

Análisis mecánico de un biocompuesto de ácido poliláctico/calcinato de calcio en diferentes porcentajes con y sin plastificante

Mateo Cobos-Maldonado¹, Christian Cobos-Maldonado², Luis Garzón-Muñoz³, Santiago Ferrándiz-Bou⁴, Emilio Rayón-Encinas⁵

¹ Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Procesos de Transformación - GIMAT, Carrera de Mecánica, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca - Ecuador. Email: mcobosm@est.ups.edu.ec

² Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Procesos de Transformación - GIMAT, Carrera de Mecánica, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca - Ecuador. Email: ccobos@ups.edu.ec

³ Grupo de Investigación en Física - GIF, Carrera de Mecánica, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca - Ecuador. Email: lgarzon@ups.edu.ec

⁴ Demes, Instituto Universitario Tecnológico de Materiales - IUTM, Departamento de ingeniería mecánica y materiales, Universitat Politècnica de València, Alcoi - España. Email: sferrand@mcm.upv.es

⁵ Instituto de Tecnología de Materiales, Departamento de ingeniería mecánica y materiales, Universitat Politècnica de València, València - España. Email: emraen@upvnet.upv.es

Resumen

En esta investigación se ha obtenido un material biocompuesto utilizando Ácido Poliláctico (PLA) y calcinato de calcio (CaCO_3) extraído de cáscaras de huevo en concentraciones de 10, 20, 30 y 40% en peso. Como plastificante se ha probado un aceite epoxidado de soja (ESBO) al 5 % en peso. Las micropartículas de CaCO_3 obtenidas por triturado mecánico, se adicionaron a diferentes concentraciones mediante extrusora mono husillo sin y con ESBO. Los resultados del análisis por microscopía demostraron la buena coherencia de las fases presentes en cada formulación, y los ensayos mecánicos por tracción, flexión e impacto, mostraron que el CaCO_3 aumenta la rigidez, módulo de flexión y tracción del PLA a medida que aumenta su contenido, mientras que formulaciones con ESBO mejoran los valores de módulo de flexión en relación con los compuestos sin plastificante.

Palabras clave: Caracterización mecánica, moldeo por inyección, PLA/ CaCO_3 , ESBO.

Abstract

In this research a biocomposite material has been obtained using Polylactic Acid (PLA) and calcium calcinate (CaCO_3) extracted from eggshells in concentrations of 10, 20, 30 and 40% by weight. An epoxidized soybean oil (ESBO) at 5 wt% was tested as plasticizer. CaCO_3 microparticles obtained by mechanical crushing were added at different concentrations by single-screw extruder without and with ESBO. The results of the microscopy analysis demonstrated the good coherence of the phases present in each formulation, and the mechanical tests by traction, bending and impact showed that CaCO_3 increases the stiffness, bending and tensile modulus of PLA as its content increases, while formulations with ESBO improve the values of bending modulus in relation to the compounds without plasticizer.

Keywords: Mechanical characterization, injection molding, PLA/ CaCO_3 , ESBO.

1. Introducción

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático termoplástico generado a partir del ácido láctico, este un ácido orgánico que se encuentran en muchos productos de origen natural [1][2][3]. El PLA normalmente se obtiene de recursos bionaturales que son fácilmente biodegradables como por ejemplo productos como el almidón de maíz, tapioca, caña de azúcar, almidones de arroz, trigo y patata. A pesar de

la biodegradabilidad del PLA, sus bajas características mecánicas presentan inconvenientes para su procesamiento a nivel industrial [4][5]. El PLA es capaz de sustituir a algunos polímeros sintéticos como: al polipropileno derivado del petróleo, el poliestireno y al tereftalato de polietileno y con ello, contribuye con la disminución del impacto ambiental causado por la acumulación de plásticos en los ecosistemas [6][7]. El PLA es biocompatible, biodegradable mediante hidrólisis y por actividad enzimática, tiene una amplia

gama de propiedades mecánicas y físicas que pueden diseñarse adecuadamente para adaptarse a múltiples aplicaciones y tiene baja inmunogenicidad. Las aplicaciones del PLA se concentran principalmente en embalajes, dispositivos biomédicos o transportadores de entrega [8][9]. El PLA adolece de algunas deficiencias, mientras que para las diferentes aplicaciones se requieren propiedades de uso final específicas. Por lo tanto, la adición de fibras de refuerzo, micro y/o nanorellenos y aditivos seleccionados dentro de la matriz de PLA se considera un método adecuado para obtener características específicas de uso final y mejoras importantes de sus propiedades [10].

El carbonato de calcio CaCO_3 , es conocido como el mineral más abundante de la naturaleza. La cáscara de huevo está compuesta de sustancias orgánicas y minerales, con un 95% de CaCO_3 , siendo considerada como un residuo que genera un impacto negativo en el medio ambiente ocasionado por el crecimiento de la industria de ovoproductos y por una mala gestión de residuos [11] [12] [13].

La fabricación aditiva también conocida generalmente como impresión 3D permite la fabricación de objetos totalmente personalizados con un alto nivel de complejidad geométrica, consistente en manipular material a escala micrométrica y depositarlo de forma muy precisa para construir un sólido [14][15]. Otro proceso de transformación de plásticos es el proceso de inyección, esta una de las técnicas de procesamiento de plástico más usada, esta se puede definir como la técnica en la que un polímero se funde y en estado líquido se inyecta a alta presión en un molde cerrado, hasta llenar este completamente. El proceso de inyección de plásticos presenta beneficios técnicos y económicos con referencia a otros procesos de transformación de materiales [16][17]. El moldeo por inyección representa el proceso más importante para manufacturar partes plásticas debido a la factibilidad de fabricación de artículos de alta calidad, el moldeo por inyección es un proceso semicontinuo o continuo, el ciclo completo de moldeo involucra tres grandes etapas que son: la inyección, el enfriamiento y la expulsión [18][19][20]

En el presente estudio se analiza las propiedades mecánicas como resistencia a la tracción, flexión e impacto, de muestras de composites de Ácido poliláctico (PLA) cargado con micropartículas de carbonato de calcio (CaCO_3), obtenidas mediante moldeo por inyección con y sin plastificante ESBO.

2. Material y métodos

2.1. Materiales

El PLA fue suministrado por Ingeo TM Biopolymer 6201D, de NatureWorks (Minnetonka, MN) y se utilizó como matriz para generar los nanocompuestos

de este estudio de PLA/ CaCO_3 +ESBO. El ESBO fue suministrado por Varteco Química Puntana S.A. y el CaCO_3 se obtuvo de las cáscaras de huevo.

El proceso de obtención de CaCO_3 a partir de cáscaras de huevo implicó una serie de etapas específicas. Inicialmente, las cáscaras de huevo fueron sometidas a un reposo en agua durante 8 horas para facilitar la eliminación de residuos orgánicos adheridos. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de lavado con agua destilada para eliminar impurezas superficiales y la membrana interna del huevo. A continuación, las cáscaras fueron sometidas a un período de secado natural alrededor de 72 horas a una temperatura ambiente de 15-18°C, para eliminar la humedad residual. Luego, el material se trituró utilizando un molino mecánico manual, posteriormente a un triturador de aspas eléctrico para lograr la reducción deseada del tamaño de partícula y uniformidad.

2.2. Producción de nanocompuestos

Para prevenir la degradación por hidrólisis de la cadena polimérica del PLA, previo a la obtención de nanocompuesto, el PLA y el CaCO_3 fueron sometidos a un proceso de secado en un desecador Mermet UN 110 a temperaturas controladas entre 50 y 60°C durante un período de 8 horas. Para cada mezcla de nanocompuestos formulada, en porcentajes de 10, 20, 30 y 40% en peso de CaCO_3 , se añadió la cantidad adecuada de PLA para obtener un total de 460 gramos de mezcla. Las diferentes formulaciones obtenidas en este estudio se detallan en la Tabla 1

Tabla 1. Porcentajes de mezcla en peso de los componentes del nanocompuesto.

PLA/ CaCO_3					
Matriz	PLA (g)	CaCO_3 (%)	CaCO_3 (g)	ESBO (phr)	Mezcla (g)
PLA	414	10	46	5	460
	368	20	92		
	322	30	138		
	276	40	184		

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente, las mezclas fueron homogeneizadas mediante agitación mecánica previo a la extrusión. Los nanocompuestos se prepararon mediante el método de fusión directa y los materiales fueron mezclados utilizando un sistema de extrusión de mono husillo (Collin modelo Teach-Line E 20T). El perfil de temperatura de los cuatro controladores fue ajustado entre 200°C y 215°C considerando el punto de fusión del PLA. El filamento obtenido fue peletizado utilizando un molino Hellweg series 150 modelo MDS 120/150.

Utilizando los porcentajes establecidos, se llevó a cabo el proceso de moldeo por inyección en una inyectora Dr. BOY XS para la obtención de las probetas. Esta máquina cuenta con dos fases de calentamiento, incluida la temperatura final. Se estableció un perfil de temperatura escalonada, comenzando desde la alimentación en la tolva T1 a 200°C, alcanzando la temperatura de inyección de T2 en 225°C. El ciclo de inyección para la obtención de probetas fue de 22,65s.

3. Caracterización mecánica y morfológica de probetas

Para analizar la respuesta mecánica de las probetas de los compuestos obtenidos se realizaron ensayos de tracción, compresión y ensayo de impacto Izod. Las probetas ensayadas fueron inspeccionadas morfológicamente por medio de un microscopio electrónico de barrido FESEM.

3.1. Ensayo de tracción y flexión

Para realizar los ensayos de tracción y flexión, se utilizó la máquina universal de ensayos SHIMADZU AGS-X, equipada con una celda de carga de 20kN, la celda de carga fue calibrada previo a la ejecución de las pruebas, las mismas se llevaron a cabo bajo la norma ISO 527, con una precarga de 20N y una velocidad de ensayos de 5mm/min.

3.2. Ensayo de Impacto Izod

La resistencia de impacto de las muestras sin muesca de los compuestos se evaluó a una temperatura ambiente en una máquina de impacto Izod (modelo LY-X-JUD5.5). Las pruebas de impacto Izod se

realizaron según la norma ISO 180-2000, realizando 5 pruebas y se reportó el promedio para cada composición.

3.3. Ensayo de Dureza

La dureza de los composites PLA/CaCO₃ y PLA/CaCO₃+ESBO se obtuvo utilizando un durómetro Shore D modelo 673-D de J. Bot Instruments, S.A. (Barcelona, España) según norma ISO 868:2003.

3.4. Microscopia FESEM

La microscopia electrónica de barrido de emisión de campo se realizó en un microscopio FESEM, Zeiss Gemini 500 con electrones secundarios, para analizar la morfología de CaCO₃ y la distribución de la nanocarga y el plastificante en la matriz polimérica de PLA.

4. Resultados y discusión

A continuación, se describen los resultados obtenidos de la caracterización mecánica y morfológica de los nanocompuestos de PLA cargados con CaCO₃ con y sin influencia de plastificante.

4.1. Ensayos de tracción y flexión

La Figura 1 y 2 representan los resultados obtenidos en los ensayos de tracción y flexión respectivamente de PLA puro y PLA/CaCO₃ en sus diferentes porcentajes de carga, con y sin plastificante.

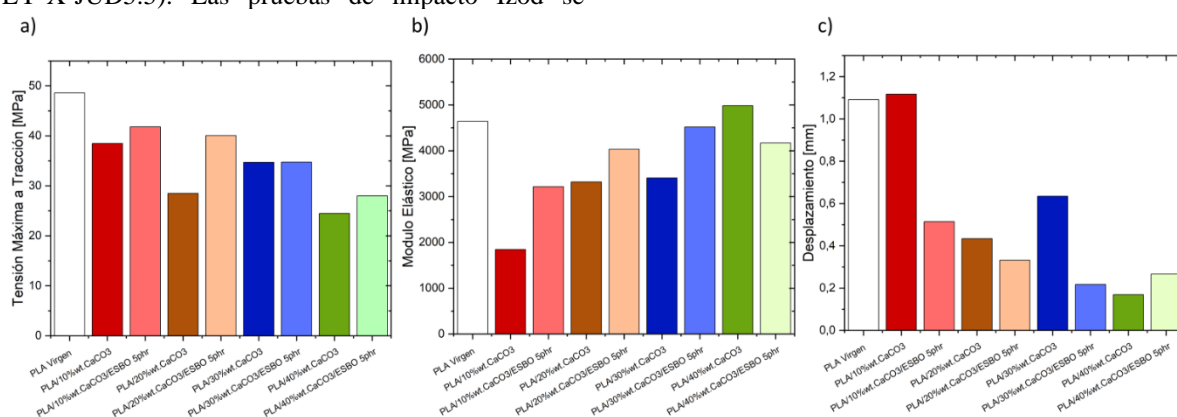


Figura 1. Comparación de resultados de los ensayos de tracción. a) Tensión Máxima a Tracción; b) Modulo Elástico; c) Desplazamiento. Fuente: elaboración propia.

La Figura 1a muestra que la resistencia a la tracción del PLA y nanocompuesto de PLA con 10, 20, 30 y 40% de CaCO₃ en peso, su resistencia disminuye alrededor de un 14, 24, 17 y 29 % respectivamente comparando con PLA virgen. Esto se puede deber a varios detalles:

i) escisión de la cadena polimérica durante la obtención de los compuestos por residuos de humedad del CaCO₃, ii) baja homogenización de la carga en la matriz polimérica provocando que el material se fragilice.

Las muestras que cuentan con plastificante ESBO, evidencian que el aceite cumple la función de un reticulador dentro de la matriz polimérica, haciendo que la resistencia a la tracción aumente alrededor de un 10% en las mezclas de 10, 20 y 40% de CaCO_3 . Por otro lado, la muestra de PLA/30%wt. CaCO_3 +ESBO, no presenta cambios significativos en la resistencia a la tracción en comparación a la muestra de 30%wt. CaCO_3 sin plastificante.

En la figura 1b se puede observar que el PLA al cargarlo con CaCO_3 en porcentajes, disminuye el módulo de tracción, sin embargo, se evidencia que a medida que aumenta el porcentaje de carga el módulo a la tracción también aumenta paulatinamente. Se puede también evidenciar que al añadir el plastificante en los compuestos de 10, 20 y 30% de CaCO_3 , el módulo no aumenta por la misma función de reticulador que cumple el plastificante. Sin embargo, la muestra del 40% de CaCO_3 con y sin plastificante, el módulo no tiene el mismo comportamiento de las muestras con menos porcentaje de mezcla.

Los resultados de desplazamiento muestran que el PLA puro y los compuestos de PLA/ CaCO_3 , tienen una deformación porcentual antes de la rotura de alrededor de 1,8.

Esto se debe a que el ESBO aumenta la resistencia a la tracción actuando como un reticulador que forma enlaces cruzados, lo cual refuerza la estructura del material y le permite soportar mayores cargas antes de

la rotura. Sin embargo, no afecta significativamente el módulo elástico

El ESBO actúa como un plastificante en la matriz de PLA/ CaCO_3 , lo cual puede aumentar la resistencia a tracción de los materiales compuestos. Este incremento en la resistencia se debe a que el ESBO mejora la flexibilidad y ductilidad de la matriz polimérica, facilitando una mejor distribución de las tensiones internas durante la aplicación de fuerza. Además, el ESBO puede facilitar una mejor interacción entre las partículas de CaCO_3 y la matriz de PLA, mejorando la cohesión interna del material.

Por otro lado, el módulo elástico no se ve significativamente afectado por la adición de ESBO. Esto se puede atribuir a que el módulo elástico es una medida de la rigidez inicial del material, y la estructura básica del PLA y el CaCO_3 no se altera considerablemente con la adición del plastificante. El aumento en la ductilidad debido al ESBO, evidenciado por un mayor alargamiento a la rotura, permite que el material se deforme más antes de romperse, pero no afecta la rigidez inicial del compuesto. Por lo tanto, mientras que el ESBO mejora la capacidad del material para soportar cargas mayores antes de la ruptura, la rigidez medida por el módulo elástico permanece prácticamente inalterada.

La figura 2 evidencia los resultados de los ensayos de flexión de PLA puro y los nanocompuestos de PLA cargados con CaCO_3 en los porcentajes ensayados en este estudio.

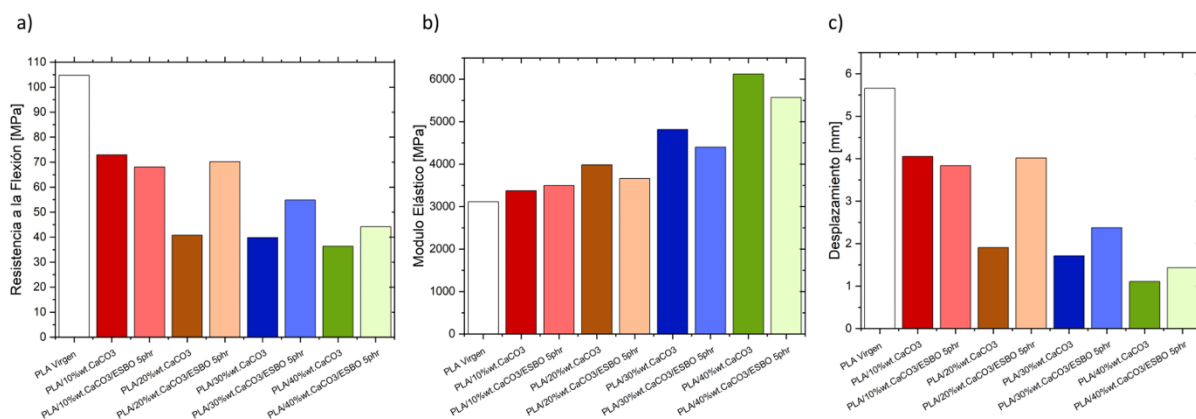


Figura 2. Comparación de resultados de los ensayos de flexión. a) Resistencia a la Flexión; b) Módulo Elástico; c) Desplazamiento. Fuente: elaboración propia.

La figura 2a evidencia que la resistencia a la flexión de PLA puro se encuentra alrededor de 104MPa, y que las muestras de PLA cargados con CaCO_3 con 10, 20, 30 y 40% en peso sufren un descenso paulatino, esto se puede deber a que la carga hace que el material se fragilice, coincidiendo con los resultados previos. Sin embargo, las muestras de nanocompuesto al ser mezcladas con ESBO tienen un acenso de 20, 8 y 6MPa aproximadamente respecto a los materiales sin

plastificante, esto se debe al efecto plastificante que hace el aceite en la matriz polimérica.

El módulo elástico por flexión aumenta con respecto al PLA puro. A medida que aumenta el porcentaje de carga en el nanocompuesto, el módulo de elasticidad aumenta. Siendo un comportamiento inversamente proporcional a la resistencia a la flexión. Las muestras que tienen plastificante ESBO en la matriz polimérica, aumenta la resistencia con respecto a las muestras sin plastificante. Con respecto al alargamiento máximo

obtenido, el PLA puro alcanza los 5,5mm hasta su ruptura, también se evidencia que a medida que aumenta el porcentaje de CaCO_3 en la matriz polimérica disminuye la deformación a la rotura.

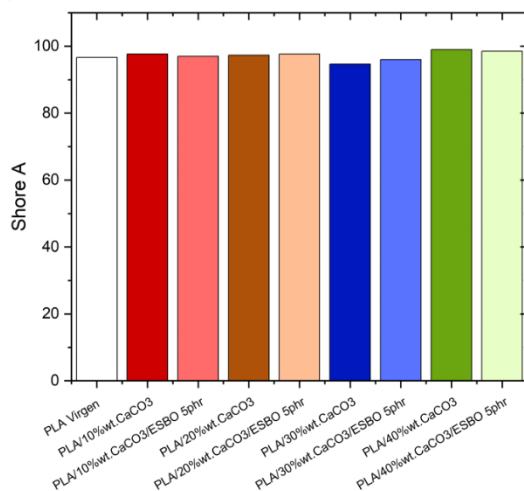
También se observó que el plastificante en cada muestra hace que el desplazamiento aumente, sin embargo, sin llegar a ser una variación significativa, esta no es mayor a 1,5mm y 33% en comparación con el PLA

4.2. Ensayo de impacto Izod

Tabla 2. Resultados de ensayo de Impacto Izod

Resultados de ensayo	
Material	Impacto (J)
PLA Virgen	6,54
PLA/10%wt. CaCO_3	7,11
PLA/10%wt. CaCO_3 /ESBO 5phr	7,27
PLA/20%wt. CaCO_3	7,50
PLA/20%wt. CaCO_3 /ESBO 5phr	7,16
PLA/30%wt. CaCO_3	7,11
PLA/30%wt. CaCO_3 /ESBO 5phr	7,25

a)



b)

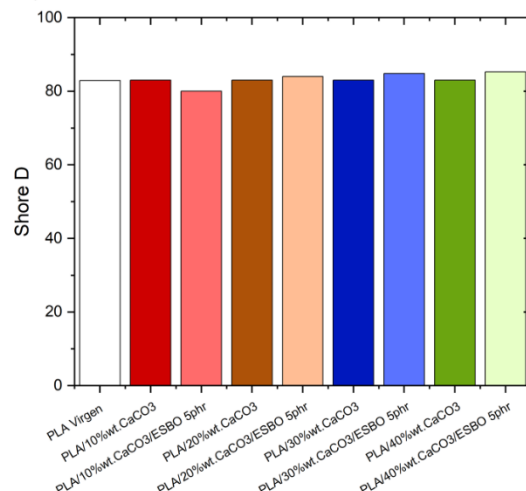


Figura 3. Resultados de dureza, a) Escala Shore A, b) Escala Shore D

Los valores de Shore A y Shore D, obtenidos en los ensayos de las muestras de PLA cargados con diferentes porcentajes de CaCO_3 con y sin plastificante no presentan una variación significativa. El PLA puro muestra un valor de 96,67 y 82,90 de Shore A y Shore D respectivamente, mientras que los valores de los compuestos no muestran una variación mayor a ± 3 en las dos escalas ensayadas.

4.4. Ensayo de microscopia

En la figura 4 se muestra el compuesto de PLA/ CaCO_3 + ESBO al 5phr, en la cual los círculos de color azul corresponden al carbonato de calcio, los círculos rojos

PLA/40%wt. CaCO_3	7,46
PLA/40%wt. CaCO_3 /ESBO 5phr	7,52

Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos en los ensayos de impacto Izod de las muestras de PLA cargadas con diferentes porcentajes de CaCO_3 , tanto con como sin plastificante. Los resultados muestran que los valores de energía (resistencia al impacto) aumentan paulatinamente al agregar la carga alrededor de un 8% respecto al PLA virgen. De igual manera al añadir el plastificante, se puede observar que en los composites con 10, 30 y 40% de CaCO_3 , los valores de impacto incrementan alrededor de un 2%, esto evidencia que tanto la carga de CaCO_3 como el plastificante fortalecen la matriz polimérica. Sin embargo, en el composite con 20% en peso de CaCO_3 con plastificante disminuye su resistencia el cual se puede atribuir a alguna inhomogeneidad en la probeta ensayada.

4.3. Ensayo de Dureza

La constancia en los valores de dureza Shore A y Shore D se puede deber a que la adición de CaCO_3 y el plastificante ESBO no alteran significativamente la resistencia superficial del material, pero el aumento en los valores máximos frente a la rotura indica una mejora en la cohesión y distribución de las partículas de carga en la matriz de PLA.

corresponden al plastificante y la superficie restante a la matriz polimérica PLA.

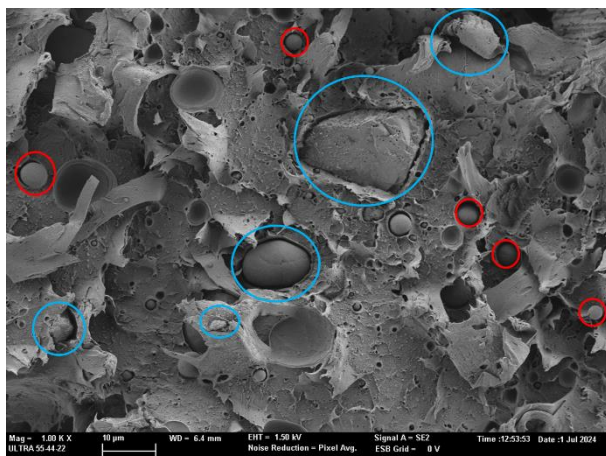


Figura 4 Microscopia FESEM del compuesto PLA/CaCO₃ + ESBO

La figura 5 muestra la morfología del CaCO₃ utilizado en las mezclas con PLA.

A continuación, se detallan las características morfológicas típicas observadas:

Presenta una estructura de calcita, una de las formas cristalinas más estables del CaCO₃ [21][22], también se evidencia una forma trigonal-rómbica.

El tamaño de las partículas de calcinato de calcio se encuentran hasta la escala nanométrico, lo que depende

del medio de obtención que en este caso fue por medio mecánico de molienda.

Presenta una superficie rugosa o porosa, esto puede deberse por la estructura interna del huevo y los poros que presenta [23].

Se evidencia una forma irregular, influenciada por la fragmentación de la estructura original de la cáscara de huevo. Las mismas varían desde formas angulares hasta redondeadas.

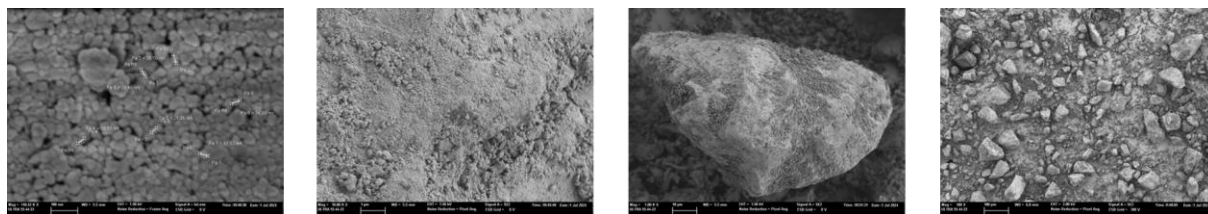


Figura 5. Resultados de microscopia FESEM de Carbonato de Calcio, obtenido por medio mecánico de molienda

En las figuras 5 y 6 se muestran imágenes de microscopia de las roturas de probetas previamente

ensayadas de PLA con concentraciones de 10 y 40% de CaCO₃ sin y con plastificante a 5phr.

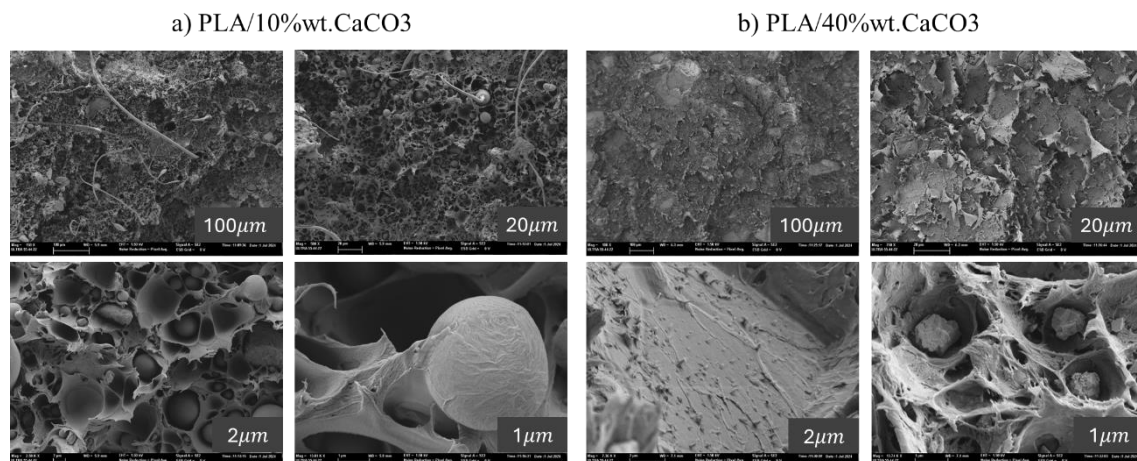


Figura 6 Microscopia FESEM del compuesto PLA/CaCO₃ a diferentes magnificaciones.

Se observa una incorporación de CaCO₃ en la matriz polimérica PLA, en la zona de ruptura de las probetas ensayadas. Se puede diferenciar claramente la matriz polimérica y la micropartícula reforzante en sus dos morfologías previamente identificadas. En la superficie de rotura presenta poros los cuales pueden influenciar en las propiedades mecánicas del compuesto [23], también que en la zona de ruptura de los compuestos presentan una morfología típica de un

material frágil [23]. En la figura 6 aún se puede distinguir las fases poliméricas, refuerzo y plastificante. De igual manera se observa cavidades vacías similares a las imágenes FESEM de los compuestos sin plastificante. La superficie de ruptura tiene una apariencia más laminar lo que puede indicar un comportamiento dúctil por la incorporación del plastificante.

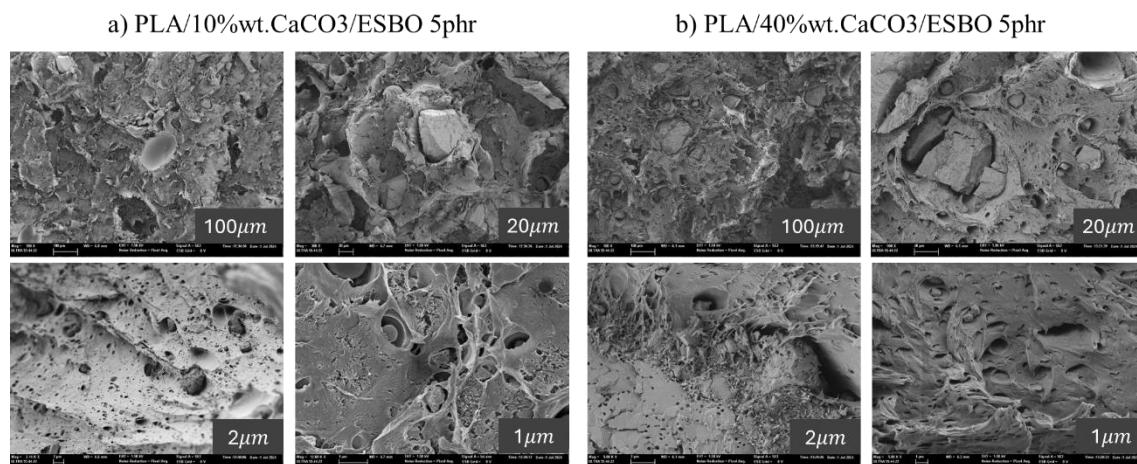


Figura 7 Microscopia FESEM del compuesto PLA/CaCO₃ + ESBO a diferentes magnificaciones

5. Conclusiones

Se ha encontrado que los biocompuestos de PLA/CaCO₃ con la adición de ESBO presentan propiedades mecánicas mejoradas. Los resultados han mostrado que en las composiciones de PLA/30%wt. CaCO₃, la resistencia a la tracción es similar, alrededor de 35 MPa. En los ensayos de flexión, las composiciones con 20% y 30% de CaCO₃ con plastificante mostraron mejores resultados, alcanzando valores superiores a 50 MPa en resistencia a la flexión. En la Figura 1b se observó que las composiciones de PLA/CaCO₃ con y sin aditivo presentan una mejora en

las propiedades del módulo elástico, con valores superiores a 3 GPa. Además, en la Figura 1c se evidenció que, con proporciones de 10%, 20%, 30% y 40% de CaCO₃ y con plastificante, la deformación a la rotura disminuye. El ensayo de impacto Izod demostró que tanto la carga de CaCO₃ como el plastificante aumentan la resistencia al impacto en comparación con la probeta de PLA virgen. Las imágenes de microscopía revelaron las distintas fases del compuesto y la posible forma de falla de un material frágil frente a un material dúctil. La mejor formulación obtenida es la de PLA/CaCO₃ con un contenido óptimo de ESBO, ya que maximiza la resistencia a la rotura y mejora la

cohesión interna del material sin comprometer la dureza superficial.

6. Referencias

- [1] A. Södergård and M. Stolt, "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition," *Prog Polym Sci*, vol. 27, no. 6, pp. 1123–1163, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0079-6700(02)00012-6.
- [2] J. Amaya-Pinos and J. Amaya-Pinos, "Thermo-mechanical study of the mixture of polylactic acid PLA obtained from potato starch with an aliphatic copolyester PBSA (polybutylene succinate adipate)," *Dyna (Medellin)*, vol. 89, no. 221, pp. 142–150, Apr. 2022, doi: 10.15446/DYNA.V89N221.98414.
- [3] L. S. C., A. R. de S., and F. A. A., "Ácido Poliláctico: Propiedades y Aplicaciones," *Ingeniería y Competitividad*, vol. 5, no. 1, pp. 16–26, Jun. 2011, doi: 10.25100/iyc.v5i1.2301.
- [4] C. P. and H. R., "Comportamiento mecánico y térmico de mezclas de ácido poliláctico (PLA) con poliestireno (PS)." 2016.
- [5] J. Rampérez, "El ácido poliláctico (PLA): Un material innovador en la actualidad," 2021.
- [6] I. R. Campozano Mendoza and M. A. Riera, "Ácido poliláctico: una revisión de los métodos de producción y sus aplicaciones," *Publicaciones en Ciencias y Tecnología*, ISSN 1856-8890, ISSN-e 2477-9660, Vol. 16, No. 1, 2022, págs. 42-53, vol. 16, no. 1, pp. 42–53, 2022, doi: 10.5281/zenodo.6908007.
- [7] "Ácido poliláctico: una revisión de los métodos de producción y sus aplicaciones Polylactic acid: a review of production methods and their applications", doi: <https://doi.org/10.5281/zenodo.6908007>.
- [8] B. Tyler, D. Gullotti, A. Mangraviti, T. Utsuki, and H. Brem, "Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications," *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 107, pp. 163–175, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.ADDR.2016.06.018.
- [9] B. Yu et al., "Fabrication of PLA/CNC/CNT conductive composites for high electromagnetic interference shielding based on Pickering emulsions method," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 125, p. 105558, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2019.105558.
- [10] M. Murariu and P. Dubois, "PLA composites: From production to properties," *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 107, pp. 17–46, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.ADDR.2016.04.003.
- [11] P. N. Jacobi, "Aprovechamiento de residuos agroindustriales de cáscara de huevo como insumo para la elaboración de pintura látex de color," Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- [12] Grupo Nutec. (16 de marzo de 2021). **Factores que afectan la calidad de la cáscara del huevo para consumo humano.** <https://es.linkedin.com/pulse/factores-que-afectan-la-calidad-de-c%C3%A1scara-del-huevo-para-grupo-nutec>
- [13] G. Quintero, J. Pablo, A. Gálvez, G. Felipe, and G. Acevedo, "Estudio técnico de viabilidad en obtención de CaCO₃ con cáscaras de huevo y conchas," 2018.
- [14] M. Zahera, "La fabricación aditiva, tecnología avanzada para el diseño y desarrollo de productos."
- [15] M. León-Calero, Á. Marcos-Fernández, and J. Rodríguez-Hernández, "Impresión 3D con materiales elásticos," 2020, Accessed: Mar. 22, 2024. [Online]. Available: <https://digital.csic.es/handle/10261/203003>
- [16] R. Prada Ospina, J. C. Acosta Prado, R. Prada Ospina, and J. C. Acosta Prado, "El moldeo en el proceso de inyección de plásticos para el logro de objetivos empresariales," *Dimensión Empresarial*, vol. 15, no. 1, pp. 226–234, Jan. 2017, doi: 10.15665/RDE.V15I1.1002.
- [17] "Vista de Procesos de transformación de plásticos por inyección: aplicaciones en materiales de ingeniería | Informador Técnico." Accessed: Mar. 22, 2024. [Online]. Available: https://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/view/1163/1285
- [18] S. Jasso, "Moldeo por inyección de doble disparo," 2009.
- [19] G. Paola Ortiz Espinoza et al., "Avances de Investigación en Ingeniería en el Estado de Sonora," 2014.
- [20] Í. Fabiola Guadalupe Guerrero Almaguer, "Análisis del uso de microesferas de vidrio huecas en moldeo por inyección," 2011.
- [21] J. Lu, S. Ruan, Y. Liu, T. Wang, Q. Zeng, and D. Yan, "Morphological characteristics of calcium carbonate crystallization in CO₂ pre-cured aerated concrete," *RSC Adv*, vol. 12, no. 23, pp. 14610–14620, May 2022, doi: 10.1039/D2RA01901A.
- [22] S. Bhuvaneswari, K. Palanisamy, K. Subramani, and V. K. Subramanian, "Polymorphic and morphological transformations of CaCO₃ under CO₂ atmosphere and under the Influence of EDTA at 60 °C," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 53, pp. 173–179, Jul. 2015, doi: 10.56431/p-81w900.
- [23] F. Serra-Parareda, J. Alba, Q. Tarrés, F. X. Espinach, P. Mutjé, and M. Delgado-Aguilar, "Characterization of CaCO₃ filled poly(Lactic) acid and bio polyethylene materials for building applications," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 19, Oct. 2021, doi: 10.3390/polym13193323.