



Vigilada Mineducación

Mejoramiento de la procesabilidad del PET reciclado: Evaluación de mezclas poliméricas para mitigar degradación y mejorar estabilidad en la extrusión de filamento de impresión 3D con PET posconsumo

Improving the processability of recycled PET: Evaluation of polymer blends to mitigate degradation and improve stability in the extrusion of 3D printing filament with post-consumer PET

Autor: Jose Roberto Lazo Lobo

Artículo de Investigación

Asesor:

Carlos Arturo Rodriguez Arroyave

UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA

Mejoramiento de la procesabilidad del PET reciclado: Evaluación de mezclas poliméricas para mitigar degradación y mejorar estabilidad en la extrusión de filamento de impresión 3D con PET posconsumo

Resumen

Se desarrolló un filamento para impresión 3D FDM (*Fused Deposition Modeling*) de botellas de PET reciclado y PETG vía *melt blending* en una extrusora de filamento de baja producción con el propósito de mejorar la procesabilidad del PET y ampliar las posibilidades de reciclaje de ambos materiales. Al ser el PETG un material comercial usado en FDM, se evaluó el efecto de este polímero en la mezcla con PET en términos de la estabilidad de diámetro del filamento y las propiedades de tensión en filamento aún sin imprimir. La elección del PETG fue resultado de una primera etapa de análisis cualitativo de calidad, en la cual se evaluaron como otros materiales afectaban la estabilidad del proceso; se obtuvo una mejora en este al contrarrestar la degradación del PET durante el procesamiento, y la mezcla con PETG resultó en una morfología regular que indica cierto grado de miscibilidad entre los dos polímeros, además se obtuvieron resultados de esfuerzo máximo y elongación que mejoraron levemente al PETG

El presente estudio explora alternativas a sitios de reciclaje no centralizados, a pequeña y mediana escala, reduciendo así los gastos logísticos en el manejo de los residuos plásticos al hacer uso del modelo de economía circular.

Palabras clave: *melt blending*, procesamiento, economía circular

Abstract

A filament for 3D printing FDM (*Fused Deposition Modeling*) of recycled PET bottles and PETG was developed via *melt blending* in a low production filament extruder with the purpose of improving the processability of PET and expanding the recycling possibilities of both materials. As PETG is a commercial material used in FDM, the effect of this polymer in the mixture with PET was evaluated in terms of the diameter stability of the filament and the tensile properties in filament not yet printed. The choice of PETG was the result of a first stage of qualitative quality analysis, in which it was evaluated how other materials affected the stability of the process; An improvement in this was obtained by counteracting the degradation of PET during processing, and the mixture with PETG resulted in a regular morphology that indicates a certain degree of miscibility between the two polymers, in addition the results of maximum stress and elongation slightly improved the PETG

This study explores alternatives to non-centralized, small and medium-scale recycling sites, thus reducing logistical expenses in the management of plastic waste by making use of the circular economy model.

Key words: Melt blending, processability, circular economy

I. Introducción

La manufactura aditiva, que fue inventada hace más de 30 años bajo el nombre de prototipado rápido, se encuentra ahora ganando terreno en el mercado, fabricando cada vez más piezas finales [1], y diversificándose, llegando a diferentes nichos de mercado, caseros/entretenimiento e industriales. Su valor comercial, evidentemente, sigue en el prototipado rápido, el cual inicia con un diseño 3D computarizado (CAD); este archivo se convierte en una pieza sólida que por la naturaleza del proceso abre un abanico de posibilidades, para combinar desempeño mecánico y bajo peso (uso de material) [2].

Existen varios tipos de manufactura aditiva, la más efectiva en términos de costo/beneficio es la FDM: *Fused Deposition Modeling* [3], la cual se basa en la deposición de material polimérico fundido en capas hasta completar la pieza; últimamente, dicha manufactura ha llamado la atención de la comunidad científica por su potencial para reinventar los parámetros de diseño, cuyo impacto en el desempeño mecánico estático [4], dinámico [5] y tiempo de construcción [6] de la pieza ha sido estudiado.

La fabricación de filamento, que es el proceso previo a la impresión FDM, se ha realizado utilizando procesos de transformación de plástico a escala media con maquinaria especializada [7] y con extrusoras de filamento basadas en planos de código abierto [8], lo cual permite que exista hoy en día un mercado para este tipo de maquinaria destinada a centros de reciclaje a baja escala, experimentación y usuarios aficionados, con marcas conocidas como FilaBot, FilaExtruder, 3Devo, entre otros [9]. Estas empresas aplican un modelo de negocio basado en la necesidad de usar economía circular en los materiales de impresión, la cual implica una metodología que se basa en la extensión de la vida útil y recuperación de materiales y su estructura, en donde un sistema de procedimientos asegura la estabilidad de los materiales usados y el grado en el que pueden permanecer en el ciclo. En otras palabras, el valor del producto se mantiene en la medida de lo posible, y se minimiza el desperdicio[10][11].

La utilización de materiales reciclados en la fabricación de filamentos y posterior uso en FDM se ha estudiado en términos de los efectos de los pasos sucesivos de reciclaje (degradación) en propiedades mecánicas de PLA [12], ABS [13] y PETG en piezas impresas. Estrictamente el proceso de impresión inicia desde la producción del filamento, en donde la estabilidad dimensional del diámetro es la variable de proceso más importante al tener amplio efecto en las piezas impresas, debido a las irregularidades de flujo que se pueden producir en el cabezal de extrusión de la impresora, lo cual puede afectar los resultados de los estudios antes mencionados [14]. Con el fin de minimizar estos efectos, industrialmente se ha establecido una tolerancia estándar en la medida de diámetro de ± 0.05 mm del valor nominal de 1.75 mm

Por otro lado, el PET es un polímero que presenta dificultades en su reciclaje gracias a su sensibilidad y degradación por la humedad, causando incisión en sus cadenas moleculares como principal mecanismo de degradación [15], así como disminución drástica de la viscosidad e irregularidades de flujo que hacen muy difícil su procesamiento; aun así, es el único polímero que tiene totalmente cerrado su ciclo de reciclaje, esto gracias al desarrollo de procesos industriales que ayudan a combatir la incisión de cadenas moleculares, logrando lo que se conoce como *proceso*

botella a botella, en el que una variable es la viscosidad intrínseca, que es una medida indirecta del peso molecular del PET; según el grado de viscosidad intrínseca, el PET es apto para ciertas aplicaciones (ver Tabla 1) [16].

Grado	Uso	I.V.
Fibra	Textil	0.4 - 0.7
	Fibra para llantas	0.72 - 0.98
Lámina	Lámina Biorientada (BOPP)	0.6 - 0.7
	Termoformado	0.7 - 1.0
Botella	Agua	0.7 - 0.78
	Bebida carbonatada	0.78 - 0.85
Ingeniería	Usos técnicos	1.0 - 2.0

Tabla 1: Usos del PET según su I.V.

En impresión 3D FDM, el PET no es un material comercial, a diferencia de su versión amorfa: el PETG, que es un material ideado para aplicaciones de manufactura aditiva; sin embargo, actualmente, gracias a los procesos industriales antes mencionados, se pueden encontrar ciertos filamentos comerciales de PET 100 % reciclado como el BPET [17].

Gracias a la abundancia de PET, y al poseer buenas propiedades mecánicas, se han buscado alternativas para su reciclaje y evaluación de su rendimiento en diferentes aplicaciones; en impresión 3D FDM, se realizaron estudios de propiedades mecánicas en una probeta impresa del modelo de la norma ASTM D638 y se obtuvieron resultados inferiores al PET virgen [7], esto atribuido a la degradación que se sufre en el procesamiento, sin hacer énfasis en su rendimiento de producción de filamento ni en el efecto de esta variable en la impresión de las piezas.

Al ser la degradación en el procesamiento el principal obstáculo para su uso, se han identificado y evaluado ciertos métodos alternativos al *proceso botella a botella*, para contrarrestar el bajo rendimiento y degradación; por ejemplo: extensión de cadena vía extrusión reactiva. La extrusión reactiva es un proceso que ofrece múltiples ventajas, consiste en utilizar la extrusora como un reactor para realizar modificaciones a nivel molecular en los polímeros y mejorar sus propiedades reológicas [16]; se utilizan compuestos químicos denominados extensores de cadena [18] como el anhídrido piroméllítico tetra funcional (*Pyromellitic dianhydride*), que se ha utilizado para la modificación de PET en la producción de filamento de impresión FDM, en el cual se reportó una ostensible mejora en las propiedades de flujo en procesamiento [9].

Por otro lado, se han formulado compuestos poliméricos con el fin de compensar la degradación en la extrusión de filamentos para FDM, logrando así mejorar el rendimiento mecánico en las piezas impresas; entre ellos, se pueden identificar PLA/madera [19] y PLA/Lignina [14]. Además, mezclas entre polímeros para diferentes aplicaciones se han estudiado a fondo para determinar la interacción entre ellos [20] y las propiedades que le transfiere a la pieza final [21][22]. Este proceso constantemente llama la atención pública gracias a que:

- i. se producen nuevos materiales para aplicaciones técnicas, en donde las propiedades de dos o más polímeros se combinan.
- ii. el uso de mezclas en materiales reciclados puede disminuir costos de separación y hace del reciclaje una actividad menos difícil [20].

Teniendo en mente las ventajas resultantes de las mezclas de polímeros, se propuso una serie de experimentos a partir de diferentes materiales, con fines exploratorios y basados en estudios previos para evaluar sus efectos en el procesamiento del PET reciclado, tomando en cuenta tres aspectos del proceso de extrusión de filamento como estabilidad dimensional de este y rendimiento mecánico del filamento producido.

II. Metodología

Se realizó un proceso de *melt blending* en una extrusora de filamento experimental que consta de una unidad de extrusión monohusillo, para generar mezclas de una serie de materiales con PET de botella posconsumo, se hizo una matriz de experimentos de carácter iterativo, de prueba y error, basados en estudios anteriores, para obtener un filamento de impresión 3D FDM de diámetro nominal de 1.75 mm apto para análisis. La primera etapa de análisis fue cualitativa sobre las características superficiales del filamento y estabilidad del diámetro en los primeros minutos de la extrusión. En la segunda etapa, se realizó un análisis de los valores de diámetro de filamento obtenido durante de toda la operación de extrusión. Se incluyeron pruebas de tensión para determinar el rendimiento mecánico de las mezclas e imágenes SEM, con el fin de evaluar el grado de dispersión logrado en la operación. Se utilizaron polímeros vírgenes y de uso popular en la impresión 3D FDM como PLA y PETG con fines comparativos.

Materiales

Los materiales utilizados se describen en la siguiente tabla:

Origen	Material	Codigo	Detalles
Reciclado	Botellas de PET posconsumo	B-PET	Varios fabricantes del Valle de Aburrá
Reciclado	PETG, Piezas impresas	R-PETG	Piezas impresas
Reciclado	PET Reciclado Industrial, ENKA de Colombia	P-PET	IV: 0.68 dL/g, granulado
Virgen	PLA, Luminy LX175 de Corbion	PLA	Grado extrusión, granulado
Virgen	PETG, SkyGreen K2012 de SK Chemicals	V-PETG	IV: 0.78 dL/g, Grado extrusión, granulado
Virgen	EVA, Evatane 28-05 de Arkema	EVA 28	28% Vinil acetato
Virgen	EVA, Escorene Ultra LD 728.61 de Exxon Mobil	EVA 18	18% Vinil acetato
Virgen	TPU, Desmopan 3491 de Covestro	TPU	Granulado
Virgen	HDPE, B529 de Sabic	HDPE	Granulado

Tabla 2: Descripción de materiales usados

Las botellas de PET posconsumo transparentes de varios fabricantes de la ciudad de Medellín-Colombia fueron suministradas por la empresa Kaptar Effiteco S.A.S. Se les removieron manualmente tapas y etiquetas, luego fueron trituradas en un molino marca 3Devo modelo SHR3D IT, que consiste en un desfibrador y granulador para obtener escamas, cuyos tamaños fueron clasificados por medio de tamices, con el fin de clasificar las escamas de PET de 1-2 mm; de esta manera, se controla la fusión de dichas escamas en la extrusora. Luego, para remover impurezas como polvo u otros residuos, se lavaron en dos etapas: primero con agua fría y detergente sin aroma ni color, después con una solución de 1% de hidróxido de sodio a 50 °C en una lavadora centrífuga; este mecanismo se aprovechó para remover posibles residuos de los productos de limpieza usados.

Asimismo, el PETG reciclado se obtuvo de piezas impresas con PETG *SkyGreen* K2012, estas piezas fueron trituradas, tamizadas y lavadas siguiendo el mismo proceso que las botellas de PET, resultando en partículas de forma irregular de 1-2 mm de tamaño. El PET Reciclado industrial fue suministrado por la empresa ENKA de Colombia, que proviene 100% de botellas posconsumo sometidas a un proceso industrial de selección de materiales para remover tapas, sellos y etiquetas; el material ya seleccionado pasa a un proceso de lavado, se seca y se extruye para obtener gránulos.

Secado

Para homogenizar los materiales, se hizo un mezclado gravimétrico por 2-3 min, luego todos los materiales usados se secaron con el fin de minimizar la degradación por humedad en el procesamiento. Se utilizó una cámara de vacío marca Binder, modelo VD-28. El PLA y PETG se secaron a 80 °C por 4 horas, las mezclas con P-PET Y B-PET, A 80 °C por 12 h, y B-PET Y P-PET puros a 120 ° por 12h, todos bajo condiciones de vacío, estas condiciones de secado se basaron en estudios previos[23] [16] [24] en donde estas condiciones se consideraron adecuadas para alcanzar una humedad aceptable para extrusión, sin embargo se recomienda el uso de una balanza de humedad que implemente el ensayo de determinación de humedad por pérdida de peso en polímeros (ASTM D6980) el cual no se realizó por falta de equipo adecuado. Los materiales puros y las mezclas se dejaron reposar después del secado por un tiempo de 4h en desecador, para evitar absorción de humedad previo al procesamiento y sobrecalentamiento en la tolva del extrusor de filamentos.

Producción de filamentos de impresión 3D

Se utilizó la extrusora de filamento *Composer 450* de 3Devo para fabricación de los filamentos con las siguientes características:

Extrusora de Filamento	
Modelo	Composer 450
Resumen	
Temperatura máxima	450 °C
Zonas de Calentamiento	4
Materiales compatibles	PLA, PET-G, PET, ABS, PEEK, PEKK, Nylon
Producción	
Flujo másico	0.7 Kg/h (PLA)
Rango de diámetro del filamento	0.5 - 3 mm
Velocidad de husillo	2 - 15 RPM
Precisión sensor de diámetro	43 micrones

Tabla 3: Especificaciones de la extrusora de filamento Composer 450

El husillo de extrusión de la maquina Composer 450 tiene las siguientes características:

Husillo Composer 450	
Diámetro	20 mm
L/D	16
Paso	22 mm
L/D alimentación	5D
L/D Transición	6.5D
L/D Compresión	4.5D
Mezclador	Pineapple

Tabla 4: Características de husillo de Composer 450

La extrusora de filamento utiliza un método de extrusión por gravedad que se describe en varias fuentes[25], en donde el material a extruir se coloca en la tolva y es fundido por la acción del husillo y las zonas de calentamiento, hasta hacer pasar el material por la boquilla de 4 mm de diámetro. El diámetro de filamento que se obtiene es controlado por un halador, cuya velocidad se controla automáticamente y aumenta o disminuye según la lectura de diámetro de un sensor óptico colocado justo antes de este. La máquina se encuentra bajo patente US2019/0168436 A1 [26]. Las partes más importantes se detallan en la figura 1.

En el caso de los experimentos y mezclas usando PET Y PET-G, las temperaturas de las 4 zonas de calentamiento variaron de 245 a 255 °C, que son temperaturas usuales de procesamiento para estos materiales, y 180 a 190 °C para PLA, velocidad de husillo de 3.0 RPM. El enfriado del filamento se hizo justo después de salir de la boquilla, usando un flujo de aire creado por dos ventiladores; después, paso por la unidad de control de diámetro, sensor óptico y halador, los datos de diámetro versus tiempo se graficaron durante el proceso el cual finalizó con el embobinado.

De esta manera, se obtuvieron aproximadamente 200 g de filamento de cada material; el número de datos recopilados durante la extrusión de esta cantidad es una muestra representativa de 1 Kg según el teorema de valor medio. El filamento obtenido se guardó en un recipiente hermético con gel de sílice a temperatura ambiente, para evitar absorción de humedad.



Figura 1: Parte de la extrusora de filamentos Composer 450 3Devo

Configuración experimental

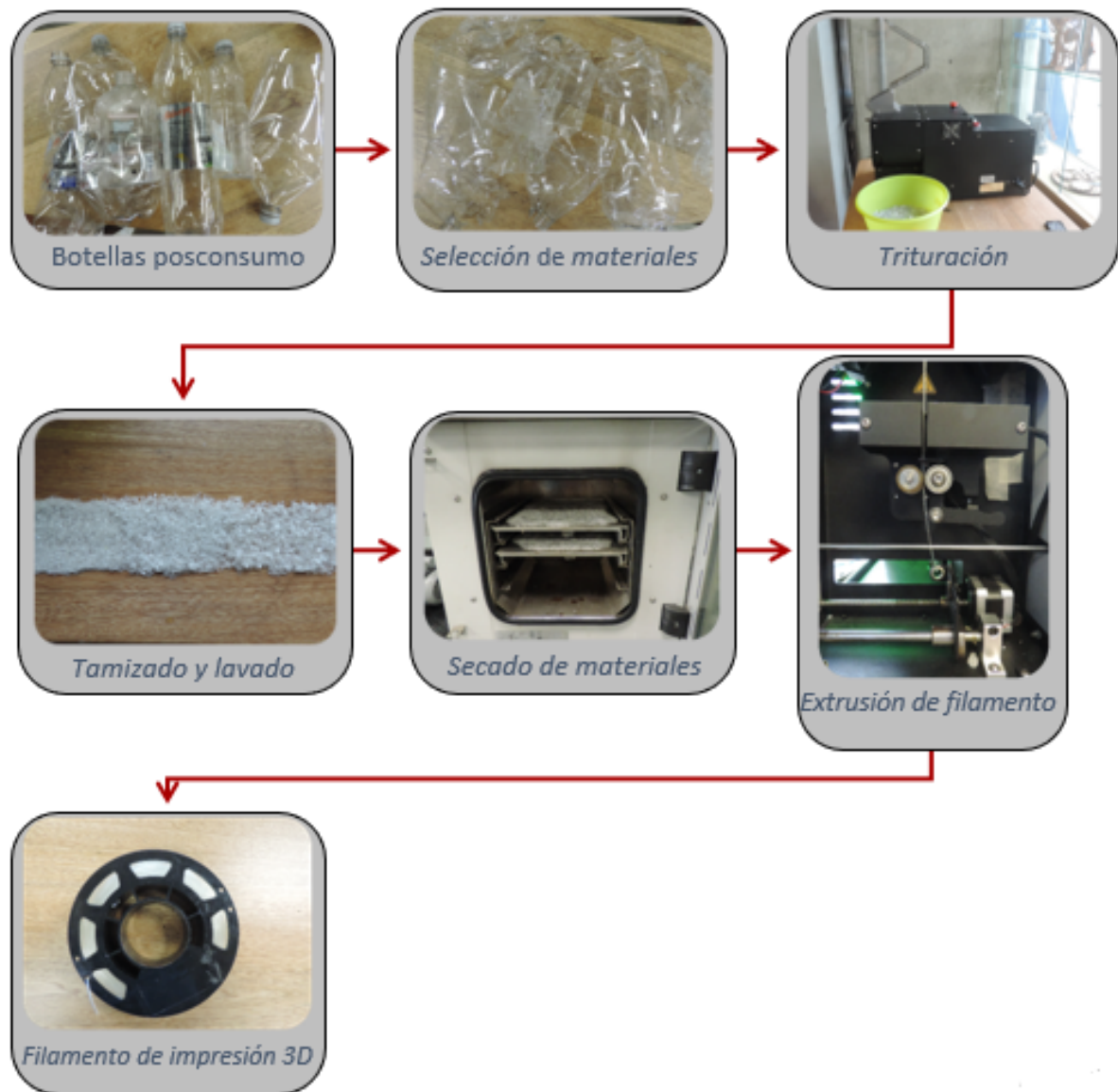


Figura 2 : Pasos seguidos en fabricación de filamento

III. Análisis

Primera etapa: Evaluación de calidad del filamento para impresión

En una primera etapa, se realizó un análisis cualitativo de la calidad del filamento obtenido de la extrusión durante los primeros 15 minutos de la operación, los criterios tenidos en cuenta fueron:

- i) Defectos de superficie: Material no fundido incrustado en la superficie, burbujas.
- ii) Regularidad de diámetro: Observación de regularidad de diámetro medido por el sensor óptico

Las tablas 5 y 6 presentan las mezclas con B-PET: PET botellas posconsumo en escamas y P-PET: PET industrial granulado respectivamente; las tablas definen materiales, composición, en porcentaje de mezcla y la fuente de la cual se obtuvo la información de experimentos previos usando materiales similares y que reportaron resultados prometedores.

Materiales	Composición (%)	Fuente
B-PET	100	[7], [9]
B-PET / EVA 28	70/30	[27]
B-PET / EVA 18	70/30	[27]
B-PET / TPU	70/30	[28]
B-PET / EVA 18 / HDPE	60/10/30	[29]
B-PET / R-PETG	80/20	[23]
B-PET / R-PETG	20/80	[23]
B-PET / V-PETG	20/80	[23]
B-PET / V-PETG	50/50	[23]

Tabla 5: Experimentos usando B-PET

Materiales	Composición (%)	Fuente
P-PET	100	[7], [9]
P-PET / B-PET	30/70	[7], [9]
P-PET / B-PET	70/30	[7], [9]
P-PET / TPU	70/30	[28]
P-PET / V-PETG	70/30	[23]
P-PET / R-PETG	80/20	[23]
P-PET / R-PETG	50/50	[23]
V-PETG / B-PET / P-PET	40/30/30	[23]

Tabla 6: Experimentos usando P-PET

Según los criterios antes mencionados se determinaron los resultados preliminares de estabilidad de diámetro/proceso, se tomaron observaciones relevantes y se estableció la viabilidad de proceso con cada material, estos filamentos pasaron a la segunda etapa de análisis dimensional.

Segunda etapa: Análisis dimensional e índice de extrusión de filamento

Para el análisis dimensional del filamento se utilizaron los valores recopilados por el sensor óptico en tiempo real de procesamiento, se registró el valor diámetro por toda la operación, con una frecuencia de 1 dato por segundo. Posteriormente, se realizó un análisis estadístico de estos datos para obtener la distribución de diámetros y el porcentaje de filamento extruido dentro de la tolerancia estándar de 1.75 ± 0.05 mm compatible con la mayoría de las impresoras 3D FDM disponibles en el mercado. Seguidamente, se creó un "índice de extrusión de filamento" basado en un índice matemático ponderado, de 0 a 5 siendo 5 el mejor resultado, para comparar la viabilidad y estabilidad del proceso de producción a largo plazo, para esto se utilizaron 3 variables obtenidas durante el proceso de extrusión, que son: el porcentaje de filamento producido que cumple el estándar industrial en la medida de diámetro, que es el estándar de calidad de los filamentos comerciales, a esta variable se le dio una ponderación de 40%; la tasa de producción, en mm/s de filamento producido, que es una medida de la eficiencia del proceso, se le dio una ponderación de 20% y por último el porcentaje de filamento fuera de especificaciones que puede causar defectos graves en la impresión, este filamento se identifica por tener una desviación en el diámetro mayor a ± 0.1 mm, estos tramos de filamento puede ocasionar defectos en las piezas impresas, estéticos y estructurales [30], se le otorgo una ponderación de 40%. Ya que el PLA es un material comercial en impresión 3D, se utilizaron sus resultados en porcentaje de filamento con 1.75 ± 0.05 mm y tasa de extrusión como base de comparación; para el filamento fuera de especificación se utilizó una escala de 0 a 30%, siendo 30% el peor resultado posible, para este factor se usó una regresión lineal, en donde 0 corresponde a un resultado de 30% y 5 a 0% de filamento con ± 0.1 mm o más de desviación; cabe destacar que las ponderaciones se asignaron basándose en experiencia en el proceso de impresión 3D; la fórmula que se utilizó es la siguiente:

índice de extrusión de filamento =

$$\frac{\% \text{ de filamento con } 1.75 \pm 0.05 * 5}{\% \text{ de filamento con } 1.75 \pm 0.05 \text{ de PLA}} * 0.4 + \frac{\text{Tasa de producción} * 5}{\text{Tasa de producción de PLA}} * 0.2 + (\text{factor de desviación } \pm 0.1\text{mm}) * 0.4$$

$$\text{factor de desviación } \pm 0.1\text{mm} = -0.167 * (\% \text{ de filamento con desviación de } \pm 0.1 \text{ mm}) + 5$$

Sustituyendo:

$$\frac{\% \text{ de filamento con } 1.75 \pm 0.05 * 5}{\% \text{ de filamento con } 1.75 \pm 0.05 \text{ de PLA}} * 0.4 + \frac{\text{Tasa de producción} * 5}{\text{Tasa de producción de PLA}} * 0.2 + (-0.167 * (\% \text{ de filamento con desviación de } \pm 0.1 \text{ mm}) + 5) * 0.4$$

Pruebas Mecánicas

Para las pruebas de tracción se utilizó una máquina universal Instron 3366 con unidad de carga de 10 kN. Basándose en la norma ASTM D2256 se adaptó los soportes para realizar un agarre conveniente a cada filamento sin causar daño a la muestra, la prueba se llevó a cabo con muestras de 200 mm de largo, a una velocidad constante de 250 mm/min, se realizó la prueba a 5 filamentos por mezcla.

SEM

Se tomaron microgramas con un SEM Phenom G2 pro, los filamentos fueron enfriados súbitamente con hidrógeno líquido con la finalidad de generar ruptura y así poder captar imágenes transversales, apreciar la morfología de las mezclas, y evaluar la dispersión de las fases.

IV. Resultados

Primera etapa: Evaluación de calidad del filamento para impresión

La extrusión de PLA cumplió con los criterios contemplados en el análisis, este material al ser de uso extendido en la impresión FDM servirá como punto de comparación para el análisis de diámetro y estabilidad. El V-PETG, a pesar de cumplir con los criterios, se observó un defecto en la alimentación, al tener una temperatura de ablandamiento de 68 C, los *pellets* se aglomeran en la tolva causando irregularidad en el flujo final.

La tabla 7 presenta los experimentos llevados a cabo para mejorar el procesamiento del PET de botella posconsumo, para este material en una composición de 100% no fue posible conseguir un proceso estable, se pudieron observar defectos de superficies y, sobre todo, imposibilidad de obtener un diámetro de filamento constante, sus mezclas con los otros materiales tuvieron resultados parecidos; El TPU reacciono negativamente en la mezcla, lo cual resultó en un producto lleno de burbujas y de color amarillo, en el caso de EVA 28, debido a su baja temperatura de ablandamiento, 40 °C, se aglomero en la tolva de alimentación causando atascamiento, posteriormente se realizó la prueba con otro EVA, EVA 18 con 64 °C de temperatura de ablandamiento, se obtuvo el mismo resultado. Ante la problemática se hizo el experimento de alimentación manual, para disminuir el tiempo en la tolva, operación que se desestimó, por no tener resultados apreciables en la estabilidad de diámetro. En la mezcla B-PET/EVA 18/HDPE, se siguió experimentando el mismo problema de aglomeración, y se obtuvo un producto quebradizo.

Materiales	Composición (%)	Fuente	Estabilidad Proceso/Diámetro	Observaciones	Viabilidad
B-PET	100	[7], [9]		Flujo estable por momentos y luego periodos de variaciones fuertes en el diámetro	NO
B-PET / EVA 28	70/30	[27]		Aglomeración del EVA 28 en la tolva causando atascamiento y flujo irregular	NO
B-PET / EVA 18	70/30	[27]		A pesar de tener una temperatura de ablandamiento mas elevada, se aglomero en la tolva	NO
B-PET / TPU	70/30	[28]		TPU acentuó la inestabilidad en el proceso, se crearon burbujas y coloración	NO
B-PET / EVA 18 / HDPE	60/10/30	[29]		La cantidad de EVA no fue efectiva para mejorar compatibilidad, se obtuvo un producto quebradizo	NO
B-PET / R-PETG	80/20	[23]		No mejoró los resultados obtenidos con B-PET	NO
B-PET / R-PETG	20/80	[23]		-	NO
B-PET / V-PETG	20/80	[23]		Se obtuvo un flujo regular, sin los defectos superficiales vistos en B-PET y B-PET/R-PETG	SI
B-PET / V-PETG	50/50	[23]		El producto tuvo medidas moderadas, y se obtuvo filamento para análisis de diámetro	SI

Tabla 7: Resultados experimentos con B-PET

El V-PETG, se comportó de manera parecida que el EVA, el husillo arrastraba material aglomerado y esto se notó en la boquilla con aumentos súbitos en el diámetro del filamento.

El mejor resultado fue B-PET/V-PETG en un rango amplio de composición, en donde se observó una mejora en el resultado del procesamiento, obteniéndose una estabilidad aceptable.

En la tabla 8, se encuentran las mezclas hechas con el PET reciclado industrial, el procesamiento de este por sí solo mejoró el del PET botella posconsumo, pudiéndose adquirir filamento para análisis; se exploró el *metblending* entre ambos tipos de PET sin éxito, la estabilidad en el procesamiento se vio muy desmejorada e inconsistente en comparación con el B-PET solo.

La mezcla con el V-PETG no cumplió los parámetros, al resultar en una mezcla con partículas de material no fundido incrustado en el filamento, ante este problema se optó por subir la temperatura de la resistencia 2 y 3 para lograr una fusión completa, se hicieron aumento sucesivos de 5 °C hasta llegar a 270 °C y obtener un filamento sin partículas sólidas sin embargo, debido a esto, no fue posible enfriar el filamento rápidamente, y se experimentó un defecto denominado *curling* [31], donde el filamento se deforma mientras se enfriaba.

Se consideró la mezcla con TPU tomando en consideración que el P-PET tiene menos cantidad de contaminantes gracias al proceso de desgasificación al que fue sometido, en donde una bomba de vacío retira contaminantes durante el proceso de extrusión [32], ya que estos pudieron haber causado los defectos vistos con el B-PET, pero el resultado fue similar al obtenido en la mezcla con el B-PET; el uso de EVA se desestimó por el resultado de aglomeración en la tolva obtenido en el primer conjunto de experimentos.





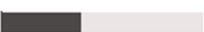



Materiales	Composición (%)	Fuente	Estabilidad Proceso/Diámetro	Observaciones	Viabilidad
P-PET	100	[7], [9]		Poco defectos de superficie, estabilidad de diámetro moderada	SI
P-PET / B-PET	30/70	[7], [9]		B-PET empeora la estabilidad del P-PET	NO
P-PET / B-PET	70/30	[7], [9]		A pesar de disminuir a 30 % se siguen teniendo problemas en la estabilidad	NO
P-PET / TPU	70/30	[28]		Se obtuvo el mismo resultado que con el B-PET, burbujas y coloración amarilla	NO
P-PET / V-PETG	70/30	[23]		Material no fundido en el filamento, al momento de subir temperaturas se sufrió deformación	NO
P-PET / R-PETG	80/20	[23]		Flujo mediamente constante,	SI
P-PET / R-PETG	50/50	[23]		Ciertos defectos en la superficie como pequeños puntos en el filamento, pero estabilidad aceptable	SI
V-PETG / B-PET / P-PET	40/30/30	[23]		Flujo estable, con algunas variaciones localizadas	SI

Tabla 8: Resultados de experimentos usando P-PET

Se obtuvieron muestras de filamentos en la mezcla P-PET/R-PETG, para este caso las medidas de diámetro obtenidas demuestran moderada estabilidad, al momento de aumentar la cantidad de R-PETG se obtuvieron puntos en el filamento, aun así, se obtuvo filamento para análisis y el problema de fusión observado con el V-PETG se corrigió satisfactoriamente.

La mezcla ternaria de V-PETG/B-PET/P-PET devolvió resultados convincentes para ser tomada en cuenta como viable gracias a obtenerse un filamento completamente integrado, sin material no fundido, pero con algunas variaciones focalizadas.

Con base en los criterios establecidos, se juzgó viable la operación con materiales puros como PLA, V-PETG, P-PET, y las mezclas B-PET/V-PETG, P-PET/R-PETG, V-PETG/B-PET/P-PET

Segunda etapa: Análisis dimensional y tasa de producción

Para el análisis dimensional del diámetro del filamento, se obtuvieron datos de diámetro del sensor de diámetro ubicado antes del halador, este recoge 1 dato por segundo, se tomaron en cuenta los datos de toda la operación para cada uno de los filamentos considerados viables, la Figura 3, son los datos de diámetro registrados, estos valores están normalmente distribuidos alrededor del diámetro promedio de 1.75 mm como se puede ver en la figura 4,

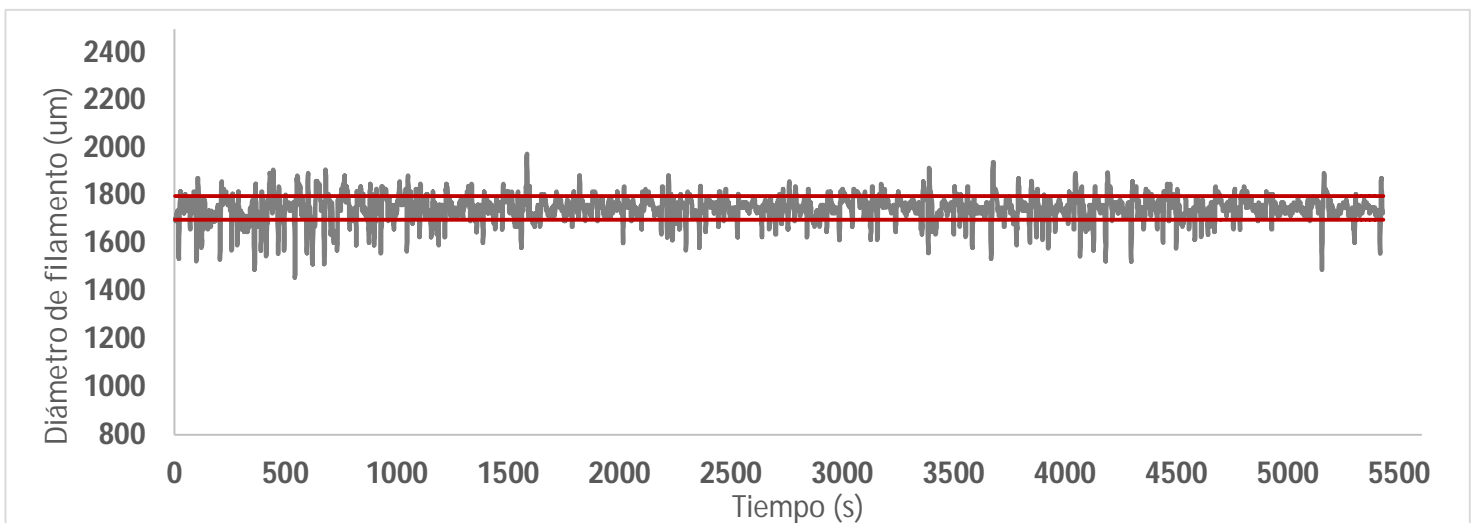


Figura 3: Grafica de diámetro versus tiempo, entregada por la extrusora de filamentos para PLA

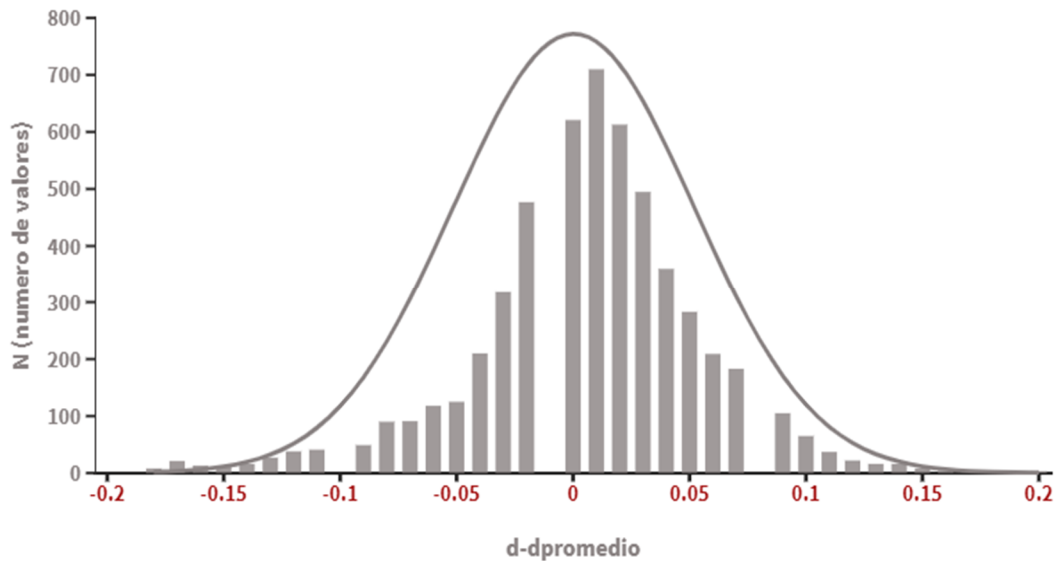


Figura 4: Distribución normal de diámetros en filamento de PLA

En la figura 5, se pueden identificar dos categorías: muy estables y moderadamente estables.

En la primera categoría: el PLA como material de referencia debido a su producción masiva para uso en Impresión FDM obtuvo el segundo mejor resultado en la estabilidad de diámetro con 71.36 %. En la mezcla B-PET/V-PETG, 20/80, se cumplió el estándar en 72.68 % del filamento, a pesar de los problemas que presenta el PET de botella posconsumo con la contaminación y degradación. Para el V-PETG, con 65.18%, se notó la influencia de una alimentación irregular debido a fusión del material en la tolva, lo que dificultaba el arrastre del material por el husillo de extrusión.

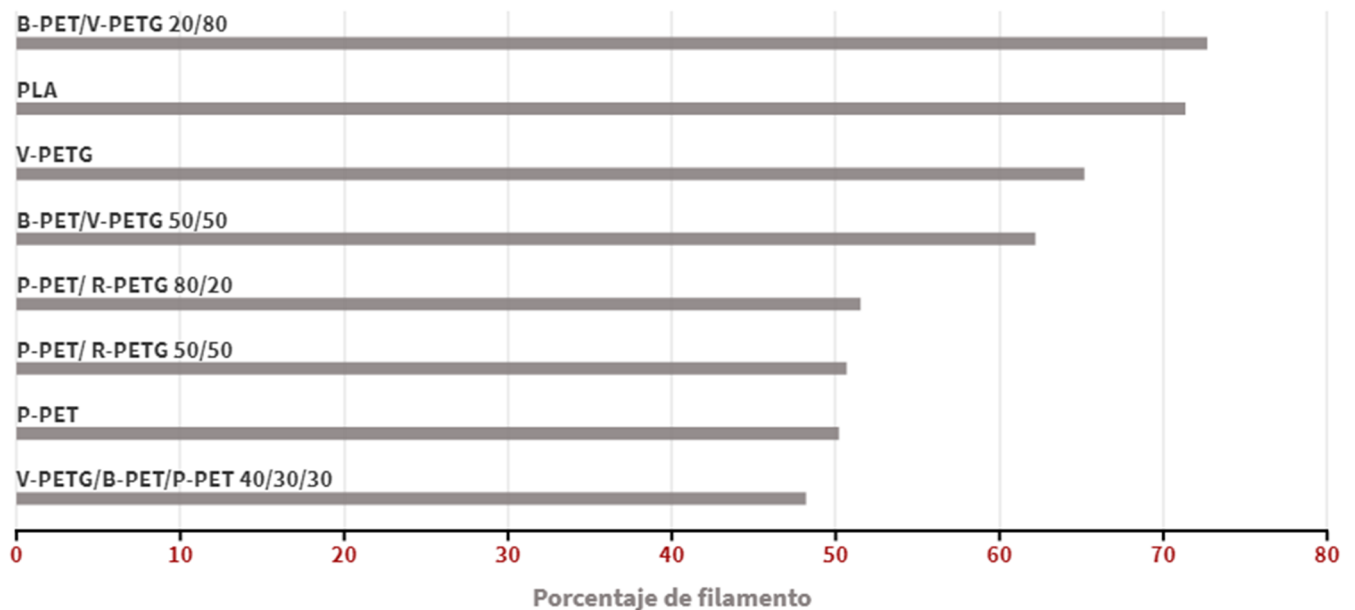


Figura 5: Porcentaje de filamento con diámetro de 1.75 ± 0.05 mm

En la segunda categoría: el mejor resultado fue B-PET/V-PETG, 50/50, con 62.19 %. Ambas mezclas P-PET/R-PETG estuvieron en el rango de 50-55 %; por último, el P-PET puro con 49.71 % y la mezcla ternaria de V-PETG/B-PET/P-PET, con 48.17 %, la cual a pesar de cumplir con las rubricas de la etapa 1, mostró irregularidad a lo largo de la extrusión.

En las figuras 6 y 7, se encuentran la tasa de producción en mm/s de filamento y el porcentaje de filamento con desviación mayor a ± 0.1 mm respectivamente.

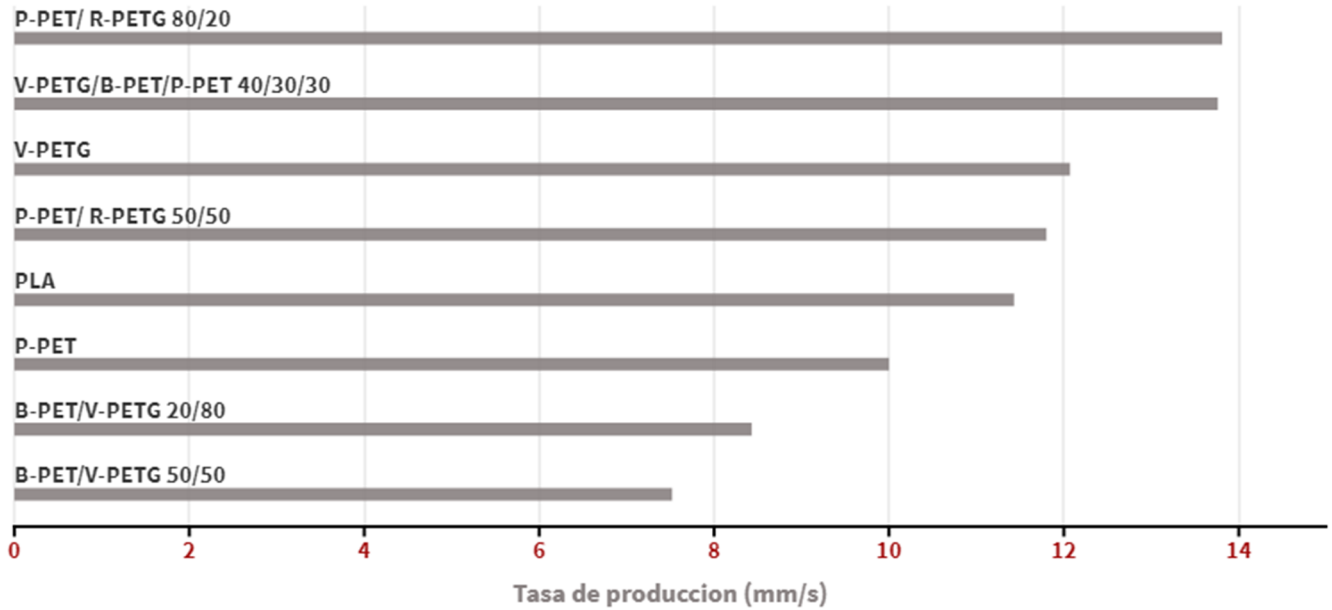


Figura 6: Tasa de extrusión de filamentos

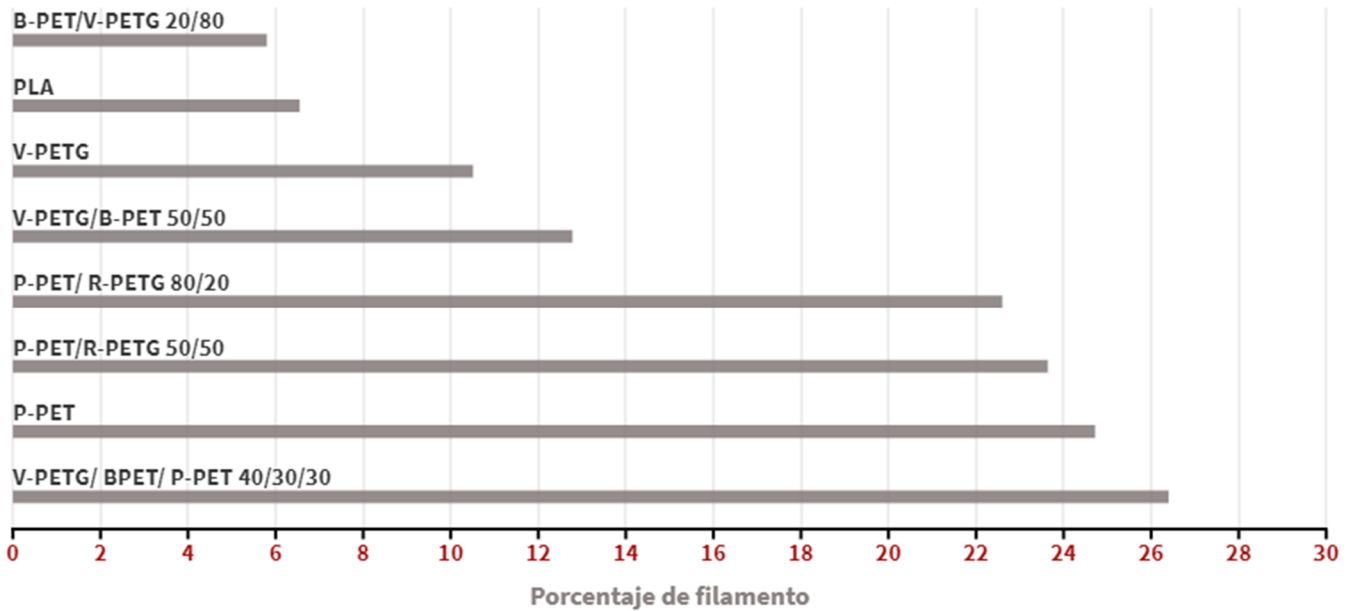


Figura 7: Porcentaje de filamento con diámetro de 1.75 ± 0.1 o superior

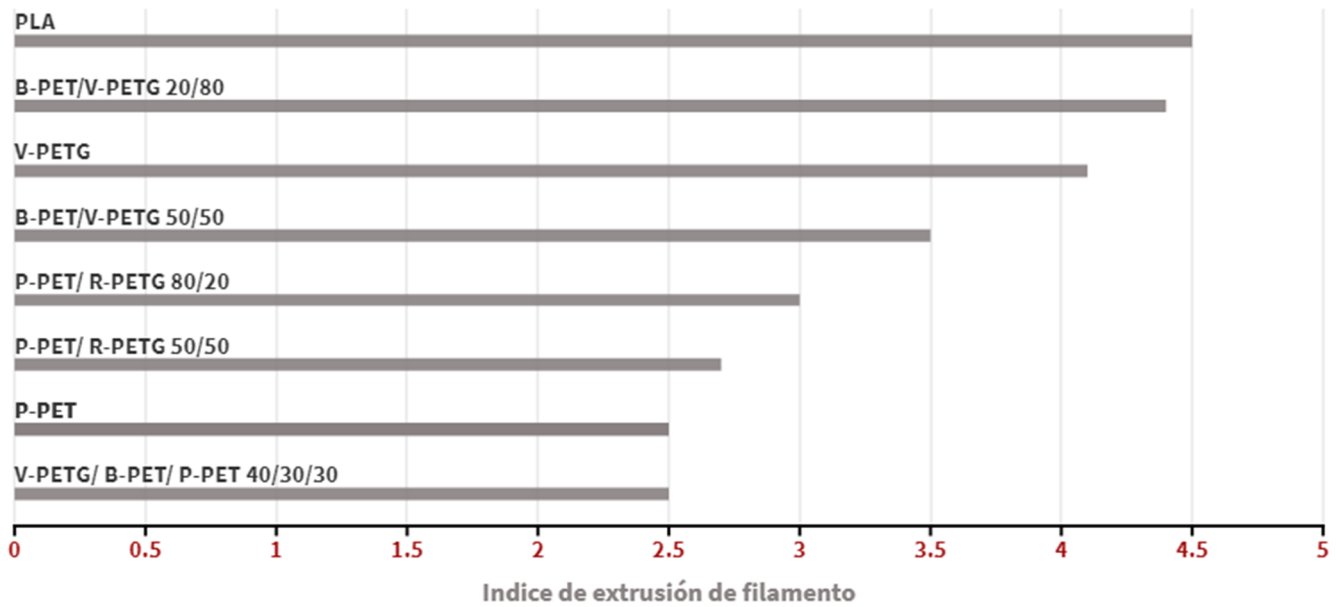


Figura 8: Índice de extrusión de filamento

Material	Tasa de extrusión (mm/s)	Filamento con diámetro 1.75 ± 0.05 (%)	Filamento con diámetro 1.75 ± 0.1 (%)	Índice extrusión de filamentos
PLA	11.43	71.36	6.55	4.5/5
V-PETG	12.07	65.18	10.51	4.1/5
P-PET	10.00	49.71	24.72	2.5/5
B-PET/V-PETG 20/80	8.43	72.68	5.80	4.4/5
B-PET/V-PETG 50/50	7.52	62.19	12.78	3.5/5
P-PET/ R-PETG 80/20	13.81	55.00	22.66	3.0/5
P-PET/ R-PETG 50/50	11.80	51.00	23.64	2.7/5
V-PETG/ B-PET/ P-PET 40/30/30	13.76	48.17	26.4	2.5/5

Tabla 9: Resumen de variables tomadas en cuenta para el índice de extrusión de filamentos

En la parte baja de la figura 8 destacan los casos de la mezcla ternaria de V-PETG/B-PET/P-PET, que a pesar de su alta producción de filamento obtiene una calificación de 2.5/5 de índice de extrusión de filamento, por la inestabilidad del proceso, que se manifiesta en el bajo porcentaje de filamento que cumplió con el estándar industrial y el que tuvo desviaciones altas de ± 0.1 mm, caso similar al P-PET/R-PETG 80/20 y 50/50; el P-PET puro, con 2.5, refleja su baja estabilidad.

El PLA obtuvo 4.5/5 y sienta una base para comparación por ser un polímero virgen, el V-PETG consiguió el resultado de 4.1/5 gracias a su producción moderada y buena estabilidad, este fue un resultado intermedio.

La mezcla B-PET / V-PETG 20/80 y 50/50, a pesar de una producción baja, obtuvo 4.4 y 3.5 respectivamente, gracias a medidas estables en el filamento obtenido.

SEM

Los microgramas tomadas al PET, V-PETG, B-PET/V-PETG 20/80 y a la mezcla ternaria V-PETG/B-PE/P-PET se encuentran en la figura 9:

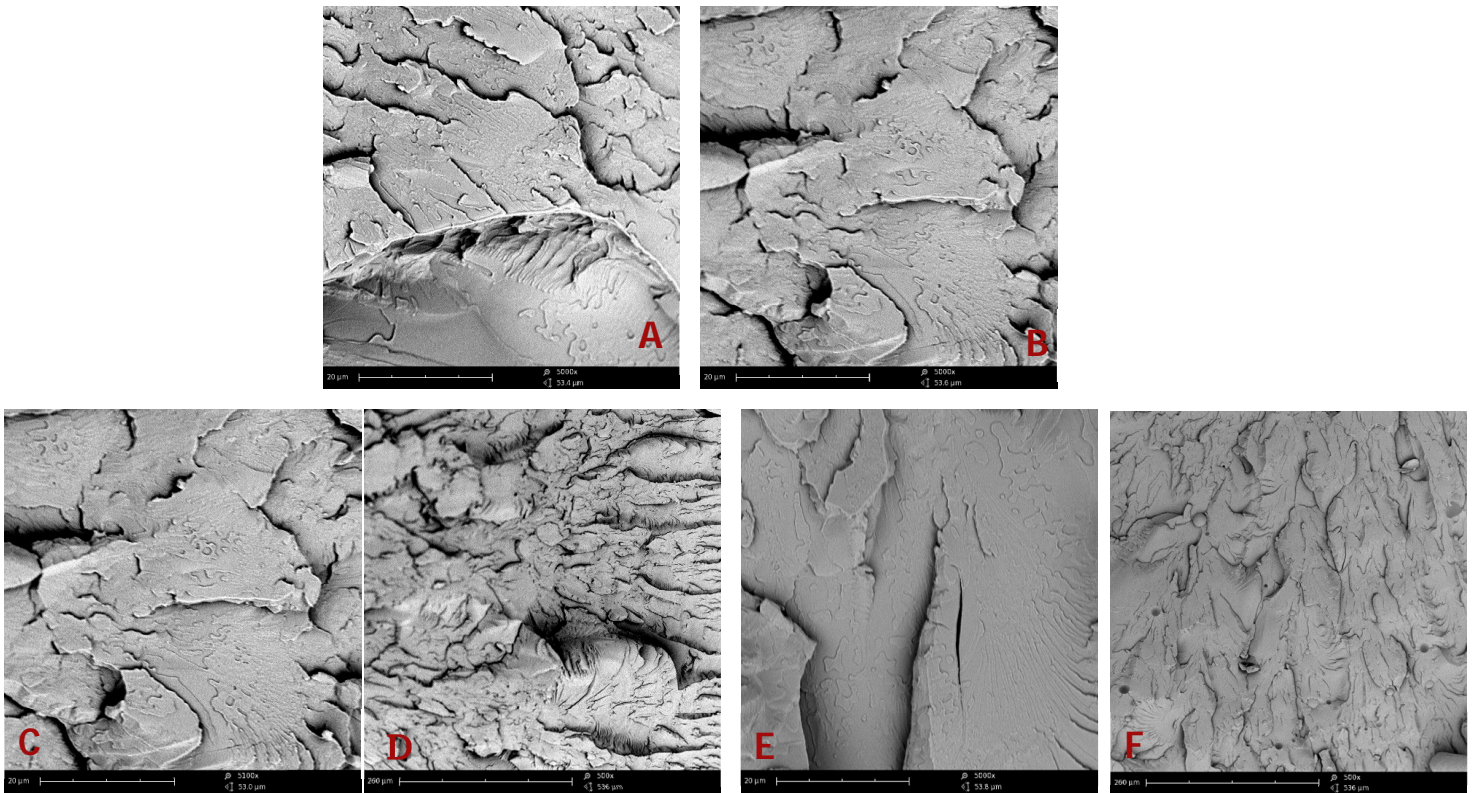


Figura 9: Microgramas SEM, a: P-PET, b: V-PETG, c-d: B-PET/V-PETG 20/80, E-F: V-PETG/B-PET/P-PET 40/30/30

La B-PET 20 /V-PETG 80, evidencia una sola fase continua creada entre los dos polímeros, en algunos casos con discontinuidades en forma de impurezas sobre la superficie; En la mezcla V-PETG/B-PET/P-PET, se obtuvieron áreas con dispersión de gotas, y estructuras fibrilares más alargadas que con B-PET 20 /V-PETG 80, lo cual demuestra menos compatibilidad entre los componentes asumible por la mezcla de 3 polímeros de diferentes fuentes.

Desempeño mecánico: Tracción

Los resultados del ensayo de tracción se presentan en las figuras 10 y 11, en los resultados de esfuerzo máximo se puede notar alta variabilidad en los resultados de las mezclas con mas contenido de material reciclado, en el caso de las mezclas de P-PET/R-PETG, el esfuerzo máximo subió ligeramente, pero con un descenso en la elongación al quiebre. Las mezclas con B-PET/V-PETG, el esfuerzo máximo subió con para la mezcla 20/80, al igual que la elongación

La mezcla ternaria V-PETG/B-PET/P-PET, obtuvo resultados distribuidos en todo el rango, y elongación mayor a las demás mezclas.

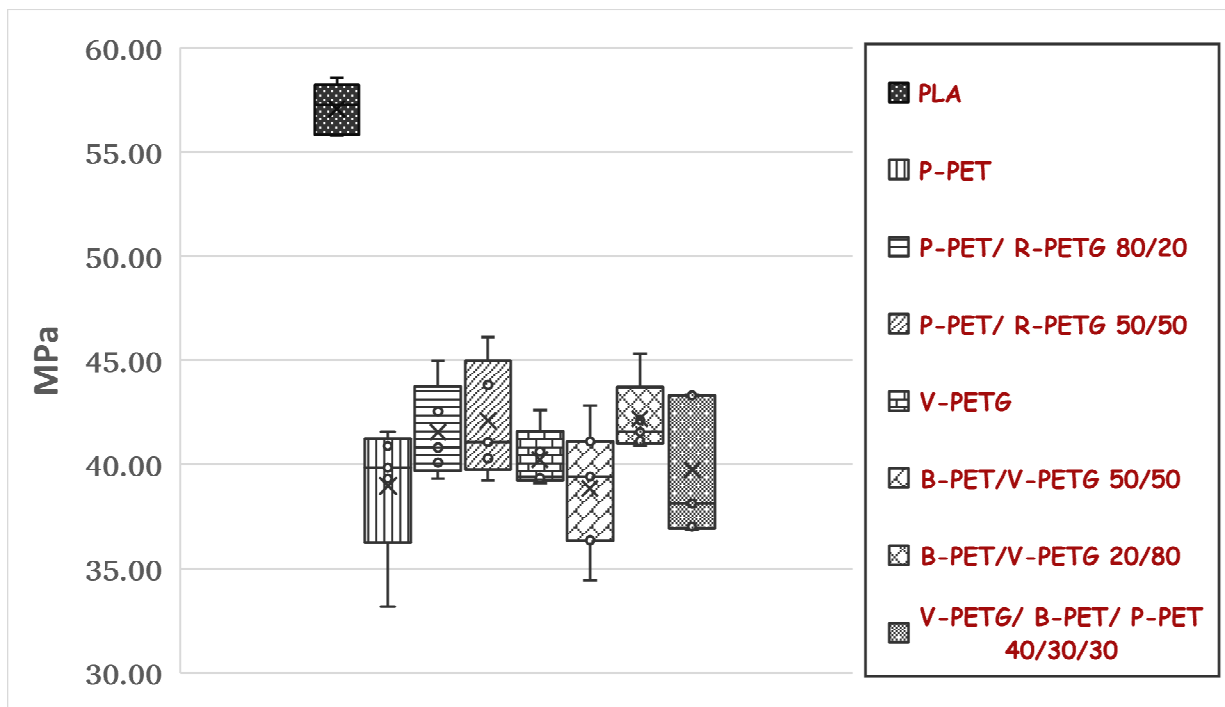


Figura 10: Esfuerzo máximo de filamentos

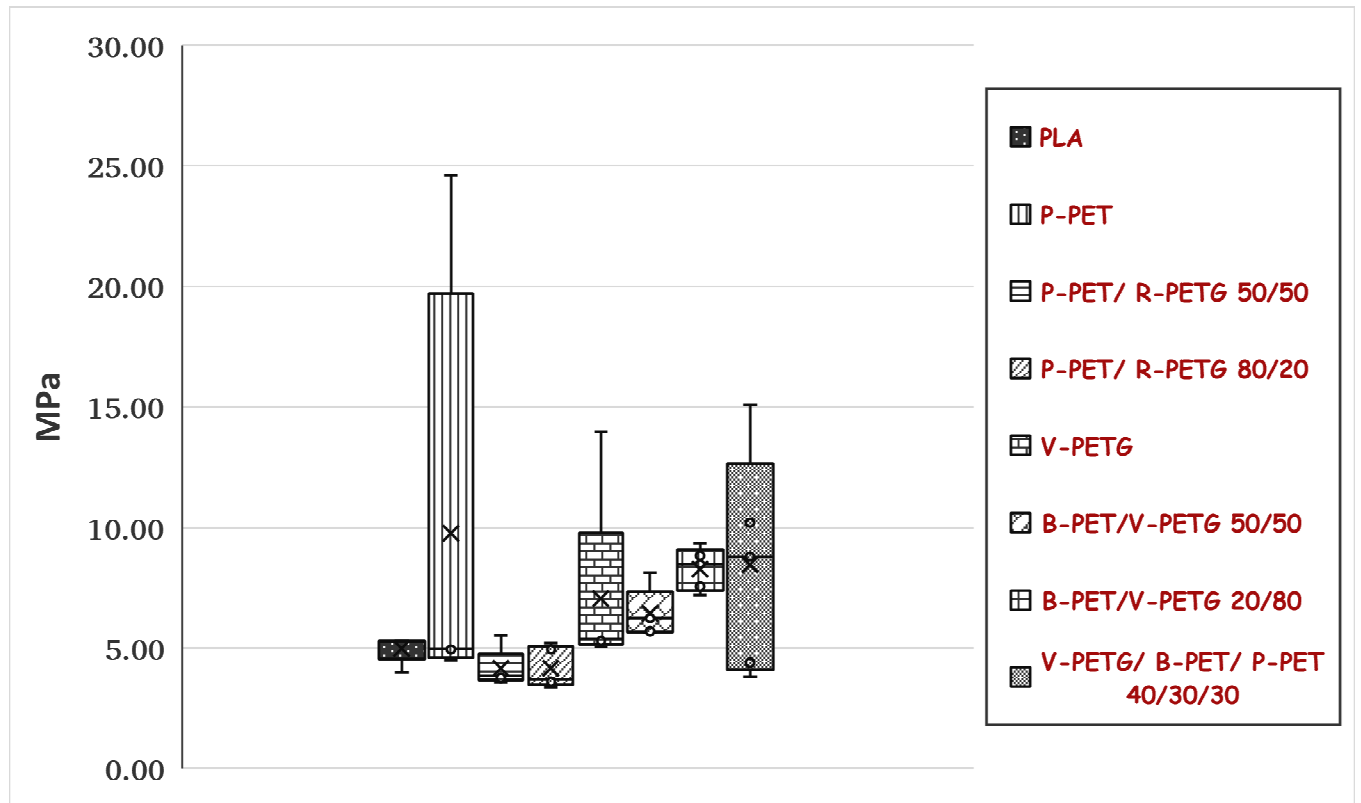


Figura 11: Elongación al quiebre de los filamentos

V. Discusión de Resultados

Tabla de experimentos

Durante la etapa de experimentos preliminares, se destaca la imposibilidad de obtener filamento 100% de B-PET, el resultado observado durante la extrusión de filamento fue una inestabilidad alta en el flujo y defectos en la superficie e indican un descenso severo en la procesabilidad de filamento de impresión 3D, según estudios sobre la reciclabilidad del PET [15] [16] esto es causado cuando las condiciones de presión y temperatura del husillo en conjunto con algunos contaminantes externos comunes en el PET de Botella[32], compuestos orgánicos difíciles de remover en el lavado, desencadenan, a nivel molecular, reacciones químicas de incisión de cadenas y aumento de grupos terminales, que causan sensibilidad térmica y descenso del valor de I.V.[33][34]

El EVA y V-PETG, al tener ambos temperatura ablandamiento baja, presentaron aglomeración en la tolva, creando una alimentación irregular; ya que la alimentación manual que se intentó, descrita en los resultados, no tuvo efectos positivos cabe mencionar que los equipos de procesamiento para este tipo de materiales tienen refrigeración en la zona de alimentación para evitar estos problemas.

La compatibilización que se pretendió hacer en la mezcla B-PET/ EVA 18/HDPE, no se pudo completar satisfactoriamente por la obtención de un producto quebradizo y que presentaba delaminación, el resultado se vio

afectado por la aglomeración del EVA, este tipo de compatibilización se denomina transición interfacial y es cuando se utiliza un polímero como puente entre otros dos [35] .

El P-PET mostró mejores cualidades para la extrusión de filamentos que el B-PET, la principal diferencia entre ellos es la serie de procesos industriales estandarizados a los que el P-PET fue sometido; sobre todo el proceso de desgasificación durante la extrusión, que extrae las sustancias contaminantes con el fin de limitar/controlar las reacciones de incisión de cadena, considerando esto, se realizó la mezcla P-PET/TPU, para constatar si las sustancias contaminantes presentes en el B-PET, causaron el color amarillento y las burbujas, sin embargo, se obtuvo el mismo resultado, el cual coincide con el resultado de algunos estudios donde se mezcló TPU con otro poliéster, y se originó degradación térmica del TPU alrededor de 250 °C [36]

La mezcla P-PET/V-PETG no completó una mezcla convincente; como se mencionó en los resultados, se obtuvieron partículas no fundidas en el filamento, el efecto de *curling* obtenido se dio por un sobre calentamiento y los enfriadores no fueron capaces de enfriar, el filamento, esto se identifica como una limitante de la máquina, al tener un canal de enfriamiento muy corto.

De manera contrastante, la mezcla P-PET/R-PETG sí se logró integrar, esta diferencia entre V-PETG y R-PETG en la fusión y mezcla en la extrusora, se interpreta tomando en cuenta el tamaño de partícula: en este caso específico el material reciclado tiene tamaños de partícula más irregulares, lo que pudo favorecer la fundición en las primeras etapas del husillo, favoreciendo la fricción entre ambos componentes, lo que facilita la mezcla en este tipo de flujos, como se reporta en el diagrama de Grace [37]. Para este caso por parte de la operación y unidad de extrusión de la maquina Composer 450, cabe destacar la unidad de mezclador al final del husillo de tipo *Pineapple*, la cual es una variación del mezclador *Saxton*, para impulsar y mejorar la mezcla en el procesamiento.

Analizando la velocidad de husillo que se usó, 3RPM, con el modelo de plastificación propuesto por Tadmor y Klein [38], se identifica una pobre componente de fusión por disipación viscosa, el análisis se hizo de la siguiente manera:

El número de Brinkman presenta dos casos dentro del perfil de temperatura de la película de líquida dentro del husillo:

- i) Si el número de Brinkman es menor que 2, la disipación viscosa no es muy importante y la temperatura en cualquier parte de la película es menor a la temperatura del barril de la extrusora
- ii) Si el número de Brinkman es mayor que 2, la disipación viscosa toma importancia y la temperatura de la película excederá la del barril

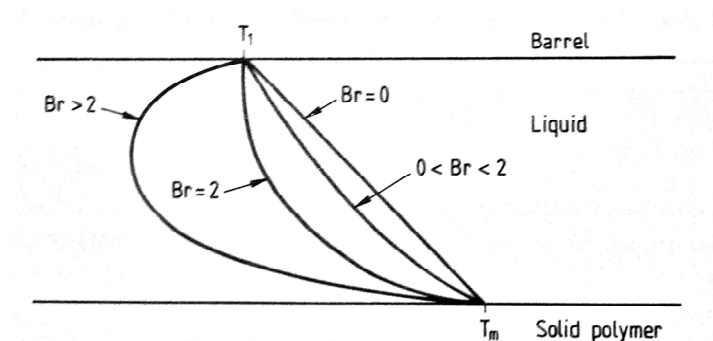


Figura 12: Perfil de temperatura de película de polímero fundido durante la extrusión [43]

El número de Brinkman se define como:

$$Br = \frac{\eta * V^2}{\kappa_1 * (T_1 - T_m)}$$

Donde

η , es la viscosidad, V , Velocidad lineal de husillo, κ_1 , conductividad térmica del líquido, T_1 , temperatura del barril, T_m , temperatura de fusión del polímero

Los experimentos realizados en este estudio fueron 3RPM, que corresponde a una velocidad lineal de husillo, V , de 0.0063 m/s, en el cálculo del número de Brinkman, este sería muy bajo, menor que 2, y transmisión de calor por disipación viscosa sería despreciable

El balance de calor dentro de la extrusora quedaría de la siguiente manera:

$$\underbrace{q_s V_s [c_{ps}(T_m - T_s)]}_{\text{Calor requerido por el polímero sólido para alcanzar la temperatura de fusión}} + \underbrace{\lambda}_{\text{Calor de fusión}} = \underbrace{\frac{\kappa_1(T_1 - T_m)}{\delta}}_{\text{Calor de conducción: calor suministrado por las resistencias}} + \underbrace{\frac{\eta V^2}{2\delta}}_{\text{Disipación viscosa}} \quad 0$$

Ecuación de balance de calor para la interfase entre fundido y sólido [43]

Según este análisis propuesto la fusión en la Composer 450 depende únicamente de las resistencias eléctricas, lo que tendría un efecto negativo en la mezcla de materiales.

En la mezcla de tres componentes, la principal diferencia fue inclusión de las escamas de B-PET, con respecto a la integración de los materiales dentro del husillo; es difícil de predecir la interacción de tres componentes, por lo que se supone que la mecánica de fusión y el desarrollo del perfil térmico en las primeras etapas del husillo mejoró gracias a la inclusión de las escamas de PET.

Análisis de diámetro de filamento

Por parte del procesamiento del B-PET, la adición del V-PETG mejoró la estabilidad del proceso de fabricación de filamento, el aumento de la viscosidad en la masa fundida contribuye al buen desarrollo de la presión dentro de la unidad de extrusión, y favorece la salida del material a caudal constante, proceso antes descrito por *Rauwendaal* [39].

En el P-PET, la estabilidad mejoró ligeramente con la adición de 20% de R-PETG, y empeoró a medida que aumentó, debido a la sensibilidad térmica desarrollada por parte del PETG en un ciclo de reciclaje, como se encuentra descrito en otros estudios [24] en donde la temperatura de procesamiento paso de ser de 245 °C para PETG virgen a 190 °C para PETG reciclado, como se comentó anteriormente el R-PETG se obtuvo de piezas impresas, por lo tanto, cuentan ya con un ciclo de reciclaje,

El índice de extrusión de filamento refleja la importancia de la estabilidad de la extrusión de los materiales en la *Composer 450*, con especial énfasis en las desviaciones de diámetro iguales o mayores a 0.1 mm que causan desperdicio de filamento y falla en la impresión; el filamento fabricado con las mezclas P-PET/R-PETG y la mezcla V-PETG/B-PET/P-PET, al tener variaciones de diámetro altas, afectan negativamente el flujo de material fundido en la impresión, lo que se ha identificado como unas de las variables relevantes en la adhesión entre capas en la pieza, y que consecuentemente afecta el rendimiento mecánico de las mismas[40].

En las mezclas B-PET/V-PETG, su desempeño en las tres variables tomadas en cuenta da como resultado un índice de extrusión de filamento igual al de PLA, lo que demuestra su viabilidad para explorar posibilidad de escalamiento a unidades de extrusión de mayor producción.

SEM

Los microgramas observados de muestras B-PET/V-PETG, V-PETG/B-PET/P-PET muestran una fase continua que indica miscibilidad entre los dos polímeros, resultado similar obtenido en otros estudios[23]; las características macro en una mezcla polimérica como la morfología puede variar por condiciones de procesamiento, a excepción de este caso, ya que al tener una mezcla miscible es independiente de las condiciones de proceso y el factor que toma relevancia son las características micro como interacciones moleculares, reacciones químicas entre los grupos funcionales en las cadenas poliméricas, los cuales son difíciles de anticipar por su aleatoriedad y que pueden cambiar variando la composición de las mezclas, en donde claramente la miscibilidad disminuyó al aumentar el contenido de PET.

La estructura de la morfología juega un papel esencial en el rendimiento mecánico de las mezclas, las morfologías dispersas se caracterizan por causar peores rendimientos mecánicos que los componentes puros de acuerdo con [41], ya que las fases dispersas son puntos de inicio de rupturas, lo que puede ocasionar fallas prematuras en el material.

En el caso de las mezclas analizadas, la dispersión de gotas localizadas en la mezcla P-PET/B-PET/VPETG muestra una peor mezcla y puede ser consecuencia de diferentes polímeros que actúan como contaminantes, pequeñas cantidades de poliolefinas provenientes de etiquetas o tapas en las botellas, sustancias presentes en el proceso de reciclaje en B-PET.

Pruebas Mecánicas

Los resultados obtenidos para el PLA, resaltan un alto esfuerzo máximo, propio de un material duro, y a la vez poco deformable, lo que se puede ver en la baja elongación obtenida, estos resultados coinciden con los estudios realizados en probetas fabricadas en impresión 3D de otros estudios.

En el caso del P-PET, la mezcla con R-PETG, mejoró la dureza a pesar de tener mal rendimiento en el procesamiento, pero disminuyó mucho la elongación con respecto P-PET puro; como se expuso en los demás resultados de estabilidad de diámetro, el R-PETG es térmicamente inestable a las temperaturas de procesamiento que se usaron en la extrusión de la mezcla, si las cadenas moleculares se alinean, aumentando las regiones cristalinas en el material pueden mejorar el esfuerzo máximo obtenido, pero al mismo tiempo dar fragilidad, comportamiento visto en ciclos de reciclaje sucesivo [33] y comportamiento parecido al visto en las gráficas. El P-PET puro obtuvo resultados en un amplio rango, se pudieron dar fallas prematuras por posibles defectos en la superficie del filamento. Este PET tiene un I.V. de 0.68, usualmente usado para fibras textiles, por lo cual no sorprende que allá alcanzado elongaciones altas.

El V-PETG se comportó como un material ligeramente dúctil y más flexible, al ser un material amorfo, el entrelazamiento de las moléculas favorece la elongación[42], en las mezclas de B-PET/V-PETG, el esfuerzo máximo disminuyó en el caso de 50/50, es un material menos duro gracias al descenso de peso molecular por el B-PET, conservando aun elongación gracias al contenido de V-PETG, en la mezcla 20/80, aumento la elongación concordando con el resultado anterior, esta mezcla tiene más V-PETG, esta mezcla la tener una morfología regular según lo visto en el SEM, pudo mejorar ligeramente el esfuerzo máximo, sin perder elongación.

En la mezcla ternaria se tuvo un amplio rango de resultados tanto en esfuerzo como elongación, esta mezcla según las imágenes SEM tiene dispersión de partículas localizadas, las cuales pueden ser puntos de falla prematuras, aun así, los valores obtenidos demuestran una integración aceptable de 3 componentes diferentes.

VI. Conclusiones

Los resultados del presente estudio evidencian la no viabilidad de la producción de filamento para impresión 3D FDM 100% con PET de botella posconsumo, utilizando una unidad de extrusión de la maquina Composer 450 marca 3Devo de características y características de husillo antes mencionadas, ciertas unidades periféricas podrían ayudar a conseguir mejores resultados en el procesamiento, por ejemplo un alimentador Cramer y puede mitigar el efecto de las formas y tamaños irregulares de partícula de los materiales reciclados, refrigeración en la zona de alimentación puede ayudar con el procesamiento de materiales como el V-PETG y EVA, con temperaturas de ablandamiento bajas, pruebas con diferentes unidades de mezclado con mayor capacidad de mezcla, ya que según Rauwendall, mezcladores como el *Dulmage* o el propio *Saxton*, tienen mejor capacidad mezcla que el *Pineapple* que usa la máquina[39].

Se debe tomar en cuenta que la mayoría de las botellas producidas en la zona metropolitana del Valle de Aburra están conformadas por mezclas de PET de orígenes y condiciones muy variadas; en la mayoría de los casos con

mezclas de material virgen y reciclado, teniendo un impacto directo en los ciclos de reciclaje posteriores, factor que se suma a la dificultad de usar este material sin realizar el *proceso botella a botella*.

Se esperaban buenos resultados en la mezcla P-PET/V-PETG, por el bajo contenido de contaminantes en el P-PET tratado industrialmente y por los pocos ciclos térmicos del V-PETG, contrario a lo esperado no pudo llegar a mezclarse completamente, hay que tomar en cuenta que entre ambos existe una diferencia considerable de pesos moleculares que se refleja en sus I.V. que son 0.68 y 0.78 respectivamente, y al ser ambos granulados, se dificultó la mezcla, el problema se pudo corregir con el alza de temperatura de las zonas intermedias, pero esta solución se limitó por la capacidad de enfriamiento de la máquina, sin embargo, este resultado adverso puede explorarse más a fondo en extrusoras con husillos de mayor diámetro, en donde el margen de manipulación de variables es mayor, y se puede realizar pruebas en un amplio rango de tiempos de residencia para potenciar el mezclado, e integrando una mayor componente de plastificación usando velocidades de husillo mayores.

Se concluye que el V-PETG logró mitigar la acción de los contaminantes que causan la degradación molecular del PET a temperatura de procesamiento en porcentajes altos de 80 a 50 %, en donde se logró mayor estabilidad en el proceso que usando materiales vírgenes como PLA y V-PETG; también el índice de extrusión de filamento creado que toma en cuenta variables importantes en la extrusión de filamentos arrojó resultados favorables para la mezcla B-PET/V-PETG 20/80, siendo esta igual a la obtenida para el PLA, por ende, se determina esta mezcla como la más viable para su producción.

Oportunamente se realizaron pruebas de impresión con los filamentos obtenidos en impresoras de bajo costo, esto con el fin de determinar cómo se comportaban las mezclas ante un ciclo térmico más y el impacto de este en propiedades mecánicas de tensión, flexión e impacto en donde se obtuvieron resultados más diversos que se tienen que analizar desde el punto de vista de las variables de impresión 3D.

En análisis de mecanismo de fusión planteado para la Composer 450, a pesar de que las conjeturas realizadas están basadas en la teoría de Tadmor, se recomienda estudiarse más a fondo para confirmar que efectivamente no hay disipación viscosa durante en el procesamiento

En el apartado de trabajos futuros, se recomienda realizar un estudio de optimización de proporciones de las mezclas entre los extremos que se estudiaron para determinar cual da los mejores resultados. Por otro lado, queda claro que el PET es un material con potencial para ser reciclado usando diferentes métodos, por ejemplo, explorando más a fondo su compatibilidad con otros polímeros usando compuestos compatibilizadores y que impacto tienen estas mezclas en el procesamiento y en las propiedades mecánicas de piezas impresas en FDM, de la misma manera los extensores de cadenas para corregir/contrarrestar efectos de la degradación pueden ser una alternativa.

VII. Bibliografia

- [1] J. F. Sargent and R. X. Schwartz, "3D printing: Overview, impacts, and the federal role," *Key Congressional Reports for August 2019: Part VII*, pp. 59–83, 2020.
- [2] A. Gebhardt, *Understanding Additive Manufacturing*. 2011. doi: 10.3139/9783446431621.
- [3] T. Murphy, H. Gray, and M. Cotteleer, "3D opportunity for the future. Industry participants speak out," p. 19, 2015.
- [4] S. H. Masood, K. Mau, and W. Q. Song, "Tensile properties of processed FDM polycarbonate material," *Materials Science Forum*, vol. 654–656, pp. 2556–2559, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2556.
- [5] B. Huang, S. H. Masood, M. Nikzad, P. R. Venugopal, and A. Arivazhagan, "Dynamic mechanical properties of fused deposition modelling processed polyphenylsulfone material," *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2015, doi: 10.3844/ajeassp.2016.1.11.
- [6] O. A. Mohamed, S. H. Masood, and J. L. Bhowmik, "Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects," *Advances in Manufacturing*, vol. 3, no. 1, pp. 42–53, 2015, doi: 10.1007/s40436-014-0097-7.
- [7] N. E. Zander, M. Gillan, and R. H. Lambeth, "Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material," *Additive Manufacturing*, vol. 21, no. January, pp. 174–182, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.03.007.
- [8] C. Baechler, M. Devuono, and J. M. Pearce, "Distributed recycling of waste polymer into RepRap feedstock," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 19, no. 2, pp. 118–125, 2013, doi: 10.1108/13552541311302978.
- [9] M. Alzahrani, "Modification of Recycled Poly (ethylene terephthalate) for FDM 3D-Printing Applications by," 2017.
- [10] V. Shanmugam *et al.*, "Polymer Recycling in Additive Manufacturing: an Opportunity for the Circular Economy," *Materials Circular Economy*, vol. 2, no. 1, 2020, doi: 10.1007/s42824-020-00012-0.
- [11] M. R. Darnezin, "Précis de Radiographie Dentaire, suivi de Notes sur l'Endodiascopie," *Archives of The Roentgen Ray*, vol. 10, no. 5, pp. 145–145, 1905, doi: 10.1259/arr.1905.0091.
- [12] F. Cruz, S. Lanza, H. Boudaoud, S. Hoppe, and M. Camargo, "Polymer recycling and additive manufacturing in an open source context: Optimization of processes and methods," *Proceedings - 26th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference, SFF 2015*, pp. 1591–1600, 2020.
- [13] M. I. Mohammed, D. Wilson, E. Gomez-Kervin, B. Tang, and J. Wang, "Investigation of Closed-Loop Manufacturing with Acrylonitrile Butadiene Styrene over Multiple Generations Using Additive Manufacturing," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 16, pp. 13955–13969, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02368.

- [14] E. Gkartzou, E. P. Koumoulos, and C. A. Charitidis, *Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament*, (2017). doi: 10.1051/mfreview/2016020.
- [15] M. Paci and F. P. la Mantia, "Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate," vol. 63, pp. 11–14, 1999.
- [16] F. Awaja and D. Pavel, "Recycling of PET," *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
- [17] [/https://bpetfilament.com/](https://bpetfilament.com/), "B-Pet | Bottle PET Filament."
- [18] N. Torres, J. J. Robin, and B. Boutevin, "Chemical Modification of Virgin and Recycled Poly (ethylene terephthalate) by Adding of Chain Extenders," pp. 1816–1824, 2001.
- [19] A. Le Duigou, M. Castro, R. Bevan, and N. Martin, "3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality," *Materials and Design*, vol. 96, pp. 106–114, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.018.
- [20] C. M. Mählmann, L. M. Kipper, A. A. De Lawisch, and D. A. R. López, "Study and characterization of virgin and recycled PE/PP blends," *REWAS'04 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, vol. 38, pp. 1769–1777, 2005, doi: 10.1016/S0014-3057(02)00111-8.
- [21] F. Fenouillot, P. Cassagnau, and J. Majeste, "Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids : Morphology development in polymer blends," *Polymer*, vol. 50, no. 6, pp. 1333–1350, 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2008.12.029.
- [22] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, and P. Cassagnau, "Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles," vol. 48, no. 20, pp. 6029–6040, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.07.061.
- [23] C. P. Papadopoulou and N. K. Kalfoglou, "Blends of an amorphous copolyester with poly (butylene terephthalate)," *European Polymer Journal*, vol. 33, no. 2, pp. 191–197, 1997, doi: 10.1016/S0014-3057(96)00067-5.
- [24] P. Latko-Durałek, K. Dydek, and A. Boczkowska, "Thermal, Rheological and Mechanical Properties of PETG/rPETG Blends," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 27, no. 11, pp. 2600–2606, 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01544-6.
- [25] E. Takeda and K. Takenaka, *Polymer Extrusion*, vol. 33, no. 7. 2021. doi: 10.4325/seikeikakou.33.222.
- [26] "US20190168436A1 - Fused Deposition Modeling Filament Production Apparatus - Google Patents."
- [27] S. Moghanlou, M. Khamseh, M. Razavi Aghjeh, and B. Pourabbas, "Influence of Chain Extension and Blending on Crystallinity and Morphological Behavior of Recycled-PET/Ethylene Vinyl Acetate Blends," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, no. 5, pp. 1526–1533, 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01699-7.
- [28] T. J. Klemp and G. D. Scott, "United States Patent (19)," no. 19, 1996.
- [29] C. Chen and F. S. Lai, "Processability and Thermal Properties of Blends of High Density Polyethylene ," *Polymer Engineering and Science*, vol. 34, no. 6, pp. 472–476, 1994.

- [30] D. D. Hernandez, "Factors affecting dimensional precision of consumer 3D printing," *International Journal of Aviation, Aeronautics, and Aerospace*, vol. 2, no. 4, 2015, doi: 10.15394/ijaaa.2015.1085.
- [31] 3Devo, "Waving_Curling filament _ 3devo Support." 2019. [Online]. Available: <https://support.3devo.com/waving-curling-filament/>
- [32] F. Welle, "Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 55, no. 11, pp. 865–875, 2011, doi: 10.1016/j.resconrec.2011.04.009.
- [33] S. D. Mancini and M. Zanin, "Recyclability of PET from virgin resin," *Materials Research*, vol. 2, no. 1, pp. 33–38, 2005, doi: 10.1590/s1516-14391999000100006.
- [34] D. N. Bikiaris and G. P. Karayannidis, "Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT," vol. 63, pp. 213–218, 1999.
- [35] K. Martinez Villadiego, M. J. Arias Tapia, J. Useche, and D. Escobar Macías, "Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review," *Journal of Polymers and the Environment*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s10924-021-02207-1.
- [36] H.-J. Kwon, Y.-J. Cha, and S. Choe, "Thermal degradation of thermoplastic polyurethane modified with polycarbonate," *Polymer (Korea)*, vol. 24, pp. 314–325, May 2000.
- [37] H. P. Grace, "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems," *Chemical Engineering Communications*, vol. 14, no. 3–6, pp. 225–277, 1982, doi: 10.1080/00986448208911047.
- [38] Z. Tadmor, *Principles of Poly Processing*. 2006.
- [39] H. Pan *et al.*, "Rauwendaal Polymer Extrusion," in *Polymer Testing*, vol. 65, no. 12, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.020>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2013.04.002>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.044>
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.030>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.07.004>
- [40] A. Pandey and S. K. Pradhan, "Investigations into Complete Liquefier Dynamics and Optimization of Process Parameters for Fused Deposition Modeling," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 5, pp. 12940–12955, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.02.279.
- [41] M. Nevorálová *et al.*, "Structure Characterization and Biodegradation Rate of Poly(ϵ -caprolactone)/Starch Blends," *Frontiers in Materials*, vol. 7, no. June, pp. 1–14, 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.00141.
- [42] E. J. Clark, "Molecular and Microstructural Factors Affecting Mechanical Properties of Polymeric Cover Plate Materials," *Report NBSIR 85-3193*, p. 72p, 1985.
- [43] J.-F. Agassant, P. Avenas, P. J. Carreau, B. Vergnes, and M. Vincent, "4 - Approximations and Calculation Methods," J.-F. Agassant, P. Avenas, P. J. Carreau, B. Vergnes, and M. B. T. -P. P. (Second E. Vincent, Eds. Hanser, 2017, pp. 251–300. doi: <https://doi.org/10.3139/9781569906064.004>.