https://books.google.es/books?id=sRG7zQEACAAJ>.
- [64] Ram Krishna Upadhyay, Ashish Kumar Mishra, and Arvind Kumar. Mechanical degradation of 3d printed pla in simulated marine environment, 2020. Accedido 7/03/2021.
- [65] Padmalatha Kakanuru and Kishore Pochiraju. Moisture ingress and degradation of additively manufactured pla, abs and pla/sic composite parts, 2020. Accedido 7/03/2021.
- [66] Yun Zhao, Hui Liang, Shiqiang Zhang, Shengwei Qu, Yue Jiang, and Minfang Chen. Effects of magnesium oxide (mgo) shapes on in vitro and in vivo degradation behaviors of pla/mgo composites in long term, 2020. Accedido 7/03/2021.
- [67] L Mairiza, Mariana, M Ramadhany, and C A Feviyussa. The effect of starch-garlic powder ratio on degradation rate of gadung starch bioplastic, 2018. Accedido 8/03/2021.
- [68] K.-M. Lee, D. F. Gimore, and M. J. Huss. Fungal degradation of the bioplastic phb (poly-3-hydroxybutyric acid), 2005. Accedido 8/03/2021.
- [69] SH Imam, SH Gordon, RL Shogren, TR Tosteson, NS Govind, and RV Greene. Degradation of starch-poly(beta-hydroxybutyrate-co-beta-hydroxyvalerate) bioplastic in tropical coastal waters, 1999. Accedido 8/03/2021.
- [70] Mina Karimi-Avargani, Faranak Bazooyar, Davoud Biria, Akram Zamani, and Mikael Skrifvars. The special effect of the aspergillus flavus and its enzymes on biological degradation of the intact polylactic acid (pla) and pla-jute composite, 2020. Accedido 8/03/2021.
- [71] Anurag Singh, Rui Miranda Guedes, Diana Paiva, and Fernão D. Magalhães. Experiment and modelling of the strain-rate-dependent response during in vitro degradation of pla fbres, 2020. Accedido 8/03/2021.
- [72] D Huang, ZD Hu, TY Liu, B Lu, ZC Zhen, GX Wang, and JH Ji. Seawater degradation of pla accelerated by water-soluble pva, 2020. Accedido 8/03/2021.
- [73] Ricardo Donate, Mario Monzón, María Elena Alemán-Domínguez, and Zaida Ortega. Enzymatic degradation study of pla-based composite scaffolds, 2020. Accedido 8/03/2021.
- [74] Aenor. Plásticos. determinación de las propiedades en tracción. parte 1: Principios generales. (iso 527-1:2012)., 2020. Accedido 18/03/2021.

- [75] iAgua. ¿cómo es la salinidad del mar mediterráneo?, 2017. URL <https://www.iagua.es/noticias/espana/agencia-espacial-europea/17/05/12/como-es-salinidad-mar-mediterraneo>. Accedido 18/03/2021.