

EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



**TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO**

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**OBTENCIÓN DE FILAMENTOS DE UN MATERIAL COMPUESTO POLIPROPILENO-
CÁSCARA DE PISTACHE MODIFICADA QUÍMICAMENTE PARA APLICACIÓN EN
IMPRESIÓN 3D.**

Que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Kevin Alberto Vazquez Vega

G16070395

No. CVU de SECIHTI 134806

Director de Tesis

Dr. José Luis Rivera Armenta

No. CVU de SECIHTI 121513

Co-directora de tesis

Dra. Cynthia Graciela Flores Hernández



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **20/Abril/2026**

Oficio No. U1.048/2026

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. KEVIN ALBERTO VAZQUEZ VEGA
No. DE CONTROL G16070395
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIA:	DRA. CYNTHIA GRACIELA FLORES HERNÁNDEZ
VOCAL :	DR. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO
SUPLENTE:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ

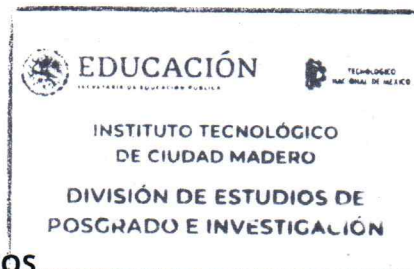
Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"OBTENCIÓN DE FILAMENTOS DE UN MATERIAL COMPUESTO POLIPROPILENO-CÁSCARA
DE PISTACHE MODIFICADA QUÍMICAMENTE PARA APLICACIÓN EN IMPRESIÓN 3D"**

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por Mi Patria y Por Mi Bien"®

JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
JAMB/DVV/aap



AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quisiera agradecer el excelente trabajo de profesores que me acompañaron durante estos dos años:

A mi director de tesis, el Dr. José Luis Rivera Armenta, por permitirme desarrollarme en un tema tan interesante, por la capacitación en el procesamiento de extrusión y las observaciones objetivas.

A mi codirectora de Tesis, la Dra. Cynthia Graciela Flores Hernández, por la capacitación respecto al tema de impresión 3D, estar atenta a cualquier duda que tuviera respecto a este proyecto.

A la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz, por facilitar los equipos necesarios para el proyecto, al Dr. Carlos Fernando Guerrero Castro por sus preguntas en los seminarios.

A la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, por siempre estar disponible para brindar apoyo y consejo sobre cualquier tema relacionado al programa de posgrado.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por ofrecer el programa de posgrados y brindar las instalaciones a ingenieros para desarrollar su potencial.

A la empresa Indelpro, planta Altamira, por la caracterización DSC y la donación de las resinas utilizadas para la preparación de los compuestos en los que se basa este proyecto.

Se agradece a la Dra. Marina Vega González, del Centro de Geociencias de la UNAM en Juriquilla, Querétaro; por su apoyo para realizar las caracterizaciones de SEM.

A los técnicos del CIQA Jesús Alfonso Mercado Silva del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos y Carlos Gallardo-Vega del Laboratorio Central por las caracterizaciones de DRX.

Se agradece a la SECIHTI (No. de beca 1348207) por promover la curiosidad e interés en la ciencia a todos los mexicanos y por brindar el apoyo de manutención que permitió la noble tarea de generar nuevo conocimiento.

Finalmente, quiero agradecer a la Ing. Xóchitl Guadalupe Román López, por su enorme apoyo físico e intelectual para superar con éxito las materias y los desafíos de este proyecto durante los dos años del posgrado.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	3
1.1 ANTECEDENTES.....	3
1.2 Polipropileno	10
1.3 Material compuesto	12
1.4 Extrusión	13
1.5 Impresión 3D.....	14
1.5.1 Impresión por fabricación de filamentos de fundidos (FFF)	16
1.6 Pistache.....	17
1.7 Cáscara de pistache	17
1.8 Biomasa Lignocelulósica	18
1.8.1 Celulosa	18
1.8.2 Hemicelulosa	18
1.8.3 Lignina.....	19
1.9 Tratamientos químicos	19
1.9.1 Tratamiento ácido	19
1.9.2 Tratamiento alcalino	20
CAPÍTULO II. Metodología.....	21
2.1 Materiales.	21
2.2 Reducción de la cáscara de pistache a partículas de 53 micrómetros.	21
2.3 Tratamiento químico de las partículas.	22
2.4 Reducción de los pellets de polipropileno.....	24
2.5 Preparación de mezclas	24
2.6 Producción de los filamentos	26
2.7 Medición de filamentos.....	29
2.8 Impresión de probetas	30
2.9 Técnicas de caracterización.....	32
2.9.1 Índice de fluidez de los filamentos	32
2.9.2 Densidad de los filamentos.....	33

2.9.3 Densidad de las probetas	33
2.9.4 Deformación de las probetas	34
2.9.5 Prueba impacto Izod	35
2.9.6 Análisis dinámico mecánico	36
2.8.7 Análisis termogravimétrico	37
2.9.8 Calorimetría diferencial de barrido.....	38
2.9.9 Difracción de rayos X.....	39
2.9.10 Microscopia electrónica de barrido	40
CAPÍTULO III. Discusión de resultados.....	42
3.1 Resultados para determinar la metodología	42
3.2 Resultados índice de fluidez.....	50
3.3 Resultados densidad de los filamentos.....	51
3.4 Resultados densidad de las probetas	52
3.5 Deformación de las probetas	54
3.6 Impacto izod.....	56
3.7 Análisis dinámico mecánico.....	58
3.8 Análisis termogravimétrico	63
3.9 Calorimetría diferencial de barrido	65
3.10 Difracción de rayos X	68
3.11 Microscopia electrónica de barrido	72
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	80
Bibliografía	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura del PP [20].....	10
Figura 1.2. Tacticidad del PP [20].	11
Figura 1.3. Representación de un material compuesto, la matriz en color rosa y el refuerzo de color azul.	12
Figura 1.4. Diagrama de una extrusora [25].	14
Figura 1.5. Impresora 3D Ender 3 [36].....	16

Figura 1.6. De izquierda a derecha: pistache procesado, el fruto y su cáscara.	17
Figura 2.1 Esquema de la metodología.	21
Figura 2.2. Cáscara de pistache seca entera y cáscara de pistache molida.	22
Figura 2.3. Tratamiento químico a las cáscaras de pistache.	23
Figura 2.4. Partículas de cáscara de pistache modificadas químicamente húmedas.	23
Figura 2.5. a) Pellets de PP fríos. b) PP molido.....	24
Figura 2.6. PP con partículas de cáscara de pistache antes y después de mezclar.....	26
Figura 2.7. Husillo de extrusor Beautelspacher.	26
Figura 2.8. Dado monofilamento con resistencia (lado izquierdo) y malla del dado (lado derecho).	27
Figura 2.9. Embobinadora de filamento	28
Figura 2.10. Representación de aumento del diámetro en el carrete de la embobinadora.	28
Figura 2.11. Proceso de extrusión utilizado para la obtención de los filamentos.	29
Figura 2.12. Medidor de filamentos.....	30
Figura 2.13. probetas de PP impresas.	31
Figura 2.14. Plastómetro utilizado para la medición de índice de fluidez XNR-400C Series de Physical Test Solutions.	32
Figura 2.15. Probeta de 10 mL con pellets de filamento y etanol	33
Figura 2.16. Probeta de 25 mL con probetas impresas y etanol.	34
Figura 2.17. Uso del vernier en tipo de medida: step	35
Figura 2.18. Medidor de pruebas de impacto Izod marca Tinius Olsen modelo IT503.	35
Figura 2.19. Equipo DMA marca TA instruments DMA Q800.	36
Figura 2.20. Analizador térmico simultáneo marca TA instruments DST Q600.	37
Figura 2.21. Calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer DSC 8000.....	38
Figura 2.22. Equipo DRX Bruker modelo D8 Advance Eco [47].	39
Figura 2.23. haz de electrones sobre un espécimen y señales generadas [48].	40
Figura 2.24. Equipo SEM modelo TM-1000 marca Hitachi [49].	41
Figura 3.1. Mezcla de pellets de PP y partículas de cáscara de pistache.	42
Figura 3.2. Filamentos obtenidos a partir de mezclas con distinto tiempo de secado.	44
Figura 3.3. Vista previa de la probeta con 100 % de relleno concéntrico.	45
Figura 3.4. Vista previa de la probeta con 99 % de relleno concéntrico.	46

Figura 3.5. Filamentos de PP a), PP-cáscara de pistache b-d) sin tratamiento químico y e-g) con tratamiento químico a diferentes contenidos.	49
Figura 3.6. Probetas de PP a), PP-cáscara de pistache b-d) sin modificar y e-g) modificada químicamente en diferentes contenidos.	50
Figura 3.7. Deformación de las probetas de PP y PP-cáscara de pistache.....	54
Figura 3.8. Deformación de las probetas de PP y PP-cáscara de pistache modificadas químicamente.....	54
Figura 3.9. Resistencia al impacto de probetas de PP-cáscara de pistache.....	56
Figura 3.10. Resistencia al impacto de probetas de PP-cáscara de pistache modificada químicamente.....	56
Figura 3.11. Termograma DMA de módulo de almacenamiento vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache.....	59
Figura 3.12. Termograma DMA de módulo de almacenamiento vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.	59
Figura 3.13. Termograma DMA de tan (δ) vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache.	61
Figura 3.14. Termograma DMA de tan (δ) vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.....	61
Figura 3.15. Termograma TGA de pérdida de peso (a) y termograma de la derivada de pérdida de peso respecto la temperatura (b) de las probetas de PP con cáscara de pistache.....	63
Figura 3.16. Termograma TGA de pérdida de peso (a) y termograma de la derivada de pérdida de peso respecto la temperatura (b) de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.....	64
Figura 3.17. Termograma DSC del flujo de calor respecto a la temperatura del PP.	66
Figura 3.18. Difractograma de las probetas de PP con cáscara de pistache.	69
Figura 3.19. Difractograma de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.....	69
Figura 3.20. Micrografía SEM de probeta de PP.....	72
Figura 3.21. Micrografías SEM de la probeta de PP1STX.....	73
Figura 3.22. Micrografías SEM de probeta PP3STX.	74
Figura 3.23. Micrografías SEM de PP5STX.	76

Figura 3.24. Micrografías SEM de la probeta de PP1TX.	77
Figura 3.25. Micrografías SEM de la probeta de PP3TX.	78
Figura 3.26. Micrografías SEM de la probeta de PP5TX.	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Diseño de experimentos.....	25
Tabla 2.2. Condiciones de impresión para las probetas de compuestos PP-cáscara de pistache..	31
Tabla 3.1 Resultados de características físicas de las primeras probetas de PP impresas	46
Tabla 3.2 Valores de índice de fluidez para los filamentos de compuestos PP-STX y PP-TX.	50
Tabla 3.3 Densidad de los filamentos de compuestos PP-STX y PP-TX.	51
Tabla 3.4 Densidad de las probetas.....	52
Tabla 3.5 T _g de los materiales compuestos	62
Tabla 3.6. Temperatura de descomposición promedio de los materiales compuestos.	65
Tabla 3.7. Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpía de fusión, entalpía de cristalización y cristalinidad de los materiales compuestos.	67
Tabla 3.8. Cálculo de grado de cristalinidad de los materiales compuestos.	71

GLOSARIO

A continuación, se muestra el listado de las abreviaturas usados a lo largo de este escrito, la abreviación de las siglas es mayormente por sus siglas en inglés.

Aa – Área amorfa

ABS – Copolimero de acrilonitrilo butadieno estireno

Ac – Área cristalina

aPP – PP atáctico

BKP – Pulpa de Kraft blanqueada

COPO – Copolimero PP-PE

CTE – Coeficiente de expansión térmica

DLP – Procesamiento de luz directa

DMA – Análisis dinámico mecánico

DMLS – Sintetización directa por láser de metales

DRX – Difracción de rayos X

DSC – Calorimetría diferencia del barrido

EBM – Fusión por haz de electrones

FDM – Modelado por deposición fundida

FFF – Fabricación de filamentos fundidos

FTIR – Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

ΔH_c – Entalpía de cristalización

ΔH_m – Entalpía de fusión

HPP – Homopolímero PP

ICP – Copolímero de impacto PP

iPP – PP isotáctico

PE – Polietileno

PETG – Tereftalato de polietileno modificado con glicol

PLA – Ácido poliláctico

PP – Polipropileno

PVA – Alcohol polivinílico

RCP – Copolímero aleatorio de PP

SEM – Microscopia electrónica de barrido

SLS – Sinterización selectiva por láser

sPP – PP sindiotáctico

STL – Formato estándar para definir la geometría de la superficie en impresión 3D

STX – Sin tratamiento químico

T_c – Temperatura de cristalización

T_d – Temperatura de descomposición promedio

T_g – Transición vítra

TGA – Termogravimetría

T_m – Temperatura de fusión

TX – Tratamiento químico

UV – Ultravioleta

X_c – Grado de cristalinidad

RESUMEN

Los materiales compuestos son materiales obtenidos a partir de dos o más componentes. Actualmente se hace uso de materiales compuestos para la creación de filamentos empleados en la impresión 3D por fabricación de filamentos fundidos (FFF), los filamentos de material compuesto más conocidos son los filamentos de polietileno tereftalato glicol con fibra de carbono, los filamentos de ácido poliláctico (PLA) con fibra de carbono e incluso filamentos hechos con lignocelulosa para usos ornamentales.

En este estudio se prepararon mezclas de polipropileno (PP) con partículas de cáscara de pistache sin tratamiento químico y mezclas de PP con partículas de cáscara de pistache con tratamiento químico. Se usaron concentraciones de 1, 3 y 5 phr, de las partículas de cáscara de pistache en la matriz polimérica, para cada una de las mezclas. Las cuales se secaron y se extruyeron, obteniendo un filamento para cada mezcla, el cual fue impreso en 3D para obtener probetas de cada una de las mezclas.

A través del análisis de deformación de las probetas obtenidas, se observó que al añadirle las partículas de cáscara de pistache a la matriz de PP disminuye su deformación, entre más cantidad de partículas menor es la deformación de las probetas impresas. Mientras que en el análisis por densidades se obtuvo ligeros aumentos en las densidades de las probetas que contenían las partículas, en comparación con la probeta de PP puro; esto se corroboró con las micrografías obtenidas en la caracterización de microscopía electrónica de barrido, y la caracterización por DMA de las probetas.

La caracterización por TGA arrojó que las partículas de cáscara de pistache con y sin modificación química no causan modificaciones significativas en la temperatura de descomposición de los materiales. En la prueba de resistencia al impacto, se obtuvo que la resistencia al impacto disminuye conforme aumenta la concentración de las partículas. Mientras que las pruebas de DSC y DRX mostraron que las partículas de cáscara de pistache no modifican considerablemente el grado de cristalinidad. Los procesamientos de los materiales en este trabajo favorecieron la aparición de la fase β del PP.

De manera global, las partículas de cáscara de pistache con y sin modificación química influyen muy poco en sus propiedades térmicas, en cambio, sí influyen en su capacidad de almacenar energía y en su resistencia al impacto.

ABSTRACT

Composite materials are materials obtained from two or more components. Currently, composite materials are used for the creation of filaments employed in 3D printing by fused filament fabrication (FFF). The most well-known composite filaments are polyethylene terephthalate glycol filaments with carbon fiber, polylactic acid (PLA) filaments with carbon fiber, and even filaments made with lignocellulose for ornamental purposes.

In this study, mixtures of polypropylene (PP) with untreated pistachio shell particles and mixtures of PP with chemically treated pistachio shell particles were prepared. Concentrations of 1, 3, and 5 phr of pistachio shell particles were used in the polymer matrix for each mixture. These were dried and extruded, obtaining a filament for each mixture, which was then 3D printed to produce specimens of each mixture.

Through deformation analysis of the specimens obtained, it was found that adding pistachio shell particles to the PP matrix decreases its deformation; the greater the amount of particles, the lower the deformation of the printed specimens. Meanwhile, density analysis showed slight increases in the densities of the specimens containing the particles compared to the pure PP specimen. This was corroborated by micrographs obtained from scanning electron microscopy characterization and DMA characterization of the specimens.

TGA characterization revealed that pistachio shell particles, with or without chemical modification, do not cause significant changes in the decomposition temperature of the materials. In the impact resistance test, it was found that impact resistance decreases as the concentration of particles increases. Meanwhile, DSC and XRD tests showed that pistachio shell particles do not considerably modify the degree of crystallinity. The processing of the materials in this work favored the appearance of the β phase of PP.

Overall, pistachio shell particles, with or without chemical modification, have little influence on the thermal properties, but they do affect the energy storage capacity and impact resistance.

INTRODUCCIÓN

Las técnicas de fabricación aditiva comenzaron a desarrollarse en la década de 1980 y han progresado enormemente desde entonces. Hoy en día, se utilizan ampliamente en diversas industrias para crear prototipos y producir piezas funcionales y de alto rendimiento en sectores como el biomédico, automotriz, aeroespacial y electrónico. La mayor ventaja de la fabricación aditiva es que permite fabricar piezas directamente a partir de un diseño asistido por computadora sin necesidad de moldes. Esto facilita la producción de objetos con formas complejas y combinaciones variadas de materiales, optimizando el uso de recursos y generando menos residuos en comparación con las técnicas de fabricación tradicionales como el moldeo por compresión o inyección.

Entre las diferentes técnicas de impresión 3D para polímeros termoplásticos, FFF es una de las más usadas y estudiadas. Este método pertenece a los procesos de fabricación aditiva por extrusión de materiales. Los polímeros más comunes utilizados para la creación de filamentos para impresión 3D son amorfos o poco cristalinos, como el copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y el ácido poliláctico (PLA). La mayoría de estos filamentos disponibles en el mercado no poseen una funcionalización específica [1].

El PP es uno de los polímeros más estudiados y comercializados debido a su versatilidad y a sus excelentes propiedades mecánicas, estabilidad térmica, inercia química y bajo costo. No obstante, su aplicación en técnicas FFF sigue siendo limitada y presenta varios desafíos. El PP tiene una alta contracción volumétrica durante la solidificación, lo que puede causar deformaciones y delaminaciones, provocando que el objeto impreso se desprenda de la plataforma. Además, el comportamiento reológico del material influye considerablemente en el proceso de FFF.

En este estudio, se obtuvieron filamentos de un material compuesto de PP, de un bajo índice de fluidez, con partículas de cáscara de pistache modificadas químicamente con un tratamiento alcalino, las cuales se tamizaron para obtener partículas de 53 micrómetros o menores. Los filamentos se obtuvieron por extrusión y, se caracterizaron por índice de fluidez para tener más información acerca de algún cambio en su procesabilidad.

Posteriormente, se evaluaron las propiedades físico-químicas de las probetas impresas mediante las siguientes técnicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC) para conocer su comportamiento térmico, análisis termogravimétrico (TGA) para conocer su temperatura de degradación, análisis dinámico mecánico (DMA) para conocer su comportamiento termomecánico, difracción de rayos X (DRX) para conocer sus fases cristalinas, microscopia electrónica de barrido (SEM) para conocer su morfología, impacto Izod para conocer su resistencia al impacto y su densidad.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

Los materiales poliméricos termoplásticos presentan mejores características, tanto en su manufactura como en su bajo punto de fusión, frente a materiales como el metal, la cerámica y el vidrio. La investigación de materiales compuestos tiene como propósito modificar las características de un material añadiendo uno o más componentes a la matriz.

Ito y col. en 2010 evaluaron el coeficiente de expansión térmica (CTE) de un compuesto de microfibras de 300 y 120 micrómetros de celulosa-PP. En el moldeo por compresión usaron concentraciones de 10 %, 20 %, 30 % de PP. El compuesto de celulosa de 300 micrómetros con 30 % mostró el mayor CTE que en 10 % y 20 %, aun así, los compuestos de celulosa de 300 micrómetros registraron menor expansión térmica que los compuestos de 120 micrómetros en sus respectivas concentraciones. Con el proceso de moldeo por inyección registraron mayores coeficientes de expansión térmica con fibras de celulosa de 120 micrómetros con 20 % de PP, y con fibras de celulosa de 300 micrómetros con 20 % y 30 % de PP, que los registrados con el moldeo por compresión, y se lo atribuyeron a la anisotropía formada por la dirección de la inyección del material. En el proceso de moldeo por extrusión, solo trabajaron con concentraciones de 20 % donde el compuesto de 120 micrómetros fue el que presento mayor CTE, en ambas el CTE incrementó comparado con el moldeo por compresión, atribuyéndolo también a la anisotropía. En general, los compuestos de microfibras de celulosa de 300 micrómetros mostraron menor CTE que en los compuestos de 120 micrómetros, a excepción del moldeo por inyección al 20 % [2].

Milosevic y col. en 2017 elaboraron filamentos de PP reciclado con fibra de cáñamo y con fibra de harakeke, con diámetros de 28.3 micrómetros y 12.3 micrómetros respectivamente y con un largo de 10 mm, tratadas químicamente con hidróxido de sodio y sulfito de sodio, usando PP con anhídrido maleico injertado al 2 % peso y concentraciones de 10 %, 20 % y 30 %, procesados en una extrusora de doble husillo con el siguiente perfil de temperatura 168 °C, 185 °C, 209 °C y 196 °C, a una velocidad de 75 rpm. Observaron que las fibras se acumulaban en la entrada de la extrusora y requerían mayor mezcla, por lo que pelletizaron y tamizaron a 8 mm, y volvieron a extruir con el siguiente perfil de temperaturas 174 °C, 166 °C, 168 °C, 179 °C y 188 °C a 30 rpm, y utilizaron una maquina bobinadora para mantener el filamento con un

diámetro constante. Usaron una boquilla de 1 mm, pero presentaron obstrucciones y aumentaron a una boquilla de 1.5 mm para volver a aumentar a una boquilla de 2 mm. Las condiciones de impresión fueron rellenos concéntricos con temperaturas de 230 °C en la boquilla y temperatura ambiente en la cama. Los investigadores notaron deformación de las probetas en PP puro y con 10 % de fibras, también observaron que los filamentos obtenían mejor resistencia a la tracción y módulo de Young conforme aumentaba el contenido de fibras, mientras que la resistencia de las probetas variaban más, incluso la probeta de 20 % de fibra de cáñamo era un 18 % más débil que la probeta de PP puro. Los módulos de Young de las probetas aumentaban en las concentraciones de 10 % y 20 % y disminuían en las concentraciones de 30 %. Ellos atribuyeron esta variación a la mala fusión entre capas [3].

Zander y col. en 2019 desarrollaron filamentos de PP con un índice de fluidez de 2 g/10min con densidad de 0.905 g/cm³, temperatura de fusión de 165 °C con refuerzos de hojas de papel trituradas, cartón corrugado triturado y polvo de madera. También desarrollaron filamentos de PP reciclado de envases de yogur griego con los mismos refuerzos en concentraciones de 5 %, 10 % y 20 % peso de cada refuerzo. Fabricaron los filamentos con una extrusión-pelletización-extrusión, con un perfil de temperatura de 140 °C en la alimentación, a 180 °C en las zonas siguientes y 175 °C en el dado con una velocidad constante de 100 rpm, esta doble extrusión se realizó por la no homogeneidad del refuerzo en el filamento, y también presentó problemas de taponamiento durante la impresión. Las condiciones de impresión utilizadas fueron 220°C en la boquilla de 0.8 mm y 100 °C en la cama, previamente cubierta con cinta de embalaje transparente. La temperatura de degradación aumentó significativamente en concentraciones de 10 % y 20 % de refuerzo, y los compuestos de PP reciclado dejaban mayor porcentaje de residuo a 500 °C. Los compuestos disminuyeron su porcentaje de cristalinidad al incrementar el porcentaje de refuerzo en la muestra, en el caso de los compuestos de PP reciclado a 10 % y 20 % de refuerzo con un mayor diferencial de cristalinidad. En el caso de los compuestos de PP en el 20 %, el diferencial de cristalinidad podía llegar hasta 17.5 %. La adición de materiales celulósicos, en general, sirvió para aumentar el módulo de almacenamiento, con la excepción de 10 y 20 % en peso de polvo de madera en PP y 5 % en peso de cartón corrugado en PP reciclado [4].

Kristiawan y col. en 2021 desarrollaron filamentos de PP reciclado con polvo de vidrio de 74 micrómetros en concentraciones de 2.5, 5 y 10 %, y los compararon con filamentos de PP virgen. Fabricaron el filamento con una máquina extrusora de un solo husillo, con un perfil de temperatura de 175 a 185 °C, con una velocidad de rotación del husillo de 24 rpm finalizando con una boquilla de 1 mm. Las impresiones de las probetas fueron realizadas en una Creality Ender 3, con una lámina de PP de 1 mm de espesor sobre la cama de impresión, con temperaturas de 210 °C a 220 °C y con 80 °C en la cama impresión. Durante la investigación observaron que la adición del polvo de vidrio aumenta la resistencia máxima a la tracción y el módulo de Young, además de que reduce su deformación por flexión [5].

Morales y col. en 2021 desarrollaron un filamento de PP reciclado y partículas de cascara de arroz del tamaño de 250-425 micrómetros en concentraciones de 0, 5 y 10 % peso en una extrusora de doble tornillo con un perfil de temperatura de 180°C a 195 °C, se enfrió el filamento en agua a 25 °C. Las condiciones de impresión fueron 240 °C en la boquilla y 90 °C en la cama de impresión. La presencia de las partículas de cascara de arroz disminuyó la deformación producida por la impresión, observaron la descomposición de la hemicelulosa en 280 °C y la degradación parcial de la lignina y en 340 °C la descomposición de la α -celulosa. La incorporación de las partículas de cascara de arroz disminuyeron las propiedades mecánicas de las probetas impresas en 3D a excepción de la probeta impresa en un ángulo de 90° con 5 % de partículas de cáscara de arroz que obtuvo mejor resistencia final. La variable más significativa fue el ángulo de impresión donde en general las probetas impresas a 90 °C mostraron menor resistencia debido a la poca adhesión entre capas de impresión [6].

Morales y col. en 2021 desarrollaron un filamento de PP reciclado y partículas de granos de cacao del tamaño de 250-425 micrómetros, en concentración de 5 y 10 % peso, en una extrusora de doble tornillo con una velocidad de entre 6 y 13 rpm, con un perfil de temperatura de 175 °C a 195 °C, se enfrió el filamento en agua a 25 °C. Las condiciones de impresión fueron 250 °C en la boquilla y 90 °C en la cama de impresión. La descomposición del filamento inició a los 230 °C, debido a su masa lignocelulosa. Durante la investigación observaron que las propiedades mecánicas mostraron una alta dependencia al ángulo de impresión, obteniendo mejores resultados a 0°. En las probetas impresas a 0°, las partículas de cáscara de cacao disminuyen la resistencia a la tracción y el módulo de Young. Sin embargo, en las probetas

impresas a 90°, las partículas de granos de cacao ayudaron a mejorar la unión de las capas adyacentes, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la tracción exhiben un aumento del 83 % y el 5 %, respectivamente [7].

Tan y col. en 2022 desarrollaron un filamento de PP reciclado con partículas de palillos de madera, modificados químicamente con una solución 1M de NaOH de hidróxido de sodio, las partículas tenían un diámetro medio de 250 micrómetros, en concentraciones de 0, 2, 4 y 6 % peso. Primero fue mezclado el composito a 60 rpm y 200 °C en una brabender, el filamento se obtuvo a una velocidad de 35 m/h con un perfil de temperaturas de 200 °C uniforme. Las condiciones de impresión fueron de 200 °C a 220 °C en la boquilla y de 90 °C en la cama de impresión. Los investigadores observaron que la resistencia a la tracción disminuye al incorporar las partículas lignocelulósicas, el índice de fluidez disminuye conforme aumenta la concentración [8].

Salazar Cruz y col. en 2022 prepararon una matriz de PP-partículas de cáscara de pistache modificadas químicamente en concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 partes por cien de resina. Utilizaron un PP con un índice de fluidez de 3.3 g/10 minutos. Las cáscaras de pistache se lavaron, secaron, se molieron, se tamizaron con malla 80, y se trataron con una solución de NaOH 1 M durante una hora con agitación magnética a temperatura ambiente, se lavaron las partículas hasta neutralizarse y se secaron al vacío. Las partículas tratadas se analizaron mediante TGA y FTIR, observó la eliminación de la lignina y la hemicelulosa. Los compuestos fueron mezclados en una cámara plasti-corder Brabender durante 15 minutos a 180 °C y 60 rpm. Los compuestos presentaron temperaturas de inicio de degradación más altas que el PP y mayores temperaturas de fusión, los compuestos de 2, 4, 6 partes por cien de resina presentaron mayor entalpia de fusión y mayor porcentaje de cristalinidad. Los materiales compuestos presentaron un mayor módulo de almacenamiento [9].

Patiño-Almanza y col. en 2022 elaboraron filamentos de PP con plumas de pollo, el PP isostático de 4 g/10 min fue suministrado por Formosa Plastics Corporation, las plumas de pollo fueron tratadas con una solución de 0.1 M de hidróxido de sodio, durante 5 horas a 50 °C. La pluma tratada fue mezclada con ácido pimélico e hidróxido de calcio, se colocó en un horno a 130 °C por una hora, posteriormente lavada con acetona y se secó a 130 °C por 40 minutos. Los compuestos fueron preparados en concentraciones de 0.5%, 1 % y 5 % peso. Los compuestos

fueron extruidos dos veces en un extrusor de doble husillo a 210°C y 160 rpm, jalado por una máquina de hilado a 160 rpm. Las condiciones de impresión fueron: temperatura en la boquilla de 285 °C, temperatura en la cama de 110 °C, relleno cubic, con un porcentaje de relleno al 100 %, calidad de 0.12 mm, altura de capa 0.2 mm, una velocidad de impresión de 50 mm/s y balsa raft. Los investigadores observaron en la caracterización con DSC a 150 °C la presencia de cristales fase β , mientras que a 165 °C cristales fase α , además de un aumento en porcentaje de cristalinidad de los compuestos comparados con el PP puro [10].

Bernagozzi y col. en 2023 formularon compuestos basados en un copolímero PP y polietileno (PE) con rellenos de talco de 1.9 micrómetro de diámetro, carbonato de calcio de 2 micrómetro de diámetro y sílice de 1-20 micrómetros por 0.5-2 micrómetros con concentraciones de 10, 20, 30 % peso; además, con nano partículas de nanoarcilla cloisite en concentración de 1 % y 3 %, y para aumentar la compatibilidad de la nanopartículas usaron PP con injerto anhídrido maleico de 0.6 % peso. Estos compositos fueron procesados primeramente en una extrusora de doble husillo a 400 rpm con un perfil de calentamiento uniforme de 190 °C, y el filamento fue obtenido por una extrusora de un solo tornillo con boquilla de 1.75 mm. Las probetas fueron impresas a 260 °C en la boquilla. La caracterización por tracción de las probetas impresas en 3D demostró la posibilidad de lograr propiedades mecánicas similares en función del tipo de relleno incrustado. Los investigadores observaron que los compositos que contienen talco poseen mayores valores de rigidez en comparación con las otras muestras, y la introducción de nanoarcilla indicó la obtención de un comportamiento más dúctil [11].

Romero en 2023 elaboró un filamento de PP con arcillas con carga iónica de nano partículas de cobre y plata, con propiedades antimicrobianas de interés clínico, con una extrusora de doble husillo a 50 rpm con un perfil de temperaturas de 180 °C a 210 °C a lo largo del cañón y a 190 °C en la boquilla de 2 mm en concentraciones de 1 a 5 % de nano partículas. Las condiciones de impresión de las probetas fueron 220 °C en la boquilla y 110 °C en la cama de impresión. Durante la investigación se obtuvo una disminución en la resistencia máxima y una reducción del 85 % en la elongación respecto al PP puro [12].

Bandar y col. en 2023 elaboraron filamentos de PP con fibra de carbono, utilizaron un filamento de PP de grado comercial para aplicaciones en impresión 3D, la fibra de carbono tenía una longitud de 90 micrómetros y un diámetro de 7 a 9 micrómetros. El filamento de PP fue

pelletizado para ser mezclado con la fibra de carbono en concentraciones de 4 al 22 % peso, las mezclas se extruyeron 2 veces en una extrusora de doble husillo, equipada con 10 zonas de calentamiento (135, 150, 190, 195, 205, 205, 200, 195, 190 y 185 °C), para obtener gránulos con una distribución de fibra de carbono más uniforme. Posteriormente los filamentos fueron obtenidos con una maquina productora de filamentos Filabot, Barre VT a 210 °C y un dado de 1.75 mm. Los compuestos fueron impresos con la impresora Creality3D CR-10 Max, con los siguientes parámetros de impresión: la temperatura en la boquilla 235 °C, la temperatura de la cama 70 °C y la velocidad de impresión 50 mm/s. Los investigadores no encontraron cambios en la temperatura de fusión de los compuestos en comparación con el PP puro, también observaron que el índice de fluidez disminuyó conforme aumentó la concentración de fibra de carbono y la resistencia al impacto aumentó conforme aumentó el porcentaje de fibra de carbono en el compuesto [13].

Lorenzi y col. en 2024 desarrollaron un filamento para impresión 3D con propiedades retardantes de flama, usaron un PP-PE copolimero (COPO) con densidad de 905 kg/m³ y un índice de fluidez de 12 g/10 min, con nanoarcilla cloisite (5 % peso en el filamento) y para aumentar la compatibilidad usaron PP con injerto anhídrido maleico de 0.6 % peso, en una extrusora de doble husillo a 200 rpm con un perfil de temperatura uniforme de 190 °C. Después usaron una extrusora de un solo husillo con boquilla de 1.75 mm y 75 rpm donde obtuvieron el filamento. Las condiciones de impresión fueron 260 °C en la boquilla y 50 °C en la cama de impresión. Al aumentar la temperatura de cristalización los investigadores concluyen que al incluir la nanoarcilla el composito cristalizó más rápido, además de aumentar el porcentaje de cristalinidad. Con las curvas de viscosidad observaron que el compuesto presenta una mejor imprimibilidad, en comparación con el PP COPO, y una combustión más lenta [1].

Hwang y col. en 2024 evaluaron las propiedades mecánicas de compuestos PP-polvo de madera de pino de 147 micrómetros de diámetro en 10 % y 20 % peso, usaron 3 % peso de PP con anhídrido maleico injertado como agente de acoplamiento, en moldeo por inyección y por impresión 3D. La extrusión del material se llevó acabo a 180 °C y 200 rpm. Las condiciones de moldeo por inyección fue temperatura de 190 °C con 13.8 MPa. Las condiciones de impresión fueron: temperatura de 175 °C en la boquilla y 100 °C en la cama. La resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad a la tracción, la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad a la

flexión del compuesto PP-polvo de madera de pino al 20 % moldeado por inyección mejoraron hasta en un 21 %, 59 %, 30 % y 56 %, respectivamente comparado al PP puro. Sin embargo, la resistencia al impacto se redujo un 85 %. El polvo de madera aumentó el módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea (T_g), disminuyó el grado de cristalinidad y el CTE, lo que mejoró su imprimibilidad. En la impresión 3D, la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad a la tracción del PP-polvo de madera de pino al 20 % aumentaron hasta en un 84 % y un 60 %, respectivamente comparado con el PP puro, mientras que la resistencia al impacto disminuyó en un 87 %. La resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad a la flexión del PP impreso se mantuvieron sin cambios [14].

Hwang y col. en 2024 evaluaron las propiedades mecánicas de compuestos PP-nanofibrillas de 200 micrómetros de longitud con una concentración de 10 % peso y usaron 5 % peso de PP con anhídrido maleico injertado como agente de acoplamiento, estas nanofibrillas fueron obtenidas por tratamientos termomecánicos de pulpa Kraft blanqueada (BKP), la pulpa Kraft sin blanquear (UKP) y la pulpa de cartón corrugado viejo (OCC). La extrusora de doble husillo usó una temperatura de 180 °C para las 5 zonas de calentamiento y una velocidad de 100 rpm. Posteriormente pelletizado, usaron una impresora 3D Gigabot X, la cual usa pellets como alimentación, las temperaturas se fijaron a 207 °C, 197 °C y 187 °C a lo largo de la boquilla y en la cama usaron cinta adhesiva Gorilla Glue. Las propiedades de tracción, flexión e impacto de los compuestos de PP con nanofibrillas aumentaron comparado con los de PP puro. La presencia de nanofibrillas en la matriz de PP resultó en una cristalización más rápida y una reducción del 12 % en el grado de cristalinidad del PP puro. El CTE del PP con nanofibrillas se redujo hasta en un 31 % comparado con el PP puro [15].

Flores Hernández y col. en 2024 desarrollaron filamentos de PP-cáscara de ajo, usaron un PP con un índice de flujo de 20 g/10 min y partículas de cascara de ajo de 53 micrómetros, en una extrusora mono husillo Beutelspacher con el siguiente perfil de calentamiento 160, 170, 175 y 180 °C y 30 rpm, en concentraciones de 1, 3, 5 partes por cien de resina. Las condiciones en la impresora Creator Pro 2 fueron: boquilla de 240 °C y temperatura de cama de 100 °C. Las partículas de cáscara de ajo causaron un aumento de la cristalinidad, principalmente en las concentraciones de 1 y 3 partes por cien de resina. Además, las concentraciones de 3 y 5 partes por cien de resina causaron una pérdida del módulo de almacenamiento [16].

1.2 Polipropileno

El PP es un polímero termoplástico comercial, semicristalino, blanco, semiopaco, y que actualmente se elabora en una amplia variedad de calidades y modificaciones. Un plástico termo conformado o técnico que básicamente se utiliza para la construcción de piezas que necesitan resistencia química, peso ligero y leve fricción, entre muchos usos [17].

El PP es un polímero de hidrocarburo lineal ampliamente utilizado, con buenas propiedades físicas y químicas que pueden ajustarse mediante diferentes aditivos. Su estructura se muestra en la figura 1.1. Se caracteriza por una elasticidad moderada, buena dureza y resistencia a la fatiga, y resistencia a los productos químicos y al calor. En la producción de todos los tipos comerciales de PP, se utilizan aditivos para proteger el polímero durante el proceso de producción y mejorar las propiedades del producto final. También se pueden utilizar aditivos para resolver el problema de la degradación y destrucción de macromoléculas cuando el PP se expone a la radiación ultravioleta (UV) [18,19].

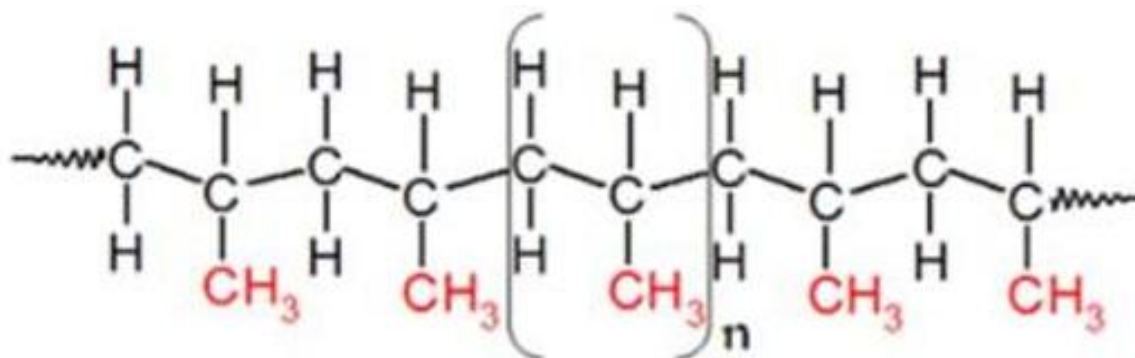


Figura 1.1. Estructura del PP [20].

El PP tiene una alta resistencia química y una excelente resistencia a la mayoría de las soluciones ácidas, alcoholes, bases y aceites minerales [21,22].

La excepcional adaptabilidad y las diversas aplicaciones del PP, así como las ventajas mencionadas anteriormente, indican una ampliación continua del espectro de productos en los que se podría utilizar el PP. Esta tendencia creciente comenzó en 1957, cuando se registró por primera vez la aplicación comercial del PP. El PP es uno de los materiales más utilizados en la producción de artículos de plástico. Se utiliza ampliamente en la industria del embalaje y la

automoción, así como en la producción de productos de consumo y productos para la industria [23].

El PP puede presentarse isotáctico (iPP), sindiotáctico (sPP) y atáctico (aPP), pero es el PP isotáctico el de interés comercial por sus propiedades físico-químicas, como tener la densidad más baja de los principales polímeros ($0.90\text{-}0.91\text{ g/cm}^3$). Este se obtiene de la polimerización del monómero propileno o propeno con catalizadores Ziegler-Natta, que tienen una estéreo-especificidad muy alta con alta actividad (kilogramos de polímero formado por gramo de iniciador), además de que permiten manejar condiciones de polimerización más suaves y obtener mayores pesos moleculares. La figura 1.2 muestra los distintos estereoisómeros del PP [24,25].

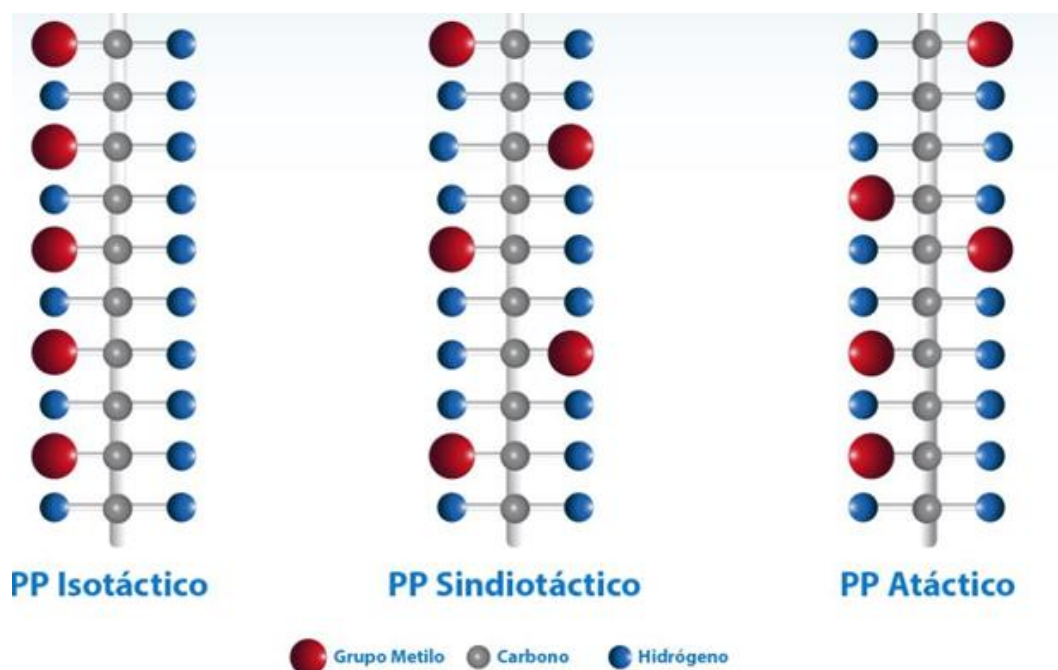


Figura 1.2. Tacticidad del PP [20].

Los polímeros que consisten en monómeros idénticos se denominan homopolímeros, y los polímeros que consisten en 2 monómeros diferentes se les llama copolímeros. Existen 3 tipos diferentes de PP, el homopolímero PP (HPP), el PP copolímero aleatorio (RCP) que contiene de 1-8 % de etileno, el copolímero de impacto (ICP) con un contenido de etileno de 6-15 %, son mezclas físicas de HPP y RCP. La parte RCP es diseñada para tener contenidos de etileno de 45 % a 65 % [20].

1.3 Material compuesto

La mayoría de los materiales compuestos se componen de dos fases; una llamada matriz, que es continua y rodea a la otra fase, que se llama fase dispersa o refuerzo. La figura 1.3 es la representación de un material compuesto.

Los materiales compuestos generalmente comprenden dos o más componentes que poseen diferentes propiedades. Los materiales compuestos se clasifican en tres categorías, es decir, compuestos de matriz cerámica, compuestos de matriz metálica y compuestos de matriz polimérica [26].

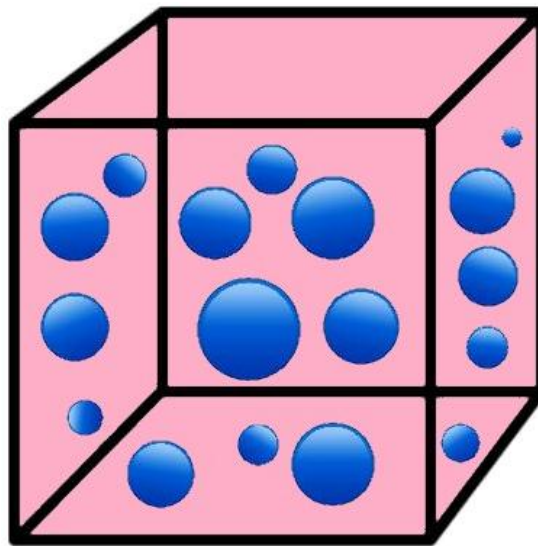


Figura 1.3. Representación de un material compuesto, la matriz en color rosa y el refuerzo de color azul.

El uso de una matriz y un refuerzo dependerá del uso final que se le vaya a dar al material compuesto. La mayoría de los materiales compuestos se han creado para mejorar y combinar propiedades mecánicas como la rigidez, la tenacidad y la resistencia a la tracción a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Recientemente existe el interés en el uso de fibras de origen natural como refuerzos de matrices poliméricas, principalmente por sus características de resistencia y biodegradabilidad [27].

En la manufactura aditiva, específicamente en impresión 3D por FFF, se prefieren los termoplásticos amorfos, porque presentan bajos niveles de contracción, lo cual es una característica primordial para la precisión dimensional del producto final.

Los filamentos termoplásticos más comunes son el PLA y el ABS. El PLA es conocido por su capacidad de biodegradación, pero tiene pobres propiedades mecánicas, en cambio el ABS es conocido por sus buenas propiedades mecánicas y por el olor desagradable en su procesamiento [28].

La mayoría de estudios de elaboración de filamentos para impresión 3D se han llevado a cabo con una matriz polimérica de PLA y distintos refuerzos como grafito o nanotalco, pero predominan los estudios con refuerzos provenientes de materia vegetal [29-31].

1.4 Extrusión

La extrusión puede cumplir dos propósitos principales: en primer lugar, se utiliza para dar forma a ciertas figuras de manera continua y, en segundo lugar, al procesar polímeros para su posterior uso en otros procesos, la extrusión actúa como un excelente mezclador de aditivos.

Este proceso implica el uso de un mecanismo de husillo, ya sea simple o formado por un par de husillos, que fuerza al termoplástico caliente, junto con los aditivos, a pasar de la abertura de un dado de extrusión. Esto resulta en la producción de formas sólidas, películas, láminas, tubos o tuberías [32,33].

Esta técnica hace uso de una extrusora, que está conformada por una tolva de alimentación por un extremo, donde ingresa el material al cilindro y un sistema de husillos lo desplaza a lo largo de la extrusora hasta llegar al otro extremo donde el dado o nozzle, que determina la forma final del producto. La extrusora cuenta con unos calentadores a lo largo del cilindro, y el husillo cuenta con sección de alimentación, de compresión y de medida o dosificación. Un diagrama de las partes de una extrusora es mostrado en la figura 1.4.

Las maquinas extrusoras también son usadas en otro tipo de procesamiento de plásticos como el moldeo por inyección, moldeo por soplado, entre otros.

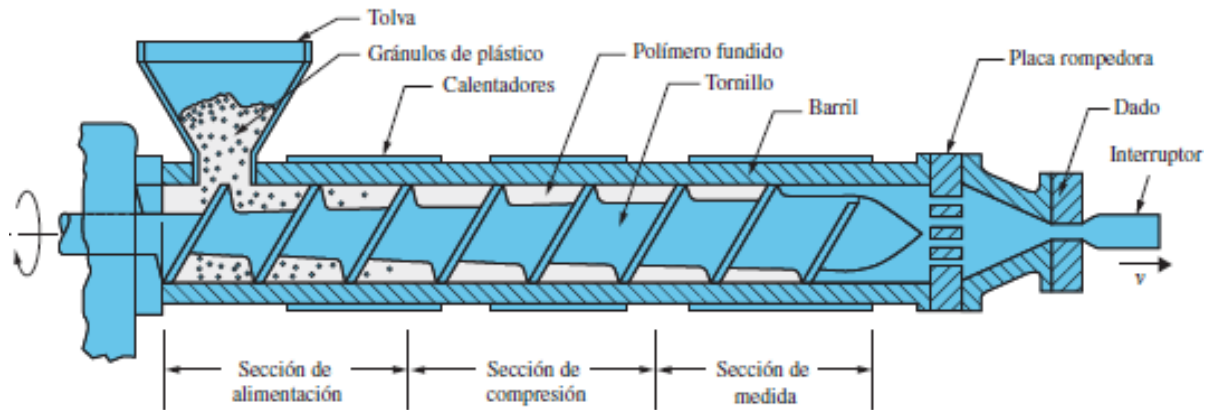


Figura 1.4. Diagrama de una extrusora [25].

1.5 Impresión 3D

La manufactura aditiva, también conocida como impresión 3D, implica la construcción progresiva de una pieza, agregando capas una sobre otra. Hay varias tecnologías disponibles, cada una con sus propias ventajas y limitaciones, y la capacidad de imprimir con una variedad de materiales.

La flexibilidad geométrica es una característica destacada de la impresión 3D, ya que permite producir piezas en una amplia gama de formas. Además, esta tecnología no requiere herramientas costosas ni grandes costos iniciales, lo que agiliza la verificación y el desarrollo de prototipos, así como la fabricación de piezas en pequeñas cantidades.

La manufactura aditiva se lleva a cabo con la ayuda de una impresora 3D, que es una máquina vinculada a diversos programas informáticos que controlan y preparan el archivo 3D del objeto a imprimir [34].

El origen de la impresión 3D se remonta a la década de los años 80. En Japón 1980 Hideo Kogama, investigador del Instituto Municipal Industrial de Investigación de Nagoya, inventó dos métodos aditivos para fabricar modelos 3D al curar con luz UV un polímero termofijo, consiguió la patente, pero el proyecto fue abandonado por la institución. En 1984 Francia, Alain Le Mehauté, Olivier de Witte y Jean Claude André solicitaron una patente para la fabricación industrial de piezas, endureciendo polímeros sensibles a la luz UV, pero fue rechazada por falta de una clara proyección comercial. En 1984 en Estados Unidos, Chuck Hull obtuvo su patente para el proceso de “estereolitografía”, creó el formato de archivo STL e ideó los métodos para

computarizar y fraccionar los modelos para su impresión, creó la compañía 3D Systems Corporation y lanzó al mercado la primera impresora 3D comercial. La influencia de las aportaciones de Hull a la impresión 3D siguen vigentes hoy en día [35].

El auge popular de la impresión 3D se dio en el año 2005 gracias al proyecto RepRap, una iniciativa de código abierto que produjo una impresora de modelado por deposición fundida (FDM) o también conocida como FFF, capaz de replicarse a sí misma imprimiendo las piezas necesarias para construir una nueva impresora. La mayoría de las patentes correspondiente a este tipo de impresión 3D se volvieron de dominio público, las consecuencias de esto fue la creación de múltiples empresas de impresión 3D y que este tipo de impresoras son las más comunes y accesibles actualmente [35].

Los polímeros utilizados en la impresión 3D generalmente se presentan en 3 formas diferentes: filamentos, resinas y polvos. Los filamentos son fusionados por una boquilla en la técnica de impresión por fabricación de FFF. Los fotopolímeros líquidos o resinas son curados selectivamente, mediante la polimerización activada por luz en la técnica de procesamiento de luz directa (DLP). Los polvos de polímeros se fusionan selectivamente en regiones de un lecho de polvo, mediante las técnicas de sinterización selectiva por láser (SLS). La inyección de material (material Jetting) deposita gotas, capa por capa, para la fabricación de piezas; es un tipo de impresión 3D, tiene variaciones que incluyen chorros de resina sensible a la luz UV o chorros de materiales fundidos que solidifican a temperatura ambiente [34].

La impresión 3D no está limitada a materiales poliméricos, esta se amplía también a metales a partir de polvo metálico y sinterización directa por láser de metales (DMLS), fusión por haz de electrones (EBM) [34].

Otro tipo de procesamiento de impresión 3D, es la inyección de aglutinante (Binder Jetting): utiliza un aglutinante líquido para unir capas de polvo metálico, aunque puede tener menor densidad y resistencia que SLM. Requiere un proceso posterior para mejorar sus propiedades mecánicas. Este tipo de impresión 3D no se limita a metales, también puede emplear polímeros, materiales cerámicos y hasta arena para crear moldes de fundición [34].

1.5.1 Impresión por fabricación de filamentos de fundidos (FFF)

Los procesos de impresión FFF emplean termoplásticos, calentando estos materiales sólidos hasta que se vuelven maleables y luego inyectándolos o extruyéndolos sobre una plataforma de construcción, donde posteriormente se solidifican.

La tecnología de impresión 3D más común es la FFF. Un carrete de filamento se carga en la impresora y se alimenta a través del cabezal de extrusión. Cuando la boquilla de la impresora alcanza la temperatura adecuada, un motor empuja el filamento a través de la boquilla calentada, fundiéndolo. Luego, la impresora mueve el cabezal de extrusión para colocar el material fundido en el lugar preciso, donde se enfría y solidifica. Una vez completada una capa, la plataforma de construcción se desplaza hacia abajo o el cabezal se mueve una capa hacia arriba, repitiendo el proceso y construyendo la pieza capa por capa.

Una de las características de las piezas producidas por este procesamiento es la presencia de espacios entre cada capa y entre material depositado en una misma capa, como se observa en las investigaciones de Tan y col; Patiño-Almanza y col; y Milosevic y col. [3,8,10,34].

Una de las impresoras más populares por su bajo precio es la Ender 3, la cual es mostrada en la figura 1.5.

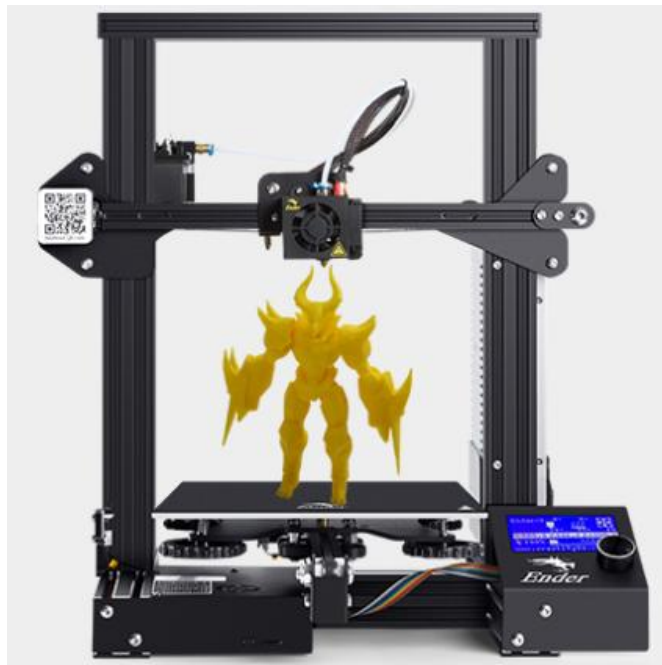


Figura 1.5. Impresora 3D Ender 3 [36].

1.6 Pistache

El pistache es un fruto seco proveniente del árbol *Pistacia vera*, este fruto se clasifica como una drupa monosperma ovoide alargada; la parte que rodea la cáscara se compone del epicardio y mesocarpio que recubren el endocarpio o cáscara dura, a su vez esta envuelve la semilla comestible, esta semilla la conforman dos cotiledones voluminosos con coloración desde el verde al verde-amarillo. La figura 1.6 muestra un pistache procesado, su fruto y su cáscara [37].

1.7 Cáscara de pistache

La cáscara del pistache es un subproducto que se genera durante el procesado del pistache, es una cáscara dura y fibrosa que protege el fruto del pistacho, es una biomasa lignocelulósica con pequeñas cantidades de lípido, proteínas, carbohidratos, minerales además de componentes antioxidantes como flavonoides y antocianinas [38].



Figura 1.6. De izquierda a derecha: pistache procesado, el fruto y su cáscara.

La cáscara de pistache se ha utilizado en trabajos principalmente para mejorar las propiedades de matrices poliméricas, pero también se ha utilizado como materia prima para la producción de nanocristales de celulosa mediante tratamientos con solventes orgánicos, alcalinos y ácidos, este trabajo en específico fue publicado por Marret J. y col. en 2017 y reportaron un alto rendimiento en peso de la producción de este producto [39].

Un ejemplo de estudios enfocados en mejorar las propiedades de matrices poliméricas, es el estudio de Movva M. y col. en 2017, donde observaron mejoras significativas en sus propiedades mecánicas al añadir nanopartículas de cáscara de pistache a un material de poliéster [40].

En otro estudio Leszczyńska M. y col. en 2020, utilizaron la cáscara de pistache en la fabricación de espumas rígidas de poliuretano, los investigadores reportaron mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas de las espumas [41].

La cáscara de pistache también se ha utilizado con modificación química, Altun M. y col. en 2022 elaboraron un compuesto de PLA con cáscara de pistache con y sin modificación química, los investigadores observaron que el compuesto con las cáscaras modificadas exhibió una mayor rigidez y resistencia mecánica en comparación con las no tratadas [42].

1.8 Biomasa Lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es el material vegetal más abundante en el planeta. Esta se refiere a los árboles y a la extensa materia vegetal.

La lignocelulosa, es el material seco del cual está construida la pared celular de las plantas leñosas tales como árboles, arbustos y pastizales. Esta constituye aproximadamente el 90 % de la materia seca existente. Es sintetizada por las mismas plantas y está compuesta principalmente por tres componentes básicos; celulosa, hemicelulosa y lignina [43].

1.8.1 Celulosa

La celulosa es la molécula más grande en la biomasa lignocelulósica y también la más abundante, pues normalmente se compone entre el 40-50 % en peso de esta. Se trata de un homopolímero lineal compuesto solamente por cadenas largas de glucosa, las cuales están unidas de extremo a extremo y linealmente por enlaces glucosídicos. La celulosa tiene un alto grado de polimerización. Generalmente tiene una combinación de regiones cristalinas y amorfas. Su uso en composites ha sido investigado y explorado utilizando diferentes tipos de celulosa; celulosa nanofibrilada y derivados de celulosa. Además, como material natural, mecánicamente eficiente y biocompatible con propiedades higroscópicas, la celulosa y sus derivados han sido reconocidos como útiles en la formulación de hidrogeles y compuestos a base de polímeros (que utilizan polímeros termoplásticos y termoestables), para materiales estructurales y sensibles a estímulos fabricados mediante aditivos [43].

1.8.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es una estructura compleja de hetero-polisacáridos que constituyen aproximadamente el 25 % en peso de la biomasa lignocelulósica. Está compuesta de azúcares

de 5 y 6 carbonos. Las pentosas son xilosa y arabinosa, mientras que la glucosa, manosa y galactosa corresponden a las hexosas. Estos carbohidratos tienen un grado de polimerización mucho menor que en la glucosa. Mientras que la celulosa consta de cadenas lineales o unidimensionales, la hemicelulosa es un polímero bidimensional [43].

1.8.3 Lignina

La lignina es un heteropolímero aromático y amorfo que es biosintetizado a partir de tres monómeros denominados lignoles; alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico. Una vez que forman parte de la lignina, las sub-unidades pasan a llamarse guaiacol, syringol y p-hidroxifenol, respectivamente. La lignina es, después de la celulosa y la hemicelulosa, el polímero más abundante en la naturaleza. Su principal objetivo es darle a la planta soporte estructural, además de impermeabilidad y resistencia hacia ataques de microorganismos. El polímero además es insoluble en agua, característica que junto a sus demás propiedades lo hace difícil de degradar [43].

1.9 Tratamientos químicos

Los tratamientos químicos a la biomasa lignocelulósica tiene como principal función el remover parcialmente la hemicelulosa y la lignina presente en la biomasa, disminuye la cristalinidad de la celulosa y el empaquetamiento de celulosa-hemicelulosa-lignina, su modo de acción y los porcentajes de remoción dependen del agente químico [44].

1.9.1 Tratamiento ácido

Los tratamientos ácidos comúnmente hacen uso del ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl), ácido maleico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$), ácido fórmico (HCOOH), entre otros. En el uso del ácido nítrico, ácido clorhídrico y el ácido fórmico se ha observado una limitada eficacia de la eliminación de la lignina.

Los tratamientos ácidos con ácidos concentrados, regularmente se llevan a condiciones de temperaturas moderadas (menores de 100 °C) y presión atmosférica; mientras que los tratamientos ácidos con ácidos diluidos, regularmente se llevan a cabo a condiciones de temperatura más elevadas (120-215 °C) y a presiones de 2 a 10 atm [44].

1.9.2 Tratamiento alcalino

El tratamiento alcalino comúnmente hace uso del hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de amoníaco (NH₄OH), hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), entre otros; en condiciones de temperatura y presiones más bajas que las utilizadas en los tratamientos ácidos. En este tipo de tratamiento se ha observado una mayor desintegración de la pared celular, disolviendo polisacáridos, lo que lleva a una mayor remoción de la lignina respecto al tratamiento ácido [44].

CAPÍTULO II. Metodología

La metodología utilizada en este proyecto se presenta en la figura 2.1, donde se muestra un esquema desde la obtención de las partículas de cáscara de pistache hasta la caracterización de los filamentos y las probetas impresas.

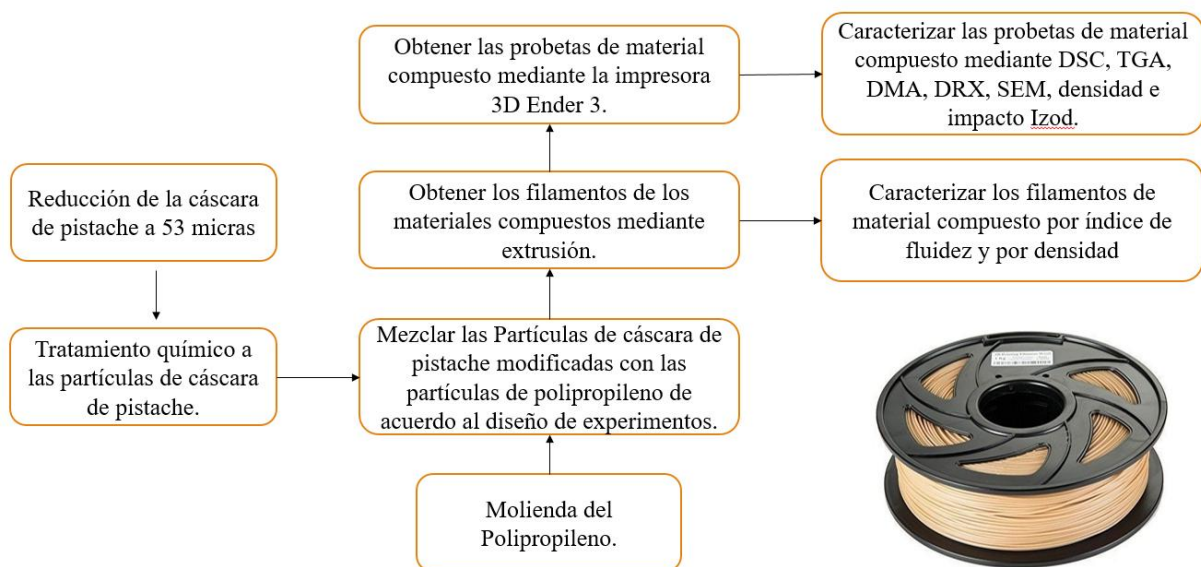


Figura 2.1 Esquema de la metodología.

2.1 Materiales.

El PP utilizado fue donado por la empresa Indelpro S.A. de C.V., con un índice de fluidez de 4 g/10 minutos. Las cáscaras de pistache fueron un residuo de consumo doméstico, y el NaOH empleado para el tratamiento químico fue el de la marca Fermont grado reactivo analítico.

2.2 Reducción de la cáscara de pistache a partículas de 53 micrómetros.

Las cáscaras de pistache fueron recolectadas de pistaches de consumo doméstico, lavadas con agua y secadas en una estufa a 50 °C por 24 horas.

Se realizó una molienda de la cáscara de pistache seca, con un molino de aspas de altas revoluciones de la marca Cgoldenwall con capacidad de 300 g. De esta molienda se obtuvo la cáscara de pistache en polvo con gránulos, el cual fue etiquetado como “molido grueso” como se muestra en la figura 2.2.

Posteriormente, para tamizar el polvo y los gránulos de cáscara de pistache, se utilizaron mallas que cumplen con el estándar ASTM E11. El número de las mallas fueron 80 y 270, de la marca W.S.tyler y Haver & Boecker respectivamente, para tamizarlas y poder obtener partículas de un tamaño máximo de 53 micrómetros. Las partículas fueron tamizadas hasta que se observó que no pasaron más partículas por la malla N° 270.



Figura 2.2. Cáscara de pistache seca entera y cáscara de pistache molida.

2.3 Tratamiento químico de las partículas.

Las partículas de cáscara de pistache de 53 micrómetros, como tamaño máximo, fueron tratadas químicamente en lotes de 10 gramos, con una solución de NaOH 1.0 M en una relación de 100 mL de solución alcalina por cada gramo de partículas de cáscara de pistache, en un vaso de precipitado de 1000 mL durante una hora con agitación magnética constante y a 25 °C, como se observa en la figura 2.3. El tratamiento químico fue el mismo que el reportado por Salazar-Cruz y colaboradores en 2023 [9].

Una vez pasada la hora de tratamiento químico, las partículas fueron filtradas y lavadas con agua destilada usando un embudo Büchner, un matraz Erlenmeyer de 1000 mL y aplicando vacío con una bomba para acelerar el filtrado.

Durante el lavado de las partículas tratadas, el agua fue recolectada del matraz Erlenmeyer para hacer mediciones de pH con tiras reactivas de pH, hasta alcanzar la neutralidad. Una vez que se obtuvo una medición de pH 7, en el agua de lavado, se terminó el lavado de las partículas.



Figura 2.3. Tratamiento químico a las cáscaras de pistache.

Las partículas de cáscara de pistache tratadas húmedas, fueron recolectadas en una caja Petri o bolsa de cierre hermético, según la disponibilidad, como se muestra en la figura 2.4 a), y secadas en una estufa a 50 °C durante 24 horas, con su respectivo recipiente abierto.

Una vez secas las partículas de pistache tratadas fueron pesadas, y se observó la aglomeración de estas. Esta aglomeración se observa en la figura 2.4 b), por lo cual se repitió el proceso de reducción del tamaño de las partículas de cáscara de pistache.



Figura 2.4. Partículas de cáscara de pistache modificadas químicamente húmedas.

2.4 Reducción de los pellets de polipropileno

Para el proceso de reducción del tamaño de los pellets de PP, se empleó el mismo molino de aspas de alta velocidad usado en el proceso de reducción de la cáscara de pistache como se muestra en la figura 2.5 a).

Los pellets fueron depositados en el molino hasta cubrir las aspas, seguido se vertió nitrógeno líquido sobre los pellets, con el fin de facilitar su molienda.

Los pellets de PP fueron molidos durante un minuto y medio, hasta tener la apariencia de arena blanca, esta apariencia se observa en la figura 2.5 b). Posteriormente, el PP se secó en la estufa a 50 °C durante 24 horas, antes de ser almacenado en una bolsa de cierre hermético.

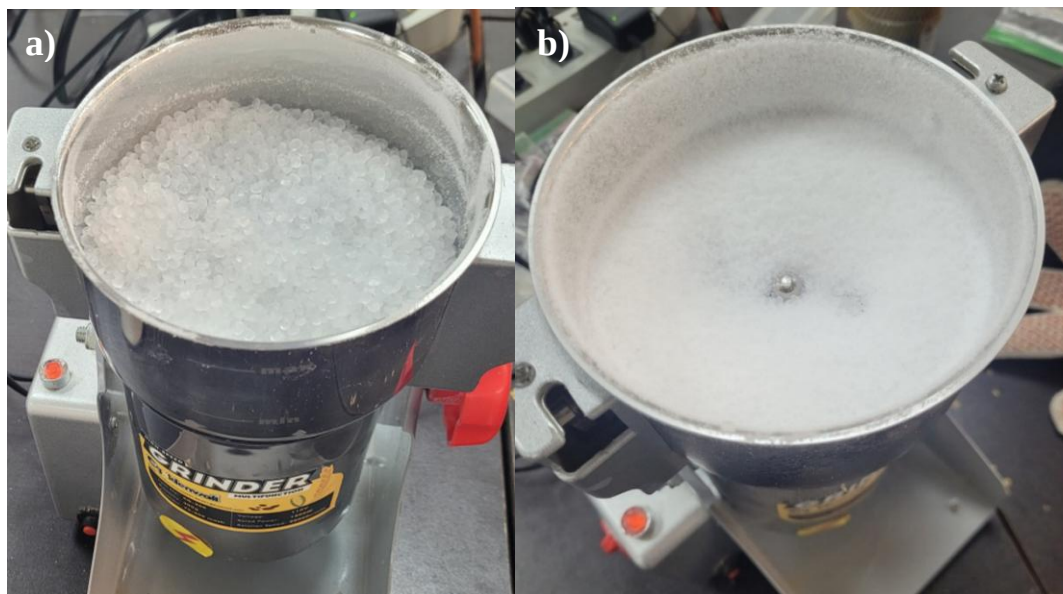


Figura 2.5. a) Pellets de PP fríos. b) PP molido

2.5 Preparación de mezclas

Las mezclas se prepararon en bolsas de cierre hermético en concentraciones de 1, 3 y 5 phr de partículas de cáscara de pistache, a las cuales se le realizaron su tratamiento químico (TX) en lotes de 150 g de PP. Además de estas mezclas, también se prepararon lotes de 1, 3 y 5 phr de cáscara de pistache de 53 micrómetros sin TX.

La tabla 2.1 muestra el diseño de experimentos empleado, el cual responde a una comparación de mezclas de PP con las partículas de cáscara de pistache con y sin tratamiento químico. El PP sin partículas corresponde a la muestra de control.

Tabla 2.1: Diseño de experimentos.

Filamento compuesto	Contenido de cáscara de pistache modificada, (phr)	Contenido de cáscara de pistache (phr)	Código
PP	-	-	PP
PP con 1 phr cáscara de pistache con TX	1	-	PP1TX
PP con 3 phr cáscara de pistache con TX	3	-	PP3TX
PP con 5 phr cáscara de pistache con TX	5	-	PP5TX
PP con 1 phr cáscara de pistache sin TX	-	1	PP1STX
PP con 3 phr cáscara de pistache sin TX	-	3	PP3STX
PP con 5 phr cáscara de pistache sin TX	-	5	PP5STX

Las mezclas fueron mezcladas mediante agitación manual, dentro de las bolsas, y secadas justo antes de ser alimentadas al extrusor monohusillo Beutelspacher durante 2 horas a 70 °C, cada 30 minutos se cerró la bolsa se agitó manualmente y se volvió abrir, con la finalidad que la mezcla al fondo de la bolsa también estuviera expuesta al aire caliente de la estufa, la figura 2.6 muestra el aspecto de la mezcla antes y después de la agitación manual.

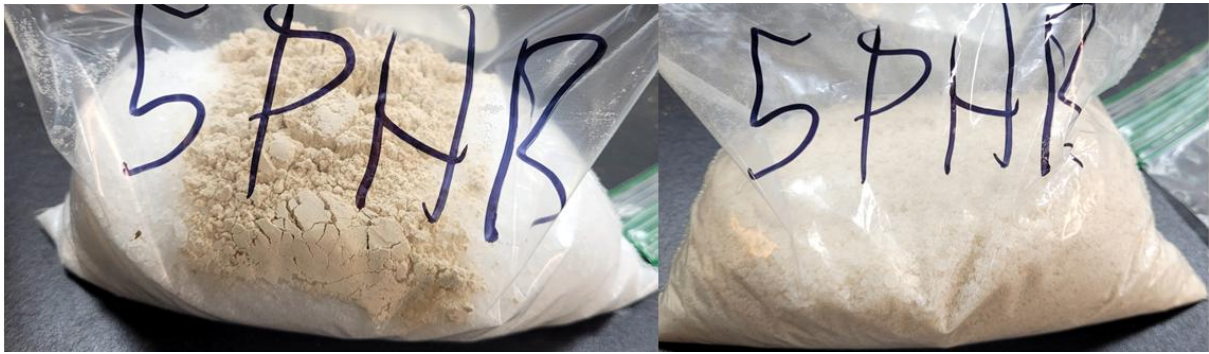


Figura 2.6. PP con partículas de cáscara de pistache antes y después de mezclar.

2.6 Producción de los filamentos

La producción de los filamentos se llevó acabo en un extrusor monohusillo Beutelspacher con 4 zonas de calentamiento, un dado para monofilamento con una perforación de 3.2 mm o 1/8 de pulgada, y el husillo del extrusor el cual tiene una medida de 2 pies con 3/4 de pulgadas de diámetro, este husillo tiene 4 secciones como se muestra en la figura 2.7. Las secciones de este husillo son: alimentación, compactación, dosificación y mezclado.



Figura 2.7. Husillo de extrusor Beutelspacher.

La primera zona de calentamiento del extrusor está situada en la alimentación, la segunda zona de calentamiento está situada en el cuerpo del barril del extrusor, la tercera zona está situada al final del barril del extrusor y la última zona de calentamiento es el propio dado monofilamento.

El dado monofilamento incluye, además de la resistencia de calentamiento, una malla perforada con dos funciones, sellar la junta del extrusor con el dado evitando derrames de material y evitar problemas de flujo, ambos pueden observarse en la figura 2.8.



Figura 2.8. Dado monofilamento con resistencia (lado izquierdo) y malla del dado (lado derecho).

El perfil de calentamiento usado en el extrusor fue 155 °C en la zona de alimentación, 160 °C en el cuerpo del barril, 165 °C en al final del barril y 170 °C en el dado monofilamento.

Las revoluciones del husillo fueron de 30 rpm reales, esta medición fue tomada de la parte trasera del eje, porque el controlador mostraba 25 rpm.

El equipo complementario al extrusor fue una embobinadora prototipo, mostrada en la figura 2.9, con algunos componentes impresos con filamento PETG y hace uso de un carrete de filamento, para recibir y jalar el filamento saliente del extrusor.

La embobinadora fue operada manualmente con una rampa de 33 rpm hasta 20 rpm, con el propósito de mantener una misma velocidad lineal. Fue importante mantener una misma velocidad lineal, ya que la uniformidad de este tuvo consecuencia en la uniformidad del diámetro de los filamentos, de lo contrario una velocidad lineal alta tendría como consecuencia un filamento muy delgado, mientras que una velocidad lineal baja tendría consecuencia un filamento muy grueso.

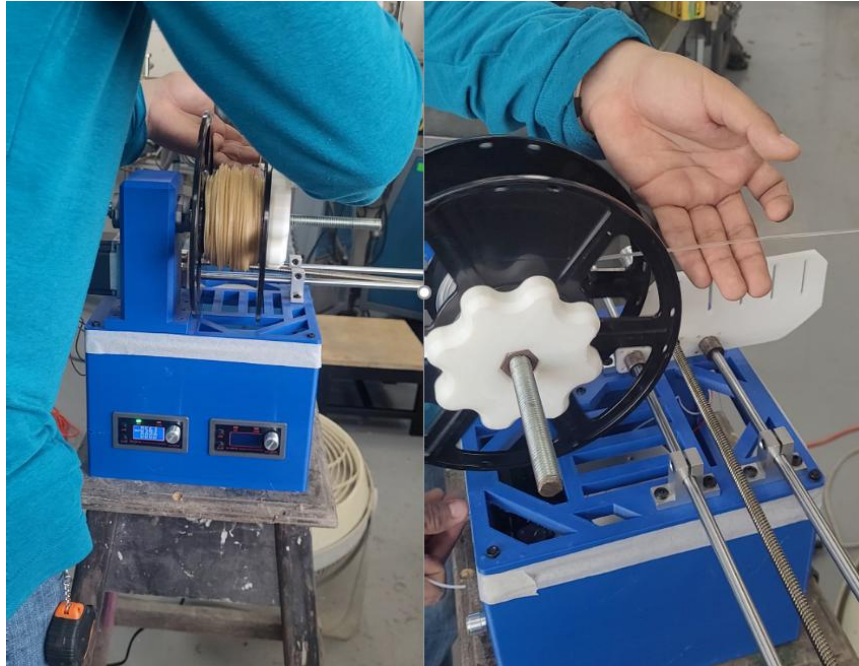


Figura 2.9. Embobinadora de filamento

Por lo tanto, conforme se fue llenando el carrete, fue necesario disminuir las revoluciones; por este motivo, se contó con un operador específicamente para la operación de la rampa de revoluciones de la embobinadora; ya que al llenarse el carrete este aumenta su radio, y el aumento del radio manteniendo la misma velocidad angular tiene como consecuencia el aumento de la velocidad lineal, la figura 2.10 representa este llenado en la embobinadora.

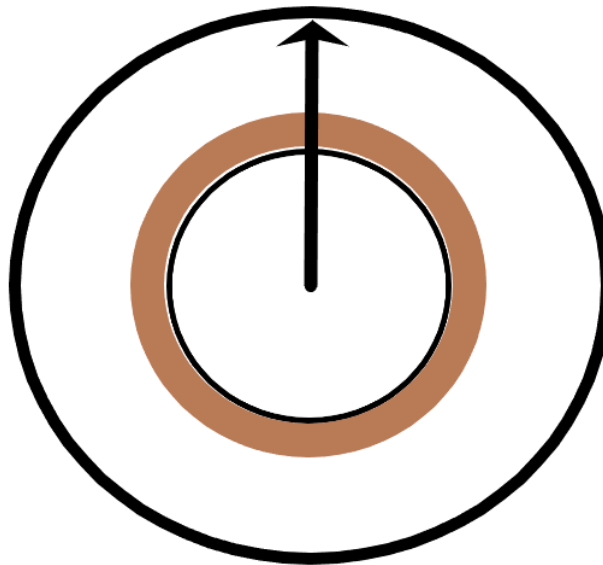


Figura 2.10. Representación de aumento del diámetro en el carrete de la embobinadora.

El ordenamiento del embobinado, se realizó moviendo con la mano el filamento. El ajuste manual del rpm se realizó comparando visualmente los tamaños de un filamento de PP, con diámetros de 2.1 mm a 2.2 mm, con los filamentos recién extruidos, justo antes de embobinarse.

La distancia entre el extrusor y la embobinadora fue de 1 metro, este espacio fue utilizado para enfriar los filamentos con un ventilador colocado en el suelo, esto también evitó que el filamento colgara antes de llegar a la embobinadora, todo el proceso de extrusión puede verse en la figura 2.11.

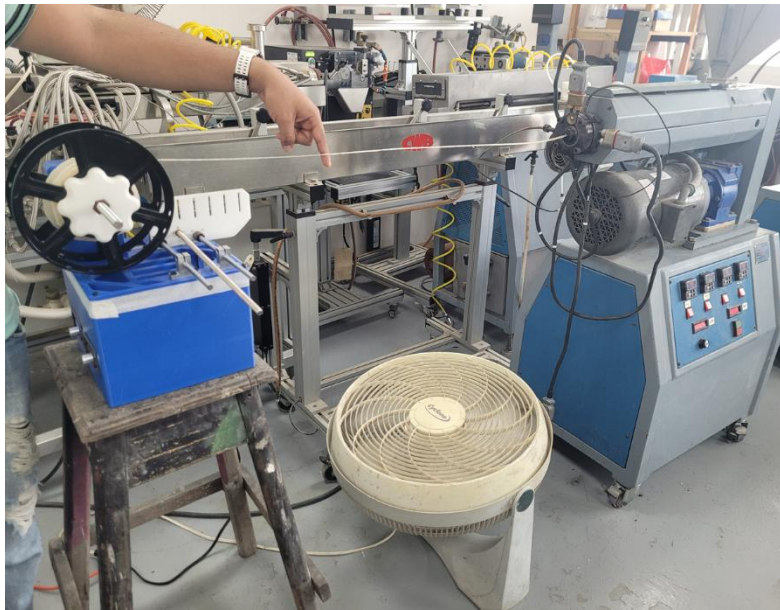


Figura 2.11. Proceso de extrusión utilizado para la obtención de los filamentos.

2.7 Medición de filamentos

La medición de filamentos se realizó con un medidor de profundidades Mitutoyo, montado sobre un sistema de valeros, para medir los filamentos de forma continua, como se ve en la figura 2.12. Este medidor de filamento tiene resolución de 0.01 mm y con un margen de error de 0.02 mm.

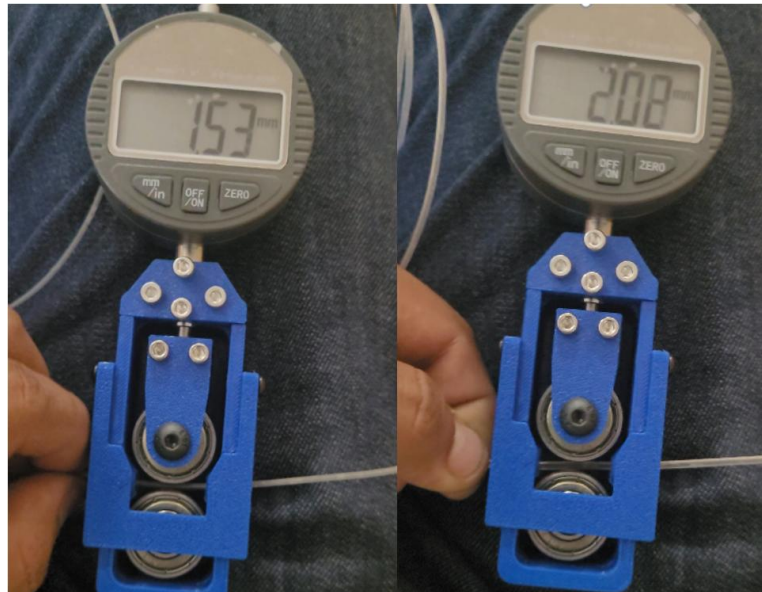


Figura 2.12. Medidor de filamentos

Los filamentos obtenidos en el procesamiento no tienen una sección transversal circular de 1.75 mm de diámetro; los filamentos obtenidos tienen una geometría elíptica, por lo cual presentan un diámetro mayor y un diámetro menor en la misma sección transversal, estos diámetros mayores y menores registraron una gran variedad de valores a lo largo del filamento; como consecuencia de esto, se midieron ambos diámetros para poder clasificarlos y se promedió el valor de estos dos diámetros para asignarle un solo valor de diámetro promedio.

La figura 2.12 muestra la medición de un filamento, el cual se tuvo un diámetro menor de 1.53 mm y un diámetro mayor de 2.02 mm, en la misma sección transversal. Las secciones de filamentos que se mantuvieron con un diámetro promedio constante fueron cortadas y almacenadas en bolsas, para su posterior impresión 3D.

2.8 Impresión de probetas

El laminador utilizado para crear el archivo gcode fue el Creality Slicer 4.8.2., y la impresora usada para imprimir las probetas fue la Creality Ender 3.

El filamento escogido para la impresión de las probetas fue el de diámetro promedio de 1.6 mm. Las condiciones de impresión de las probetas se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones de impresión para las probetas de compuestos PP-cáscara de pistache.

Condiciones de impresión de las probetas			
Temperatura en la boquilla	220 °C	Porcentaje de relleno	100 %
Temperatura en la cama de impresión	70 °C	Patrón de relleno	Concéntrico
Velocidad de impresión	50 mm/s	Balsa	Brim
Altura de capa	0.2 mm	Material de la balsa	PVA
Tamaño de boquilla	1.0 mm	Patrón de las caras de la probeta	Concéntrico
Ventilador	Apagado	Flujo	100 %

Las dimensiones de todas las probetas fueron las siguientes: 64.0 mm de largo, 12.7 mm de ancho y 4 mm de alto.

La figura 2.13 muestra las primeras probetas de PP impresas con estas condiciones de impresión y dimensiones.



Figura 2.13. probetas de PP impresas.

2.9 Técnicas de caracterización

2.9.1 Índice de fluidez de los filamentos

El índice de fluidez es un parámetro que determina el comportamiento de un material al ser procesado. Los índices de fluidez bajos están destinados a ser procesados por extrusión, mientras que índices de fluidez altos son ideales para el procesamiento por inyección. El índice de fluidez de los filamentos fue medido con el plastómetro XNR-400C Series de Physical Test Solutions, mostrado en la figura 2.14, y de acuerdo al estándar ASTM D1238 método A, se utilizó una pesa de 2.16 kg a 230 °C.

Se pesaron aproximadamente 4 gramos de filamentos, previamente secados a 50 °C por 24 horas y pelletizados, fueron colocados en el cilindro una vez pasado 15 minutos de estabilidad térmica, y se esperó 7 minutos antes de colocar la pesa, para que los filamentos alcanzaran la estabilidad térmica, una vez llegada a la marca de referencia, se cortó la purga y se hicieron cortes de muestra cada 60 segundos.

El promedio de los gramos obtenidos por muestra se multiplicó por el factor de 10, para obtener el resultado en g/10 minutos.



Figura 2.14. Plastómetro utilizado para la medición de índice de fluidez XNR-400C Series de Physical Test Solutions.

2.9.2 Densidad de los filamentos

El PP es conocido como un polímero de baja densidad ($0.90 \text{ g/cm}^3 - 0.91 \text{ g/cm}^3$), la final de la prueba es observar cómo se modifica esta propiedad en función de su relleno. La medición de la densidad de los filamentos fue realizada por desplazamiento de líquido, en una probeta con capacidad de 10 mL y resolución de 0.1 mL.

Los filamentos, previamente cortados en forma regular o pelletizados, fueron pesado en porciones de 3 g aproximadamente y colocados dentro de una probeta con 6 mL de etanol, para tomar lectura del volumen desplazado por los filamentos, como se ve en la figura 2.15.



Figura 2.15. Probeta de 10 mL con pellets de filamento y etanol.

2.9.3 Densidad de las probetas

Las piezas impresas, por medio del procesamiento por FFF, contienen espacios vacíos entre capas. Esta prueba se realizó para comparar estos resultados con los resultados de densidad de filamentos, para poder hacer evidente estos espacios vacíos.

La medición de la densidad de las probetas fue realizada por desplazamiento de líquido, en una probeta con capacidad de 25 mL y resolución de 0.2 mL.

Las probetas, previamente pesadas en grupos de 3, fueron colocadas dentro de una probeta con 19 mL de etanol (volumen necesario para cubrir las probetas), para tomar lectura del volumen desplazado por las probetas. El volumen excedente de los 25 mL, fue medido con una pipeta de 1 mL y resolución de 0.01 mL, como se ve en la figura 2.16.



Figura 2.16. Probeta de 25 mL con probetas impresas y etanol.

2.9.4 Deformación de las probetas

La deformación de las probetas son consecuencia del CTE del PP. Esta prueba se realizó para observar el cambio de la deformación en función del relleno del material compuesto.

La deformación de las probetas se midió en una sola dimensión con 6 repeticiones para obtener el promedio y la desviación estandar. Primeramente, se midió el espesor de la probeta con un vernier, con resolución de 0.01 mm y con un margen de error de 0.02 mm, como paso siguiente, se colocó la probeta impresa volteada sobre una superficie plana y se tomó la medida tipo “step” o peldaño, como se ve en la figura 2.17. La diferencia de estos valores es el espacio que hay entre la probeta y la superficie de referencia.



Figura 2.17. Uso del vernier en tipo de medida: step

2.9.5 Prueba impacto Izod

Esta prueba se realizó para determinar la resistencia o tenacidad al impacto de las probetas impresas, con el equipo Tinius Olsen modelo IT503 provisto con un martillo tipo péndulo, que provee 2.7 J sin pesas añadidas, como se ve en la figura 2.18.

Este procedimiento fue realizado de acuerdo al estándar ASTM D256 método A, con 6 repeticiones por muestra.



Figura 2.18. Medidor de pruebas de impacto Izod marca Tinius Olsen modelo IT503.

Se realizó unos cortes en el costado de las probetas, llamado muesca o “notch”, para facilitar el quiebre de la probeta, posteriormente fueron sujetadas en las mordazas, con la fuerza mínima necesaria para evitar la movilidad de la probeta.

2.9.6 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Esta prueba se realizó con la finalidad de conocer la temperatura de transición vítrea y su comportamiento termomecánico. Durante el análisis DMA, la muestra es sometida a una fuerza o desplazamiento lineal periódico oscilatorio, y se mide el desplazamiento o fuerza resultante. Esta medición incluye la amplitud de las señales y también la diferencia de fase entre ellas. A partir de estas respuestas, se observan propiedades como la tendencia a fluir del material y la capacidad de recuperarse de la deformación [45].

Las probetas impresas fueron caracterizadas por DMA con el equipo TA Instruments DMA Q800, mostrado en la figura 2.19, con el sistema ACS3 para enfriamiento por aire comprimido y mordazas dual cantiléver. El análisis se realizó una sola vez por mezcla. El análisis abarcó desde -50 °C hasta 150 °C, con un calentamiento de 5 °C/min y a una frecuencia de 1 Hz.



Figura 2.19. Equipo DMA marca TA instruments DMA Q800.

2.9.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica experimental, en la que se mide la masa de una muestra en función de la temperatura de la muestra o del tiempo. La muestra se calienta a una velocidad de calentamiento constante (llamada medición dinámica) o se mantiene a una temperatura constante (medición isotérmica), pero también puede estar sujeta a programas de temperatura no lineales. La elección del programa de temperatura dependerá del tipo de información requerida sobre la muestra. La atmósfera, utilizada en el experimento de TGA, juega un papel importante y puede ser reactiva, oxidante o inerte, dependiendo del gas empleado. También se pueden realizar cambios en la atmósfera durante una medición.

El resultado de una medición de TGA es un termograma, se representa como la masa o el porcentaje de masa de las muestras frente a la temperatura o el tiempo. Una presentación complementaria es utilizar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o al tiempo. Esto muestra la velocidad a la que cambia la masa, y se conoce como curva termogravimétrica diferencial (DTG), o curva DTG [45].

Con la finalidad de conocer su temperatura de descomposición; las muestras de las probetas de entre 10 mg a 20 mg fueron caracterizadas por TGA, con el equipo TA instruments DST Q600 mostrado en la figura 2.20 El análisis se realizó una sola vez por mezcla. El análisis se realizó con atmósfera de nitrógeno y portamuestras de platino, se utilizó un calentamiento de 10 °C/min desde 30 °C hasta 600 °C.



Figura 2.20. Analizador térmico simultáneo marca TA instruments DST Q600.

2.9.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC analiza las variaciones de energía que ocurren cuando una muestra se calienta, se enfría o se mantiene isotérmicamente, junto con la temperatura a la que ocurren estos cambios. Los cambios de energía permiten encontrar y medir las transiciones que ocurren en la muestra de manera cuantitativa, así como identificar la temperatura en la que ocurren, y de esta manera caracterizar un material para procesos de fusión, medición de transiciones vítreas y de otros procesos más complejos. La propiedad principal que se mide con DSC es el flujo de calor, es decir, el flujo de energía hacia la muestra o desde la muestra en función de la temperatura o del tiempo, esto es literalmente el flujo de energía por unidad de tiempo [45].

Con la finalidad de conocer su grado de cristalinidad, temperatura de cristalización y de fusión; las muestras de las probetas de 10 mg aproximadamente, fueron caracterizadas por DSC con el equipo Perkin Elmer DSC 8000 mostrado en la figura 2.21.

Se utilizó un calentamiento de 20 °C/min, desde -40 °C hasta 230 °C, manteniendo la temperatura de 230 °C por 3 minutos para borrar el historial térmico, se enfrió de 230 °C a -40 °C a razón de 20 °C/min, se mantuvo la temperatura de -40 °C por 5 minutos, después se calentó de -30 °C hasta 230 °C a razón de 10 °C/min.



Figura 2.21. Calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer DSC 8000.

2.9.9 Difracción de rayos X (DRX)

El DRX es una de las técnicas más utilizadas para conocer la cristalinidad de un material. La unidad más pequeña que contiene toda la información estructural y química necesaria para definir de manera única un cristal se llama celda unitaria. Un cristal macroscópico entonces consiste en un arreglo tridimensional y ordenado de tales celdas unitarias. El campo eléctrico de tales ondas interactúa con las cargas de todos los electrones de un átomo, que luego emiten una onda casi esférica con la misma longitud de onda que la radiación incidente. La amplitud de esta onda saliente es proporcional al número de electrones en el átomo y, por lo tanto, al número atómico. La interacción de las ondas con estructuras periódicas produce efectos de difracción si la longitud de onda y la periodicidad de los cristales son de magnitud similar. Los rayos X pueden producirse fácilmente con longitudes de onda que coinciden con las dimensiones de la celda unitaria de los cristales [46].

El análisis se realizó en un equipo DRX Bruker modelo D8 Advance Eco, con un rango de 5° a 45° en la escala 2θ , con un tamaño de paso de 0.02, un voltaje de 40 kV, una corriente de 25 mA y una radiación de $K\alpha$ desde Cu (0.15405 nm), este equipo se observa en la figura 2.22.



Figura 2.22. Equipo DRX Bruker modelo D8 Advance Eco [47].

2.9.10 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El SEM hace uso de un microscopio electrónico de barrido, el cual es un equipo cuyo funcionamiento se basa en hacer un barrido de la superficie de una muestra por medio de un haz de electrones, el diámetro del haz es disminuido entre 4 nm y 200 nm por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides. El haz de electrones interacciona con la muestra y genera varios tipos de señales que son colectadas por detectores específicos para cada señal. La figura 2.23 muestra el haz de electrones que incide en la muestra y las señales que son generadas [48].

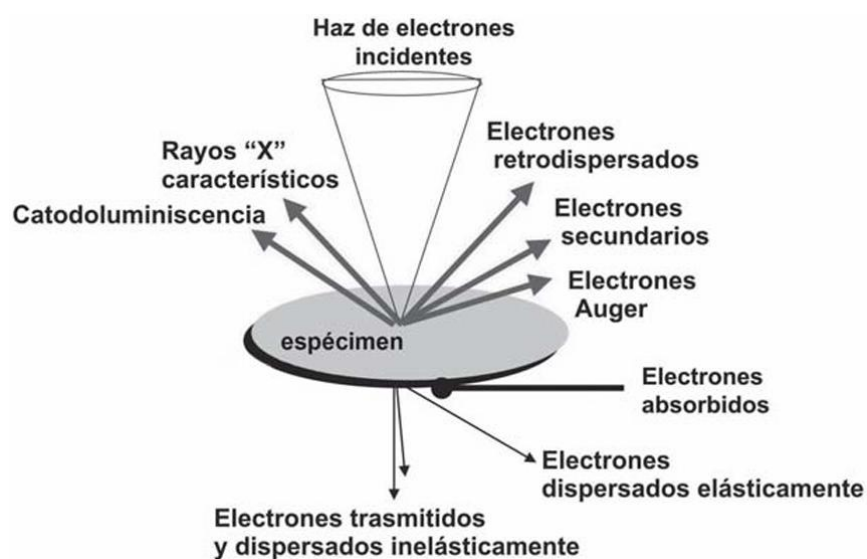


Figura 2.23. haz de electrones sobre un espécimen y señales generadas [48].

Para el análisis de las morfologías de las probetas obtenidas, se empleó microscopía SEM utilizando un microscopio modelo TM-1000 de Hitachi, como se observa en la figura 2.24, operando a un voltaje de aceleración de 15 kV. Las probetas utilizadas fueron previamente fracturadas con N_2 , las cuales fueron montadas en soportes metálicos de Cu y recubiertas con una fina capa de oro en vacío, utilizando un equipo de pulverización catódica (Denton Vacuum VHP).



Figura 2.24. Equipo SEM modelo TM-1000 marca Hitachi [49].

CAPÍTULO III. Discusión de resultados

3.1 Resultados para determinar la metodología

Los parámetros de obtención de los filamentos e impresión de las probetas se determinaron de forma empírica.

La boquilla de uso más común, en la Creality Ender 3 es la boquilla de 0.4 mm, es decir, un diámetro de 400 micrómetros, por lo cual, las partículas de cáscara de pistache fueron tamizadas. Para evitar problemas de atascos al momento de imprimir piezas; se utilizó malla 270, por ser la malla disponible en el centro de investigación, capaz de obtener las partículas más chicas de 53 micrómetros, como tamaño máximo.

Inicialmente el proyecto no contemplaba la molienda de los pellets PP para hacer las mezclas antes de ser extruidas. Al preparar las mezclas de los pellets de PP con las partículas de cáscara de pistache, estas partículas descendían al fondo de los recipientes, como se ve en la figura 3.1, porque los pellets son considerablemente más grandes que las partículas y dejan espacios por los que las partículas descienden.

Un pellet comúnmente mide 4.6mm (4,600 micrómetros) en su parte más ancha y 1.9mm (1,900 micrómetros) en su parte más delgada. Comparado con las partículas de un diámetro ≤ 53 micras, un pellet es al menos 36 veces más grande que una partícula.



Figura 3.1. Mezcla de pellets de PP y partículas de cáscara de pistache.

La molienda del PP se realizó con nitrógeno líquido; ya que sin el uso del nitrógeno líquido el molino generó tanto calor que no logro moler el PP, más bien lo fundió, y se obtenían pellets pegados entre si y ligeramente quemados.

Inicialmente la extrusión de los filamentos se realizaba con una jaladora de banda y un ventilador sobre esta.

Se escogió la velocidad de 30 rpm en el extrusor, ya que si se usaban velocidades más altas se consumía el lote PP, tan rápido que no se podía tener un control preciso sobre el diámetro del filamento. La velocidad de la banda también afectaba al diámetro de filamento.

No se podía medir el filamento directamente en la banda, ya que se encontraba aun blando, y la medición del filamento deformaba al filamento, por lo cual se tenía que esperar a que se enfriara por completo, para poder medirlo. Una medición con el filamento ligeramente caliente no era confiable, ya que esta cambiaba.

La jaladora se dejó de usar, ya que no fue capaz de jalar los filamentos de mezclas, solo podía jalar los filamentos de PP, por lo tanto, los filamentos de las mezclas obtenidos con la jaladora tenían comúnmente diámetro de 3.2 mm, que es el tamaño del dado.

El uso de la embobinadora prototipo resolvió este problema, y se pudo obtener un control sobre el diámetro de los filamentos de las mezclas.

Las mezclas tenían que estar recién secadas antes de ser procesadas, ya que secarlas días antes y almacenarlas dentro de la bolsa exponía a las partículas a humedad dentro de la bolsa.

La humedad adquirida dentro de la bolsa podía afectar en el procesamiento, dando más irregulares en el diámetro, así como burbujas en el filamento e hinchamiento del diámetro por las burbujas dentro del filamento, además de rugosidad en la superficie.

La figura 3.2 muestra, de izquierda a derecha, dos filamentos obtenidos con 1 hora de secado a 70 °C antes de ser procesados de PP1STX, con variaciones de diámetro y rugosidad, siendo este tiempo de secado no suficiente; y en la derecha, un filamento de PP1STX sin secado antes de ser procesado, con múltiples burbujas.



Figura 3.2. Filamentos obtenidos a partir de mezclas con distinto tiempo de secado.

El filamento, con diámetros de 2.1 mm y 2.2 mm, usado para comparar visualmente con los filamentos recién extruidos, se escogió porque, usando un filamento de diámetro de 1.8 mm para compararlo visualmente, se obtenían filamentos con diámetros mayores de 1.5 mm y diámetros menores de 1.1 mm.

El utilizar filamentos con diámetro promedio de 1.75 mm significaba utilizar filamentos con diámetros mayores y menores a esta medida por tener una sección transversal ovoide. Los cuales, causaron fricción y atascos entre el extrusor de la Creality Ender 3, la manguera de teflón y la boquilla. El uso de filamentos de diámetro promedio de 1.6 mm, evitó estos problemas al momento de imprimir, además fue el diámetro promedio del cual se obtuvo más secciones de filamento con diámetro promedio constante, en los filamentos obtenidos de mezclas.

Las dimensiones de las probetas inicialmente eran las siguientes: 64.0 mm de largo, 12.7 mm de ancho y 3.5 mm de alto.

Los parámetros de impresión iniciales propuestos se obtuvieron con filamentos de PP con diámetro promedio de 1.7 mm, en el cual fue necesario empujar el filamento manualmente antes del extrusor de la impresora, para evitar atascos con la boquilla de 0.4 mm, que es la boquilla incluida por la Creality Ender 3.

Las condiciones de impresión iniciales fijas fueron: el patrón de relleno concéntrico, caras de la probeta con patrón líneas, relleno de 100 %, altura de capa de 0.2 mm, flujo de 100 %, velocidad de impresión 50 mm/s y ventilador apagado.

Las condiciones de la temperatura de boquilla, la temperatura de la cama de impresión, el uso de balsas, así como la preparación de la cama con cinta masking, cinta de empaque transparente, y distintos pegamentos, se variaron de forma empírica sin poder obtener una sola probeta impresa, porque todas las impresiones presentaban el efecto de deformación y se desprendían de la cama de impresión por las contracciones volumétricas, causadas por el CTE del PP.

La primera probeta impresa completa fue obtenida imprimiendo la primera capa con un filamento de PVA, de la marca de plasticueva, sin balsa y con una temperatura en la boquilla de 260 °C, y una temperatura de 70 °C en la cama de impresión.

Se observó en el laminador, que este cambiaba el patrón de relleno concéntrico al 100 % a un patrón líneas, mientras que el relleno concéntrico al 99 % se mantenía como patrón concéntrico real, esto se muestra las figuras 3.3 y 3.4.

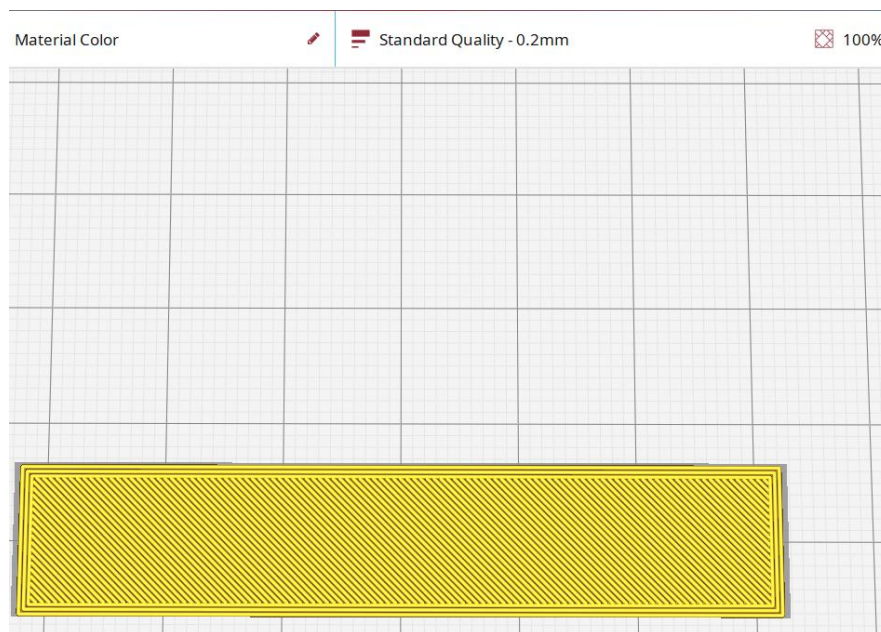


Figura 3.3. Vista previa de la probeta con 100 % de relleno concéntrico.

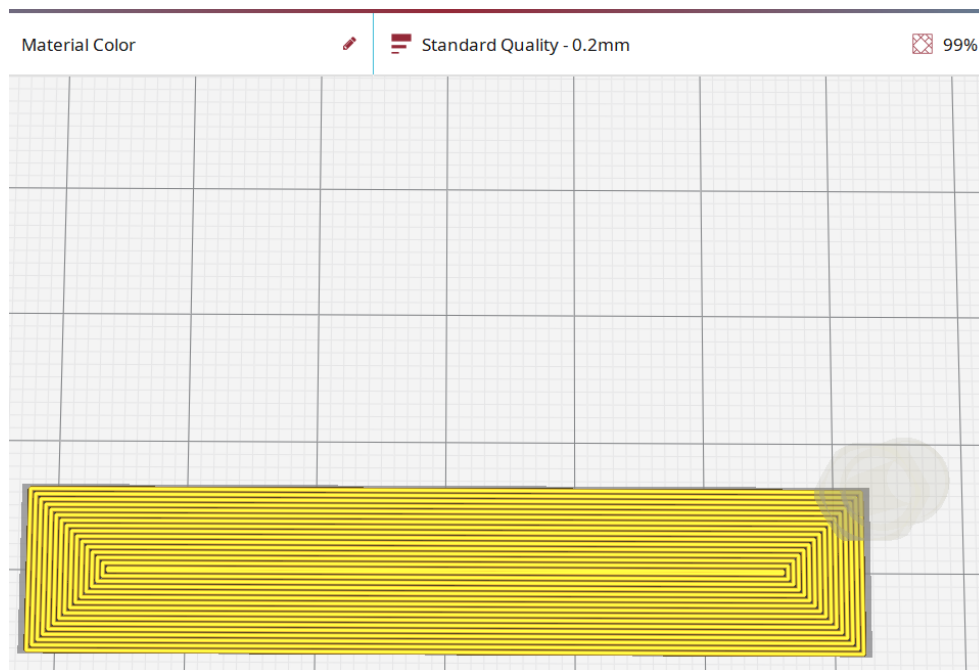


Figura 3.4. Vista previa de la probeta con 99 % de relleno concéntrico.

Por lo cual se realizó un análisis agregando balsa brim, variando la temperatura de la boquilla y el porcentaje de relleno al 99 % y 100 %, para observar el efecto de relleno concéntrico real. Se midió la deformación de la probeta, su peso y la energía al impacto Izod y se compararon con la primera probeta impresa, obteniendo los siguientes resultados presentados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Resultados de características físicas de las primeras probetas de PP impresas

Condiciones de impresión de la probeta.	Peso de la probeta (g)	Espesor de la probeta (mm)	Step de la probeta (mm)	Deformación de la probeta (mm)	Prueba impacto Izod (J)
Porcentaje de relleno 100%. Temperatura en la boquilla 260°C. Sin balsa.	2.03	3.59	7.17	3.58	0.2466
Porcentaje de relleno 100%. Temperatura en la boquilla 260°C. Balsa brim.	2.01	3.42	6.48	3.06	0.2438
Porcentaje de relleno 99%.	2.12	3.33	4.79	1.46	0.1737

Temperatura en la boquilla 260°C. Balsa brim.					
Porcentaje de relleno 99%. Temperatura en la boquilla 240°C. Balsa brim	2.09	3.33	4.95	1.62	0.2014
Porcentaje de relleno 99%. Temperatura en la boquilla 220°C. Balsa brim.	1.85	2.94	4.98	2.04	0.2484
Porcentaje de relleno 100%. Temperatura en la boquilla 220°C. Balsa brim.	1.87	3.32	5.46	2.14	0.1480
Porcentaje de relleno 99%. Temperatura en la boquilla 200°C. Balsa brim. (por triplicado)	1.63 1.79 1.36	2.84 2.94 2.75	5.58 6 5.7	2.74 3.06 2.95	Ninguna probeta se rompió

En lo general, se observa que los valores de deformación de la probeta son mayores cuando se imprime al 100 % de relleno que al 99 %. Es decir, un relleno concéntrico real favorece a la disminución de la deformación. Por lo cual, se escogió trabajar con un relleno concéntrico real.

También se observa en las probetas con 99 % de relleno, que al disminuir la temperatura aumenta la resistencia al impacto. Lo cual indica que, al imprimir con bajas temperaturas, las probetas obtienen mayor capacidad de resistir el impacto. En el caso de las probetas impresas a 200 °C con 99 % de relleno, estas se volvieron tan flexibles, que ninguna de las probetas se fracturó en la prueba de impacto Izod.

También estas mismas probetas impresas a 200 °C, presentaron menor peso que el resto de las probetas, por lo cual se descartó la condición de impresión de 200 °C en la boquilla.

Se determinó trabajar con la condición de 220°C en la boquilla, por tener el mayor valor de resistencia al impacto medible.

Al imprimir las probetas, usando filamentos con partículas de cáscara de pistache, se presentó obstrucciones en la boquilla. Por lo cual, se aumentó el diámetro de la boquilla a 1.0 mm, que fue el diámetro en el cual no se presentó ninguna obstrucción. Además, con este tamaño de boquilla, el laminador podía imprimir con un 100% de relleno concéntrico real.

El stl original tenía las siguientes dimensiones: de 64.0 mm de largo, 12.7 mm de ancho y 3.5 mm de alto. Al ser la balsa impresa en PVA con boquilla de 1.0 mm, el laminador le dio una altura a la balsa de 0.5mm, por lo cual esta restaba 0.5 mm de altura a la probeta. Con el objetivo de cumplir con el estándar ASTM D256, que exige un espesor de la probeta de al menos 3.0 mm, se agregó 0.5 mm a la altura del modelo 3D o archivo STL (abreviatura de esterolitografía en inglés).

La figura 3.5 a-d) muestra los filamentos de PP con cáscara de pistache sin tratamiento, mientras que en la sección e-g) de la figura se observan los filamentos de PP-cáscara de pistache modificada químicamente, obtenidos con los parámetros mencionados del capítulo 2 de metodología. Los filamentos de PP se observan en la sección a), PP1STX en la sección b), PP3STX en la sección c), PP5STX en la sección d), PP1TX en la sección e), PP3TX en la sección f), PP5TX en la sección g).

Los filamentos de PP son parcialmente transparentes, mientras que conforme aumenta el contenido de partículas de cáscara de pistache sin tratamiento adquieren coloración y se vuelven opacos, en los filamentos de PP1STX se observa ciertas zonas con coloración, mientras que en los filamentos de PP3STX y PP5STX esta coloración es homogénea. En los filamentos de PP5STX se observa rugosidad, esto significa que fueron procesados con cierta humedad y que las 2 horas de secado no fue suficiente para esta mezcla.

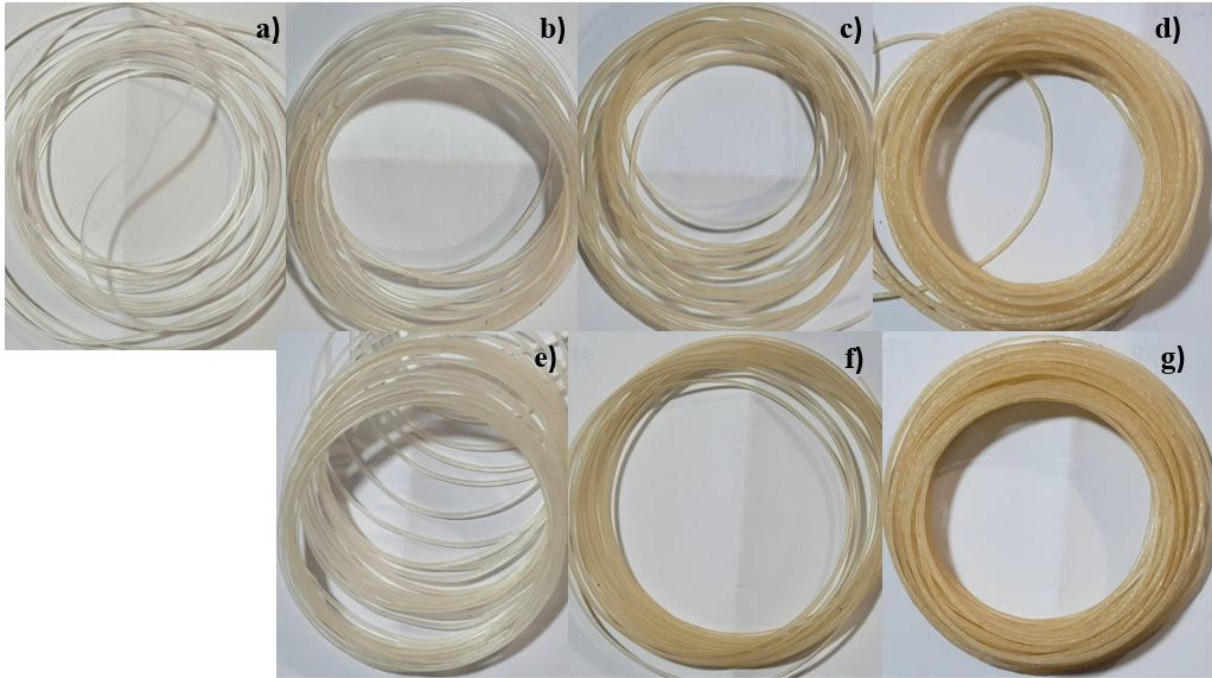


Figura 3.5. Filamentos de PP a), PP-cáscara de pistache b-d) sin tratamiento químico y e-g) con tratamiento químico a diferentes contenidos.

En estos filamentos, PP1TX, PP3TX y PP5TX, se observa que los filamentos adquieren color conforme aumenta su concentración de partículas de cáscara de pistache con tratamiento químico, además se observan ciertas zonas con mayor coloración que el resto del filamento. En los filamentos de PP5TX se observa rugosidad, esto significa que fueron procesados con cierta humedad, y que las 2 horas de secado no fueron suficiente para esta mezcla. Además, se observa que los filamentos con cáscara de pistache modificada químicamente son más oscuros que los filamentos con cáscara de pistache sin tratamiento.

La figura 3.6 b-d) muestra las probetas de PP con cáscara de pistache sin tratamiento, mientras que en la sección e-g) de la figura se observa las probetas de PP- cáscara de pistache modificada químicamente, obtenidos con los parámetros mencionados del capítulo 2 de metodología. Las probetas de PP se observan en la sección a), PP1STX en la sección b), PP3STX en la sección c), PP5STX en la sección d), PP1TX en la sección e), PP3TX en la sección f), PP5TX en la sección g).

En la figura 3.6, se observa que las probetas de PP no tienen coloración, mientras que probetas de materiales compuestos si tienen coloración, y esta coloración aumenta conforme aumenta la

concentración de partículas. Además, se observa que las probetas con cáscara de pistache modificada químicamente son más oscuras que las probetas con cáscara de pistache sin tratamiento.

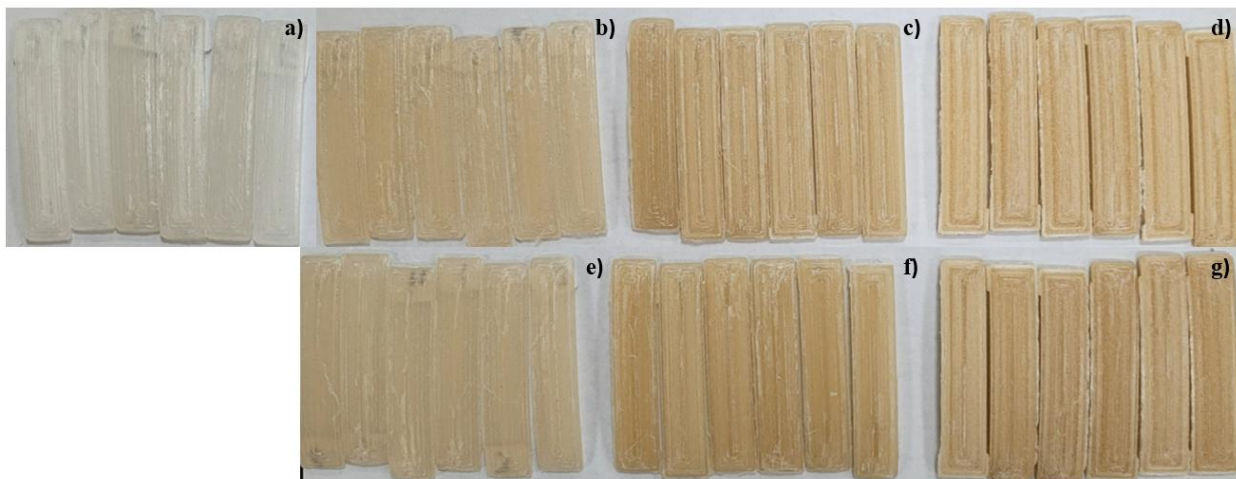


Figura 3.6. Probetas de PP a), PP-cáscara de pistache b-d) sin modificar y e-g) modificada químicamente en diferentes contenidos.

3.2 Resultados índice de fluidez

Tabla 3.2 Valores de índice de fluidez para los filamentos de compuestos PP-STX y PP-TX.

Material compuesto sin tratar	Índice de fluidez (g/10 min)	Material compuesto	Índice de fluidez (g/10 min)
PP	3.92	-	-
PP1STX	3.97	PP1TX	3.57
PP3STX	4.48	PP3TX	4.04
PP5STX	4.22	PP5TX	4.25

La presencia de las partículas de cáscara de pistache sin tratamiento aumentó el índice de fluidez de los filamentos respecto al filamento de PP puro, siendo la concentración de 3 phr la que más aumento el índice de fluidez. Estas variaciones de índice de fluidez son muy pequeñas comparadas con los resultados obtenidos en otras investigaciones como Tan y col. en 2022, Bandar y col. en 2023 [8,13].

Las partículas de cáscara de pistache modificada químicamente, en la concentración de 1 phr, disminuyo el índice de fluidez del filamento respecto al filamento de PP puro. Conforme aumento la concentración de partículas de cáscara de pistache modificada químicamente, aumento el índice de fluidez de los filamentos, siendo la concentración de 3 y 5 phr mayor que el filamento puro.

Estos resultados contrastan con los resultados obtenidos por Tan y col. en 2022, donde las partículas de madera tratadas químicamente disminuyeron el índice de fluidez de los filamentos, conforme aumentaba la concentración de partículas. Tan y col. mencionan la posibilidad de que una alta fluidez del material favorecería a problemas de deformación [8].

En general, los materiales compuestos fundidos fluyen más bajo las mismas condiciones; es decir, su viscosidad bajó. Este cambio es medible, pero es muy pequeño y no afecta las características de procesabilidad, estos materiales compuestos conservan las características de un PP de extrusión.

Bajo estas concentraciones de cáscara de pistache no hubo cambios significativos, sin importar si eran partículas tratadas químicamente o no.

Esto es favorable para la facilidad de impresión de las probetas, ya que un aumento en la viscosidad conduce a defectos, a dificultades de impresión y al mal funcionamiento en el extrusor de las impresoras 3D [50].

3.3 Resultados densidad de los filamentos

Tabla 3.3 Densidad de los filamentos de compuestos PP-STX y PP-TX.

Material compuesto	Densidad (g/mL)	Material compuesto	Densidad (g/mL)
PP	0.9031	-	-
PP1STX	0.9070	PP1TX	0.9017
PP3STX	0.9105	PP3TX	0.9039
PP5STX	0.8903	PP5TX	0.9011

Durante la caracterización de densidad se observó que algunos pellets de filamentos de PP5STX flotaron y sacaron pequeñas burbujas, esto es debido a espacios vacíos o poros abiertos a la superficie del pellet, una vez dejaron de sacar burbujas estos pellets descendieron. Estos espacios son provocados por la humedad presente en las partículas antes de procesar los filamentos, la cual al ser procesado el filamento esa humedad pasa a vapor inflando secciones del filamento.

La densidad de los filamentos de PP-cáscara de pistache aumenta conforme aumenta la concentración de partículas de cáscara de pistache, a excepción de los filamentos de PP5STX. Los espacios vacíos o poros no abiertos a la superficie causaron que la densidad de los pellets de PP5STX disminuyera, respecto a los pellets de PP.

El aumento de la densidad de compuestos PP con materiales lignocelulósicos está reportado en la investigación realizada por Çavuş y col. en 2018, así como por Erdogan y col. en 2018. Este aumento de densidad está asociado a que la pared celular de los materiales lignocelulósicos presentan mayor densidad que el PP [51,52].

La densidad de los filamentos de PP-cáscara de pistache modificada químicamente tienen una menor variación, respecto a los filamentos de PP, con una ligera tendencia a disminuir. Rajapaksha y col. en 2017 observaron la disminución de la densidad de compuestos de PP con microcelulosa, respecto al PP puro [53].

Los cambios de densidad en los filamentos de material compuesto fueron menor, comparado con otras investigaciones, por la baja concentración de partículas de este trabajo, comparado con otras investigaciones donde trabajan con rellenos de 20 % al 30 %.

3.4 Resultados densidad de las probetas

Tabla 3.4 Densidad de las probetas

Material compuesto	Densidad (g/mL)	Material compuesto	Densidad (g/mL)
PP	0.9004	-	-
PP1STX	0.9021	PP1TX	0.8802
PP3STX	0.8550	PP3TX	0.8544

PP5STX	0.8124	PP5TX	0.8047
---------------	--------	--------------	--------

Todas las probetas tienen menor densidad respecto a la densidad de los filamentos, debido a los espacios entre capas característicos del procesamiento de impresión 3D por FFF.

La diferencia entre la densidad de las probetas y la densidad de los filamentos aumenta conforme aumenta la concentración de partículas de cáscara de pistache y de cáscara de pistache modificada químicamente, en las probetas de material compuesto.

El PP tiene una baja absorción de agua, es decir, no es un material higroscópico. Los materiales compuestos de PP con partículas lignocelulósicas son materiales higroscópicos, y mientras más concentración de partículas lignocelulósicas más humedad puede absorber [6,7,52,54,55].

Al ser impresas las probetas sin un secado previo de los filamentos causa que la humedad presente en el material compuesto, al pasar por la boquilla caliente, se vuelva vapor provocando burbujas y poros no abiertos a la superficie, disminuyendo la densidad de las probetas.

Esta disminución de la densidad en probetas impresas, en función de la concentración de partículas lignocelulósicas, se ha observado en trabajos de Hwang y col. en 2024; además, caracterizaron las probetas por SEM y encontraron poros [14].

3.5 Deformación de las probetas

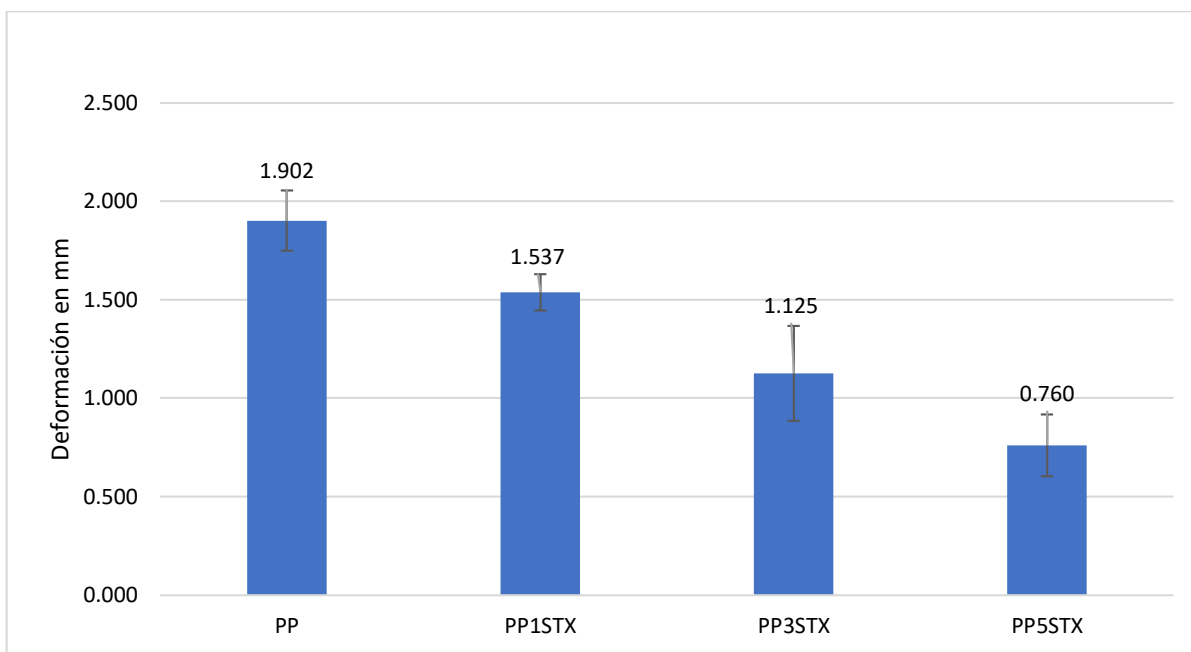


Figura 3.7. Deformación de las probetas de PP y PP-cáscara de pistache.

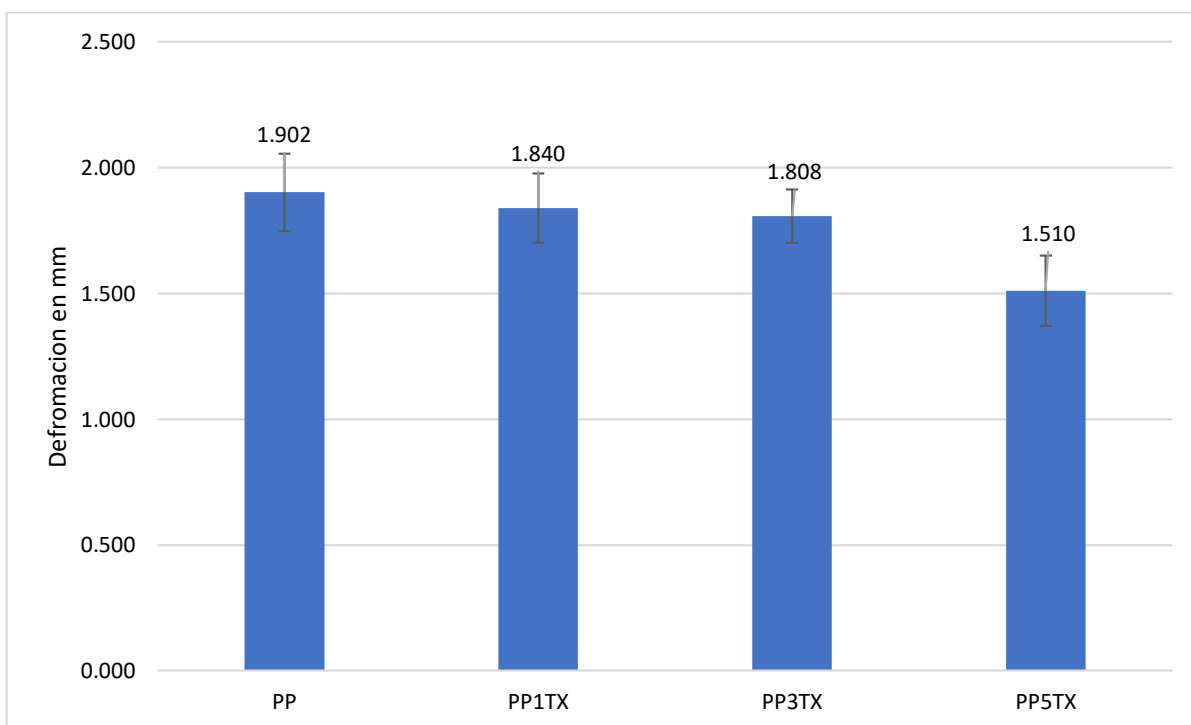


Figura 3.8. Deformación de las probetas de PP y PP-cáscara de pistache modificadas químicamente.

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran la deformación promedio, en milímetros (mm), de las probetas de materiales compuestos y su respectiva desviación estándar de los datos. Este promedio y desviación estándar fueron calculados con los valores de deformación de 6 probetas por mezcla.

Las probetas elaboradas a partir de los filamentos de PP tienen el valor de deformación más alto de todas las probetas, de acuerdo a las gráficas mostradas en las figuras 3.7 y 3.8. La deformación de las probetas de PP con cáscara de pistache disminuye en función de la concentración de las partículas, siendo la concentración de 5 phr la menor registrada de todas las probetas.

La deformación de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente disminuye conforme aumenta la concentración de partículas, siendo la de 5 phr la de menor deformación de estas probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.

Tan y col. en 2022 por inspección visual, observaron la reducción del encogimiento conforme aumentaban la concentración de madera tratada químicamente, mas no midieron la deformación de las piezas impresas. Afirmaron que el relleno en el compuesto de polímero había reducido el CTE del compuesto. Un CTE bajo del compuesto de polímero redujo la generación de tensiones internas durante el proceso de enfriamiento, en consecuencia, llevó a mantener la pieza final dimensionalmente más cercana al modelo 3D original [8].

La disminución de la deformación de piezas impresas de PP-rellenos lignocelulósicos tratados ha sido registrado antes por Hwang y col. en 2024 (pulpa kraft, pulpa kraft blanqueada y cartón), ellos observaron la reducción de CTE, y midieron el levantamiento de los extremos de sus geometrías mediante Image-J software, y observaron la disminución del levantamiento en las geometrías del material compuesto respecto al PP puro [15].

Love y col. en 2014 afirmaron que la reducción del CTE, así como el disminuir los gradientes térmicos durante la manufactura aditiva, favorece la precisión geométrica [56].

La disminución del valor de la deformación de la probeta conforme aumenta la concentración de partículas, tanto de cáscara de pistache como de cáscara de pistache modificada químicamente, implica que la adición de partículas a los filamentos favorece la precisión geométrica de las probetas impresas.

3.6 Impacto izod

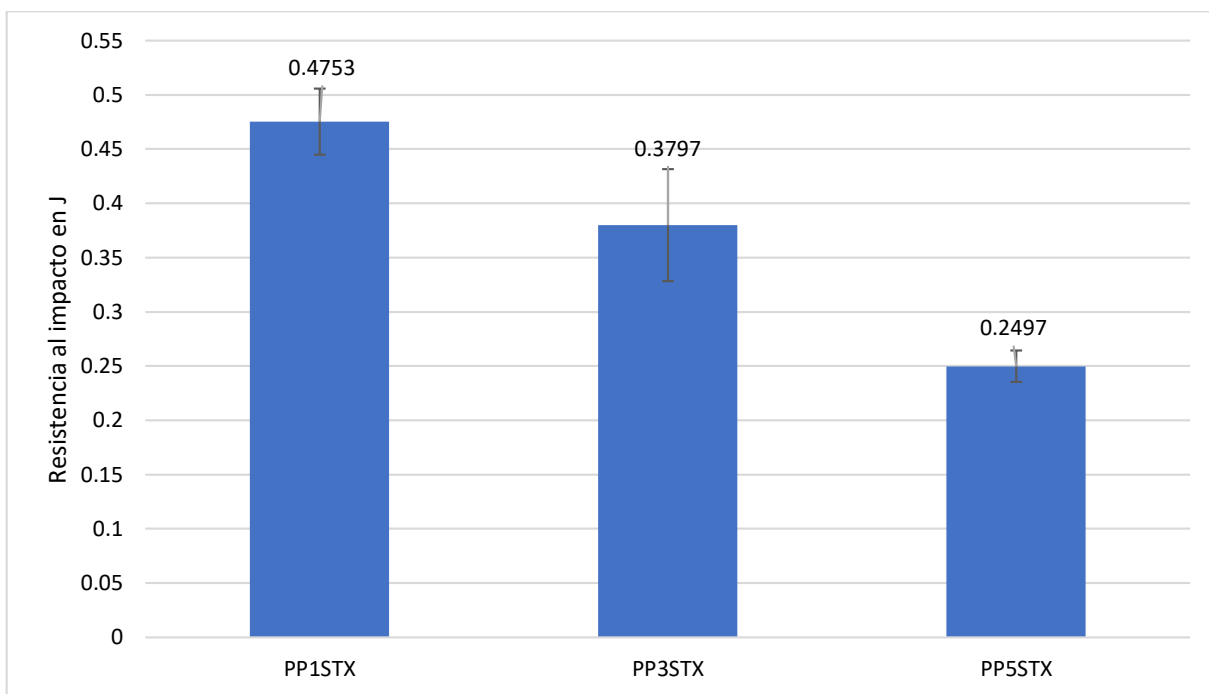


Figura 3.9. Resistencia al impacto de probetas de PP-cáscara de pistache.

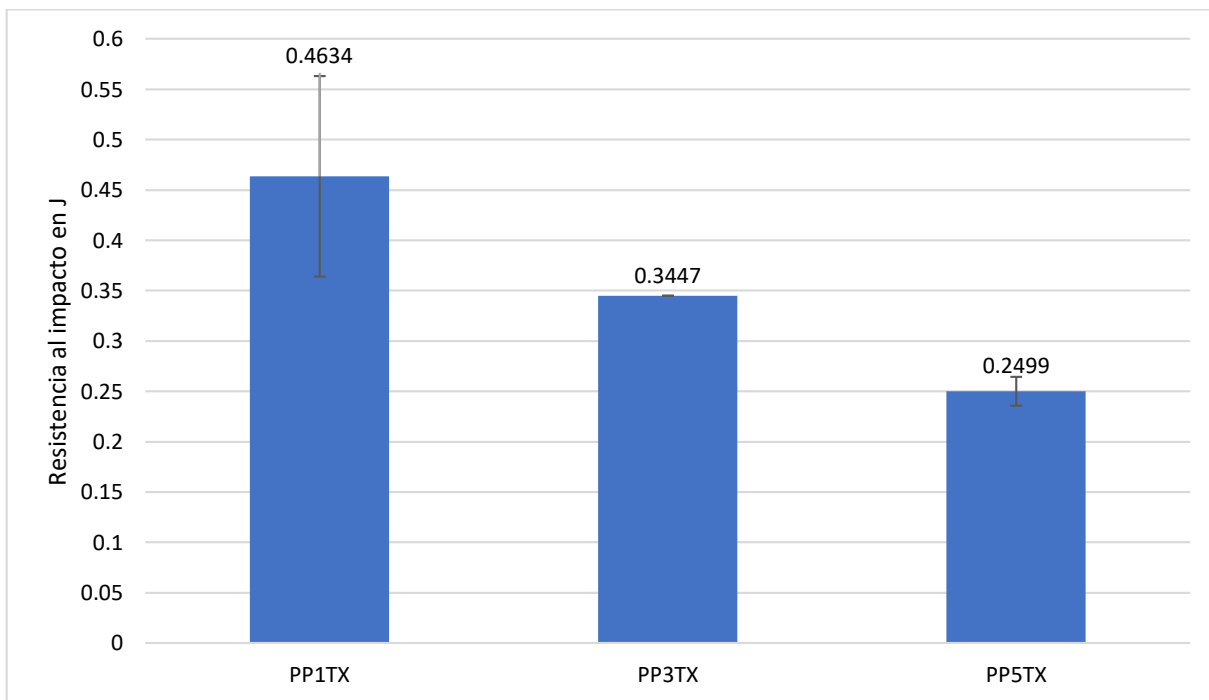


Figura 3.10. Resistencia al impacto de probetas de PP-cáscara de pistache modificada químicamente.

La resistencia al impacto se puede medir en unidades de energía necesaria para fracturar una probeta. Las figuras 3.9 y 3.10 muestran la resistencia al impacto promedio, en Joules (J), de las probetas de materiales compuestos y su respectiva desviación estándar de los datos, se utilizaron 6 probetas por mezcla para realizar la prueba.

No hay datos registrados de las probetas de PP, ya que las probetas no se fracturaron, al golpear el péndulo a las probetas estas se flexionaron hacia los extremos fuera de la trayectoria del péndulo, ninguna de las probetas de las 6 usadas para la prueba pudo romperse. Este comportamiento se observó también en algunas probetas de PP1STX y PP1TX, en las cuales solo se rompieron 2 y 3 respectivamente, y en las probetas de PP3TX solo se rompió una probeta, por lo cual no existe desviación estándar de esta probeta en la gráfica 3.10.

Bajo las condiciones de los procesamientos utilizados para obtener las probetas de PP, estas probetas adquirieron la capacidad de deformarse elásticamente y recuperar su forma al recibir el impacto del martillo, sin la necesidad de un refuerzo.

La presencia de las partículas de cáscara de pistache con y sin tratamiento, en concentraciones de 1 phr, redujeron la capacidad de deformarse elásticamente al recibir este impacto en algunas de las 6 probetas empleadas, logrando la fractura de estas.

En la concentración de 3 phr con tratamiento químico esta capacidad volvió a observarse, ya que solo una probeta se rompió; mientras que en la concentración de 3 phr sin tratamiento ya no se observó, puesto que todas las probetas se rompieron.

Esto indica que las partículas de cáscara de pistache con y sin tratamiento químico reducen la capacidad de deformación elástica de las probetas al recibir un impacto. Esto coincide con la prueba de la deformación anterior, aunque la prueba anterior mide la deformación de manera estática y la prueba al impacto izod no mide directamente la deformación plástica al recibir un impacto.

Tanto en la figura 3.9 como en la figura 3.10, se observa una disminución de la resistencia al impacto conforme aumenta la concentración de partículas de cáscara de pistache y cáscara de pistache modificada químicamente presentes en las probetas, siendo los valores más altos

registrados por las probetas con concentración de 1 phr en ambas figuras y los valores más bajos registrados los de 5 phr.

Esta disminución de la resistencia al impacto, al aumentar la concentración de partículas lignocelulósicas del orden de micras presentes en las probetas de impacto de PP, se ha observado en otros estudios, como el de Hwang y col. en 2024, donde observaron la disminución de la resistencia al impacto en probetas obtenidas por inyección y por impresión 3D por FFF; y Yang y col. en 2006, observaron esta disminución en probetas con partículas de madera y cáscara de arroz obtenidas por inyección [14,57].

Estos resultados contrastan con los de Borysiak y col. en 2008, ellos trabajaron con 4 distintos refuerzos lignocelulósicos modificados químicamente en probetas obtenidas por inyección. Los 4 refuerzos, modificados y sin modificar, obtuvieron mayor resistencia al impacto que las probetas de PP, pero ellos trabajaron con partículas de 1 a 2 mm y otro procesamiento [58].

3.7 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran la dependencia del módulo de almacenamiento con la temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache y de PP con cáscara de pistache modificada químicamente, respectivamente.

Las figuras 3.13 y 3.14 muestran la dependencia de la $\tan(\delta)$ con la temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache y de PP con cáscara de pistache modificada químicamente, respectivamente.

El módulo de almacenamiento es la capacidad de la muestra de almacenar energía, mediante una deformación elástica cuando se le aplica una fuerza y devolverla recuperando su forma original. Mientras que el módulo de pérdida, también llamado modulo viscoso, es la capacidad de la muestra de disipar energía en forma de deformación permanente. La $\tan(\delta)$ es la relación del módulo de pérdida dividido por el módulo de almacenamiento [45].

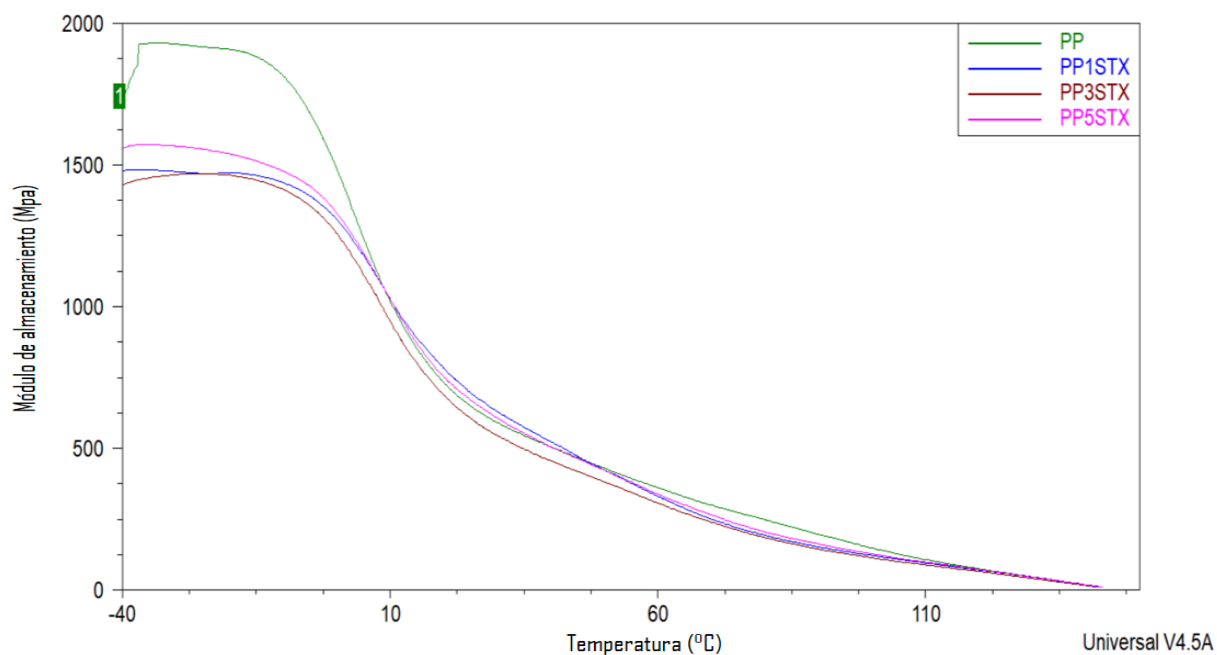


Figura 3.11. Termograma DMA de módulo de almacenamiento vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache.

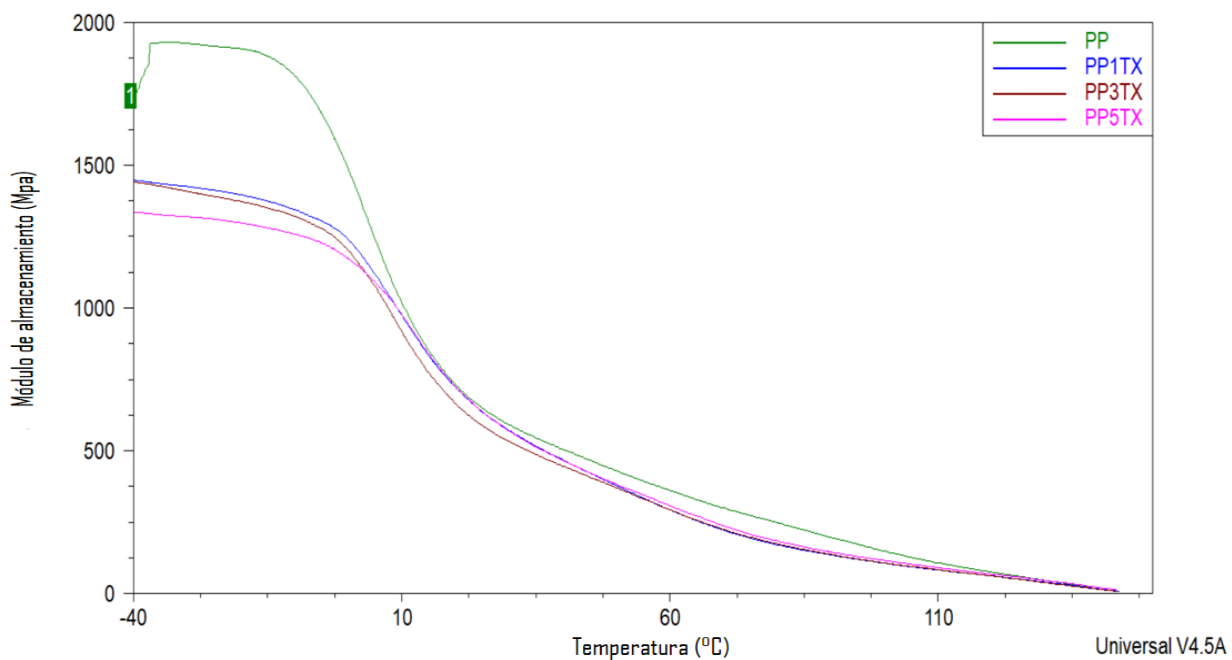


Figura 3.12. Termograma DMA de módulo de almacenamiento vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.

Los valores de módulo de almacenamiento en la región vítrea (-40 °C a -15 °C) y en la región hulosa (50 °C a 150°C) de los materiales compuestos son menores respecto a los de PP puro.

Es pertinente atribuir el decremento del módulo de almacenamiento a una baja adherencia de las partículas lignocelulósicas a la matriz de PP. Esta baja adherencia es debida a la falta del proceso de secado de los filamentos de materiales compuestos justo antes de ser impresos, la humedad adherida a las partículas provoca burbujas alrededor de las partículas lignocelulósicas al momento de imprimir las probetas.

Se han realizado otros estudios con PP de distinto índice de fluidez, con cáscara de pistache, obtenidos con otros procesamientos. Un estudio de PP con cáscara de pistache en concentraciones similares (Rivera-Armenta y col) ha registrado módulos de almacenamiento similares al de PP puro. En otro estudio de PP con cáscara de pistache modificada químicamente, con el mismo tratamiento químico en concentraciones similares (Salazar-Cruz y col), se observó un aumento del módulo de almacenamiento de los materiales compuestos respecto al PP puro, este comportamiento se atribuyó a una buena adherencia de las partículas de cáscara de pistache modificadas químicamente a la matriz de PP. Sin embargo, en ambos estudios obtuvieron los materiales compuestos en una cámara de mezclado y posterior prensado, por lo cual no es el mismo procesamiento, tampoco el mismo índice de fluidez, ni el mismo tamaño de partícula [9,59].

Algunos estudios relacionan el aumento del módulo de almacenamiento con la restricción de la movilidad de la matriz polimérica y la disminución del módulo de almacenamiento con el deslizamiento o flujo de las cadenas. En el estudio de Salazar-Cruz y col, donde trabajaron con PP y cáscara de pistache modificada químicamente, este aumento fue atribuido a la presencia de un relleno rígido en una matriz semirrígida, reduciendo la movilidad y deformación de la matriz; pero en este estudio se realizó con partículas más grandes, un PP de otro índice de fluidez y otro procesamiento [9,16].

La T_g es la región donde se produce una transición de deformación vítrea (no relajada) a una de deformación hulosa (relajada), se tomó la temperatura del pico en la señal de la $\tan(\delta)$ para reportar la T_g promedio de los materiales compuestos.

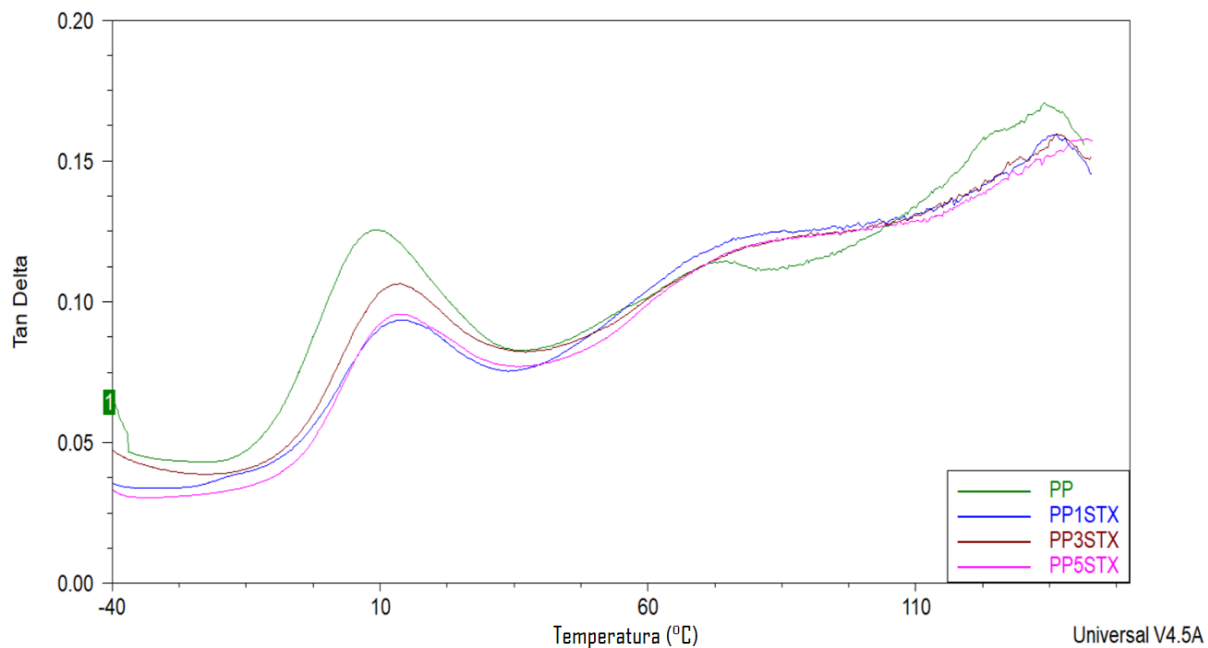


Figura 3.13. Termograma DMA de $\tan (\delta)$ vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache.

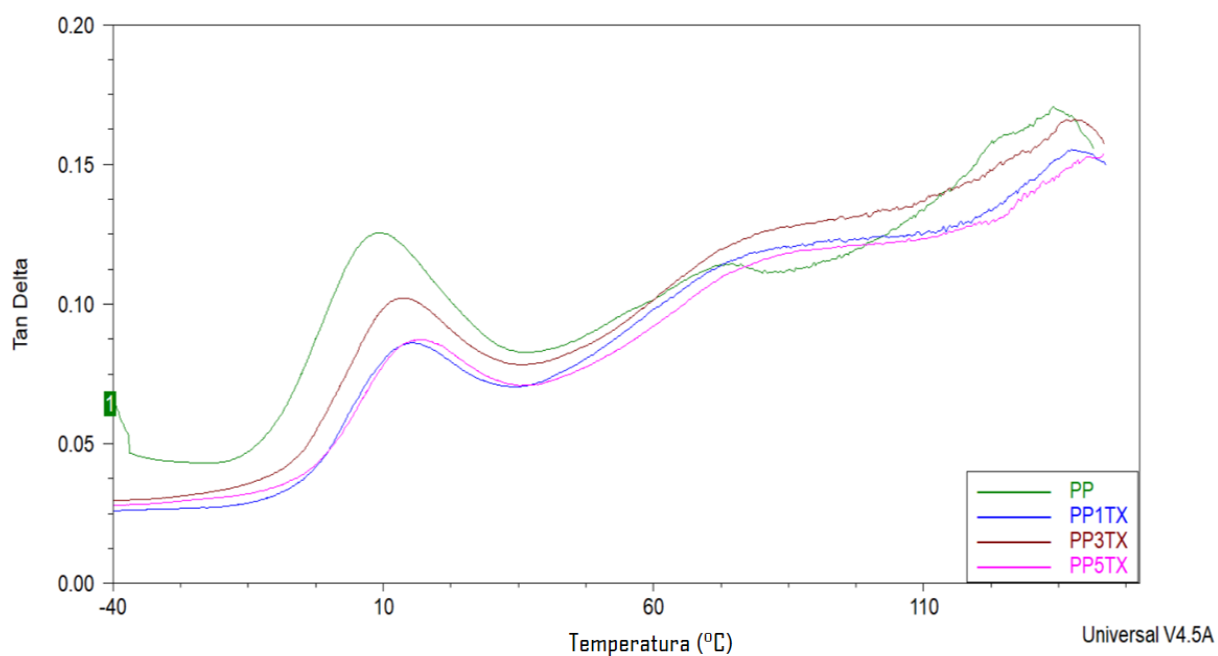


Figura 3.14. Termograma DMA de $\tan (\delta)$ vs Temperatura de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.

Se observa en las figuras 3.13 y 3.14 que los valores de $\tan(\delta)$ antes de la temperatura de la transición vítrea, son bajos, esto es por la rigidez de las cadenas debido a la baja temperatura. Pero a medida que aumenta la temperatura este valor también aumenta, lo que indica que el material disipa energía de forma viscosa. Cuanto mayor sea el pico de la $\tan(\delta)$, mayor es el grado de movilidad de las moléculas. Además, se observa un segundo pico de relajación alrededor de los 75°C, el cual se atribuye a deslizamientos laminares y rotaciones en la fase cristalina [60].

El valor del cociente de la $\tan(\delta)$ en la T_g , de todas las probetas de materiales compuestos, disminuye respecto al valor de la $\tan(\delta)$ de PP, debido que al incorporar las partículas estas restringen la movilidad de las cadenas poliméricas actuando como barreras, esto ya se ha observado en trabajos con partículas lignocelulósicas [60,61].

Otro comportamiento asociado a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas por la presencia de las partículas lignocelulósicas es el aumento en la T_g [62,63,64].

Tabla 3.5 T_g de los materiales compuestos

Material compuesto	T_g (°C)	Material compuesto	T_g (°C)
PP	10	-	-
PP1STX	14	PP1TX	15
PP3STX	14	PP3TX	14
PP5STX	14	PP5TX	17

La T_g promedio del PP es de 10 °C. La T_g promedio en todas las probetas de PP con cáscara de pistache es de 14 °C, lo cual representa un incremento, pero no un cambio significativo. La T_g promedio de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente es de 15 °C, 14 °C y 17 °C, en las concentraciones de 1 phr, 3 phr y 5 phr respectivamente, lo cual representa un aumento de la T_g promedio. Este aumento de la T_g se debe a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas por las partículas lignocelulósicas en las probetas.

El valor de la $\tan(\delta)$ en la región del segundo pico de relajación de los materiales compuestos aumenta, en comparación con el valor de la $\tan(\delta)$ del PP puro.

Un comportamiento similar es observado en los estudios de PP con sargazo y PP con jatropha, esto está relacionado a cambios con su cristalinidad, la cual se discutirá en las caracterizaciones DSC y DRX [59,61].

3.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los cambios de masa ocurren cuando la muestra pierde material o reacciona con la atmósfera circundante, esto produce escalones en la curva TGA o picos en la curva de la derivada de TGA. Al realizarse el análisis, en atmósfera inerte, la muestra solo puede perder masa; la derivada de la curva de TGA es la velocidad de pérdida de masa de la muestra.

La figura 3.15 muestra los termogramas de la pérdida de peso de la muestra, expresado en porcentaje del peso inicial respecto la temperatura expresada en °C o curva TGA, para las muestras de las probetas de PP con cáscara de pistache la sección a). En la sección b) de la figura se muestra los termogramas de la derivada de la pérdida de peso expresado en %/°C, respecto a la temperatura o curva DTG de las mismas muestras de PP con cáscara de pistache.

La figura 3.16 muestra la información de las curvas TGA en la sección a), y las curvas DTG en la sección b), de las probetas de cáscara de pistache modificada químicamente.

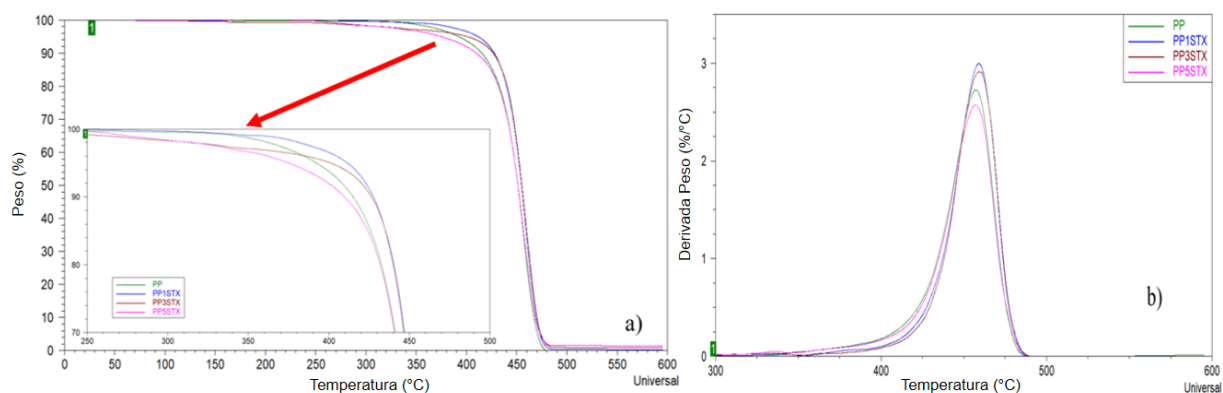


Figura 3.15. Termograma TGA de pérdida de peso (a) y termograma de la derivada de pérdida de peso respecto la temperatura (b) de las probetas de PP con cáscara de pistache.

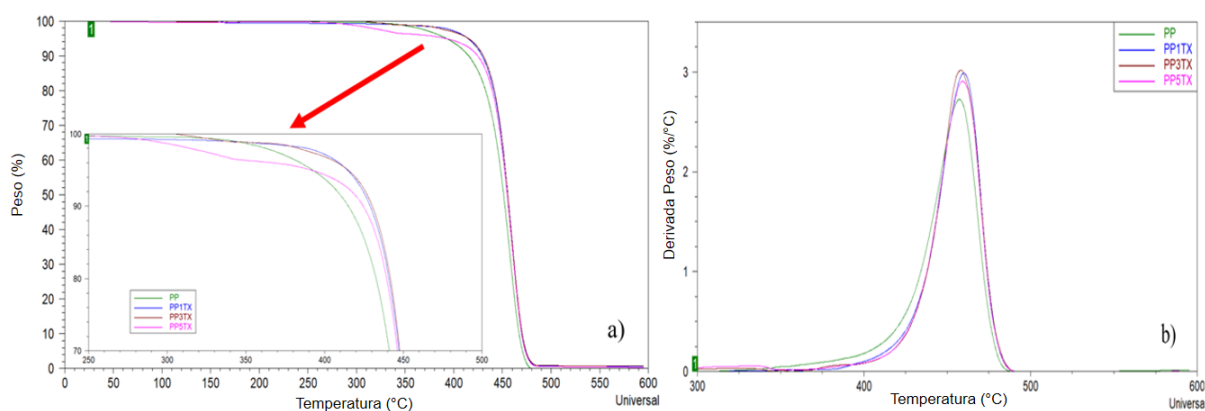


Figura 3.16. Termograma TGA de pérdida de peso (a) y termograma de la derivada de pérdida de peso respecto la temperatura (b) de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.

De manera general, se observa que el mayor porcentaje de descomposición, tanto de PP puro como de los materiales compuestos, ocurre entre los 350 °C y los 500°C, concordando con los estudios de Salazar-Cruz y col. en 2022, y Rivera-Armenta y col. en 2022. Esta descomposición se debe al rompimiento aleatorio de puntos débiles en la cadena principal del PP [9,59,65].

En el acercamiento indicado con la flecha en el termograma, a las muestras de PP3STX y PP5STX, se observa una descomposición entre 250°C y 350°C, temperaturas a las cual se descomponen las partículas de cáscara de pistache. En el mismo rango de temperaturas en la muestra PP5TX, también indicado con la flecha en el acercamiento, se observa una descomposición de las partículas de cáscara de pistache modificada químicamente, la ausencia de este paso de descomposición en el resto de muestras sugiere una buena interacción de las partículas con la matriz [9].

En la tabla 3.6 se muestra la temperatura de descomposición promedio de los materiales compuestos.

Tabla 3.6. Temperatura de descomposición promedio de los materiales compuestos.

Material	Temperatura de descomposición promedio (Td) (°C)
PP	457
PP1STX	459
PP3STX	460
PP5STX	457
PP1TX	460
PP3TX	458
PP5TX	460

La temperatura de descomposición promedio (Td), es obtenida de la temperatura a la cual se registró el valor máximo del pico de la DTG. Los materiales compuestos de PP con cáscara de pistache y de PP con cáscara de pistache modificada químicamente, no presentaron un cambio significativo en la temperatura de descomposición promedio, respecto a la temperatura de descomposición promedio del PP que ocurre en 457°C; lo mismo se observó en los estudios de Salazar-Cruz y col. en 2022, y Rivera-Armenta y col. en 2022 [9,59].

En la curva de DTG se observa un cambio en la altura del pico de las muestras de materiales compuestos, lo cual significa que cambió la velocidad en que se descompone la muestra. La mayoría de las muestras, a excepción de la muestra de PP5STX, se descomponen más rápido que el PP puro, concordando con los estudios previos de estos materiales compuestos, con la diferencia de que la descomposición más lenta respecto al PP puro fue la de PP con 5 phr de cáscara de pistache, mientras que en el estudio de Rivera y col. en 2022 fue la de PP fue con 8 phr de cáscara de pistache [9,59].

3.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La figura 3.17 muestra el termograma del PP puro, obtenido por DSC, con la dirección del flujo de calor exotérmico hacia abajo. En este termograma se muestra con color azul la rampa del segundo calentamiento y un único pico endotérmico de la temperatura de fusión (Tm), y en color rojo la rampa de enfriamiento con el pico exotérmico de la temperatura de cristalización

(T_c), con sus respectivas entalpías. El primer calentamiento no se presenta porque se utilizó para borrar la historia térmica del material.

Los termogramas de los materiales compuestos presentaron comportamientos similares, por lo cual se omitieron.

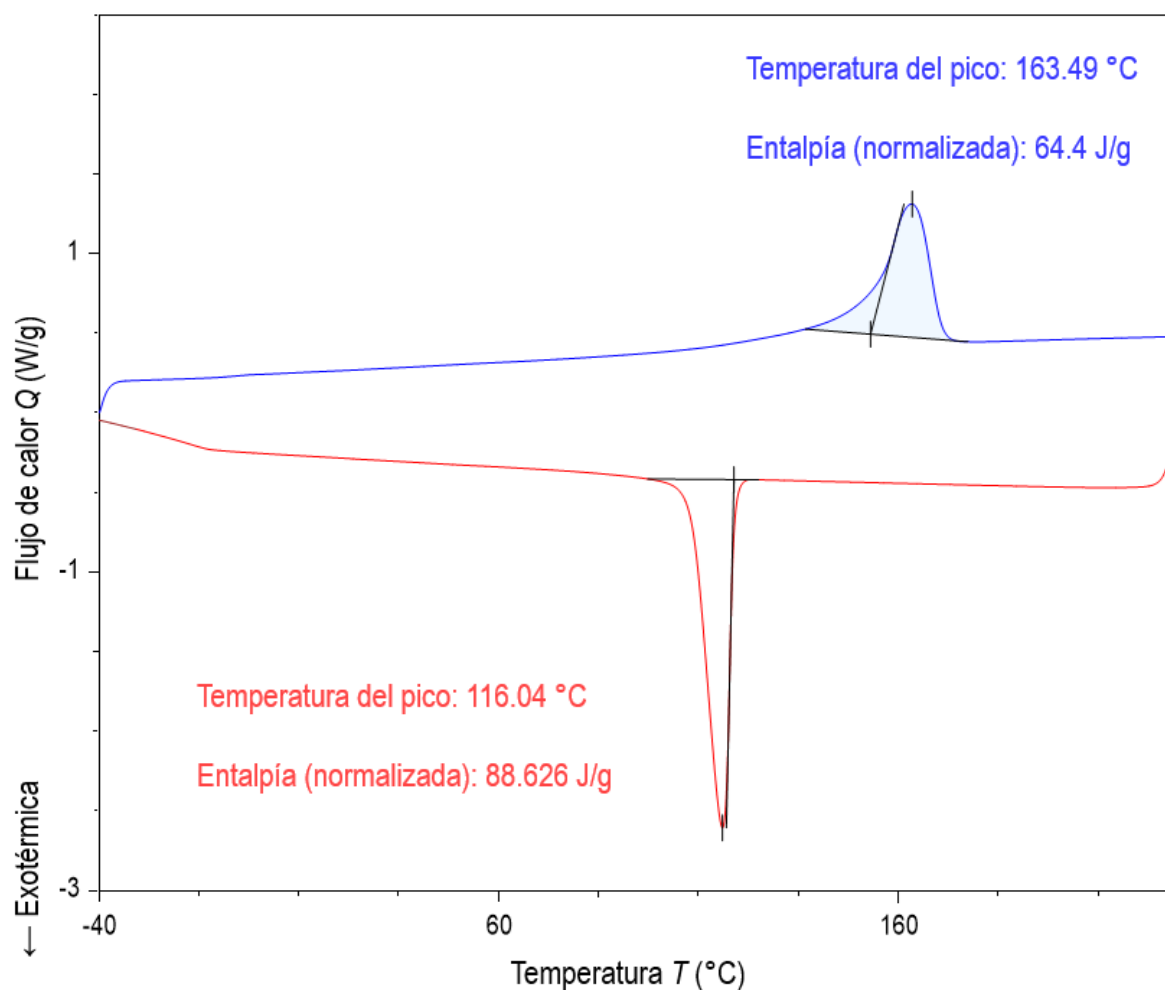


Figura 3.17. Termograma DSC del flujo de calor respecto a la temperatura del PP.

En otros trabajos se ha identificado que los picos endotérmicos a 165°C corresponden a la fase α del PP, mientras que la fase β provoca picos endotérmicos a 150°C, la presencia de un único pico a 163.49°C en el PP indica que solo existe la presencia de la fase α de PP [10,60].

Se determinó el grado de cristalinidad (X_c) usando la entalpía de fusión (ΔH_m) de los materiales compuestos y la entalpía de fusión de un PP 100% cristalino (ΔH^*) mediante la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^*} X 100\% \quad (3.1)$$

De acuerdo con la bibliografía, la ΔH^* del PP completamente cristalino es 207 J/g aproximadamente [66].

La tabla 3.7 muestra los valores de T_m , T_c , ΔH_m , Entalpía de Cristalización (ΔH_c) y X_c de los materiales compuestos y del PP obtenidos de los termogramas DSC.

Tabla 3.7. Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpía de fusión, entalpía de cristalización y cristalinidad de los materiales compuestos.

Material	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PP	116	88.626	163	68.4	33
PP1STX	115	87.77	163	63.266	30.5
PP3STX	114	87.4	163	64.552	31.1
PP5STX	114	87.024	163	66.672	32.2
PP1TX	116	93.035	163	67.668	32.6
PP3TX	116	90.713	163	65.561	31.6
PP5TX	116	87.236	164	64.339	31

No se observan cambios significativos en las temperaturas de fusión y de cristalización de los materiales compuestos, ni la aparición de un pico endotérmico a 150°C; como si se observó en el estudio de Patiño-Almanza y col., en el cual ellos también trabajaron con PP en impresión 3D y observaron la aparición de picos endotérmicos alrededor de los 150°C en los materiales compuestos de PP, pero ellos trabajaron con plumas de pollo y no con partículas lignocelulósicas [10].

Los materiales compuestos no mostraron incremento en la cristalinidad respecto al PP, esto contrasta con anteriores trabajos donde las partículas lignocelulósicas, a bajas concentraciones, provocaban un incremento de la cristalinidad, respecto al PP, para después disminuir la cristalinidad en concentraciones más altas; pero ellos trabajaron con un PP de distinto índice de fluidez, distinto procesamiento y distinto tamaño de partículas [9,16,61].

La discusión de la cristalinidad de los materiales compuestos se continuará en el apartado de DRX.

3.10 Difracción de rayos X

Las figuras 3.18 y 3.19 muestran los difractogramas de las probetas de PP con cáscara de pistache y de PP con cáscara de pistache modificada químicamente, respectivamente. La tabla 3.8 muestra el cálculo del grado de cristalinidad (X_c) de los materiales compuestos a partir de la relación del área cristalina (A_c) y el área amorfa (A_a), ambas áreas obtenidas de los difractogramas, y la relación es definida de la siguiente forma.

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (3.2)$$

En las figuras 3.18 y 3.19, se observan en todos los difractogramas los picos que han sido reportados en otros trabajos. Estos picos característicos en la escala de 2θ de 14° , 17° , 18.5° , 25.5° y 28.5° , están relacionados con la estructura monoclinica de la fase α de PP con los planos (110), (040), (130), (060) y (220). El pico de 16° está relacionado a la estructura hexagonal de la fase β del PP y le corresponde el plano (300). Además, los picos a 21° y 22° también son característicos del PP, pero se han reportado distintos planos correspondientes a esos picos. Aragón-Vallejo y col. en 2023 reportó los planos α (111) + β (311) y α (311) + β (041) correspondientes a los picos de 21° y 22° , Somani y col. en 2001 reportaron los planos α (111) + β (311) y α (-131) para los mismos picos, mientras que Chen y col. en 2002 reportó el plano β (301) al pico de 21° [10,16,59,61,66,67].

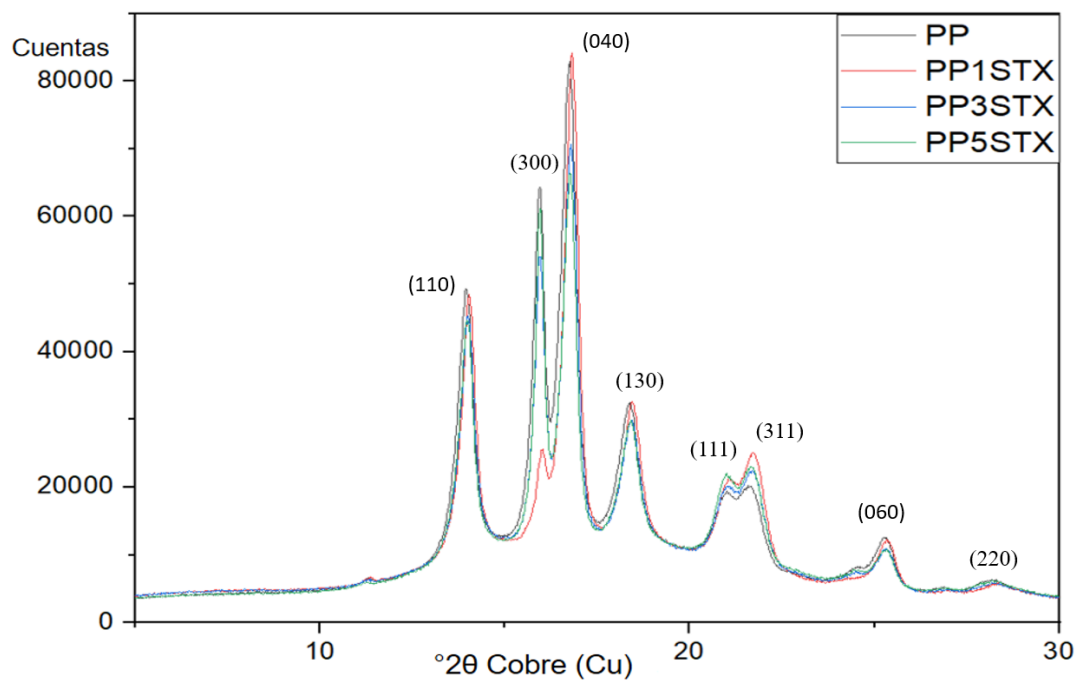


Figura 3.18. Difractograma de las probetas de PP con cáscara de pistache.

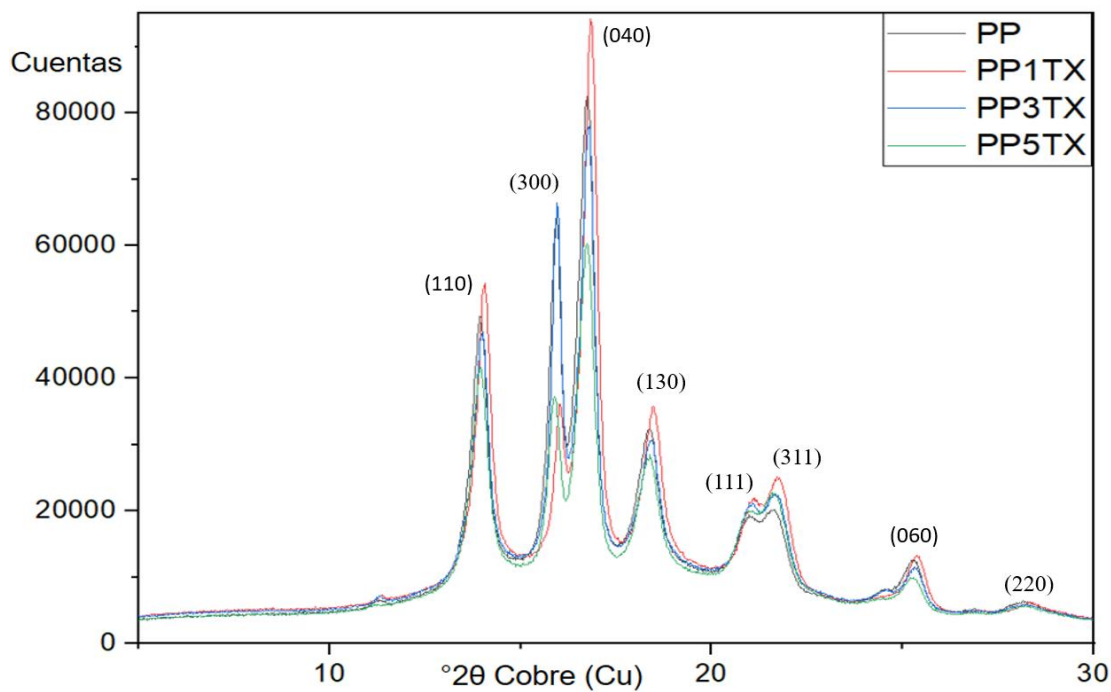


Figura 3.19. Difractograma de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente.

Flores-Hernández y col. en 2024, observaron el desplazamiento de los picos de los materiales compuestos respecto a los picos del PP puro, donde el desplazamiento a ángulos menores indicaba una expansión de la microestructura por la penetración de las partículas lignocelulósicas de cáscara de ajo [16].

En la figura 3.20 y 3.21 no se observa dicho comportamiento, en cambio el material PP1TX muestra un ligero desplazamiento a ángulos mayores, lo que indica que en ese material las microestructuras sufrieron una contracción debido a la penetración de partículas lignocelulosas.

La ausencia de este comportamiento en el resto de materiales es debido a la baja penetración de las partículas en la microestructura del PP, atribuido junto con la baja adhesión de las partículas lignocelulósicas a la matriz de PP, por las burbujas provocadas por la humedad presente en los filamentos al ser impresos, estas burbujas formadas alrededor de las partículas pueden separarlas de la matriz. El cambio en la intensidad de los picos en el material PP1TX indica un cambio en el tamaño del cristalito [16].

Tanto el PP como los materiales compuestos, presentan la fase α y β del PP. Rivera-Armenta y col. en 2022, reportaron la aparición de la fase β del PP, atribuyéndoselo a las partículas lignocelulósicas de cáscara de pistache [59].

En el trabajo de Aragón-Vallejo y col. en 2023 no se observó la aparición de la fase β del PP, a pesar de trabajar con partículas lignocelulósicas de sargazo [61].

Paukszta y col. en 2018, no encontraron relación de las partículas lignocelulósicas con la aparición de la fase β del PP, en cambio relacionaron las condiciones del procesamiento como las fuerzas de cizallamiento entre el PP y la pared del molde de inyección y el enfriamiento con la aparición de esta fase β del PP [68].

La presencia de la fase β en los materiales compuestos es debido al procesamiento, ya que esta fase se encuentra también en el PP puro, y no por las partículas lignocelulósicas, ya que presentaron baja adhesión y penetración con la matriz de PP, así como la disminución de los picos a 16° en las probetas de PP1STX, PP1TX y PP5TX lo que representa un cambio en el tamaño del cristalito. La fase β del PP no se identificó por DSC, pero probablemente se podría identificar la fase utilizando un DSC modulado [16,59,61,68].

Tabla 3.8. Cálculo de grado de cristalinidad de los materiales compuestos.

Material compuesto	Área total (Ac +Aa)	Área cristalina	Cristalinidad (%)
PP	229479.54	113025.53	49.25
PP1STX	211391.05	97819.40	46.27
PP3STX	212705.39	96678.10	45.45
PP5STX	203048.44	96528.14	47.54
PP1TX	231731.64	110928.88	47.87
PP3TX	226277.26	104636.43	46.24
PP5TX	194670.72	88783.51	45.61

En la tabla 3.8 se observa que todos los materiales compuestos tienen una cristalinidad menor respecto al PP puro, y en el caso del PP con cáscara de pistache modificada químicamente se observa la tendencia a disminuir conforme aumente la concentración de partículas de cáscara de pistache modificada químicamente.

Esto contrasta con los estudios previos de Rivera-Armenta y col. en 2022 y Salazar-Cruz en 2022, ambos estudios reportaron un aumento de la cristalinidad de los compuestos de PP con cáscara de pistache y los compuestos de PP con cáscara de pistache modificada químicamente. Además, los porcentajes de cristalinidad de esos estudios fueron más bajos, ya que ellos reportaron la cristalinidad obtenida mediante DSC el cual se hace un calentamiento para eliminar historial térmico, mientras que en el DRX esto no sucede, además de no trabajar con el mismo PP, ni mismo tamaño de partículas, ni el mismo procesamiento; ellos utilizaron PP con índices de fluidez de 3.3 g/10 min y 12 g/10 min, mientras que en este estudio se utilizó un índice de fluidez de 4 g/10 min [9,59].

También contrasta con estudio donde determinaron la cristalinidad mediante DRX, como el estudio de Aragón-Vallejo y col. en 2023, en el cual reportaron un aumento de la cristalinidad de los compuestos PP con sargazo en concentraciones de 2 y 4 phr respecto al PP puro, para luego disminuir la cristalinidad en concentraciones más altas. Similar al estudio de Manickam y col. en 2017, donde trabajaron con las fibras de sisal con tratamiento alcalino y observaron

que aumentaban la cristalinidad del de los materiales compuestos, pero llegada a cierta concentración esta comenzaba a disminuir [61,69].

3.11 Microscopia electrónica de barrido

Las figuras mostradas en esta sección corresponden a micrografías SEM de la sección transversal de las probetas impresas de los materiales compuestos.

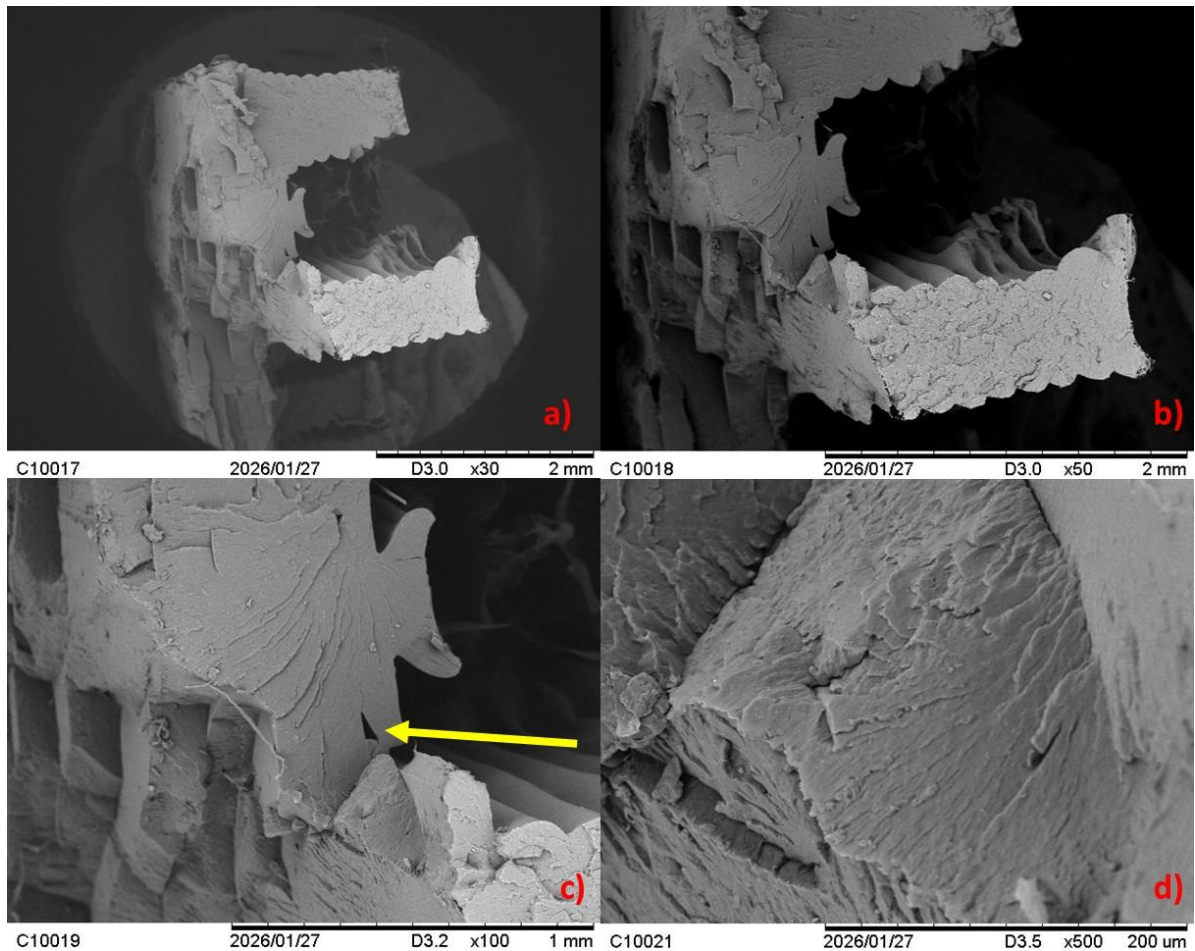


Figura 3.20. Micrografía SEM de probeta de PP.

En la figura 3.20 se observa una superficie irregular producto de la fractura de la probeta de PP, en las secciones a) y b) se observa el apilamiento de las capas de PP, en la sección c) se observa un hueco o espacio característico de este tipo de manufactura, el cual se forma al borde de las capas, estos huecos al ser formado por los bordes de las capas suelen encontrarse en sucesión ordenada. En estas micrografías se observa la ausencia de espacios o huecos dentro de las

propias capas, esta ausencia se tenía contemplada gracias a las pruebas de la densidad de los filamentos y de las probetas donde se observó la poca variación del específicamente del PP.

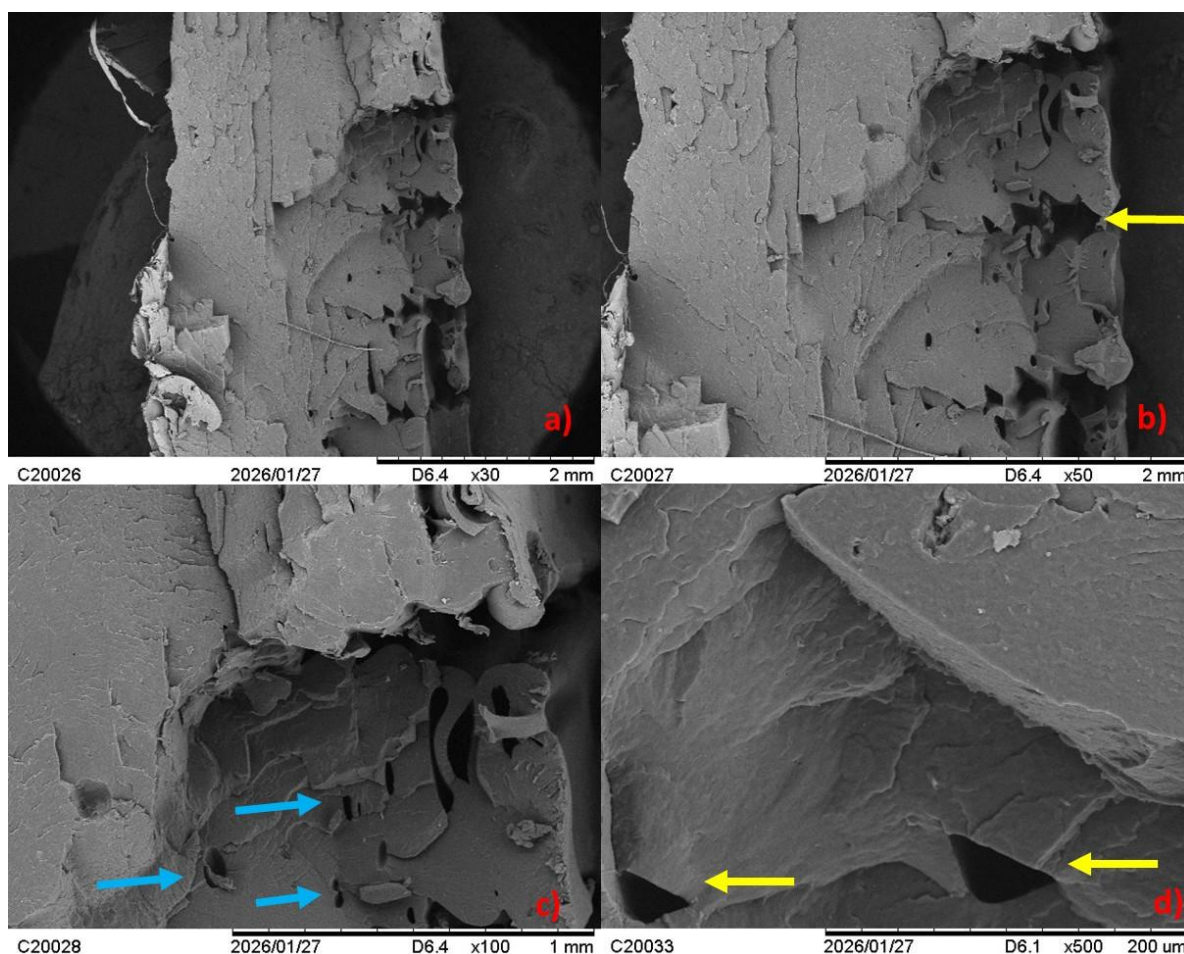


Figura 3.21. Micrografías SEM de la probeta de PP1STX.

En la figura 3.21 se observan la presencia de espacios o huecos en la probeta de PP1STX, los espacios característicos de este tipo de manufactura se encuentran señalados con flechas amarillas.

Además, en estas micrografías aparecen otro tipo de espacios o huecos señalados con flechas azules, este tipo de espacios no aparecen en los bordes de las capas, más bien aparecen dentro de las capas, sin sucesión ordenada y de tamaños variables. Estos tipos de espacios son provocados por las partículas de cáscara de pistache, específicamente por la humedad que adquieren las partículas de cáscara de pistache en los filamentos antes de imprimir las probetas. Esta humedad se vuelve vapor al momento de pasar por la boquilla caliente de la impresora, y

causando presión entre las partículas y la matriz de PP, provoca a su vez la separación total o parcial de las partículas lignocelulósicas de la matriz de PP.

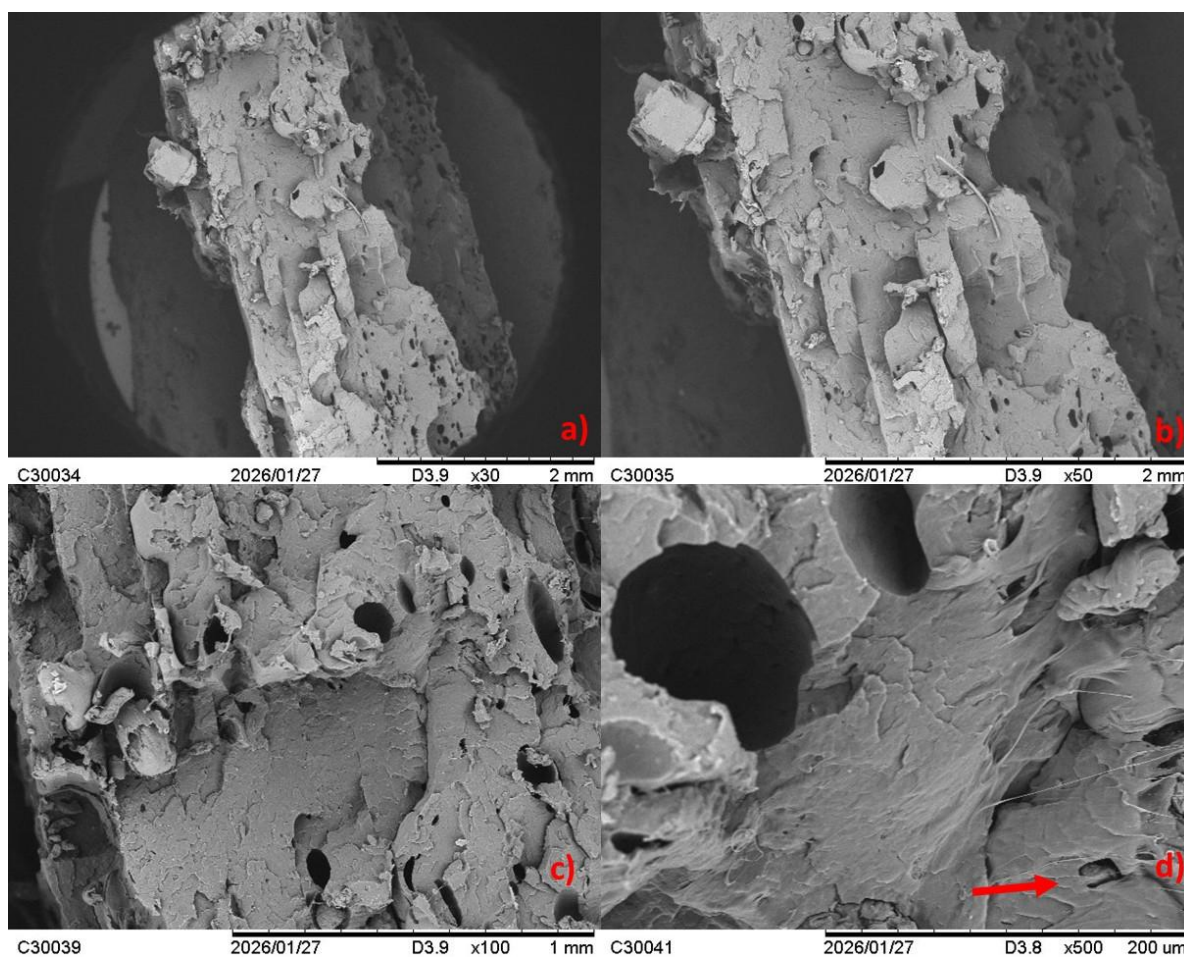


Figura 3.22. Micrografías SEM de probeta PP3STX.

En la figura 3.22 en las secciones a) y b) se observa la presencia de una mayor cantidad de los huecos o espacios provocados por las partículas, que los observados en la figura 3.21 sección a) y b), pero una cantidad menor que en la figura 3.23 sección a) y b). Estos espacios tuvieron consecuencias en la densidad de las probetas, cuanto mayor la concentración de las partículas mayor la cantidad de huecos y menor densidad de la probeta.

En la sección d) de la figura 3.22, se señala una partícula aun presente en un hueco y parcialmente adherida a la matriz de PP, lo cual indica que no todas las partículas de cáscara de pistache se separaron de la matriz de PP, pero que presentaron una baja adherencia.

En la figura 3.23 secciones a) y b) se observa la mayor cantidad de huecos dentro de las capas provocadas por la humedad de las partículas de cáscara de pistache sin tratamiento, ya que es el material con mayor concentración de partículas y con las probetas de menor densidad.

En las secciones c) y d) de la figura 3.23 se observan huecos con partículas presentes parcialmente adheridas a la matriz señaladas con flechas rojas.

Específicamente en la sección d), se observa que la partícula está adherida a la matriz por extensiones de PP, lo cual sugiere que antes del procesamiento de impresión de las probetas las partículas presentaban una mayor adherencia en el filamento, ya que el proceso de fabricación de los filamentos incluye el secado de las partículas antes de ser extruidos los filamentos.

Esto se corrobora también en que la densidad del filamento de PP5STX es mayor a la densidad de las probetas de PP5STX. La densidad del filamento de PP5STX varió muy poco, apenas un 1.4 % menos que el filamento de PP, mientras que en la densidad de las probetas de PP5STX respecto al PP varió en un porcentaje mayor, en un 9.8%.

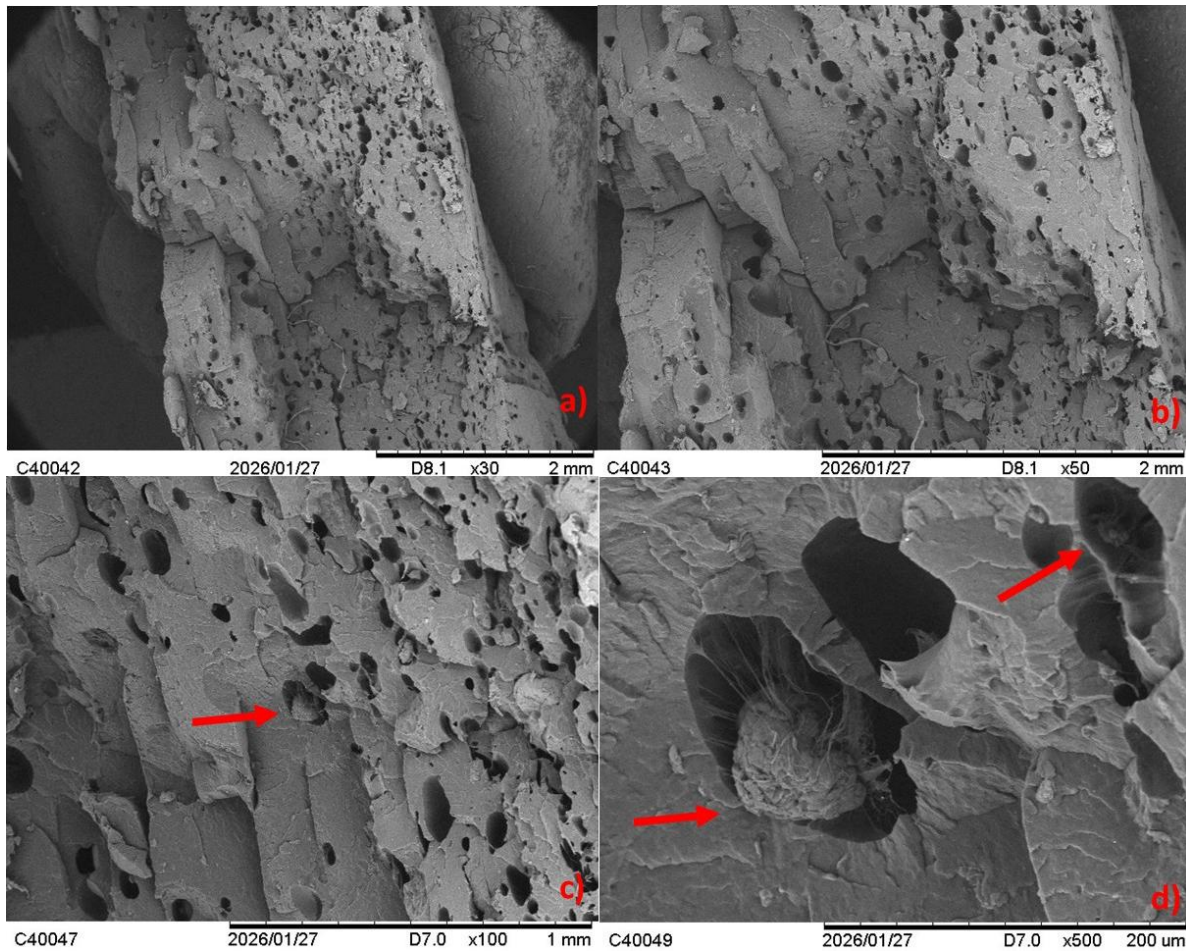


Figura 3.23. Micrografías SEM de PP5STX.

En las figuras 3.24, 3.25 y 3.26 se observan las micrografías de las probetas de PP con cáscara de pistache modificada químicamente a distintas concentraciones.

En las micrografías de la probeta de PP1TX mostradas en la figura 3.24, se observa la presencia de los espacios característicos de este tipo de manufactura en las secciones a) y b) señalados con una flecha amarilla. Aparte de estos espacios, se observan los espacios causados por la humedad adquirida por las partículas, pero no se observan las partículas en la mayoría de este tipo de espacios, algunos de esos espacios están señalados con flechas azul en la sección c).

En la sección c) señalada con flecha roja se observa un espacio que conserva una partícula en su interior.

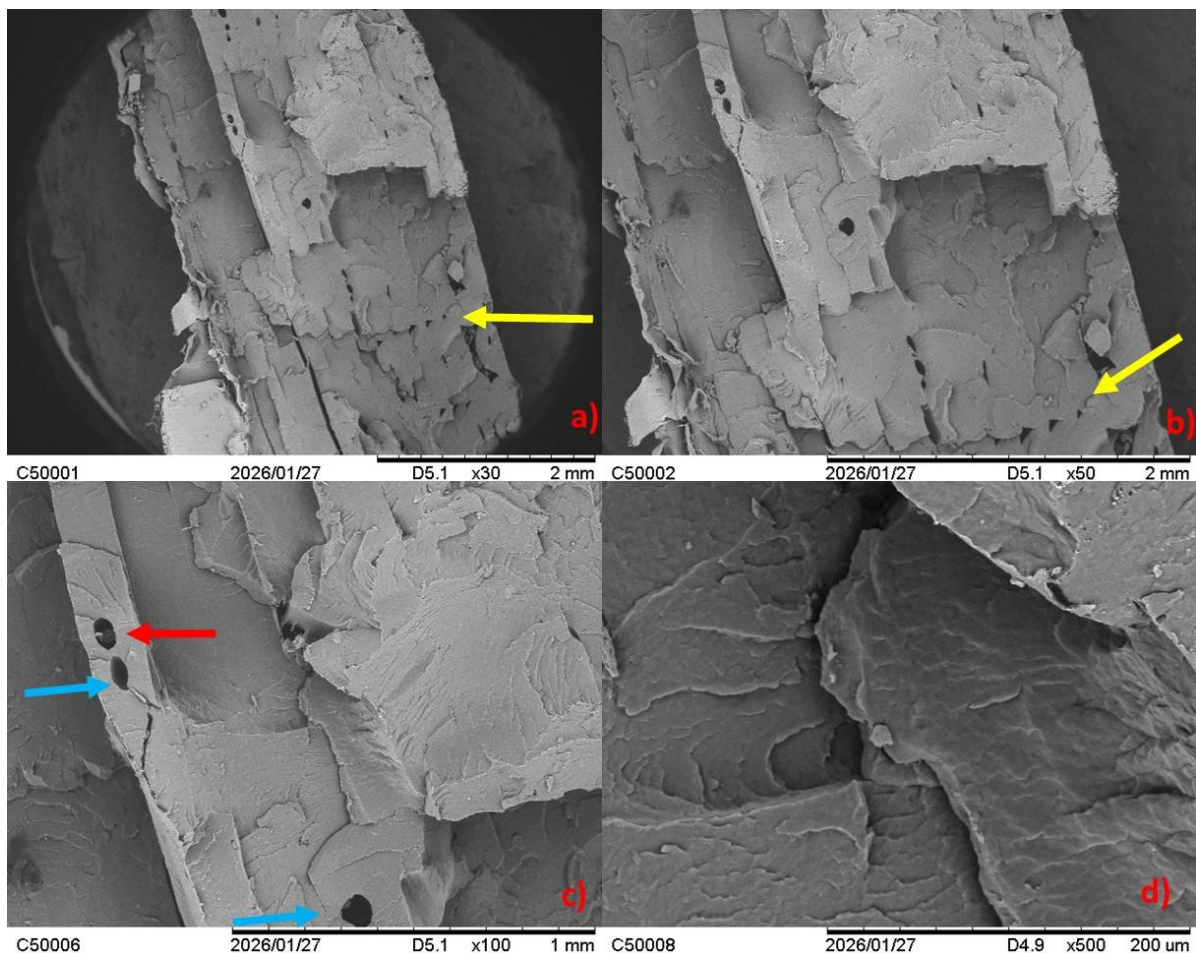


Figura 3.24. Micrografías SEM de la probeta de PP1TX.

En la figura 3.25 se muestra la micrografía de la probeta de PP3TX y, en las secciones a) y b) se observa que aumentó la cantidad de espacios causados por la humedad adquirida por las partículas con respecto a las probetas de PP1TX, pero estos espacios aún son menos que los mostrados en la figura 3.26, correspondiente a las probetas de PP5TX. Esto es un comportamiento similar a lo sucedido con las probetas de PP con cáscara de pistache sin tratamiento químico, y al igual se puede corroborar por medio de las pruebas de densidad de las probetas.

Las secciones c) y d) son acercamientos que muestran los espacios provocados por la humedad de las partículas, pero no se observa ninguna partícula presente en ellos.

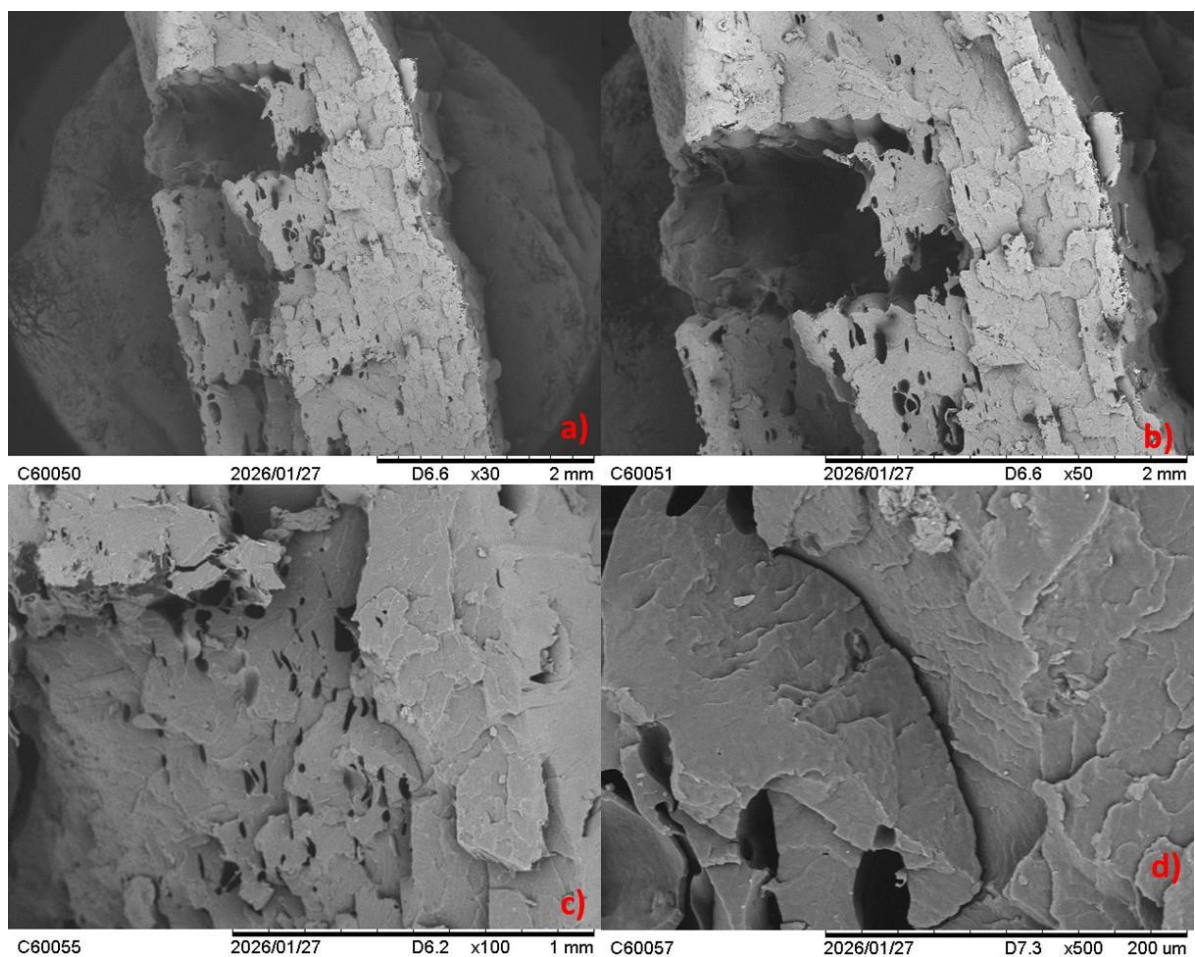


Figura 3.25. Micrografías SEM de la probeta de PP3TX.

La figura 3.26 muestra las micrografías de la probeta de PP5TX, en las secciones a) y b) se observa la mayor cantidad de espacios, comparados con las micrografías de PP1TX y PP3TX, provocados por la humedad de las partículas y a su vez estas probetas contienen la menor densidad reportada. En las secciones c) y d), señalados por flechas rojas, se observan algunas partículas todavía presentes en los espacios.

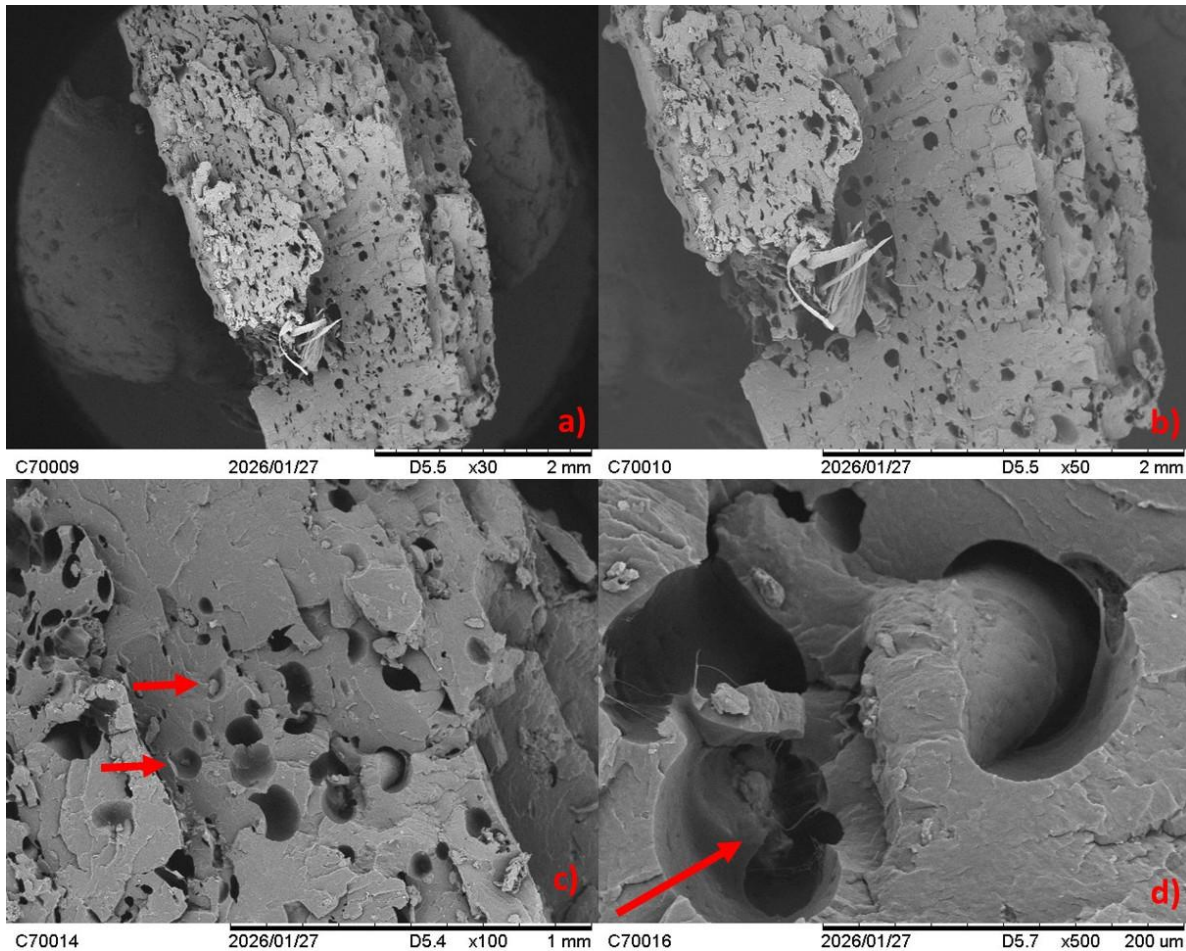


Figura 3.26. Micrografías SEM de la probeta de PP5TX.

La presencia de estos espacios, entre la matriz y el relleno, representan debilidades estructurales con consecuencias en sus propiedades mecánicas, esto se corrobora con los resultados obtenidos en la prueba de impacto Izod, donde a mayor concentración de partículas en las probetas la resistencia al impacto disminuye por la mayor cantidad de estos espacios. La presencia de estos espacios, junto con la ausencia de las partículas en los espacios observados en la micrografía de las probetas, indica que las partículas se salieron de la matriz y revelan una baja compatibilidad entre matriz y el relleno [8].

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Los resultados de la prueba de índice de fluidez revelaron que la adición de las partículas de cáscara de pistache, con y sin modificación química, en la matriz de PP no logra modificar significativamente la fluidez del material compuesto respecto al PP puro, esto es favorable para el proceso de impresión 3D ya que evita defectos de impresión y fallas en el extrusor por viscosidad del material.

Los materiales compuestos estudiados en este trabajo presentaron comportamientos de densidad similares a los reportados en otros trabajos, estos materiales presentaron pequeños aumentos de densidad debido a las bajas concentraciones de material de relleno más denso que el PP.

Por otra parte, la densidad de las probetas fabricadas con material compuesto disminuye respecto a la densidad medida de los materiales, esto es debido a la presencia de espacios producidos tanto por el proceso de impresión 3D como por la humedad adquirida en las partículas de los filamentos de material compuestos antes de imprimir las probetas, que al calentarse en la boquilla, esta humedad pasa a vapor creando espacios entre la matriz y el relleno.

La presencia de la cáscara de pistache en los materiales compuestos favoreció en disminuir la deformación causada por el CTE del PP, cuanto mayor la concentración de la cáscara de pistache en el material menor es la deformación en las probetas impresas. La cáscara de pistache modificada químicamente también logró disminuir la deformación de las probetas impresas, pero en menor medida. Esto indica que algún componente orgánico, lignina o hemicelulosa, retirado por el tratamiento químico, favorece la disminución del CTE mejorando la precisión geométrica de las piezas.

La resistencia al impacto de las probetas de material compuesto disminuye conforme aumenta la concentración de partículas lignocelulósicas, debido a que la presencia de los espacios formados alrededor de las partículas aumenta y son fallas estructurales de las probetas.

La prueba de DMA mostró que la capacidad de devolver energía de las probetas de material de material compuestos disminuyó, respecto al PP puro, debido a una mala adherencia de las partículas a la matriz, provocada por la separación total o parcial de las partículas de cáscara de pistache con y sin modificación química a la matriz de PP. El ligero aumento de la T_g , por la

restricción de la movilidad de las cadenas causadas por las partículas, indica que algunas partículas si se adhirieron al material.

La prueba de TGA indica que la presencia de las partículas de cáscara de pistache, con y sin modificación química, en las muestras de las probetas de materiales compuestos, no causaron modificaciones significativas en la Td de los materiales, ya que estas se degradan primero que el PP, pero si causó una modificación en la velocidad de descomposición de los materiales.

Los resultados obtenidos de las pruebas de DSC y DRX revelaron que la presencia de las partículas cáscara de pistache con y sin modificación química, en las muestras de las probetas de materiales compuestos, modifican muy poco su grado de cristalinidad respecto al PP puro. Los resultados de la prueba DSC indican que las partículas no modificaron significativamente la Tc y Tm de los materiales. En la prueba de DRX se observó la aparición de la fase β del PP, debido los procesamientos hechos al PP, tanto por la fabricación de los filamentos como en la fabricación de las probetas.

Las micrografías del SEM de la sección transversal corroboró los resultados de densidad de las probetas y la prueba de DMA, al mostrar los espacios característicos de la impresión 3D por FFF y los espacios provocados por la separación total o parcial de las partículas de la matriz de PP, también mostró algunas partículas aún adheridas a la matriz, como indicó también la prueba de DMA. Estos espacios representaron la debilidad estructural de las probetas de materiales compuestos, lo que se reflejó también en la prueba de impacto Izod.

Este trabajo permite continuar con investigaciones enfocadas en disminuir la deformación del PP, que causa problemas en la fabricación de piezas por impresión 3D por FFF. Además, permite la posibilidad de investigar a futuro los materiales compuestos, a partir de las partículas de cáscara de pistache con otras resinas que también tiendan a deformarse. La disminución de la deformación de las piezas producidas permite minimizar la pérdida de material, causada por piezas fuera de especificación, teniendo un impacto en los ahorros de costos de producción.

Bibliografía

- [1] Lorenzi, E; Arrigo, R; Franche, A. (2024) Development of a Polypropylene-Based Material with Flame-Retardant Properties for 3D Printing. *Polymers* 16,858. <https://doi.org/10.3390/polym16060858>
- [2] Ito, H.; Hattori, H.; Okamoto, T., & Takatani, M. (2010). Thermal Expansion of High Filler Content Cellulose-Plastic Composites. *J. Wood Chem. Technol.*, 30(4), 360–372. <https://doi.org/10.1080/02773810903537119>
- [3] Milosevic, M.; Stoof, D.; Pickering, K.L. (2017). Characterizing the Mechanical Properties of Fused Deposition Modelling Natural Fiber Recycled Polypropylene Composites. *J. Compos. Sci.* 2017, 1, 7. <https://doi.org/10.3390/jcs1010007>
- [4] Zander, N. E.; Park J. H.; Boelter Z. R.; Gillan M. A. (2019). Recycled Cellulose Polypropylene Composite Feedstocks for Material Extrusion Additive Manufacturing. *ACS Omega* 2019 4 (9), 13879-13888 DOI: 10.1021/acsomega.9b01564
- [5] Kristiawan, R.B.; Rusdyanto, B.; Imaduddin, F.; Ariawan, D. (2021). Glass Powder Additive on Recycled Polypropylene Filaments: A Sustainable Material in 3DPrinting. *Polymers* 14, 5. <https://doi.org/10.3390/polym14010005>
- [6] Morales, M.A.; Atencio Martinez, C.L.; Maranon, A.; Hernandez, C.; Michaud, V.; Porras, A. (2021). Development and Characterization of Rice Husk and Recycled Polypropylene Composite Filaments for 3D Printing. *Polymers* 13, 1067. <https://doi.org/10.3390/polym13071067>
- [7] Morales, M.A.; Maranon, A.; Hernandez, C.; Porras, A. (2021). Development and Characterization of a 3DPrinted Cocoa Bean Shell Filled Recycled Polypropylene for Sustainable Composites. *Polymers* 2021, 13, 3162. <https://doi.org/10.3390/polym13183162>
- [8] Tan, Y. A; Chan, M. Y; Koay, S. C; Ong, T. K. (2023). 3D polymer composite filament development from post-consumer polypropylene and disposable chopstick fillers. *J. Vinyl Addit. Technol.* 29 DOI:10.1002/vnl.22026

- [9] Salazar-Cruz, B.A.; Chávez-Cinco, M.Y.; Morales-Cepeda, A.B.; Ramos-Galván, C.E.; Rivera-Armenta, J.L. (2022). Evaluation of Thermal Properties of Composites Prepared from Pistachio Shell Particles Treated Chemically and Polypropylene. *Molecules* 2022, 27, 426. <https://doi.org/10.3390/molecules27020426>
- [10] Patiño-Almanza, R; Flores-Hernández, C. G; Rivera-Armenta, J. L; Strachota, A; Almendarez-Camarillo, A. (2022). 3D printing of a composite iPP/quill of chicken feathers functionalized with pimelic acid Polym. *Compos.* 2022, 43(12), 8914. <https://doi.org/10.1002/pc.27072>
- [11] Bernagozzi, G.; Battegazzore, D.; Arrigo, R.; Frache, A. (2023). Optimizing the Rheological and Thermal Behavior of Polypropylene Based Composites for Material Extrusion Additive Manufacturing Processes. *Polymers* 15, 2263. <https://doi.org/10.3390/polym15102263>
- [12] Romero, L. M. (2023). Desarrollo de un filamento para impresión 3D basado en el Sistema híbrido PP-arcilla saturada con carga iónica y nanopartículas para aplicaciones biomedicas. [Tesis de licenciatura] Universidad de Córdoba-Colombia.
- [13] Bandar, A; Harri, J; Muneer, B; Abdulhakim, Al. (2023). Development of 3D printing short carbon fiber reinforced polypropylene composite filaments. *J. Mater. Res. Technol.* 2023, Volume 24, Pages 16-26, ISSN 2238-7854. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.198>.
- [14] Hwang S, Fowler G, Han Y, Gardner DJ. (2024) Material property characterization of 3D printed polypropylene wood plastic composites. *Polym Compos.* 2024; 1-17. <https://doi.org/10.1002/pc.28890>
- [15] Hwang, S., Han, Y. & Gardner, D.J. (2024). Melt compounding of spray-dried cellulose nanofibrils/polypropylene and their application in 3D printing. *Cellulose* 31, 7531–7552 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06038-w>
- [16] Flores-Hernández, C.G.; López-Barroso, J.; Ramos-Galván, C.E.; Salazar-Cruz, B.A.; Chávez-Cinco, M.Y.; Rivera-Armenta, J.L. (2024). Development of a Composite Filament Based on Polypropylene and Garlic Husk Particles for 3D Printing Applications. *Appl. Sci.* 2024, 14, 9139. <https://doi.org/10.3390/app14199139>

- [17] Amaya, E; Molina, F; Sánchez, M. (2018). Producción de polipropileno: [Trabajo final de grado]. Mendoza, Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. <https://bdigital.uncu.edu.ar/11477>.
- [18] Poulakis, J.G.; Papaspyrides, C.D. (1997). Recycling of polypropylene by the dissolution/reprecipitation technique: I. A model study. *Resour. Conserv. Recy.*, Volume 20, Issue 1, 1997, Pages 31-41, ISSN 0921-3449, [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(97\)01196-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(97)01196-8).
- [19] Dias, D.R.; Guimarães, M.J.O.; Nascimento, C.R.; Costa, C.A.; de Oliveira, G.L.; de Andrade, M.C.; de Sousa, A.M.F.; da Silva, A.L.N.; Pacheco, E.B.V. (2018). Study of the Technical Feasibility of the Use of Polypropylene Residue in Composites for Automotive Industry. *In **Plastics in the Environment***. DOI:10.5772/intechopen.81147
- [20] Blanco, L.; Catarí, E. (2024). Polímero Termoplástico: Polipropileno. *Cien. Rev.* 9(26), 476-509. DOI:10.5281/zenodo.10492573
- [21] Maddah, H.A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *J. Polym. Sci.* 2016, 6, 1–11. DOI:10.5923/j.ajps.20160601.01
- [22] Phillips, K.J.; Ghosh, T.K. (2023). The technology of polypropylene tape yarns: Processing and applications. *Text. Prog.* 2003, 33, 1–53. <https://doi.org/10.1080/00405160308688957>
- [23] Zhou, Y.; Mallick, P.K. (2004). Effects of Temperature and Strain Rate on the Tensile Behavior of Unfilled and Talc-Filled Polypropylene. Part I: Experiments. *Polym. Eng. Sci.* Volume 42, Issue 12 p. 2449-2460 <https://doi.org/10.1002/pen.11131>
- [24] Odian, G. (2004). Principles of polimerization. Third edition. John Wiley & sons, INC.
- [25] Askeland, D. R. (1998). Ciencia e Ingeniería de Materiales, Cuarta Edición. Thomson.
- [26] Ramkumar, Y.; Mayank, S.; Deepika, S.; Seul-Yi, L.; Soo-Jin, P. (2023). The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review, Composites Part A: *Appl. Sci.*, Volume 175, 2023, 107775, ISSN1359-835X, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107775>.

- [27] Santos-Ventura, E.M.; Escalante-Álvarez M.A.; González-Núñez R.; Esquivel-Alfaro M.; Sulbarán-Rangel B (2024). Polypropylene Composites Reinforced with Lignocellulose Nanocrystals of Corncob: Thermal and Mechanical Properties. *J. Compos. Sci.* 2024; 8(4):125. <https://doi.org/10.3390/jcs8040125>
- [28] Morales, M.A.; Maranon, A.; Hernandez, C.; Michaud, V.; Porras, A. (2023). Colombian Sustainability Perspective on Fused Deposition Modeling Technology: Opportunity to Develop Recycled and Biobased 3D Printing Filaments. *Polymers* 2023, 15, 528. <https://doi.org/10.3390/polym15030528>
- [29] dos-Santos, A.L.; de-Souza, F.C.R.; Martins-da-Costa, J.C.; Gonçalves, D.A.; Passos, R.R.; Pocrifka, L.A. (2024). Development and Characterization of 3D-Printed PLA/Exfoliated Graphite Composites for Enhanced Electrochemical Performance in Energy Storage Applications. *Polymers* 2024, 16, 3131. <https://doi.org/10.3390/polym16223131>
- [30] Prasong, W.; Muanchan, P.; Ishigami, A.; Thumsorn, S.; Kurose, T.; Ito, H. (2020). Properties of 3D Printable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends and Nano Talc Composites, *J. Nanomater.*, 2020, 8040517. <https://doi.org/10.1155/2020/8040517>
- [31] Sabbatini, B.; Cambriani, A.; Cespi, M.; Palmieri, G.F.; Perinelli, D.R.; Bonacucina, G. (2021). An Overview of Natural Polymers as Reinforcing Agents for 3D Printing. *Chem. Eng.* 2021, 5, 78. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5040078>
- [32] Departamento de Ciencia de Polímeros. (1996). Obtenido de Universidad del Sur de Mississippi: <https://pslc.ws/spanish/synth.htm>
- [33] S. K. Savgorodny. (1973) Transformación de plásticos.
- [34] Redwood, B., Schöffner, F., & Garret, B. (2017). The 3D Printing Handbook. Amsterdam: Coers & Roest.
- [35] Ochoa A. (2023). Origen y avance de la impresión 3d. *Ciencia*, 33, 24-28. <https://publicaciones.anahuac.mx/index.php/masciencia/article/view/2092>
- [36] Creality. (s. f.). Ender-3. https://www.creality.com/es/products/ender-3-3d-printer?spm=..page_2372271.products_display_1.1&spm_prev=..index.header_1.1

- [37] Couceiro-Lopez, J. F. (2013). El cultivo del pistacho. Primera edición. Ediciones Mundi-Prensa
- [38] Ródena Projects. (s.f.). Cascara de Pistacho. Obtenido de Pistachos online: https://pistachosonline.net/cascara-depistacho/#De_que_compone_la_cascara_del_pistacho
- [39] Marett J., Aning A., & Foster E.J. (2017). The isolation of cellulose nanocrystals from pistachio shells via acid hydrolysis. *Ind. Crop. Prod.*, 109: 869–874. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.039>
- [40] Movva M. & Kommineni R. (2017). Extraction of cellulose from pistachio shell and physical and mechanical characterisation of cellulose-based nanocomposites. *Mater. Res. Express*, 4(4): 045014. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6863>
- [41] Leszczyńska M., Ryszkowska J., & Szczepkowski L. (2020). Rigid polyurethane foam composites with nut shells. *Polimery* 65(10): Article 10. <https://doi.org/10.14314/polimery.2020.10.8>
- [42] Altun M., Celebi M., & Ovali S. (2022). Preparation of the pistachio shell reinforced PLA biocomposites: Effect of filler treatment and PLA maleation. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 35(9): 1342–1357. <https://doi.org/10.1177/08927057211010880>
- [43] Suárez, G. A; Sánchez, S. R; Lazaro, A; Rodríguez U. F. (2022). Conceptos de biocatálisis de la lignocelulosa desde un enfoque de ingeniería de procesos y sistemas: Una revisión. *Perfiles* número 28 vol. 1 DOI: <https://doi.org/10.47187/perf.v1i28.179>
- [44] Johannes, L.P.; Xuan, T.D. (2024). Comparative Analysis of Acidic and Alkaline Pretreatment Techniques for Bioethanol Production from Perennial Grasses. *Energies* 17, 1048. DOI:10.3390/en17051048
- [45] Gabbott, P. (2008). Principles and Applications of Thermal Analysis. Primera Edición. Blackwell Publishing.
- [46] Stanjek, H; Häusler, W. (2004). Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interact.*, 154, 107–119. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38>

- [47] Bruker. (s.f.). X-ray diffraction (XRD) D8 advance eco. <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance-eco.html>
- [48] González, G; Noguez, E. (2006). Principios de Microscopía Electrónica Característicos de Barrido y Microanálisis por Rayos X. Primera Edición. Facultad de química UNAM
- [49] Hitachi High-Technologies. (2009). Microscope TM-1000 S <https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/about/news/2009/20090930.pdf>
- [50] Doronin, F; Rudakova, A; Rytikov G; Nazarov, V. (2024). A novel determination of the melt flow index of composite filaments used in extrusion additive manufacturing. **Polym. Test.**, Volume 133, 2024, 108376, ISSN 0142-9418. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2024.108376>.
- [51] Çavuş, V; Mengeloğlu, F. (2017). The effect of lignocellulosic filler types and concentrations on the mechanical properties of wood plastic composites produced with polypropylene having various melt flowing index (MFI). **Pamukkale Univ. J. Eng. Sci.** volumen 23: 994-999. doi: 10.5505/pajes.2017.80000
- [52] Erdogan, S; Huner, U. (2018). Physical and Mechanical Properties of PP Composites based on Different Types of Lignocellulosic Fillers. **J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci.** Edit. 33, 1298–1307. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1967-9>
- [53] Rajapaksha, L, D; Saumyadi, H, A, D; Samarasekara, A, M, P, B; Amarasinghe, D, A, S; Karunanayake, L. (2017). Development of cellulose based light weight polymer composites. **2017 MERCon**, pp. 182-186. doi: 10.1109/MERCon.2017.7980478.
- [54] Kazemi Najafi, S; Mostafazadeh-Marznaki, M; Chaharmahali, M. (2010). Effect of Thermo-Mechanical Degradation of Polypropylene on Hygroscopic Characteristics of Wood Flour-Polypropylene Composites. **J Polym. Environ.** 18, 720–726. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0220-1>
- [55] Samat, N; Sulaiman, M, A; Zuraida, A; Hazleen, A. (2010). A Comparative Study on the Desiccant Effect of Polypropylene and Polylactic Acid Composites Reinforced with Different

Lignocellulosic Fibres. *J. appl. sci. eng.* 24, 223-231.
[https://doi.org/10.6180/jase.202104_24\(2\).0011](https://doi.org/10.6180/jase.202104_24(2).0011)

[56] Love, L.J., Kunc, V., Rios, O. (2014). The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing. *J. Mater. Res.*, 29, 1893–1898. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.212>

[57] Yang, H. S; Wolcott, M. P; Kim, H. S; Kim, S; Kim, H. J; (2006). Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes. *Polym. Test.*, Volume 25, Issue 5, Pages 668-676, ISSN 0142-9418. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.03.013>.

[58] Borysiak, S; Paukszta, D. (2008). Mechanical Properties of Lignocellulosic/Polypropylene Composites. *MCLC*, 484(1), 13/[379]-22/[388]. <https://doi.org/10.1080/15421400801901464>

[59] Rivera-Armenta, J. L., Salazar-Cruz, B. A., Espindola-Flores, A. C., Villarreal-Lucio, D. S., De León-Almazán, C. M., & Estrada-Martinez, J. (2022). Thermal and Thermomechanical Characterization of Polypropylene-Seed Shell Particles Composites. *Appl. Sci*, 12(16), 8336. <https://doi.org/10.3390/app12168336>

[60] Marcovich, N. E; Nuñez, A. J; Kenny, J. M; Reboredo, M. M; Aranguren, M.I. (2002) Thermal and Dynamic Mechanical characterization of Polypropylene-Woodflour Composites. *Polym. Eng. Sci.*. 42(4) 733-742. <https://doi.org/10.1002/pen.10985>

[61] Aragón-Vallejo, J. D., Salazar-Cruz, B. A., Chávez-Cinco, M. Y., Rivera-Armenta, J. L., & Espindola-Flores, A. C. (2023). Novel PolyPropylene–Sargassum Particles Composites: Evaluation of Thermal and Thermomechanical Properties. *J. Compos. Sci.*, 7(11), 455. <https://doi.org/10.3390/jcs7110455>

[62] Salasinska, K.; Ryszkowska, J. (2014). The effect of filler chemical constitution and morphological properties on the mechanical properties of natural fiber composites. *Compos. Interfaces* 2015, 22, 39–50. <https://doi.org/10.1080/15685543.2015.984521>

[63] Levytskyi, V.E.; Masyuk, A.S.; Bilyi, L.M.; Bialopiotrowicz, T.; Humenetskyi, T.V.; Shybanova, A.M. (2020). Influence of Silicate Nucleation Agent Modified with

Polyvinylpyrrolidone on the Morphology and Properties of Polypropylene. *J. Mater. Sci.* 2020, 55, 555–562. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00338-9>

[64] Sreenivasan, S.; Iyer, P.B.; Iyer, K.K. (1996). Influence of delignification and alkali treatment on the fine structure of coir fibres (*Cocos nucifera*). *J. Mater. Sci.* 1996, 31, 721–726. <https://doi.org/10.1007/BF00367891>

[65] Nayak, S.K.; Mohanty, S.; Samal, S.K. (2009). Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. *Mater. Sci. Eng. A* 2009, 523, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.020>

[66] Somani, R.H.; Hsiao, B.S; Nogales, A.; Fruitwala, H.; Srinivas, A.; Tsou, A.H. (2001). Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ Wide-Angle X-ray diffraction study. *Macromolecules* 2001, 34, 5902–5909. <https://doi.org/10.1021/ma0106191>

[67] Chen, H.B; Karger-Kocsis, J; Wu, J. S; Varga, J. (2002). Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer*, Volume 43, Issue 24, 2002, Pages 6505-6514, ISSN 0032-3861. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00590-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00590-6).

[68] Paukszta, D., Szostak, M., Bednarek, W. H., Maciejczak, E. (2018). The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material. *J. Nat. Fibers*, 16(4), 471–483. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1425650>

[69] Manickam, S; Krishnaiah, P; Ratman, C.T. (2017). Enhancements in crystallinity, thermal stability, tensile modulus and strength of sisal fibres and their PP composites induced by the synergistic effects of alkali and high intensity ultrasound (HIU) treatments. *Ultrason. Sonochem.* 34, 729-742. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.008>