

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD- APATITAS MEDIANTE LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO, EMPLEANDO $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ COMO SISTEMA CATALÍTICO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Romero C, Karina A.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, Mayo 2012.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD- APATITAS MEDIANTE LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO, EMPLEANDO Cp₂ZrCl₂/MAO COMO SISTEMA CATALÍTICO

TUTOR ACADÉMICO: Dra. Carmen Albano.

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Arquímedes Karam.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Romero C, Karina A.

Para optar al Título
de Ingeniera Química

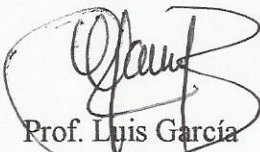
Caracas, Mayo 2012

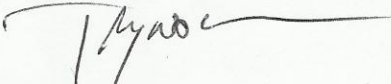
Caracas, mayo de 2012


Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Karina Romero, titulado:

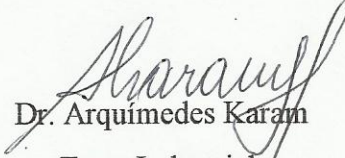
“Síntesis y caracterización de compuestos de polietileno de alta densidad-apatitas mediante la polimerización in situ de etileno, empleando Cp_2ZrCl_2/MAO como sistema catalítico”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. Luis García
Jurado


Prof. Trino Romero
Jurado


Prof. Carmen Albano
Tutor Académico


Dr. Arquímedes Karam
Tutor Industrial

DEDICATORIA

A Dios por permitirme vivir este gran viaje, realizar mi Trabajo Especial de Grado en su presencia y compañía, así como regalarme la oportunidad de contar con personas maravillosas.

A mis padres Jorge y Dorys por darme su apoyo y amor incondicional, por tener paciencia a través de este largo camino. Al igual que a mis hermanos Alejandra y Jorge Luis por alegrarme los días con sus juegos y apoyarme con tanto amor.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, por ser mi segunda casa durante mis estudios de pregrado, por prestarme la ayuda necesaria que hizo posible el desarrollo de esta carrera.

A la Escuela de Ingeniería Química, por haber implantado los pilares para mi desarrollo profesional y a sus profesores por su apreciada colaboración y amistad.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por haberme brindado la oportunidad de desempeñar este Trabajo Especial de Grado en sus instalaciones.

A mis tutores, la Dra. Carmen Albano y el Dr. Arquímedes Karam, por ofrecerme la oportunidad de desarrollar este trabajo, así como por su colaboración durante todas las etapas del mismo.

A las estudiantes del Laboratorio de Polímeros del IVIC, Bárbara Rodríguez e Iruhany Boyer, por su valiosa colaboración y amistad. Así como a Vanessa Hermán por su colaboración, apoyo incondicional, amistad y hermandad a lo largo del desarrollo de este trabajo, sin quien no hubiera podido culminarlo. ¡Gracias chicas!

A la PAI del Laboratorio de Polímeros del IVIC, Jordana Palacios, por su guía en el desarrollo de los ensayos realizados en dicho laboratorio.

A todo el personal del Departamento de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del IVIC, por su colaboración en los distintos análisis y experimentos realizados en el presente trabajo. Especialmente a Lisbeth, Antonio y a la Dra. Gema González.

Al personal del Laboratorio de Bioinorganica del IVIC, por su colaboración en el préstamo de la centrífuga.

A la profesora Karem Noris y a Laura Yndriago del Departamento de Biología Celular de la Universidad Simón Bolívar, por su apoyo y guía en la realización de los ensayos biológicos.

A toda mi familia, por su apoyo incondicional. Especialmente a:

- ✓ Mis padres y hermanos.
- ✓ Mi tío Francisco Belandria junto con su hermosa familia Alejandra, Daniela y Rebecca, por recibirme en su hogar cada vez que lo necesite.
- ✓ Mi abuela Francisca, a mis tías (Rosa, Miriam, Belén) y primos (Carlos, José E.) por recibirme en su casa y ayudarme en este camino.
- ✓ A mi tío de cariño Alberto Alamo, quien a pesar de la distancia ha estado al tanto de cada paso.
- ✓ Y a todos aquellos que de alguna otra forma han estado presente.

A mis amigos de toda la carrera Alan y Claudio, por haberme instruido y ayudado desde el momento en que los conocí para afrontar cada reto de este camino, por regalarme la oportunidad de pertenecer a este grupo tan especial. Los quiero chicos!

A Sinohue, Diego, Rosmery, Leonardo y Luis Fernando, quienes siempre han estado conmigo de una u otra forma.

A mis amigas de RMI, Marisela, Cleyra, Cristina, Yoarlys y Marie, por su amistad y locuras a través de todos estos años.

A la persona que me ha apoyado desde el principio de esta travesía y me ha acompañado a todos los lugares incondicionalmente, quien sin esperar nada a cambio se convirtió en la persona especial Moisés Pérez, gracias amor.

A mis amigos de toda la vida, mi club VIP: Kisbel, Pablo, Rafael, Miguel, Alejandra, Yerimar, Katherine Mavares y Katherine Martínez.

A todas las personas que de alguna forma son partícipes de este gran sueño. Gracias!

Romero C., Karina, A.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD- APATITAS MEDIANTE
LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO, EMPLEANDO
Cp₂ZrCl₂/MAO COMO SISTEMA CATALÍTICO.**

**Tutor Académico: Dra. Carmen Albano. Tutor Industrial: Dr. Arquímedes Karam.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2012, 99 p.**

Palabras claves: Polietileno de alta densidad, hidroxiapatita, materiales compuestos, método de elementos finitos.

Resumen: Los biomateriales compuestos constituidos por una matriz polimérica reforzada con cerámicas para la sustitución de tejidos óseos, son materiales que se encuentran en desarrollo desde los últimos años. Entre estos materiales destacan aquellos a base de polímero-apatitas, ya que presentan buenas propiedades mecánicas y bioactividad. Debido a la importancia de estos materiales, el presente trabajo se basó en la síntesis de materiales compuestos: polietileno de alta densidad (PEAD) reforzados con apatitas, tales como β-Fosfato Tricálcico (β-TCP) e Hidroxiapatita (HA). Estas últimas fueron sintetizadas empleando el método precipitación química, mediante el cual se obtuvo satisfactoriamente nanopartículas mesoporosas. Los compuestos PEAD-HA fueron sintetizados mediante la polimerización *in situ* empleando dicloruro de bis-cilopentadienilo-zirconio-(IV) y metilaluminoxano (Cp₂ZrCl₂/MAO) como sistema catalítico, variando el porcentaje de HA. Estos materiales compuestos fueron caracterizados por FTIR, DSC, TGA, se evaluaron sus propiedades mecánicas y biológicas. Por FTIR se evidenciaron desplazamientos significativos en las bandas del polímero y de la HA, lo cual puede sugerir una posible interacción entre la carga y el polímero. Las propiedades térmicas no se vieron afectadas por la inclusión de la carga. Tanto el polímero con los compuestos son aptos para las células osteoblásticas. A partir del método de elementos finitos (MEF) se concluyó que se pueden obtener mejores valores de las propiedades mecánicas de tracción para los compuestos PEAD-HA.

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE TABLAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2 ANTECEDENTES.....	4
1.3 OBJETIVOS	15
1.3.1 Objetivo General	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	15
CAPÍTULO II	16
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 POLÍMEROS	16
2.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD)	16
2.2.1 Generalidades.....	16
2.2.2 Propiedades y aplicaciones del PEAD	17
2.2.3 Obtención del PEAD.....	18
2.3 CARGA.....	22
2.3.1 Hidroxiapatita.....	23
2.4 BIOMATERIALES COMPUESTOS	25
2.5 GENERALIDADES DE POLÍMEROS CARGADOS.	26
2.6 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POLIMEROS-CERÁMICAS	27
2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	28
2.7.1 Análisis químico	28
2.7.2 Análisis térmico	31

2.7.3 Análisis morfológico.....	34
2.8 PROPIEDADES MECÁNICAS TENSILES DE MATERIALES COMPUESTOS POLÍMERO-CERÁMICA.....	39
2.8.1 Módulo elástico o módulo de Young.....	42
2.8.2 Deformación elástica.....	42
2.8.3 Punto de Fluencia o esfuerzo de cedencia.....	43
2.8.4 Deformación plástica	43
2.8.5 Esfuerzo a la tensión	44
2.8.6 Ductilidad.....	44
2.8.7 Módulo de resistencia	44
2.8.4 Efecto de algunos parámetros sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos	45
2.9 PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS TENSILES DE MATERIALES COMPUESTOS POLÍMERO-CERÁMICA	46
2.9.1 Modelos constitutivos micromecánicos	47
2.9.2 Modelos constitutivos macromecánicos	51
2.10 PROPIEDADES BIOLÓGICAS	53
CAPÍTULO III.....	55
METODOLOGÍA	55
3.1 SÍNTESIS DE LAS APATITAS	55
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS APATITAS.....	55
3.2.1 Plasma acoplado inductivamente (ICP)	55
3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	56
3.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	56
3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	56
3.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	56
3.2.6 Caracterización de la porosidad	56

3.3 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PEAD-HA.....	57
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PE-APATITA	57
3.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	57
3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	58
3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	58
3.4.4 Análisis térmico gravimétrico (TGA)	58
3.4.5 Índice de Fluidez (MFI)	59
3.4.5 Propiedades mecánicas (PM)	59
3.4.6 Predicción de las propiedades mecánicas	60
3.4.7 Propiedades biológicas.....	62
CAPÍTULO IV	65
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	65
4.1 SÍNTESIS DE APATITAS	65
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA HA.....	65
4.3 SÍNTESIS DE COMPUESTOS PEAD-HA	72
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PEAD-HA	73
CONCLUSIONES	88
RECOMENDACIONES	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÉNDICE	99

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades mecánicas de biomateriales comunes Vs. Hueso cortical.	5
Tabla 2. Propiedades tensiles de los compuestos PEAD-HA empleado diferentes tamaños de HA.	9
Tabla 3. Comparación de las propiedades mecánicas de los compuestos PEAD-HA al variar el tamaño y porcentaje de la carga.	10
Tabla 4. Propiedades mecánicas de los compuestos PEAD-HA: métodos físicos.	14
Tabla 5. Clasificación de PEAD de acuerdo a la norma ASTM 1248.	17
Tabla 6. Propiedades mecánicas y térmicas del polietileno de alta densidad.	18
Tabla 7. Cronología de los metallocenos.	20
Tabla 8. Propiedades físico-químicas de la HA.	24
Tabla 9. Influencia de parámetros moleculares sobre las propiedades físicas.	46
Tabla 10. Ciclo de mezclado de los compuestos PE _c /PEAD-HA.	59
Tabla 11. Reflexiones observadas en DRX de la hidroxiapatita estequiométrica.	68
Tabla 12. Reflexiones más importantes en los patrones de DRX de DCPC, α -TCP y β -TCP.	69
Tabla 13. Actividades catalíticas para el sistema Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO.	73
Tabla 14. Desplazamientos de las bandas de HA en los compuestos PEAD-HA.	74
Tabla 15. Propiedades térmicas de los compuestos PEAD-HA.	76
Tabla 16. Datos obtenidos del TGA de los compuestos de PEAD-HA.	77
Tabla 17. Propiedades del PE _c Venelene 7000F.	79
Tabla 18. Propiedades térmicas de los compuestos PE _c /PEAD-HA.	80
Tabla 19. Datos obtenidos del TGA y DTGA de los compuestos de PE _c /PEAD-HA.	81
Tabla 20. Propiedades mecánicas de PE _c /PEAD-HA a 1.3mm/min.	83
Tabla 21. Propiedades mecánicas de PE _c /PEAD-HA a 50mm/min.	84
Tabla 22. Módulo de Young a partir de modelos micromecánicos.	84

LISTA DE FIGURAS

Figura N° 1. Comparación de las propiedades mecánicas del HAPEX luego de su inmersión en fluido corporal simulado (SBF) a 37 y 70°C a diferentes tiempos de incubación..	7
Figura N° 2. Actividad ALP de las células osteoblásticas en el HAPEX™ y PEAD a diferentes días de incubación.	7
Figura N° 3. MEB: a) superficie del HAPEX™ con una capa de células osteoblásticas luego de 24h de cultivo, b) Filopodios adheridos a las partículas de HA.	8
Figura N° 4. Microscopía electrónica de barrido de las hidroxiapatitas empleadas: a) HA1, b) HA2.	9
Figura N° 5. Microscopía electrónica de transmisión de los compuestos a) PEAD-HA; b) PP-HA.	11
Figura N° 6. Microscopía electrónica de transmisión del compuesto PP-HA con 10phr de PP-g-AA.	11
Figura N° 7. Módulo de Young teórico y experimental de los compuestos de PEAD-HA con diferentes contenido de carga.	13
Figura N° 8. Curva tensión-deformación de los diferentes compuestos de PEAD-HA. Albano y col., (2011)	13
Figura N° 9. Microscopía electrónica de transmisión de los compuestos con 30% de HA: a) PEAD-HA; b) PEAD-HA-EAA.	13
Figura N° 10. Representación esquemática de la obtención del polietileno.	17
Figura N° 11. Estructuras propuestas para la configuración del MAO.	21
Figura N° 12. Mecanismo de polimerización.	22
Figura N° 13. Casos de dispersión y distribución de carga en una matriz.	27
Figura N° 14. Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo).	33
Figura N° 15. Tipos de isoterma de adsorción física.	36
Figura N° 16. Cuerpo ensayado a sollicitación uniaxial.	40

Figura N° 17. Curvas típicas para ensayos de tracción-deformación.: a) fractura frágil; b) fractura dúctil; c) formación de un cuello (punto de fluencia) y “cold-drawing” y d) deformación homogénea (comportamiento tipo goma).	41
Figura N° 18. Curva esfuerzo-deformación.	45
Figura N° 19. Osteoblastos sobre un ribete de osteoide..	54
Figura N° 20. Interfaz MATfem en GID preproceso.	61
Figura N° 21. FTIR de HA sintetizada.	65
Figura N° 22. DRX de la HA	67
Figura N° 23. MET de HA sintetizada, e histograma del diámetro de partícula.	70
Figura N° 24. TGA de la HA sintetizada.	71
Figura N° 25. Isotherma de adsorción de la HA sintetizada.	71
Figura N° 26. Distribución de área de poro de la HA sintetizada.	72
Figura N° 27. FTIR de PEAD sintetizado.	74
Figura N° 28. FTIR de los compuestos PEAD-HA vs. PEAD.	75
Figura N° 29. Temperaturas de cristalización de los compuestos PEAD-HA.	76
Figura N° 30. Temperaturas de fusión de los compuestos PEAD-HA.	76
Figura N° 31. TGA y DTGA de los compuestos PEAD-HA.	78
Figura N° 32. Temperaturas de cristalización de los compuestos mezclados con el PEc.	80
Figura N° 33. Temperaturas de fusión de los compuestos mezclados con el PEc.	80
Figura N° 34. TGA Y DTGA de los compuestos mezclados PEc/PEAD-HA.	82
Figura N° 35. Ensayos de tracción de compuestos PEc/PEAD-HA a 1,3 mm/min.	82
Figura N° 36. Ensayos de tracción de compuestos PEc/PEAD-HA a 50 mm/min.	83
Figura N° 37. Iso área de una probeta PEAD-HA.	85
Figura N° 38. Perfil de la matriz de rigidez global de la probeta.	85

Figura N° 39. Adhesión de las células osteoblásticas.	86
Figura N° 40. Proliferación celular.	87
Figura N° 41. Interfaz principal modelos micromecánicos.	99
Figura N° 42. Menú desplegado de los modelos micromecánicos.	99
Figura N° 43. Parámetros del modelo HT.....	100
Figura N° 44. Asignación de restricciones del movimiento.	101
Figura N° 45. Asignación de cargas puntuales.	101
Figura N° 46. Asignación de cargas uniformemente repartidas.	102
Figura N° 47. Definición de las propiedades del material.	103
Figura N° 48. Propiedades generales del problema.	103
Figura N° 49. Definición del tamaño de los elementos de la malla.....	104
Figura N° 50. Escritura del fichero de datos.	104

INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas exhiben una amplia gama de propiedades que les permite ser utilizadas en diversos campos. Sumado a esto, su relativo bajo costo hace que las mismas sean atractivas en ciertas áreas, como la biomedicina. Entre las poliolefinas más empleadas en dicha área, se encuentra el polietileno, ya que es bioinerte y relativamente de fácil procesabilidad. Sin embargo, el campo de aplicación de estos materiales se ha visto limitado debido a que sus propiedades mecánicas deben ser reforzadas para que puedan ser empleadas en ciertas zonas del cuerpo humano que son sometidas a mayores esfuerzos, como prótesis de rodilla o cadera.

En busca de solventar esta deficiencia surgen los materiales poliméricos híbridos o compuestos, lo cuales consisten en obtener un compuesto de poliolefina con una determinada carga, que pueda ser usada en la biomedicina, como la hidroxiapatita. Así mismo, se reportan mejores interacciones entre la matriz y la carga cuando esta última presenta un tamaño nanométrico (Shahbazi y col., (2006)).

Por otro lado, las metodologías empleadas para la obtención de polietileno de alta densidad-hidroxiapatita (PEAD-HA) presentan como principal desventaja la formación de aglomerados (Pandey y col. (2006)). Estudios recientes con cargas nanométricas polares han reportado que al realizar la polimerización *in situ* se logra una mejor dispersión de la carga, (Xing y col., (2004)).

Considerando lo expuesto, en el presente Trabajo Especial de Grado se sintetizaron y caracterizaron compuestos PEAD-HA, empleando el método de precipitación para la síntesis de HA y la polimerización *in situ* para la síntesis de los compuestos, variando el porcentaje de la carga, evaluando como puede afectar esto en las propiedades estructurales, morfológicas, térmicas, mecánicas y biológicas. Adicionalmente, se emplearon modelos micro y macro mecánicos para la predicción de las propiedades mecánicas.

Es por ello que para la comprensión y manejo de este trabajo se estructuró el mismo por capítulos. El capítulo uno (I) contiene los fundamentos de la

investigación, como lo son: el planteamiento del problema, los antecedentes y los objetivos, tanto general como específico. El capítulo dos (II) se refiere a un resumen teórico de los conocimientos necesarios para la comprensión de este trabajo, comenzando desde los polímeros, específicamente el PEAD, sus características, aplicaciones y obtención del mismo, así como de las Apatitas. Además se presentan los procesos de síntesis y obtención de materiales compuestos y la caracterización de los mismos. En el capítulo tres (III), se describe la metodología establecida para desarrollar los objetivos específicos planteados. Finalmente en el capítulo cuatro (IV) se presentan los resultados y el análisis de los mismos. Así mismo se presenta una sección donde se disponen las conclusiones y recomendaciones del presente trabajo. Adicionalmente cuenta con un apéndice el cual contiene una guía para implementar el programa de elementos finitos y de las ecuaciones micomecánicas.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales compuestos poseen un alto impacto en el campo de la biomedicina, ya que sus características son únicas, provenientes de la sinergia de sus componentes. Los biocompuestos, constituidos por una matriz polimérica reforzada con cerámicas para la sustitución de tejidos duros, son materiales que hoy en día se encuentran en desarrollo. Entre estos materiales destacan aquellos a base de polímero-apatitas.

Entre los polímeros de mayor demanda en este campo se encuentran las poliolefinas, específicamente el polietileno de alta densidad (PEAD), el cual ha sido usado como material en la fabricación masiva de piezas para implantes y prótesis (Kurtz, Jewett, Foulds y Edidin, (1999); Sharma, (2010)) esto gracias a sus características particulares, como alta cristalinidad, resistencia a la tracción y dureza (Bostrom, Bennet, Rimnac y Wright, (1994)). Además, debido a su estructura parafínica, el PEAD tiende a ser estable e inerte, siendo aceptado por el cuerpo.

Para llevar a cabo la polimerización de estas α -olefinas es necesario utilizar un sistema catalítico, el cual está conformado por un precatalizador, tal como los metallocenos, quienes ofrecen alta actividad catalítica y estéreo-especificidad en comparación con el sistema convencional Ziegler-Natta. Adicionalmente, los metallocenos son solubles en hidrocarburos, tienen un solo sitio activo y su estructura puede ser fácilmente modificable comparado con el sistema Ziegler-Natta (Vieira y Couto, (2010)). Estas propiedades ofrecen versatilidad y flexibilidad para llevar a cabo la síntesis y el control de las estructuras poliolefinicas (Ribeiro, Deffieux y Portela, (1997)).

Por otro lado, existen diferentes cargas como las apatitas que son utilizadas solas en la biomedicina, entre estas se pueden mencionar los fosfatos de calcio: β -

fosfato tricalcico (β -TCP), α - fosfato tricalcico (α -TCP) y la hidroxiapatita (HA). La mezcla de HA y β -TCP es usada como material de injerto óseo, por ser biocompatible, bioactiva, y por no causar ningún tipo de reacción desfavorable en el organismo. (Legeros, R., Lin, Rohanzadeh, Mijares y Legeros, JP., (2003)).

Estudios previos han demostrado que reforzar el PEAD con HA mejora las propiedades mecánicas del material y además incrementa su potencial como biomaterial debido a la similitud de las propiedades de la HA con respecto a la del hueso cortical. (Wang y Bonfield, (1994); Wang, Joseph y Bonfield, (1998)) Sin embargo, son pocos los trabajos que predicen las propiedades mecánicas (PM) de dichos materiales compuestos.

Considerando lo antes expuesto, el siguiente trabajo especial de grado tiene como propósito sintetizar compuestos de polietileno de alta densidad-apatitas mediante la polimerización de etileno, empleando Cp_2ZrCl_2/MAO como sistema catalítico, y luego caracterizarlos mediante TGA, DSC, FTIR, PM y además la predicción de sus propiedades mecánicas y el estudio de las propiedades biológicas.

1.2 ANTECEDENTES

Diversos materiales ingenieriles como el acero inoxidable, aleaciones de cobalto-cromo, titanio, alúmina y zirconia han sido usados en cirugías y como biomateriales. Sin embargo, estos materiales poseen un alto módulo de Young comparado con el hueso cortical, como se refleja en la tabla 1, esto no es deseado puesto que si un implante es más rígido que el hueso en el que se le coloca, el mismo estará sujeto a reducir su carga mecánica y por lo tanto se reabsorberá. (Huiskes, Weinans y Rietbergen, (1992)). De acuerdo a la ley de Wolff, “Si un hueso normal es físicamente cargado en una nueva dirección, su estructura y forma pueden cambiar de acuerdo a su nueva función; si un hueso deforme es rectificado y su función normal es restaurada, toda la estructura del hueso retorna a su forma original”. (Wolff, (1892); Solano, (2006)).

Tabla 1. Propiedades mecánicas de biomateriales comunes Vs. Hueso cortical.

Material	Módulo de Young [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Elongación a la fractura [%]	Resistencia a la fractura [MN*m^{-3/2}]
Hueso cortical	7-30	50-150	1-3	2-12
Alumina	400	450	0,5	~3
Co-Cr	230	900-1540	10-30	~100
Acero inoxidable	200	540-1000	6-70	~100
Ti-6Al-4V	106	900	12,5	~80
PEAD	1	30	>300	---
HA	100	6-55	-----	<1

Fuente: Donglu, (2004).

El desarrollo de los biomateriales se basa en el concepto de que el material que se va a utilizar para reemplazar el tejido óseo debe presentar una similitud química y estructural con el hueso. En este ámbito los materiales compuestos, poseen un alto impacto, ya que sus características son únicas, provenientes de la sinergia de sus componentes, permitiendo obtener un material análogo al hueso. Los biomateriales compuestos están formados por una fase discontinua, también llamada carga, que se encuentra dispersa en una fase continua o matriz, la cual puede ser polimérica, cerámica o metálica.

En la actualidad, la mayoría de los biomateriales compuestos están formados por matrices poliméricas no reabsorbibles. Entre estos materiales destacan aquellos a base de polímero-cerámicas.

En este sentido se han desarrollado diversas investigaciones realizando combinaciones polímero-cerámica, siendo los pioneros en esta área Bonfield, Grynepas, Tully, Bowman, y Abram, (1981) con el estudio de HA como refuerzo para el PEAD empleando el mezclado físico, con el fin de desarrollar un material análogo para el reemplazo del hueso. El compuesto PEAD-HA, comercializado como HAPEXTM con un contenido de 40% de carga, presentó un módulo cercano al del

hueso cortical, siendo así un material con una alta probabilidad de resolver el problema de reabsorción ósea que fue encontrado con el uso de otros implantes, fabricados con materiales convencionales como metales y cerámicas que poseen un mayor valor del módulo que el del hueso cortical. (Bonfield, (1988^a); Bonfield, (1988^b); Evans, Behiri, Currey, y Bonfield, (1990); Guild y Bonfield, (1993); Wang y Bonfield, (1994)).

Así mismo, Bonfield y col, (1997) realizaron los primeros estudios de biocompatibilidad de los materiales compuestos PEAD-HA, estos estudiaron la influencia que tenía sumergir el HAPEXTM en fluido corporal simulado (conocido por sus siglas en inglés: SBF) en las propiedades mecánicas, con el objetivo de analizar el comportamiento que tendría el material una vez implantando en el cuerpo. Los resultados indicaron que el material no sufrió ningún tipo de degradación, ya que las propiedades mecánicas no se vieron influenciadas por la temperatura ni por el tiempo de incubación, sin observarse diferencias significativas en la deformación a la ruptura y módulo de Young (Figura N° 1), es decir, sin pérdida en las propiedades mecánicas. Los autores concluyeron que se puede garantizar el éxito del HAPEXTM como implante óseo.

Adicionalmente, se realizaron estudios *in vitro* con células osteoblásticas durante 21 días al PEAD y HAPEXTM, los autores observaron diferencias en la proliferación celular entre el polímero sólo y el material compuesto, medido por la actividad ALP (fosfatasa alcalina), siendo el HAPEXTM el que presentó mayor proliferación en menor tiempo, a los 14 días; mientras que el PEAD alcanzó su máximo a los 21 días (Figura N° 2). Estos resultados indicaron que la superficie del polímero solo no es tan favorable para la adhesión y crecimiento de células osteoblásticas, siendo la del compuesto la más apta para la adhesión celular por la presencia de la hidroxiapatita que es una cerámica bioactiva, esto se corroboró por MEB, donde observaron una capa de células osteoblásticas cubriendo la superficie del biomaterial (Figura N° 3a). Las células se encontraron aplanadas y con la

morfología poligonal típica de las células osteoblásticas, logrando ver los filopodios adheridos a las partículas de HA (Figura N° 3b).

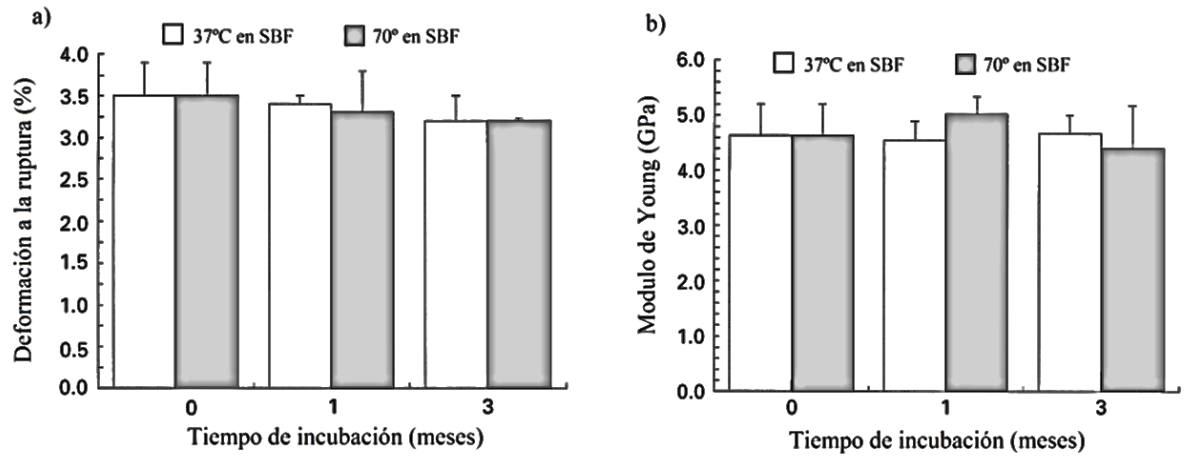


Figura N° 1. Comparación de las propiedades mecánicas del HAPEX luego de su inmersión en fluido corporal simulado (SBF) a 37 y 70°C a diferentes tiempos de incubación. (Bonfield y col, (1997)).

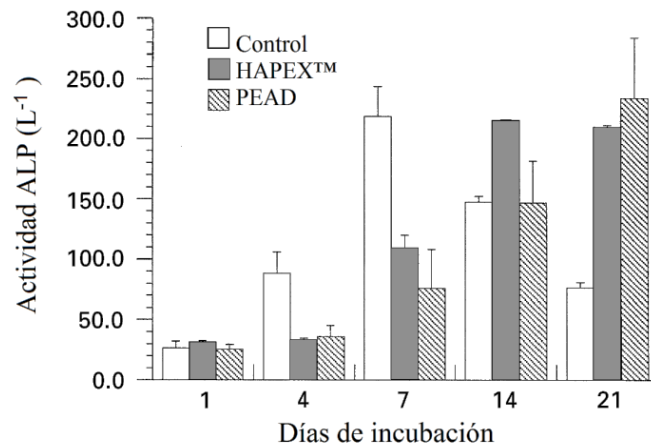


Figura N° 2. Actividad ALP de las células osteoblásticas en el HAPEX™ y PEAD a diferentes días de incubación. (Bonfield y col, (1997))

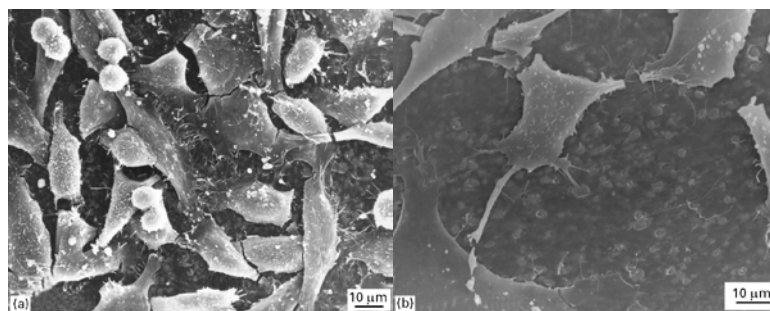


Figura N° 3. MEB: a) superficie del HAPEX™ con una capa de células osteoblásticas luego de 24h de cultivo, b) Filopodios adheridos a las partículas de HA.

Posteriormente Wang, Joseph y Bonfield, (1998), sintetizaron los compuestos HAPEX™ por extrusión, variando el tamaño de partícula (0-45%) de la hidroxiapatita: HA₁ de 3,8μm y HA₂ de 6,5μm, para estudiar la influencia del tamaño y morfología de la carga en las propiedades de los compuestos PEAD-HA, las condiciones de mezclado se mantuvieron iguales en la obtención de ambos compuestos. La morfología de las partículas de HA₁ fue de cristales compactos para ambos casos, sin embargo, los cristales de la HA₂ presentaron un mayor tamaño y una estructura más ordenada (Figura N° 4).

Los compuestos sintetizados con HA₁ como carga obtuvieron módulos ligeramente mayores que cuando los compuestos fueron sintetizados con HA₂ (Tabla 2). Se puede apreciar que la diferencia entre los valores obtenidos es mínima, lo que indica una relación directa entre el tamaño de partículas de HA empleada y las propiedades mecánicas de los compuestos. También observaron que al aumentar el porcentaje de carga se produjo un incremento en las propiedades mecánicas deseadas. Los autores concluyeron que al incrementar la fracción de HA incorporada en la matriz polimérica se produce un aumento en la resistencia tensil de los compuestos de PEAD-HA, con una simultánea disminución en la elongación a la ruptura. Adicionalmente, el tamaño y la morfología de HA influyen ligeramente en las propiedades mecánicas de los compuestos.

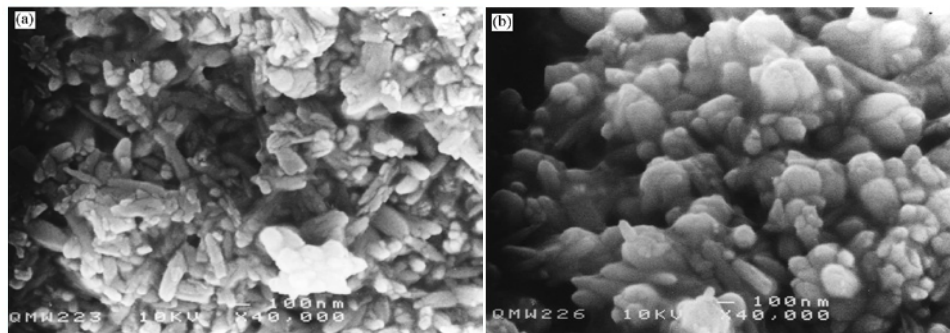


Figura N° 4. Microscopia electrónica de barrido de las hidroxiapatitas empleadas: a) HA1, b) HA2. (Wang y col., (1998)).

Tabla 2. Propiedades tensiles de los compuestos PEAD-HA empleado diferentes tamaños de HA.

Contenido de HA [%]	Módulo de Young [MPa]		Tensión a la ruptura [MPa]	
	HA ₁	HA ₂	HA ₁	HA ₂
10	980±20	980±70	17300±270	17000±290
20	1600±20	1550±40	17770±90	17650±170
30	2730±100	2460±210	19550±200	19990±150
40	4290±170	3740±140	20670±1560	20850±300
45	5540±620	5390±810	18980±2110	20070±1330

Fuente: Wang y col., (1998).

Considerando que el polietileno es no-polar y la hidroxiapatita polar esto tiene como consecuencia que en el material HAPEX™ solo existan fuerzas mecánicas entre las partículas de HA y la matriz de PEAD.

En busca de mejorar la propiedades mecánicas, la adhesión entre las fases y ampliar la aplicación y eficacia de los materiales PEAD-HA en zonas del cuerpo humano que son sometidas a mayores esfuerzo, Shahbazi, Javadpour y Khavandi, (2006), emplearon nanopartículas de HA (50-140nm) como reforzante de la matriz polimérica. Sus resultados fueron comparados con las propiedades del HAPEX™ comercial, en el cual se emplean micropartículas de HA (3-8µm).

En la Tabla 3 se puede observar que las propiedades mecánicas obtenidas para los compuestos cargados con nanopartículas de HA aumentan a medida que se incrementa el porcentaje de carga, presentando módulos de Young mayores a los del compuesto comercial cargado con partículas micrométricas. Adicionalmente, encontraron que al emplear un 20% de HA nanométrica los valores de la deformación a la ruptura y resistencia máxima son muy próximo al que presenta el HAPEX™ con

un 40% de carga, es decir, que empleando la mitad de carga se logró alcanzar las mismas propiedades.

Tabla 3. Comparación de las propiedades mecánicas de los compuestos PEAD-HA al variar el tamaño y porcentaje de la carga.

Tamaño HA	%HA	Resistencia máxima [MPa]	Módulo de Young [MPa]	Deformación a la ruptura [%]
Micrométrica (HAPEX™)	0	17,89	650	>300
	10	17,30	980	200
	20	17,77	1600	34
	40	20,67	4290	2,6
Nanométrica	10	20,02	1080	3,13
	15	20,36	1240	2,35
	20	21,71	2860	2,08

Fuente: Shahbazi y col., (2006).

En esta línea de investigación, Albano, Perera, Cataño, Alvarez, Karam y González (2010), evaluaron el efecto de injertar ácido acrílico (AA) en las poliolefinas, polietileno de alta densidad (PEAD) y PP para utilizarlo como compatibilizante en los compuestos de PEAD y PP con nanopartículas de HA (30 % en peso), buscando mejorar la interacción entre las fases, la adherencia y las propiedades de los materiales compuestos. Para ello se estudió la funcionalización de las poliolefinas, que se llevaron a cabo en solución empleando ácido acrílico, como el monómero a injertar y dicumyl peróxido, como iniciador. El grado de injerto obtenido fue de un 0,72 y 0,38 % en peso para PEAD y el PP respectivamente. La HA de tamaño nanométrico fue sintetizada por el método de precipitación, usando como precursores hidróxido de calcio y fosfato de amonio. Los materiales compuestos de PEAD y PP con HA fueron preparados en un Rehomix con agitador interno a 160 °C y 190 °C, respectivamente. Los polímeros puros fueron fundidos a 50 rpm por 2 min y posteriormente se agregó el compatibilizante ácido acrílico para el PE y peróxido de dicumilo en el caso de PP (4, 6, 8 y 10 phr) posteriormente se agregó la HA para obtener una relación de 30 % en peso. De los ensayos realizados obtuvieron que el grado de cristanilidad disminuyó en presencia de los injertos. Sin

embargo el agente compatibilizante favoreció la dispersión y distribución de las partículas de hidroxiapatita (Figura N° 5 y 6). El módulo de Young y la tensión a la fuerza incrementaron en todos los compuestos. La energía de activación incrementó con la cantidad incorporada de polímero funcionalizado dentro de los compuestos a medida que se llevó a cabo la interacción entre los componentes en la interface polímero/carga.

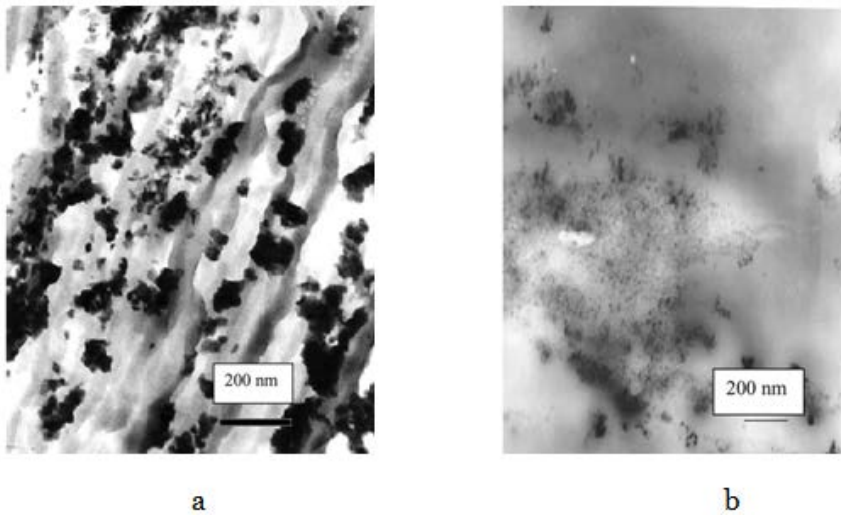


Figura N° 5. Microscopía electrónica de transmisión de los compuestos a) PEAD-HA; b) PP-HA. (Albano y col., (2010)).

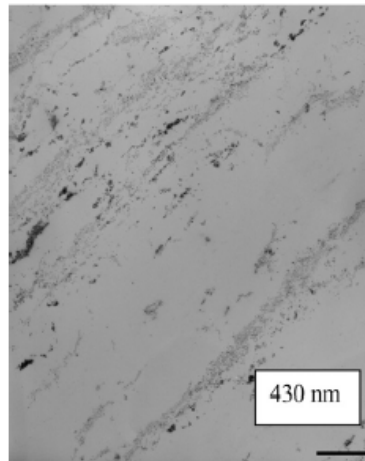


Figura N° 6. Microscopía electrónica de transmisión del compuesto PP-HA con 10phr de PP-g-AA. (Albano y col., (2010)).

Este mismo grupo de investigadores, utilizó modelos matemáticos para predecir las propiedades mecánicas de compuestos PEAD-HA con y sin etileno-ácido acrílico (EAA) como compatibilizante (Albano y col., (2011)). Diversos modelos fueron estudiados para predecir el módulo de Young, la resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura. Dichos resultados teóricos fueron comparados con los experimentales. Al analizar los resultados reflejados en la Figura N° 7 se manifiesta que los modelos de Guth y el modificado de Kerner, pueden ser empleados para predecir valores del módulo de Young. Por otro lado, los valores obtenidos por las ecuaciones de Verbeek no mostraron concordancia con los valores experimentales, debido a las consideraciones que este modelo toma en cuenta como: el aspecto de la carga, la adhesión interfacial, porosidad y el contenido de compatibilizante. Los análisis por MET confirmaron las discrepancias obtenidas entre los valores experimentales del módulo de Young y aquellos obtenidos por el modelo de Verbeek. Entre los compuestos obtenidos con un 10% de HA se evidencia un incremento de la resistencia a la tensión a deformaciones altas; para los compuestos con un porcentaje de carga de 20% y 30% obtuvieron una disminución en la elongación a la ruptura, atribuido a la presencia de la carga, lo cual disminuye la plasticidad del polímero.(Figura N° 8), inclusive las imágenes obtenidas por MET para los compuestos con un 30% de HA evidencian que dicha disminución puede deberse a la formación de aglomerados (Figura N° 9). Además los autores obtuvieron evidencias de una pobre interacción entre el compatibilizante y la carga, es decir, no pudo ser detectada por los modelos de Guth y el modificado de Kerner debido a lo pequeño de los valores. Finalmente, indican que empleando el modelo apropiado de acuerdo a las características del material compuesto es posible predecir los valores de sus propiedades mecánicas.

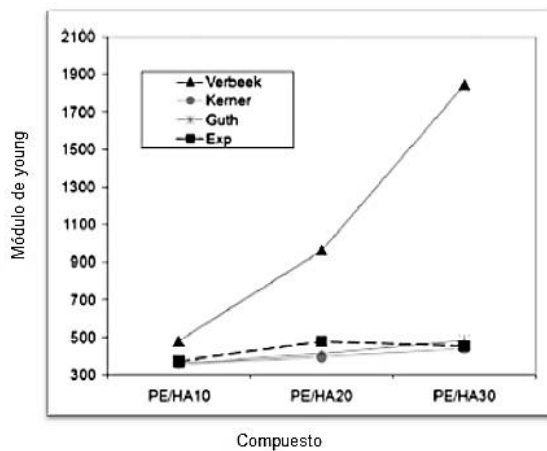


Figura N° 7. Módulo de Young teórico y experimental de los compuestos de PEAD-HA con diferentes contenido de carga. Albano y col., (2011)

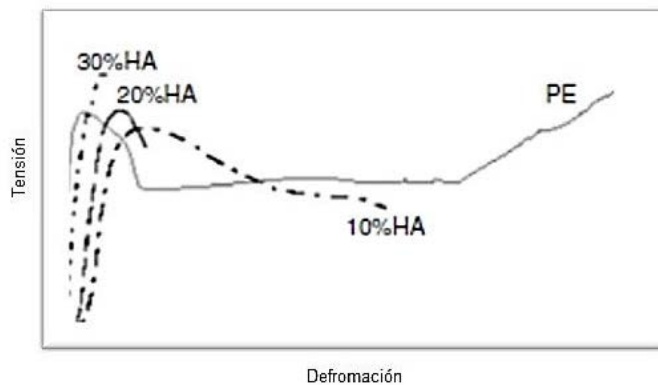


Figura N° 8. Curva tensión-deformación de los diferentes compuestos de PEAD-HA. Albano y col., (2011)

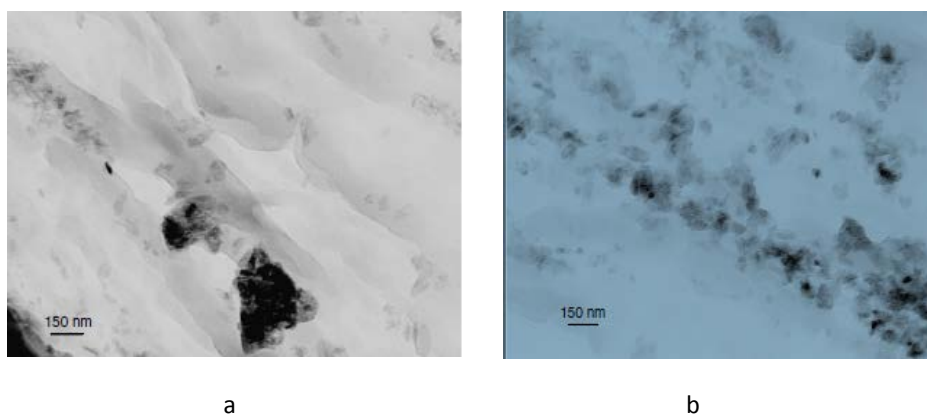


Figura N° 9. Microscopía electrónica de transmisión de los compuestos con 30% de HA: a) PEAD-HA; b) PEAD-HA-EAA. Albano y col., (2011)

Por otra parte, además de los procesos físicos, como la extrusión y el mezclado se encuentran los procesos químicos como la polimerización *in situ* de α -olefinas y polimerización soportada para llevar a cabo la síntesis de los biomateriales compuestos.

En la Tabla 4 se presentan las propiedades mecánicas alcanzadas en los compuestos PEAD-HA sintetizados por los procesos físicos.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los compuestos PEAD-HA: métodos físicos.

%HA	Método de síntesis	Módulo de Young [MPa]	Deformación a la ruptura (%)
0	Solución	1108	-
	Extrusión	650	>300
	Rehomix	1012	
10	Solución	1141	-
	Extrusión	980	3,13
	Rehomix	1032	
20	Solución	1384	-
	Extrusión	-	-
	Rehomix	1166	-

Fuente: (Wang y Bonfield, (1994); Dominguez, (2006); Albano y col., (2006))

Se puede observar que el módulo de Young es mayor cuando el compuesto fue obtenido por el método de solución, ya que este método permitió alcanzar una mejor dispersión de HA, relacionando directamente la dispersión de la carga en la matriz polimérica con las propiedades mecánicas. Por lo tanto si la carga está homogéneamente dispersa en la matriz polimérica disminuyen significativamente los puntos de concentración de esfuerzos, los cuales promueven la factura del material, y por lo tanto mejoran las propiedades tensiles.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar compuestos polietileno de alta densidad-apatitas mediante el método de polimerización *in situ* de etileno, empleando $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ como sistema catalítico.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar dos tipos de apatitas: Hidroxiapatita (HA) y β - Fosfato Tricalcico (β -TCP), mediante el método de precipitación.
- Caracterizar las apatitas mediante las técnicas Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).
- Sintetizar compuestos PEAD-Apatitas, mediante la polimerización *in situ* de etileno.
- Variar el porcentaje de apatitas empleadas en la síntesis de estos materiales compuestos.
- Caracterizar los compuestos PEAD-Apatitas, mediante las técnicas Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Evaluar y predecir las propiedades mecánicas tensiles de los compuestos PEAD-Apatitas.
- Estudiar la adición y proliferación celular en los compuestos PEAD-Apatitas.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para una mejor comprensión de la investigación a realizar, se presenta a continuación una revisión teórico-conceptual, sobre las bases en las que se fundamenta este trabajo.

2.1 POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas, de alto peso molecular, formados por la unión sucesiva de una molécula pequeña estructural denominada monómero (Lárez, (2003)). La unión de los monómeros puede dar lugar a cadenas lineales, a cadenas ramificadas o a redes. Poseen como características principales: bajo costo, densidades relativamente bajas, gran resistencia al impacto y esfuerzos, resistencia a la corrosión y a los agentes químicos, a la intemperie y a la acción microbiológica. Las distintas formas de asociación de los monómeros participa en la determinación de las propiedades del polímero y, por lo tanto, en su utilidad para diversas aplicaciones (Usero y Suárez, (2010)).

La Feria Internacional del Plástico y del Caucho en el 2004, pone de manifiesto que los materiales poliméricos se han consolidado desde hace tiempo como uno de los principios activos más eficaces para combatir la presión de costos en la tecnología médica, suplir un nivel de sofisticación, y cubrir la cada vez más creciente demanda de asistencia médica.

2.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD)

2.2.1 Generalidades

El polietileno es un polímero termoplástico de cadena lineal no ramificada, conformado por unidades repetitivas de etileno $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$. (Figura N° 10). Dentro de la familia de polietilenos el más usado es el polietileno de alta densidad (PEAD), debido a su versatilidad. Este se produce normalmente con un peso molecular que se

encuentra en el rango entre 200.000 y 500.000, sin embargo se puede obtener con pesos moleculares mayores entre los 3 y 6 millones, que se refiere al polietileno de ultra alto peso molecular; se puede clasificar el PEAD de acuerdo a su densidad según la norma ASTM-1248 (tabla N° 5). Por su alta producción mundial (aproximadamente 60 millones de toneladas son producidas anualmente (2005) alrededor del mundo) es también el más económico, siendo uno de los plásticos más comunes. (Benham y Mcdaniel, (1999)), (Herman, (2004)).

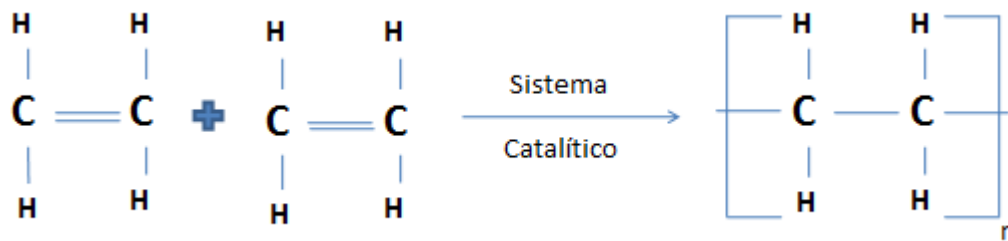


Figura N° 10. Representación esquemática de la obtención del polietileno.

Tabla 5. Clasificación de PEAD de acuerdo a la norma ASTM 1248.

PEAD	Densidad [g/cm ³]
Tipo IV	>0,96
Tipo IIIb	0,945 a 0,959
Tipo IIIa	>0,94

2.2.2 Propiedades y aplicaciones del PEAD

El PEAD posee excelente resistencia mecánica, térmica y química, resistencia al impacto, es sólido, incoloro, translúcido, opaco, flexible (aún a bajas temperaturas), tenaz, no es atacado por los ácidos, es resistente al agua a 100°C y a la mayoría de los disolventes ordinarios. Cabe destacar que es un material reciclable. En la tabla N° 6 se pueden visualizar valores aproximados de las propiedades mecánicas y térmicas.

Tabla 6. Propiedades mecánicas y térmicas del polietileno de alta densidad.

Propiedades	Valor
Densidad (kg/m³)	940-970
Temperatura de transición vítrea (°C)	-120
Temperatura de fusión (°C)	130-135
Cristalinidad (%)	50-80
Módulo de Young (MPa)	600-1400
Deformación a la ruptura (%)	12-700

Fuente: Van der Vegt. (2002)

De acuerdo a las características que posee el PEAD se tiene una gama de aplicaciones como bolsas plásticas, envases de alimentos, detergentes, y otros productos químicos, artículos para el hogar, condones, acetábulos de prótesis femorales de caderas, dispositivos protectores (cascos, rodilleras, coderas...), impermeabilización de terrenos (vertederos, piscinas, estanques, pilas dinámicas en la gran minería).

2.2.3 Obtención del PEAD

Desde el descubrimiento de la polimerización estereoespecífica y el nacimiento de la estereoquímica macromolecular; descubrimiento científico llevado a cabo por Giulio Natta y colaboradores en 1955, ha surgido un gran interés por los procesos de polimerización de las α -olefinas, debido a la gran eficiencia, flexibilidad y aplicaciones industriales que estos materiales poseen. El método de polimerización de Ziegler utilizado por Natta en la polimerización de α -olefinas era versátil y ofrecía posibilidades para investigaciones ulteriores. En paralelo a las investigaciones de Zielger, se presentó el trabajo de Wilkinson y Fisher en 1952, esclareciendo la estructura del ferroceno, por lo cual se les otorgó el premio nobel de 1973 dando paso a una era de catalizadores en fase homogénea denominados metallocenos.

Un metalloceno es un compuesto organometálico de coordinación, generalmente con un ión cargado positivamente de un metal de transición intercalado entre dos aniones cargados negativamente de ciclopentadienilo (Cp), llamados comúnmente de tipo sándwich (Kaminsky y Arndt, (1997)).

Estos sistemas catalíticos están formados por dos componentes un complejo de metal de transición del grupo IV y un cocatalizador, metilaluminoxano (MAO). En este sistema catalítico se forma una especie catiónica, responsable de la polimerización, es $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ con 14 electrones, (Cp* = pentadienil-ciclopentadienilo; M = Ti, Hf, Zr; R = alquil, H), especie que contienen un sitio de coordinación vacante y un ligando alquilo.

Evaluando estas posibilidades, se continuaron desarrollando sistemas catalíticos que permitieran obtener mejores propiedades de las poliolefinas. En esta línea Sinn y Kaminsky en 1980 dieron a conocer el diseño de la síntesis controlada de MAO, el cual se usó con bis-cilopentadienildimetiltitanio(IV) (Cp_2TiMe_2), resultando un aumento en la actividad en un factor de 100 con respecto al sistema ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$)/ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{H}_2\text{O}$. De acuerdo a esto Kaminsky y Steiger en 1988 polimerizaron α -olefinas tales como etileno, utilizando sistema catalíticos homogéneos zirconoceno/MAO, la polimerización del etileno se realizó con el sistema catalítico conformado por dicloruro de bis-cilopentadienilozirconio(IV) (Cp_2ZrCl_2) y el bis-cilopentadienildimetil-zirconio(IV) (Cp_2ZrMe_2) como pre-catalizadores y el MAO como co-catalizador, obteniendo un PE con una distribución de pesos moleculares estrecha $M_w/M_n = 1,6-2,4$, notando además que el peso molecular podría oscilar entre 10.000 y 2.000.000 variando la temperatura de polimerización entre 20 y 100 °C. La evolución histórica de los metallocenos se resume en la tabla 7.

Tabla 7. Cronología de los metallocenos.

AÑO	DESARROLLO HISTÓRICO
1952	Fisher, Wilkinson. Desarrollo la estructura de los metallocenos. (Ferroceno).
1955	Natta, Breslow. Metallocenos como componentes de los sistemas Ziegler-Natta. Baja activida.
1973	Reichert, Breslow y col. Adición de trazas de agua aumenta la actividad. Al:H ₂ O~1:0,05 hasta 1:0,3.
1975	Kaminsky. Inusual incremento de la actividad por adición de agua Al: H ₂ O = 1:2.
1977	Kaminsky, Sinn. MAO como cocatalizador en α -olefinas.
1982	Kaminsky, Sinn. Sintetizaron metallocenos ansa con geometría C _{2v} .
1984	Brintzinger. Polimerización de propeno usando mezcla de ansa titanoceno (rac-mec) obteniendo i-PP.
1986	Kaminsky, Sinn y Brintzinger. Sintetizaron PP altamente isotactico empleando ansa zirconocenos quirales.

Fuente: Kaminsky y Arndt, (1997).

Por otro lado a nivel industrial existen tres procesos comerciales importantes usados en la polimerización del PEAD: los procesos en solución, en suspensión y en fase gaseosa. Los catalizadores empleados en la fabricación del PEAD, por lo general, son del tipo óxido de un metal de transición, ya sea Ziegler – Natta o metallocenos. Es importante notar que el funcionamiento de las resinas de PEAD con índices de fusión, densidades y distribuciones de pesos moleculares, (DPM), idénticas puede variar si las resinas se producen mediante procesos diferentes. Estas diferencias normalmente sólo se consideran en aplicaciones críticas con muy estrechos márgenes de proceso. (Herman, (2004)).

Uno de los sistemas catalíticos más estudiado para obtener este polímero es Cp₂MCl₂/MAO, el cual ha demostrado una actividad aproximadamente de 10 a 100 veces mayor que los obtenidos para un sistema Ziegler-Natta tradicional. En términos generales, pueden tomar parte rápidamente en los procesos de polimerización de coordinación de una variedad de olefinas, ejemplo de ello son las polimerizaciones de etileno y propileno llevadas a cabo con los siguientes pre-catalizadores titanoceno

(Cp_2TiCl_2), zirconoceno (Cp_2ZrCl_2) y el hafnoceno (Cp_2HfCl_2), (Kaminky y Sinn, (1980); Ribeiro y col., (1997)). Además que nos permite sintetizar polietileno de alta densidad con altas actividades catalíticas, obtener distribuciones de pesos moleculares estrechas, y adicionalmente, es comercialmente más utilizado.

El cocatalizador juega un papel clave en la actividad de los metallocenos. El MAO es el más utilizado porque es el aluminoxano de alquilo más efectivo y se sintetiza mediante la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA). Estudios cinéticos indican que la mejora de la actividad se debe a un incremento de la constante de velocidad en la propagación de la cadena causada por los aniones aluminatos (Cihlář y col., (1980)).

Los aluminoxanos son sólidos blancos pulverulentos que habitualmente se suministran disueltos en tolueno, lo que aumenta aún más su toxicidad e inflamabilidad. El MAO constituye una mezcla de muchos compuestos con pesos moleculares comprendidos entre 250 y 1.500 g/mol (Cam y Giannini, (1990)). Actualmente, la determinación de las estructuras de los aluminoxanos es complicada porque depende de las condiciones de síntesis y de los métodos de aislamiento. En la Figura N° 11 aparecen diversas estructuras de MAO propuestas por distintos autores. (Ready y Sivaram, ((1995)), (Atwood, (1983))).

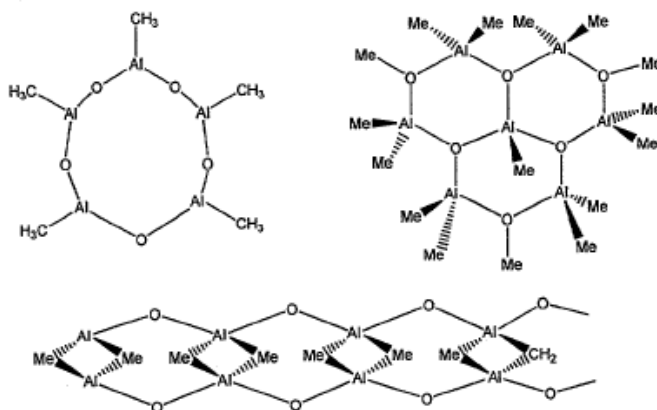


Figura N° 11. Estructuras propuestas para la configuración del MAO. Estructura cíclica y lineal.(Ready y Sivaram, (1995)) Estructura $[\text{Al}_7\text{O}_6(\text{CH}_3)_{16}]$ (Atwood, (1983)).

El MAO es muy reactivo frente al agua y al oxígeno, por lo que su primera función es eliminar pequeñas trazas de estos compuestos que son muy perjudiciales como consecuencia de la reactividad que presentan estos elementos con los grupos metilo de la especie catiónica del metaloceno en el momento de activarse. Posteriormente, el MAO abstrae un cloro del complejo metálico seguidamente de una alquilación; este proceso ocurre en segundos y un exceso de MAO conduce a especies dialquiladas. El complejo MAO toma el anión metilo, cloruro OR^- del metaloceno, formando un anión AIL^+ . De este modo, la forma catiónica L_2MMe^+ es compensada como centro activo en la polimerización de olefinas. Otra función que puede cumplir el catalizador MAO es la reactivación de complejos inactivos. El mecanismo más aceptado que explica el papel del MAO durante la catálisis es el propuesto por Kaminsky y col., (1992).

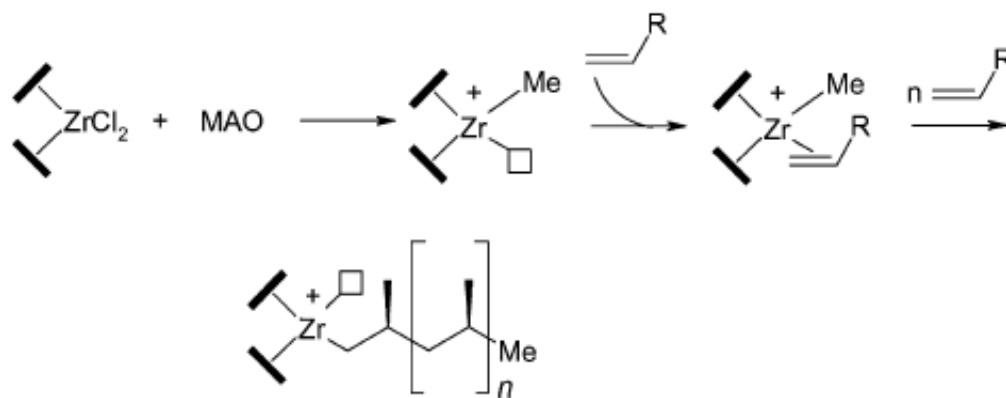


Figura N° 12. Mecanismo de polimerización. Fuente: Kaminsky y col., (1992).

2.3 CARGA

Las cargas son compuestos que se utilizan para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los plásticos. También se puede utilizar para minimizar los gastos de material, reduciendo el volumen de la matriz polimérica necesaria. Estas se utilizan generalmente para modificar o mejorar las propiedades como la conductividad térmica, resistividad eléctrica, fricción, resistencia al desgaste y resistencia a la llama. Específicamente, las cargas reforzantes distribuyen de forma regular los esfuerzos sobre las piezas moldeadas de un material compuesto, evitando que se produzcan

concentraciones de tensión. (Besednjak, (2005)). Entre las cargas reforzantes encontramos a las cerámicas.

2.3.1 Hidroxiapatita

2.3.1.1 Definición

La HA es una cerámica, compuesta esencialmente por fósforo y calcio, cuya fórmula molecular es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, presentando una relación Ca/P igual a 1,67 y es considerado un biomaterial bioactivo policristalino (Koutsopoulos, (2002)).

La HA natural se puede obtener de la transformación hidrotérmica del carbonato cálcico de los corales (Arias, (2007)). La sintética se obtiene, empleando precursores de Ca y P, a partir de reactivos analíticos como el nitrato de calcio y el fosfato de amonio (Hernández, 2003). Tiene la ventaja de ser muy pura y, además, durante el proceso de síntesis se pueden seleccionar la relación Ca/P, el tamaño de partícula, la cristalinidad, entre otras características (Suárez, 2002)

Adicionalmente la HA sintética se puede encontrar comercialmente en sus formas bioreabsorbible (Ostege[®]-Impladent, NY) o no reabsorbibles (Calcite[®]-Sulzer Medica Sulzer Calcitek, NY).

2.3.1.2 Características

El tejido óseo de los animales vertebrados y del hombre está formado por 65% de fase inorgánica, la cual se asemeja a la estructura de la HA, esta cerámica tiene la capacidad de unirse químicamente con el tejido óseo, por lo que es bioactiva (Pareja y col, 2008). En presencia de una estructura porosa apropiada la HA presenta potencial para el crecimiento del hueso en su superficie y dentro de los poros, lo que se conoce como osteoconductividad, además de una actividad osteoinductora y osteointegradora. Estas características son directamente proporcionales con el tamaño de la porosidad, cantidad y las interconexiones de los poros pero inversamente proporcionales con las propiedades mecánicas. (Karageorgiou, (2005); Hollister, (2005); Homaeigohar, (2005)). Debido a estas características a nivel biológico, se han

realizado estudios para su aplicación en la biomedicina, tema que se detallara más adelante. En la tabla 8 se resume las propiedades físico-químicas de dicha cerámica.

Tabla 8. Propiedades físico-químicas de la HA.

Propiedad	Valor Típico	Observaciones
Densidad	3,16 g/mL	Valor teórico
Resistencia a la compresión	100-200 MPa	Depende de la porosidad.
Resistencia a la flexión	<100 MPa	Ídem
Módulo de Young	100 GPa máx.	Depende de la porosidad.
Dureza	500 HV	Similar al vidrio plano
Tenacidad a la fractura	<1MPa	Ídem
Coefficiente de expansión térmica	11x10 ⁶ K ⁻¹	-
Punto de fusión	1650 °C	Por la descomposición
Resistencia a la corrosión	Bioactivo	Interacción en el ambiente del cuerpo
Color	osteconductor Varios (blaco, azuloso)	Depende de la materia prima y del proceso

Fuente: Willmann, (1996).

2.3.1.3 Métodos de Síntesis

Se han desarrollado diversos métodos para sintetizar HA de acuerdo a las características del producto que se desean obtener, entre ellos encontramos:

- **Sol-gel:** parte de un gel de hidróxido de calcio y una solución acuosa de un precursor de fósforo, que puede ser ácido fosfórico (H₃PO₄) o fosfato ácido de amonio (NH₄)₂HPO₄, se disuelven en etanol, en una relación molar de Ca/P de 1,67, produciendo polvos ultrafinos y cristalinos (Wang y col., (2007)); Feng y col., (2005)).
- **Coprecipitación:** se parte de una solución acuosa de nitrato de calcio tetrahidratado y fosfato de amonio ajustando a pH básico con amoníaco. Se mezclan de manera que se obtenga una HA estequiometrica. (Pareja y col, (2008)).
- **Método hidrotérmico:** consiste en someter a los precursores a presiones autógenas, en general se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar (Mesa, (2010)). Existen vías alternas de síntesis entre las que se destacan el uso de microondas y ultrasonido entre otros.
- **Método de precipitación:** la síntesis es llevada a cabo a temperatura ambiente, donde se tienen dos suspensiones acuosas equimolares de los precursores, el hidróxido de calcio y el fosfato de amonio, posteriormente se añade la solución de fosfato de amonio a la de hidróxido de calcio, el producto

obtenido se deja decantar durante tres días, luego se lava hasta alcanzar un pH neutro, propiciando HA con gran área superficial. (Ramírez, Albano, Karam, Dominguez, Sánchez, y González (2005)).

2.3.1.4 Aplicaciones

El estudio de sus propiedades ha sido de gran relevancia en los últimos años, por su potencial aplicación médica para trasplantes óseos y dentales (Spadavecchia y González, (2007)). También se pueden mencionar recubrimientos de prótesis ortopédicas, aumentos rígidos del tejido esponjoso, implantes para reconstrucciones maxilofaciales y periodontales, artefactos para accesos percutáneos y cirugía espinal.

A pesar de sus grandes propiedades de bioactividad y osteoconductividad, reportadas por Willmann en el año 1996, la HA continúa presentando cierto grado de fragilidad, por lo tanto la resistencia al impacto sigue siendo un problema cuando se requieren niveles de esfuerzos (Ono y Col., (1999)). Debido a esto se han realizado múltiples esfuerzos para mejorar las propiedades mecánicas utilizándola como carga para reforzamiento de polímeros, formando materiales compuestos. La tendencia reciente consiste en utilizar unas cerámicas bifásicas de HA y de β -TCP que se presenta en polvo, gránulos, bloques y cuñas (IMBONE Synthetics). Estas mezclas son usadas para rellenar y reemplazar hueso en implantes dentales, transportar productos orgánicos y como recubrimiento para implantes dentales. La mayoría de estos sustitutos óseos sintéticos han mostrado un excelente resultado histológico de osteoconductividad y osteointegración y por lo tanto son recomendadas como cerámicas bioactivas, sin embargo, no se han logrado mejoras mecánicas significantes. (Legeros, y col., (2003)).

2.4 BIOMATERIALES COMPUESTOS

Los biomateriales compuestos están formados por una fase discontinua, también llamada carga, de la cual dependen muchas de las propiedades mecánicas, y por una fase continua o matriz, la cual puede ser polimérica, cerámica o metálica. En la actualidad, la mayoría de los biomateriales compuestos están formados por matrices poliméricas no reabsorbibles.

Los biocompuestos con matriz polimérica reforzados con cerámicas para la sustitución de tejidos duros son una opción muy interesante. Por un lado, la cerámica aporta biocompatibilidad asociada a su similaridad con la composición del hueso, dureza y buen comportamiento frente al desgaste y la corrosión (Ramírez y col., (2005)). El polímero por su parte disminuye el módulo elástico del material compuesto haciéndolo más próximo al del hueso real lo que disminuye las tensiones que se generan en las uniones del implante con el hueso. En este sentido se han investigado numerosas combinaciones cerámica-polímero que actualmente siguen en desarrollo como por ejemplo PEAD/HA (Albano y col., (2010)), PP/HA (Ramírez y col., (2005), Albano y col., (2010)), PU/HA (Rangel y col., (2007)), entre otros. Sin embargo, el gran problema que existe con este tipo de materiales es su baja tenacidad, fiabilidad y resistencia mecánica frente a la presencia o formación de defectos.

2.5 GENERALIDADES DE POLÍMEROS CARGADOS.

De acuerdo con Pukánszky y col. (1999), las características de los polímeros cargados vienen dadas por los siguientes factores: *las propiedades de los componentes*, tanto las propiedades de la matriz como las de la fase carga influyen fuertemente en las propiedades finales del compuesto; *la composición*, el contenido de carga en un material compuesto influencia las propiedades específicas del mismo dentro de un rango amplio, ya que mejora significativamente algunas de ellas, así como también existe la posibilidad de perjudicar otras, en caso de estar en presencia de un alto contenido de carga se puede alterar el modo de falla dúctil a frágil del material, así como puede disminuir la resistencia a la fatiga del compuesto; *las interacciones interfaciales*, las interacciones partícula-partícula inducen la formación de aglomerados, mientras que la interacción matriz-carga permite el desarrollo de una interfase con propiedades diferentes de aquéllas de los componentes originales. Finalmente pero no menos importante *la estructura*, se espera lograr una buena distribución y una dispersión homogénea de la carga en la matriz que la soporta, con la finalidad de asegurar una transferencia de carga efectiva entre ambas fases. No obstante, esto no ocurre siempre, y, frecuentemente, surgen estructuras relacionadas

con efectos de agregación y/o aglomeración de las partículas que conforman la fase reforzante. Para hacer más comprensivo este último factor, en la Figura N° 13, se pueden observar cuatro casos distintos de distribución y dispersión de carga: en el caso a) mala dispersión y mala distribución, b) buena dispersión pero mala distribución de las partículas reforzantes, c) buena distribución pero mala dispersión de la carga y, por último, d) adecuada distribución y adecuada dispersión de carga.

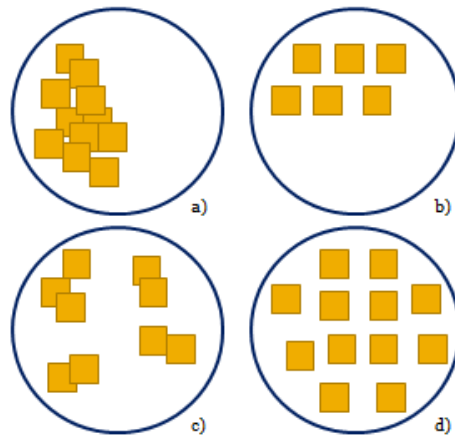


Figura N° 13. Casos de dispersión y distribución de carga en una matriz. (Hu y col. (2006)).

2.6 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POLIMEROS-CERÁMICAS

En la literatura se han reportado diferentes métodos de procesamiento para la elaboración de polímeros reforzados con cargas nanométricas. Los más utilizados son los siguientes:

- ✓ **Mezclado en fundido:** por extrusión, consiste en la incorporación directa de carga en el polímero fundido. Este proceso se utiliza comúnmente para la fabricación de nanocompuestos con polímeros insolubles en solventes comunes. Las ventajas de este tipo de mezclado son: la rapidez, la simplicidad y la compatibilidad con las rutas de procesamiento industriales estándares, ausencia de solventes, que pueden contaminar los nanocompuestos. Sin embargo, una desventaja del método es que no se obtiene una buena dispersión de la carga. (Coleman y col., (2006); Baniyadi y col., (2010)).
- ✓ **Polimerización *in situ*:** consiste básicamente en dispersar la carga en los monómeros y luego llevar a cabo la polimerización de estos últimos. Las

ventajas que se pueden mencionar de este método son: el reforzamiento que se logra a escala molecular, buena dispersión de la carga y como consecuencia de esto existe una mayor fuerza de adhesión entre el polímero y la carga (Baniyadi y col., (2010)) mientras que la mayor limitación sería controlar la polimerización, que puede verse modificada por la carga utilizada (Coleman y col. (2006)).

- ✓ **Dispersión y mezclado en solución:** consiste en usar un mismo solvente en el cual la carga es dispersada y el polímero es disuelto paralelamente y posteriormente se mezclan. Uno de los beneficios de este método es que la agitación de la carga nanométrica en un solvente determinado facilita su desagregación y dispersión.

2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

En la caracterización de los materiales compuestos polímero-cerámica se llevan a cabo diversos estudios, entre los cuales se pueden mencionar los químicos, térmicos y mecánicos.

2.7.1 Análisis químico

2.7.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

Un espectro de infrarrojo representa una huella digital de la muestra, con picos de absorción que corresponden a la frecuencia de vibración entre los enlaces de los átomos que conforman el material. Como cada material es diferente y están compuestos por una combinación de átomos distinta, implica que dos compuestos no pueden producir el mismo espectro infrarrojo. Por lo cual, el espectro de infrarrojo ha resultado ser una técnica positiva para identificar (análisis cualitativo) cualquier tipo de material. (Thermo Nicolet Corporation, (2001)).

En general, esta técnica permite determinar la estructura molecular de un compuesto químico, la presencia y ausencia de grupos funcionales, las vibraciones de los enlaces presentes, debido a que requieren de poca cantidad de muestra y no son destructivas. La región infrarroja del espectro electromagnético corresponde a frecuencias que se encuentran justo por debajo de la región visible y por encima de las ondas de microondas. El espectro infrarrojo opera en la región comprendida entre

2,5 y 16 μm (4000 a 625 cm^{-1}) que es la utilizada en química orgánica para el estudio estructural de las moléculas. (Wade, (2004)). La frecuencia de vibración se puede calcular a través de las siguientes ecuaciones: (Skoog y col., (2005)).

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \nu \times c \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

ν_m : es la frecuencia de la vibración.

k: es la fuerza del enlace.

μ : es la masa reducida.

ν : es el número de ondas [cm^{-1}]

c: la velocidad de la luz = 3×10^{10} [cm/s].

m_1 y m_2 : son las masas de los átomos unidos por el enlace [g].

2.7.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para aplicar esta técnica se utiliza rayos X, definidos por su banda de frecuencias, que está comprendida entre la de la radiación ultravioleta y la de los rayos γ . Este tipo de radiación se produce cuando una partícula de masa pequeña pero altamente energética (con una elevada energía cinética) incide en un elemento material. La colisión produce una perturbación en la materia y parte de la energía se dedica a producir los rayos X.

Dada la naturaleza de las muestras se utilizará la difracción de polvo cristalino. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es: (a) espaciado interplanar, (b) índices de Miller de las reflexiones, (c)

dimensiones de la celda y del tipo de red, (d) intensidad relativa de las difracciones, (e) identificación de los compuestos cristalinos, (f) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y (g) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Generalmente, para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). El tamaño de cristal de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico, a la altura media, aumenta al disminuir el mismo. La ecuación de Scherrer (ecuación 3) proporciona este valor:

$$t = \frac{K*\lambda}{(\beta-\beta_0)*\cos \theta} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

K: es la constante de Scherrer (0,9)

λ : es la longitud de radiación de la fuente Cu (1,54178)

θ : ángulo de difracción, [radianes].

$\beta-\beta_0$: es el ensanchamiento medio del perfil de difracción, [radianes].

t: el tamaño de los cristalitos, [Amstrong].

Esta técnica no destructiva se usa para determinar la estructura cristalina de una sustancia, tipo de sustancia y tamaño de partícula o cristal; también se utiliza ampliamente en el campo de la medicina para generar imágenes de rayos X.

2.7.1.3 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Esta técnica se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo.

2.7.2 Análisis térmico

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado

2.7.2.1 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. El DSC puede ser utilizado para caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas.

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico Vs. temperatura o Vs. tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de instrumentación utilizados en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC

pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la ecuación 4.

$$\Delta H = KA \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

ΔH : es la entalpía de la transición, [J/g].

$^{\circ}K$: es la constante calorimétrica, [J/g].

A: es el área bajo la curva.

La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas (Skoog y col., (2005); Dean, (1995); Pungor y Erno, (1995)).

Además, mediante la técnica DSC se puede determinar el porcentaje de cristalinidad de los polímeros, el cual se define a partir de la Ecuación 5:

$$\%Cristalinidad = \frac{\Delta H_m(T)}{\Delta H_m(100\% \text{ cristalino})} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

$\Delta H_m(T)$: entalpía de fusión del polímero, que se obtiene calculando área bajo la curva que describe el pico de fusión [J/g]. (En el caso de los materiales compuestos se debe normalizar este valor para no tomar en cuenta la masa de la carga).

$\Delta H_m(100\% \text{ cristalino})$: entalpía de fusión del polímero totalmente cristalino, suministrada en la bibliografía para cada polímero [J/g].

2.7.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la

temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada, y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. En la Figura N° 14 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial. (Skoog y col., (2005)).

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación.

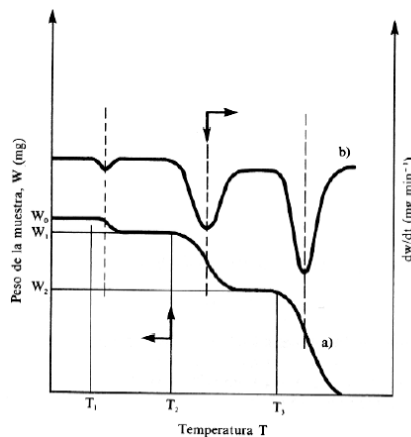


Figura N° 14. Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo). Fuente: (Skoog y col., (2005)).

2.7.2.3 Índice de Fluidéz (MFI)

El índice de fluidéz (en inglés: Melt Flow Index, MFI) se define como la tasa de flujo másico de un polímero que fluye durante 10 minutos a través de un capilar

con dimensiones específicas de longitud y diámetro, bajo condiciones controladas de presión y temperatura. El MFI es un parámetro empírico que sirve como una medida indirecta del peso molecular del polímero, ya que si se mide un alto índice de flujo, se está en presencia de un polímero con bajo peso molecular y viceversa. También permite evaluar la habilidad de un determinado material fundido para fluir bajo presión. Este parámetro guarda una relación inversamente proporcional con la viscosidad del material bajo condiciones determinadas. A medida que el polímero es menos viscoso, el polímero fluye con mayor facilidad y viceversa.

La determinación del MFI se lleva a cabo en un instrumento denominado plastómetro, el cual está conformado por un reservorio, un tubo capilar al fondo del mismo, un pistón que impulsa el material a través del tubo capilar y cargas o pesos necesarios para mover el pistón. (Billmeyer, (1975)).

2.7.3 Análisis morfológico

2.7.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En un microscopio electrónico de transmisión, el haz de electrones se hace pasar a través de la muestra y, como resultado de esta interacción, asumen trayectorias definidas. Dependiendo de las trayectorias con las cuales los electrones transmitidos a través de la muestra entran al campo magnético, éstos serán desviados en mayor o menor medida por el mismo proporcionando el contraste en la imagen. Una vez que los electrones abandonan el lente son enfocados en un punto determinado para generar una imagen de la muestra. En virtud a la pequeña longitud de onda de los electrones, con un microscopio electrónico de transmisión moderno es posible alcanzar magnificaciones de hasta un millón de veces con resoluciones de 0,1 nm, lo cual permite el estudio de las características micro-estructurales de las muestras bajo observación. Esta técnica proporciona información visual sobre la morfología de la muestra, así como información sobre las características de su estructura cristalina y su composición química. (Bozzola y Russell, (1999)).

2.7.3.2 Caracterización de la porosidad

Los métodos más utilizados para caracterizar la porosidad se basan en el fenómeno de la adsorción. La adsorción de un gas sobre un sólido consiste en la interacción entre las moléculas gaseosas y la superficie del sólido, que conlleva un aumento de la cantidad de gas en las proximidades de la interfase. Si las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y el sólido son débiles, del tipo de las responsables de la no idealidad de los gases, el fenómeno se conoce como fisisorción, y tiene carácter universal, es decir, ocurre siempre que un gas adsorbible se pone en contacto con una superficie. El gas que se encuentra en la franja cercana a la interfase, en la cual existe en una mayor concentración, se denomina adsorbato. En el contexto de la fisisorción, conviene clasificar los poros de los sólidos de acuerdo con sus tamaños: (Ruiz, (1989))

- ✓ Los poros cuya anchura excede de unos 50 nm se llaman macroporos.
- ✓ Los poros cuya anchura está comprendida entre 2 nm y 50 nm se llaman mesoporos.
- ✓ Los poros cuya anchura no excede de unos 2 nm se llaman microporos.

A continuación se explican los conceptos de densidad aparente, isoterma de adsorción, área superficial.

Se habla entonces de densidad aparente, definida como la masa del sólido dividida entre el volumen encerrado en una superficie envolvente ficticia que señala los límites del sólido, y en la cual queda incluido el volumen vacío de los poros.

La isoterma de adsorción es la forma más directa y común de recoger los datos experimentales de adsorción, y consiste en una representación de la presión del gas adsorbible frente a la cantidad de adsorbato sobre el sólido. En condiciones subcríticas, la presión suele expresarse como presión relativa (p/p_0), que es la presión absoluta (p) dividida por la presión de saturación del gas (p_0). Esta última es la presión de vapor del adsorbible líquido a la temperatura del experimento. En el eje de ordenadas, la cantidad de adsorbato sobre el sólido se suele dar como:

- ✓ -Volumen (cm³) medido en condiciones estándar (STP) por gramo de sólido.
- ✓ -Masa (g o mg) por gramo de sólido.
- ✓ -Tanto por ciento en peso de adsorbato sobre el sistema total adsorbente mas adsorbato.
- ✓ -Fracción de átomos o moléculas de adsorbato por átomo de sólido.

Hay varios criterios para clasificar las isothermas de adsorción, pero normalmente se hace referencia a la clasificación Brunauer., Demming, L., Demming, W. y Teller, (1940). Se trata de una clasificación fenomenológica. Se examinaron una gran cantidad de isothermas y se clasificaron por la forma, en cinco tipos a los que se añadió posteriormente un sexto tipo (Figura N° 15).

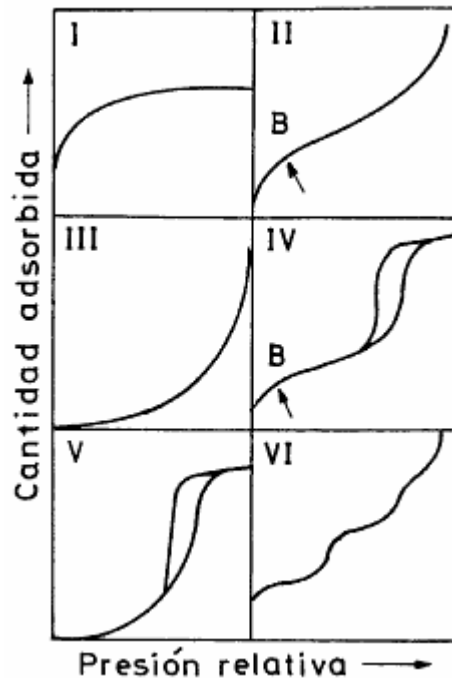


Figura N° 15. Tipos de isoterma de adsorción física. Fuente: (Ruiz, (1989))

El tipo I se caracteriza por una adsorción inicial que aumenta hasta llegar rápidamente a un valor límite. Es típica de quimisorción y suele llamarse isoterma de Langmuir porque responde a los postulados de esta teoría, en la que hay un cierto

número de centros activos en quimisorción que van siendo ocupados por átomos o moléculas adsorbidas. Sin embargo, es también una isoterma típica de fisorción cuando el sólido es microporoso. Las isothermas tipo II tienen una forma sigmoideal. Tras un primer tramo en el que la adsorción aumenta rápidamente, sigue otro aproximadamente lineal, de menor pendiente, y finalmente, otro tramo ascendente. El principio del tramo lineal se denomina punto B y marca el punto en que la monocapa está completa y comienza la segunda capa, por lo que es de importancia fundamental para el cálculo de la superficie específica. Las isothermas tipo III son análogas a las del tipo II pero convexas hacia el eje de abscisas durante todo su curso. Se encuentran en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbible es muy débil. No existe punto B, por lo que estas isothermas son poco adecuadas para el cálculo de superficies específicas. Las isothermas tipo IV son parecidas a las de tipo II, con dos diferencias importantes: (i) La aproximación a la presión relativa unidad no es asintótica sino que tiene lugar según un ángulo definido, casi plana, y (ii) existe un ciclo de histéresis. Las dos diferencias obedecen a la presencia de mesoporos. El fenómeno de histéresis se debe a que durante la adsorción el llenado por capas va ocurriendo primero en la primera capa, luego en la segunda y así sucesivamente hasta llegar a la condensación completa del gas dentro de los poros. La desorción por el contrario, está controlada por el tamaño de la boca del poro, por ello mientras más pequeña es la entrada del mismo mayor es la histéresis, puesto que se tiene que romper el menisco que ocurre cuando condensa el gas en el. Se han reportado diferentes tipos de histéresis mostradas en la figura 16, las cuales se encuentran asociadas a la forma de los canales.

Las isothermas tipo V guardan la misma relación con las de tipo III que las de tipo IV con las de tipo II, es decir, se encuentran en sólidos mesoporosos en los que la interacción adsorbente-adsorbible es muy débil. Son raras y poco adecuadas para el análisis de superficie específica. La isoterma tipo VI, o isoterma en escalera, puede considerarse una variante del tipo II en superficies muy homogéneas. Se encuentran

cuando hay diferencias marcadas, no sólo entre los calores de adsorción de la primera capa y el resto, sino en capas sucesivas a partir de la segunda. (Ruiz, (2004)).

El área superficial de un sólido es un parámetro vinculado a su estructura porosa y de gran importancia analítica. En el ámbito experimental, el concepto de área superficial va ligado al de monocapa orientada, formulado por Langmuir a raíz de las investigaciones que realizó entre 1909 y 1916. Posteriormente Brunauer, Emmet y Teller (1938), desarrollaron a partir de los estudios de Langmuir el método BET, su interés radica en una mejor definición del intervalo lineal, lo que trae consigo un cálculo más fiable, es una teoría de adsorción molecular de monocapas, a la absorción de múltiples capas.

En este sentido, el área superficial de un sólido se determina por la cantidad de moléculas de un adsorbato que forma la monocapa (la primera capa sobre la superficie del sólido) a partir de la ecuación de BET (Ecuación 6):

$$\frac{P}{v(P_0-P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

P es la presión de equilibrio de los adsorbatos a la temperatura de adsorción, [mmHg].

P₀ es la presión de saturación de los adsorbatos a la temperatura de adsorción, [mmHg].

v es la cantidad de gas adsorbida [cm³/g]

v_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa [cm³/g].

C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción en las capas (adm).

El área superficial se obtiene al graficar los valores de P/v(P₀-P) en función de P/P₀, y el rango de linealidad de la grafica solo se obtiene para presiones relativas (P/P₀) comprendidas entre 0,05 y 0,35. La pendiente M y la intercepción I se usan

para calcular el valor de v_m y C como se indica en las ecuaciones 7 y 8 (Métodos y Técnicas Analíticas, (2010)).

$$I = \frac{1}{v_m C} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$M = \frac{C-1}{v_m C} \quad \text{Ecuación 8}$$

El valor de v_m es el que se utiliza para el cálculo del área superficial específica de una muestra y en esto se basan los equipos destinados a calcular dicha área. Clásicamente, las mediciones son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen el volumen de gas que compone la monocapa y en consecuencia el número de moléculas. Posteriormente se calcula el área superficial de la muestra (Métodos y técnicas analíticas, 2010).

2.8 PROPIEDADES MECÁNICAS TENSILES DE MATERIALES COMPUESTOS POLÍMERO-CERÁMICA.

La determinación de propiedades mecánicas de materiales consiste en la aplicación y medida de cargas, la medida de deformaciones, el establecimiento de relaciones cuantitativas entre las cargas y deformación, y el examen de las probetas ensayadas.

Para la realización de los ensayos, generalmente se aplica un movimiento controlado de separación entre las mordazas y se determina la resistencia que ejercen los materiales a la acción de este desplazamiento.

Las propiedades mecánicas frecuentemente evaluadas de los materiales, como el módulo elástico, el esfuerzo a fluencia, y el esfuerzo a la ruptura son resultados determinados en un ensayo de tracción. El ensayo de tracción se realiza aplicando

fuerzas axiales al eje de la probeta o normales a la sección que provocan cambios en la longitud y en su dimensión transversal (Figura N° 16).

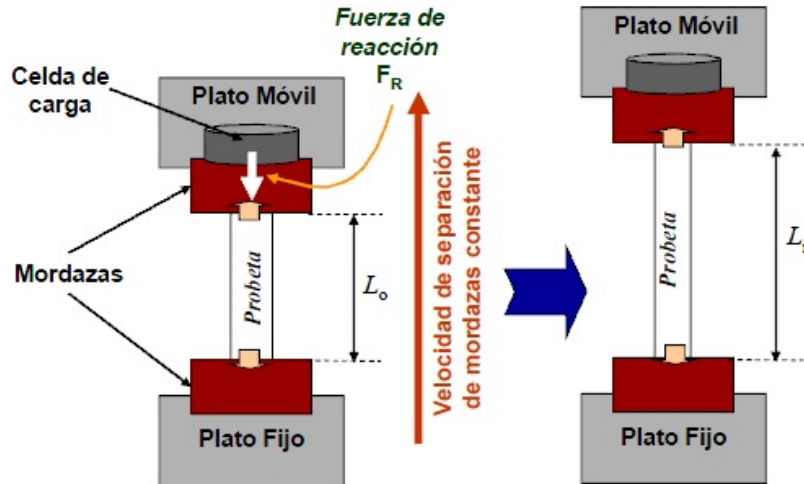


Figura N° 16. Cuerpo ensayado a sollicitación uniaxial. Fuente: “Grupo de polímeros USB”

Desde el punto de vista mecánico los materiales poliméricos presentan un comportamiento complejo, debido a la dependencia que tienen sus propiedades con la temperatura y la velocidad de deformación, esto se atribuye a su comportamiento viscoelástico, que en primera aproximación es producto de los altos tiempos de relajación de los procesos microscópicos, debido al alto peso molecular de ellos. En otras palabras, asociado a la movilidad molecular, la cual puede ocurrir de diferentes formas:

- ✓ Vibración y/o rotación de grupos químicos en el esqueleto de la cadena. En caso de polímeros vinílicos también se debe considerar los sustituyentes
- ✓ Estiramientos de enlaces y distorsión de ángulo de enlaces.
- ✓ Deslizamientos de segmentos de cadena sobre otros, sin destruirse enredos moleculares.
- ✓ Desenredo molecular, permitiendo el completo flujo de las cadenas.
- ✓ Dependiendo del tipo de movilidad molecular, puede ocurrir “eventos” tanto de forma inmediata (cambio o distorsión en el ángulo y longitud de enlace en la cadena) como en función del tiempo (desenredo molecular).

Los materiales poliméricos pueden presentar diferentes tipos de comportamiento, los cuales además se pueden tener para un mismo material sólo modificando la temperatura del ensayo o velocidad de ensayo. (Ward y Hadley 1993)

En la Figura N° 17, se evidencia que a bajas deformaciones (curvas a,b y c) sufren una deformación elástica, es decir, puede volver a su estado inicial al cesar la fuerza; específicamente la curva es característica de los materiales frágiles (se rompen al deformarse elásticamente); la curva b es típico de los materiales que no pueden estabilizar el cuello y la curva c es característica de un material dúctil, es decir, estabilizan cuello. Al observar la curva d, se tiene que es la típica curva para un material elástomérico (comportamiento tipo caucho), es decir, el material sufre altas deformaciones del tipo elásticas (para un material ideal sería en toda la curva de tracción deformación). Si el material sufre una deformación elástica en casi toda la curva y vemos la forma de la curva “d” se puede concluir que el material sufre una deformación del tipo elástico-no lineal, y si se quisiera emplear una relación como la anterior se tendría que definir un módulo que fuese dependiente de la deformación. En este sentido se definen las relaciones que se pueden obtener a partir de un estudio de tracción.

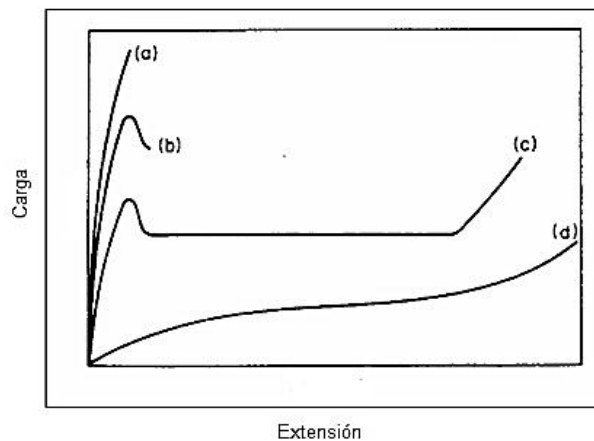


Figura N° 17. Curvas típicas para ensayos de tracción-deformación.: a) fractura frágil; b) fractura dúctil; c) formación de un cuello (punto de fluencia) y “cold-drawing” y d) deformación homogénea (comportamiento tipo goma).Fuente: (Ward y Hadley 1993)

2.8.1 Módulo elástico o módulo de Young

El módulo elástico o módulo de Young, E, es la pendiente de la curva esfuerzo deformación en su región elástica. Esta relación se rige por la ley de Hooke (Ecuación 9). Este módulo es una medida de la rigidez del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica. (Askeland, (1998))

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde E representa el módulo de Young [MPa], σ el Esfuerzo a la tensión [MPa] y ε la Deformación [Adim.].

Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlaces de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta indica que se requiere grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente, por lo tanto, el material tendrá mayor Módulo de Young.

2.8.2 Deformación elástica

La deformación elástica, se manifiesta como un proceso reversible, es decir el material almacena energía, por lo que cuando se cesa la fuerza externa, el material en esa zona es capaz de volver a su estado inicial, despidiendo la energía acumulada. En general esta zona elástica coincide con la zona lineal de la curva de tracción deformación. (Figura N° 18).

En cuanto a los polímeros semi-cristalinos siempre existirá dos fases o componentes: una cristalina y otra amorfa. En este tipo de materiales es muy importante ver el efecto de la temperatura de transición vítrea (T_g , transición que se refiere al comienzo de la existencia de movimientos asociados a la cadena principal), que sólo afecta a la fase amorfa. Si realizamos un ensayo de tracción por debajo de la T_g , tanto la parte amorfa como la parte cristalina tendrán un comportamiento similar pues ambos son rígidos, es decir de alto modulo, y el polímero tendrá un

comportamiento frágil. Sin embargo, cuando se realizan ensayos mecánicos por encima de T_g (y debajo de la temperatura de fusión de la zona cristalina), la fase amorfa ya no es un sólido y se comportara como un líquido viscoelástico, por lo que tendrá muy bajo módulo en comparación con la zona cristalina, por lo que se puede hablar de un material dúctil. (Palza 2004).

2.8.3 Punto de Fluencia o esfuerzo de cedencia

Es el esfuerzo a la cual la deformación plástica se hace importante, divide los comportamientos elástico y plástico de un material (Askeland, (1998)). El punto de transición, también denominado punto de fluencia (“yield point”) queda caracterizado por una tensión y deformación particular denominados de fluencia.

En la curva esfuerzo-deformación (Figura N° 18) este punto está caracterizado por el máximo que aparece en esa curva antes de caer el valor de la tensión, en todo caso cuando no aparece este máximo es recurrente tomar la intersección de la recta asociada con la zona elástica con la recta de la zona plástica. Es importante señalar que la aparición del punto de fluencia coincide generalmente con la aparición de un cuello (“necking”) en la probeta, caracterizado por una disminución muy marcada en la sección transversal de ésta, en un punto particular, por lo que el material en esa zona estaría recibiendo una carga o tensión mucho mayor que la que se grafica normalmente (tensión nominal) producto de la disminución del área en ese punto.

2.8.4 Deformación plástica

Se puede definir como aquel proceso donde producto de la deformación el sistema pierde energía, es decir, parte de la energía que se le entrega al material para ser deformado no se recupera, por lo que el material sufre una deformación permanente. Es importante señalar que cuando se llega a esta zona de deformación plástica y al material se le cesa la fuerza externa, existirá una recuperación, que no será total, la cual está asociada a la parte elástica de la deformación. (Palza 2004)

2.8.5 Esfuerzo a la tensión

Es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo-deformación (Figura N° 18). En muchos materiales dúctiles, la deformación no se mantiene uniforme, en cierto momento, una región se deforma más que otras y ocurre una reducción local de importancia en la sección recta. Esta región localmente deformada se conoce como zona de estricción. La resistencia a la tensión es el esfuerzo al cual se inicia este encuellamiento o estricción en materiales dúctiles.

2.8.6 Ductilidad

Es la capacidad de un material para deformarse plásticamente sin fracturarse. Esta medida puede tomarse ya sea como elongación o como reducción de área, dicha área se puede calcular mediante ecuación 10.

$$AR = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde AR reducción de área [Adim], frecuentemente expresada en porcentaje; A_f = área de la sección transversal en el punto de fractura, [mm^2] y A_0 área original, [mm^2].

2.8.7 Módulo de resistencia

El módulo de resistencia (E_r), es el área que aparece bajo la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación (Figura N° 18), es la energía elástica que un material absorbe o libera durante la aplicación y liberación de la carga aplicada respectivamente. En el caso de un comportamiento elástico lineal:

$$E_r = \frac{1}{2} (\text{Esfuerzo de cedencia}) * (\text{deformación a la cedencia}) \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde: E_r : módulo de resistencia, [MPa], Esfuerzo a la cedencia, [MPa] y deformación a la cedencia, [Adim.].

En la Figura N° 18 se muestran las zonas correspondientes para un ensayo típico de esfuerzo-deformación.

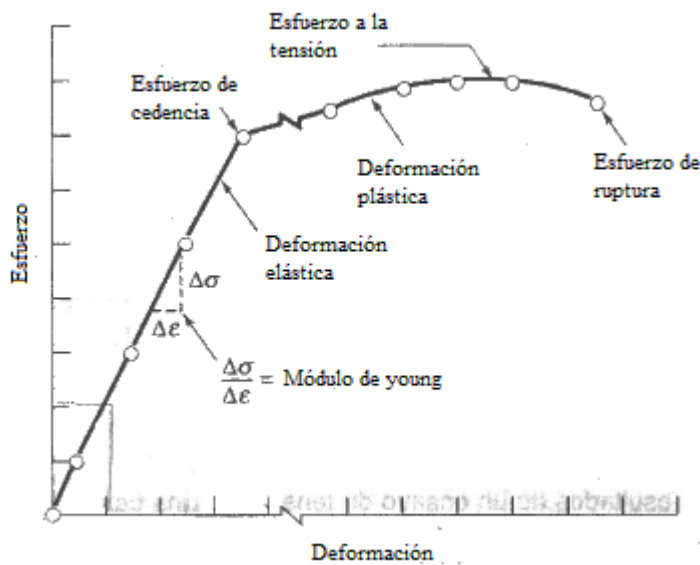


Figura N° 18. Curva esfuerzo-deformación. Fuente: (Askeland 1998)

2.8.4 Efecto de algunos parámetros sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos

Existen diversos parámetros que se deben considerar al momento de estudiar las propiedades mecánicas de un material compuesto, entre estos se encuentran la temperatura, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la estructura, y la microestructura; esto con el fin de entender mejor los cambios, ya que éstos tienen gran influencia sobre las características del proceso y las propiedades finales. En la tabla N° 9 se presentan las relaciones que existen entre dichos parámetros.

A los efectos de elaborar un material compuesto y obtener del mismo un alto desempeño es importante observar, en el material polimérico empleado como matriz, una buena fluidez y compatibilidad superficial con la fase dispersa. De esta compatibilidad dependerá una buena adhesión y, en consecuencia, una efectiva transmisión de la carga. La plasticidad del polímero va a determinar su capacidad de transmitir los esfuerzos al resto de las partículas que componen la estructura, de forma tal que se evite el inicio o la propagación de una fractura que conduzca a una rotura catastrófica. (Sánchez, (1994)).

Tabla 9. Influencia de parámetros moleculares sobre las propiedades físicas.

Parámetro	Tensión	Elongación	Cedencia	Tenacidad	Fragilidad	Dureza	Resistencia a la abrasión	Temperatura de Reblandecimiento	Viscosidad del fluido	Adhesión	Resistencia Química	Solubilidad
Aumento en el PM	I	I	I	I	I	I	I	I	I	D	I	D
Aumento en la amplitud de la distribución de pesos	D	I	I	D	I	I	D	D	D	I	D	N A
Incremento en la ramificación	M	D	I	D	M	I	I	I	I	D	D	M
Aumento en la rigidez de la cadena principal	I	D	I	D	I	I	D	I	I	D	I	D
Adición de unidades polares a la cadena	I	I	I	I	I	I	I	V	I	I	D	I
Adición de cadenas polares laterales	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	D	I
Aumento en la cristalinidad	D	D	I	D	D	I	I	I	I	D	I	D
Adición de ramificaciones cristalizables	I	I	I	I	I	I	I	NA	V	NA	-	+

I: incrementa, D: disminuye, M: Máximo, NA: No aplica. Fuente: Sánchez, (1994)).

2.9 PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS TENSILES DE MATERIALES COMPUESTOS POLÍMERO-CERÁMICA

El objetivo de la simulación computacional es resolver los modelos teóricos en su total complejidad, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, haciendo uso intensivo (y extensivo) de computadores. Permite estudiar las propiedades de sistemas de muchas partículas.

Los sistemas estudiados van desde cientos a miles y últimamente incluso a decenas de millones de átomos. Los aspectos que pueden ser estudiados incluyen propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas. Es por ello que se definen los modelos constitutivos como: las relaciones entre las variables termodinámicas o mecánicas de un sistema físico (presión, volumen, tensión,

deformación, temperatura, densidad, entropía, etc.). Cada material o sustancia tiene una ecuación constitutiva específica, dicha relación sólo depende de la organización molecular interna.

En general, los modelos constitutivos que analizan el comportamiento en deformación de los materiales están tradicionalmente por una de las dos siguientes necesidades:

- ✓ Desarrollo de los modelos constitutivos para la implementación en herramientas de análisis explícitas como, por ejemplo, métodos numéricos.
- ✓ Modelos constitutivos desarrollados exclusivamente para profundizar cuantitativamente en las relaciones entre variables de entrada microestructurales y la respuesta macroscópica tensión-deformación.

Los modelos que abordan la primera condición son llamados generalmente modelos fenomenológicos y se suelen enmarcar dentro de los llamados modelos macromecánicos, pues generalmente describen el comportamiento del material en base a parámetros cuantificables experimentalmente pero a costa de ignorar los detalles de los mecanismos microestructurales. Los modelos que satisfacen la segunda condición son los llamados modelos micromecánicos y generalmente requieren un esquema de regulación para traspasar a mayor escala y, por tanto, no están definidos por un conjunto de ecuaciones en forma cerrada. Existe una tercera aproximación intermedia, denominados modelos mesomecánicos o micromacromecánicos y que utilizan conceptos mezclados de los anteriores para una mejor comprensión de los fenómenos microscópicos.

2.9.1 Modelos constitutivos micromecánicos

En la actualidad existen diversos micro modelos para el análisis de materiales compuestos. Los mismos se concentran en el estudio del comportamiento del material a nivel interatómico (Obraztsov y Vasilev, 1982).

El modelo de Kerner (1956) fue desarrollado inicialmente para calcular el módulo de corte de los compuestos. Considera el número de Poisson de la matriz

como un valor importante y que las partículas son esféricas. Este modelo está basado en que no existe interacción entre partícula-partícula o matriz-partícula. (Ecuación 12).

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{15(1-\nu_m) \phi_f}{8-10\nu_m \phi_m} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

E_c = módulo del compuesto, [MPa.]

E_m = módulo de la matriz, [MPa].

ν_m = el número de poisson de la matriz, [Adim].

ϕ_f = fracción volumétrica de la carga, [Adim].

ϕ_m = fracción volumétrica de la matriz, [Adim].

Los resultados de Kerner y Hermans fueron la base para las ecuaciones de Halpin-Tsai (H-T). Halpin y Tsai, (1976) expresaron de una forma compacta las ecuaciones de Kerner y Hermans. Estas ecuaciones (ecuaciones 13,14 y 15) se han encontrado para predecir valores de la rigidez de compuestos con alto contenido de carga.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1} + \zeta} \quad \text{Ecuación 14}$$

$$\phi_f = \frac{\frac{W_f}{\rho_f}}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{(1-W_f)}{\rho_m}} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde:

E_c = módulo del compuesto, [MPa].

E_m = módulo de la matriz, [MPa].

E_f = módulo de la carga, [MPa].

ζ = factor de forma, [Adim].

ϕ_f = fracción volumétrica de la carga, [Adim].

W_f = fracción en peso de la carga, [Adim].

ρ_f = densidad de la carga, [Kg/m³]

ρ_m = densidad de la matriz, [Kg/m³].

Teniendo en cuenta lo anterior, Lewis y Nielsen modificaron las ecuaciones de H-T (ecuaciones 16, 17 y 18), tomando en cuenta el efecto de la forma de las partículas y la orientación o el tipo de empaquetamiento para un sistema de dos fases, para ello introdujeron un nuevo parámetro el fracción de empaquetamiento máximo mediante la función ψ . (Lewis y Nielsen, 1970).

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta B \phi_f}{1 - B \psi \phi_f} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$B = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{+ \zeta}} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{m_{empa}}}{\phi_{m_{empa}}^2}\right) \phi_f \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde:

E_c = módulo del compuesto, [MPa].

E_m = módulo de la matriz, [MPa].

E_f = módulo de la carga, [MPa].

ζ = factor de forma, [Adim].

ϕ_f = fracción volumétrica de la carga, [Adim].

$\phi_{m_{empa}}$ = fracción de empaquetamiento máximo, [Adim].

El principal problema en el análisis de materiales compuestos es la determinación del módulo elástico del conjunto. El modelo desarrollado por Takayanagi (1963) para fases dispersas en general, puede utilizarse para polímeros semicristalinos sobre la T_g , (Tandon y Weng, (1984)). La expresión mostrada es válida sólo para una transferencia eficiente de las tensiones en la dirección perpendicular de la tensión, y tiene la forma de la ecuación 19.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{\phi}{\lambda E_A^* + (1-\lambda)E_B^*} + \frac{1-\phi}{E_B^*} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde:

E^* = Módulo del material, [MPa].

E_A^* = Módulo de la carga o fase amorfa, [MPa].

E_B^* = Módulo de la matriz o fase semi-cristalina, [MPa].

ϕ = Fracción volumétrica de las fases, [Adim].

λ = Factor de forma, [Adim].

2.9.2 Modelos constitutivos macromecánicos

Los macromodelos expresan el comportamiento constitutivo del material compuesto como si se tratase de un solo material. En todos los modelos macromecánicos se asume que el comportamiento del material es básicamente función de tres variables: tensión, deformación y temperatura y sus ratios de variación de asociados. Estas tres variables son interdependientes y el comportamiento del material será función no lineal de esas variables.

Dentro de esta gama se encuentra el Método de los Elementos Finitos se encuentra asociado a la programación de los algoritmos que le definen, para ser empleado en múltiples aplicaciones de la ingeniería. De hecho, su ventaja radica en la iteración de los cálculos sobre una gran cantidad de elementos, permitiendo así realizar un modelo matemático de cálculo del sistema real, más fácil y económico de modificar que un prototipo. (Chaves y Minguez, (2010)).

Este método se basa en la expansión de la serie de Taylor y consiste en representar la continuidad en una serie de nodos donde la interacción entre los nodos vecinos es gobernada por la ecuación diferencial, remplazando los diferenciales por su primer desarrollo en la serie de expansión de Taylor. (Steinberger, 2006).

Al calcular la diferencia de una variable sobre un intervalo finito, ésta se denomina diferencia finita, dichas diferencias vienen expresadas sobre la base de operadores lineales, siendo las ecuaciones 20 a la 23 las más empleadas.

➤ Operador de diferencia hacia adelante:

$$\Delta f(x) = f(x + h) - f(x) \quad \text{Ecuación 20}$$

➤ Operador de diferencia hacia atrás:

$$\nabla f(x) = f(x) - f(x - h) \quad \text{Ecuación 21}$$

➤ Operador de diferencia central:

$$\delta f(x) = f\left(x + \frac{h}{2}\right) - f\left(x - \frac{h}{2}\right) \quad \text{Ecuación 22}$$

➤ Operador de valor medio:

$$\mu f(x) = \frac{1}{2} \cdot \left[f\left(x + \frac{h}{2}\right) - f\left(x - \frac{h}{2}\right) \right] \quad \text{Ecuación 23}$$

En cualquier sistema a analizar se puede distinguir entre:

- **Dominio:** Espacio geométrico donde se va a analizar el sistema.
- **Condiciones de contorno:** Variables conocidas y que condicionan el cambio del sistema: cargas, desplazamientos, temperaturas, voltaje, focos de calor,...
- **Incógnitas:** Variables del sistema que deseamos conocer después de que las condiciones de contorno han actuado sobre el sistema: desplazamientos, tensiones, temperaturas, entre otros.

En cuanto al desarrollo de programas basados en la Técnica de los Elementos Finitos se definen tres secciones básicas:

- **Pre-proceso:** en esta fase, el dominio es discretizado en elementos finitos, se eligen las cargas, las condiciones de contorno, y también se establecen las características del material.
- **Solución del Análisis de los Elementos Finitos:** en esta fase se construye la “matriz de rigidez” de cada elemento y se ensamblan (unen), construyendo así la “matriz de rigidez global”, se resuelve el sistema de ecuaciones y se imprimen los resultados en ficheros que son utilizados en el post-proceso.
- **Post-proceso:** se procesan los resultados en forma de imágenes y/o con otras herramientas, ya que la cantidad de información suele ser demasiado grande para manejarla manualmente.

Una vez definido el problema a analizar, básicamente son dos los factores más importantes que influyen en los resultados:

- Tipo de elemento (aproximación de la función incógnita).
- Número de elementos (discretización).

El número de elementos finitos considerado está directamente correlacionado con la precisión de los resultados. Es importante considerar que el número de

elementos finitos también está condicionado por la forma del dominio, es decir, cuanto más complejo sea el dominio a discretizar, más elementos finitos se necesitan para obtener con exactitud la forma del dominio.

2.10 PROPIEDADES BIOLÓGICAS

Para estudiar la biocompatibilidad de materiales compuestos en primera instancia se realizan ensayos mediante estudios *in vitro*, los cuales consisten en crear un ambiente artificial, fuera de organismos vivos, en los que se coloca el implante en presencia de células osteoblásticas. Los osteoblastos son células del hueso, sintetizadoras del tejido óseo, por lo que están involucradas en el desarrollo y el crecimiento de los huesos (Figura N°19). Derivan de los preosteoblastos y suelen considerarse células con diferenciación terminal y por tanto incapaz de dividirse, no obstante existen datos que sugieren que, al menos en parte, conservan la capacidad de proliferar. Los osteoblastos se hallan en contacto directo con las superficies óseas formando grupos compactos de una sola capa de espesor. De manera característica el núcleo de estas células se sitúa en el extremo que se halla más alejado de la superficie ósea sobre la que asientan. Tanto *in vivo* como *in vitro* los osteoblastos pasan sucesivamente por tres estadios funcionales: (a) proliferación celular y síntesis de los componente orgánicos de la matriz ósea, (b) maduración de la matriz ósea (cambios en la composición y organización de la matriz que la hacen competente para ser mineralizada) y (c) depósito de mineral. *In vitro* se ha comprobado que estos estadios coinciden con la activación sucesiva de una serie de genes: c-fos, c-jun, histona H4, colágeno tipo I, fibronectina y factor transformante β (proliferación y síntesis de los componente orgánicos de la matriz ósea); fosfatasa alcalina (maduración de la matriz); sialoproteína ósea, osteopontina y osteocalcina (depósito de mineral).

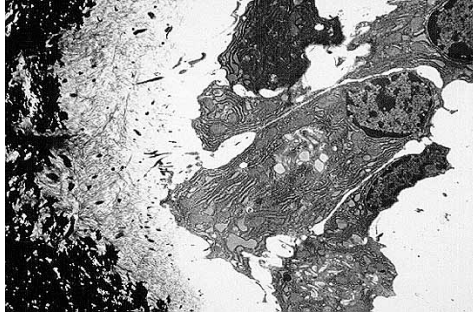


Figura N° 19. Osteoblastos sobre un ribete de osteoide. Fuente: (Serrano, (1998)).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Para lograr el alcance de los objetivos propuestos, la metodología que se cumplió es la descrita a continuación.

3.1 SÍNTESIS DE LAS APATITAS

La síntesis de la apatitas se realizó mediante el método de precipitación química, los precursores $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ se prepararon en solución con agua desionizada en un volumen de 250 ml, cada uno. De acuerdo a la apatita que se desea obtener se varió la relación Ca/P entre 1,5 y 1,67. Luego cada solución de los precursores se colocó en agitación continua durante 30 minutos a temperatura ambiente, con el fin de asegurar soluciones homogéneas. Se controló el pH de las soluciones entre 7 y 7,5 agregando HCl. Transcurrido ese tiempo se agregó la solución de fosfato de amonio gota a gota (manteniendo la agitación) en la solución de hidróxido de calcio y se dejó en agitación continua durante 30 minutos para garantizar una solución homogénea. Posteriormente, se trasvasó la solución de la apatita y se dejó envejecer a 25 °C por un período de tiempo de tres 24 horas. La apatita sintetizada se trasvasó a cilindros cónicos de 50 ml cada uno, se aplicó la fuerza centrífuga durante 5 min a 8000 rpm para separar las fases y se secó a 80 °C durante 24 horas. Luego se molió en un mortero de ágata y se tamizaron para separar los aglomerados (Spadavecchia y González, (2007)).

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS APATITAS

3.2.1 Plasma acoplado inductivamente (ICP)

Se determinó la relación Ca/P mediante ICP. Para ello se realizó una curva de calibración con patrones de Ca y P. Una vez que se obtuvo la curva, la muestra fue digerida con HNO_3 , y aforada a 100 ml. Los análisis se realizaron por triplicado.

3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó la espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales de la apatita, la muestra se preparó en pastillas de KBr y el ensayo se llevó a cabo con un barrido de 64 scans, mediante un Thermo Scientific Nicolet i810.

3.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

Para determinar la estructura cristalina de la HA, se usó la técnica de difracción de rayos X, empleando un Siemens D5005 con una fuente de Cu. Adicionalmente para calcular el tamaño de las cristalitas se empleó la ecuación de Scherrer (ecuación 3).

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Mediante microscopia electrónica de transmisión se evaluó el tamaño y la morfología de la apatita. La muestra se preparó empleando el método de suspensión húmeda y se dispuso en el microscopio MET Jed 1220 a una longitud de onda de 100 Kev. Adicionalmente, se empleó el programa Digital MicrographTM para realizar mediciones promedio del tamaño de la partícula.

3.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de la apatita se estudió por TGA, empleando 10 mg de muestra, la cual se calentó desde 25°C a 700°C a una velocidad de 10°C/min en un Metler Toledo TGA/STA 851e.

3.2.6 Caracterización de la porosidad

Los valores de superficie específica y volumen de poro se han calculado a partir de la isoterma de adsorción experimental de nitrógeno N₂ a -196 ° C. Las medidas se han efectuado en un equipo volumétrico de fisisorción de N₂, modelo ASAP 2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry), utilizando alrededor de 100 mg de muestra. Antes de la medida de las isotermas, los materiales se desgasificaron en el mismo equipo a 250 °C y con el vacío 10⁻⁶ mbar. El software suministrado con

el equipo permite realizar fácilmente la determinación de la superficie específica y el volumen de poro por varios métodos de cálculo. A partir de la isoterma, se calcula el valor de la superficie BET y los volúmenes de poro.

3.3 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PEAD-HA

En la síntesis de los compuestos PEAD-Apatita se empleó el método de polimerización *in situ*, donde el objetivo principal del método es que las partículas de refuerzo formen en una íntima relación con las del polímero garantizando en la mayoría de los casos una buena dispersión de la carga en la matriz de polímero, sin que sea necesario el uso de un modificador de la interfase. Para ello se agregó la carga previamente suspendida en el Tolueno, posterior a esto, se agregó el co-catalizador MAO disuelto en el solvente, estos se dejaron en agitación durante 10 min. Al transcurrir este tiempo se agregó al reactor el pre-catalizador Cp_2ZrCl_2 disuelto en el tolueno e inmediatamente se abrió la válvula que permite el paso del flujo del monómero, la polimerización se realizó bajo las siguientes condiciones: 10°C, 2000 rpm, 100 ml de solvente, 30 min, una relación [Al]/[Zr] de 500, las cuales fueron obtenidas mediante trabajos previos en el laboratorio y se varió el porcentaje de carga entre 5, 10 y 15% en peso. Vale la pena destacar que la manipulación de los reactivos para la polimerización se realizó empleando las técnicas de Schlenk bajo atmósfera inerte de argón y nitrógeno debido a que los reactivos y compuestos manipulados son altamente inestables al aire y muy reactivos al agua.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PE-APATITA

3.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó la espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales presentes en el compuesto, la muestra fue preparada en pastillas de KBr y el ensayo se llevó a cabo en 64 scans, mediante un Thermo Scientific Nicolet i810.

3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Mediante microscopía electrónica de transmisión se evaluó el tamaño y la dispersión de la apatita en la matriz polimérica. La muestra se preparó empleando el método de suspensión húmeda. Adicionalmente, se empleó el programa Digital MicrographTM para realizar mediciones promedio del tamaño de la partícula o aglomerados.

3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido, según el procedimiento descrito en la Norma ASTM D 3417. Previo a cada ensayo se borró la historia térmica de las muestras, calentando hasta una temperatura final de 190°C manteniéndolo a esta temperatura por un lapso de 3 minutos. A partir de esta temperatura se creó una nueva historia térmica, realizando un barrido hasta temperatura ambiente a 10°C/min, luego del cual, la muestra se calentó nuevamente hasta 190°C. Los calentamientos y enfriamientos fueron realizados en atmósfera de nitrógeno, usando una masa de muestra aproximadamente de 10 mg, en un Metler Toledo DSC 822e.

A partir de los termogramas se obtuvieron las temperaturas de cristalización y fusión, así como sus respectivas entalpías. La entalpía de fusión (ΔH experimental) se empleó para el cálculo del porcentaje de cristanilidad (X_c) de las muestras de acuerdo a la ecuación 5.

3.4.4 Análisis térmico gravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los compuestos fueron estudiadas por TGA, empleando 10 mg de muestra, la cual fue calentada desde 25°C a 700°C a una velocidad de 10°C/min, en un Metler Toledo TGA/STA 851e.

3.4.5 Índice de Fluidéz (MFI)

Se realizaron ensayos para determinar el índice de fluidez, mediante un equipo de fusión modular lineal CEAST, cargando en el cilindro del plastómero con 3g de pellets de la mezcla, las condiciones empleadas para los ensayos fueron de 190°C/2,16 kg, realizando 20 medidas del índice para cada uno de los compuestos estudiados, de acuerdo a la norma ASTM-1238.

3.4.5 Propiedades mecánicas (PM)

Para realizar el moldeado de los compuestos PEAD-HA, se realizó la mezcla del polímero comercial, inicialmente con el compuestos PEAD-10%HA, agregando 400 ppm de antioxidante (IRGANOX B215), para luego extruirlo. La extrusión se realizó a 3 diferentes velocidades de mezclado: 30, 50 y 100 rpm. Se evaluó por TGA si la mezcla presentaba el mismo contenido de carga a las diferentes velocidades de mezclado sin encontrar variaciones en los TGA analizados, se procedió a realizar las mezclas de los demás compuestos a 50rpm. Al definir la velocidad de extrusión se procedió a moldear empleando el ciclo especificado en la tabla 10.

Tabla 10. Ciclo de mezclado de los compuestos PEc/PEAD-HA.

Condiciones del ciclo: 175°C (185°±10°C)	
Tiempo, [s]	Carga (kg)
180	0
30	1360
30	0
45	2268
30	0
45	2268
30	0
45	3628

Se realizó el moldeado y troquelado de las placas empleando un minitroquel, así mismo se realizaron los ensayos de tracción en una máquina de ensayos universales, empleando las normas ASTM D-638 y la ASTM D-1708. Las velocidades de ensayo fueron de 50 mm/min y 1,3 mm/min para la determinación de las propiedades requeridas. A cada probeta se le midió el tamaño y espesor del cuello en tres zonas del mismo, tomando el promedio y se sometieron a ensayo hasta la ruptura de las mismas. Los resultados de esfuerzo a la deformación de fluencia, módulo de Young, esfuerzo a la ruptura, porcentaje de elongación en el punto de fluencia y tenacidad fueron reportados por el software del equipo.

3.4.6 Predicción de las propiedades mecánicas

La programación de los modelos micromecánicos para predecir las propiedades mecánicas de los materiales se desarrolló en el paquete LabView 2009.

Para ello se definieron módulos o subVI's para cada una de las ecuaciones micromecánicas, expresadas en el marco metodológico (Ecuaciones 12-19), y se relacionaron en un módulo final el cual permite una interacción dinámica con el usuario. En el apéndice A.1 se encuentra la descripción del mismo.

Por otro lado, para implementar el modelo de elementos finitos, se empleó el MAT-fem, el cual se presenta como herramienta educativa en este ámbito y utiliza los paquetes MaTLAB y GID. El primer paquete se desempeña como procesador siendo una herramienta diseñada para trabajar con matrices, facilitando todas las operaciones del álgebra matricial, desde el punto de vista numérico y de almacenamiento en memoria, haciendo totalmente transparente el uso de rutinas y algoritmos y el segundo como pre y post-procesador, siendo una herramienta diseñada para tratar adecuadamente las entidades geométricas, realizar la asignación de las propiedades de los materiales y definir las condiciones de contorno del problema.

Para ejecutar el programa de elementos finitos se llevó a cabo los 3 pasos fundamentales, pre-proceso, proceso y post-proceso.

✓ *Pre-proceso*

Se definió la geometría y las condiciones de contorno para la probeta del material compuesto en el entorno de GID 10.0 empleando la interfaz de MAT-fem. (Figura N° 20). En el apéndice A.2 se encuentra de forma más detalla el uso del programa GID.

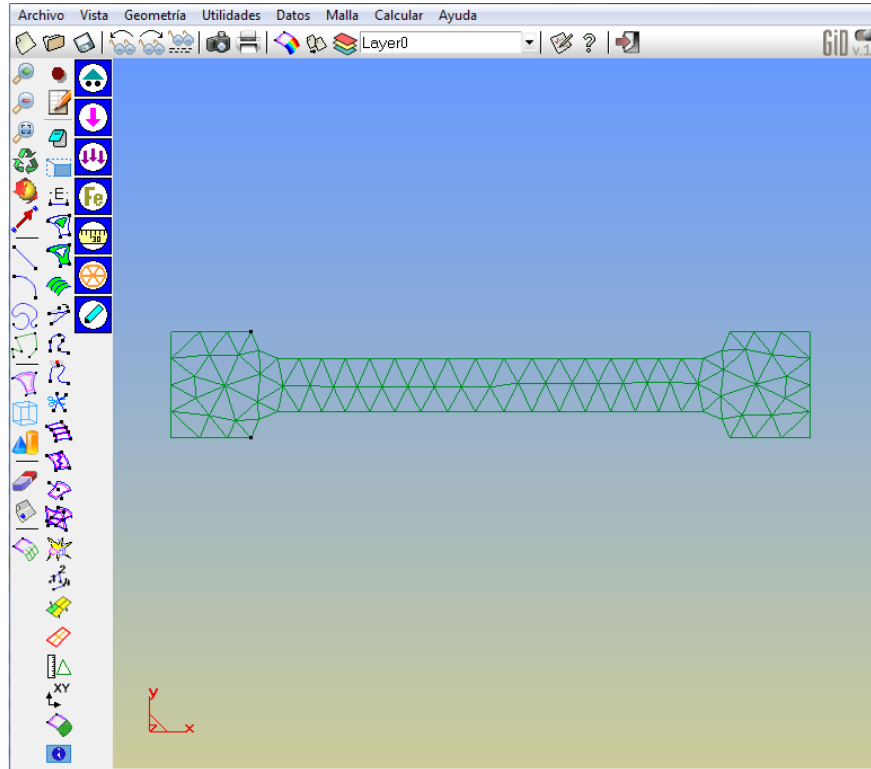


Figura N° 20. Interfaz MATfem en GID preproceso.

✓ *Proceso*

Una vez que se definieron las condiciones, se extrajeron los datos del GID en un fichero y se procesaron en las rutinas de MATLAB 2009. En este paso lo importante es saber en que directorio se encuentra el fichero escrito y tener en cuenta que en cual directorio de trabajo quedarán escritos los ficheros para postproceso. En el apéndice A.3 se encuentran los códigos y rutinas empleadas para estos cálculos.

✓ *Post-Proceso*

Una vez concluida la ejecución del problema en MATLAB 2009, fue necesario regresar a GiD dentro del postproceso con la finalidad de estudiar los resultados obtenidos. Para ello se seleccionó y abrió cualquiera de los dos ficheros generados en el procesado y que contienen la extensión *.flavia.msh o *.flavia.res. La visualización de los resultados obtenidos se pudo hacer en diversidad de formas, dadas las posibilidades gráficas de GiD que permitió mostrar los resultados como un gradiente de colores, isolíneas, cortes o gráficas.

3.4.7 Propiedades biológicas

Para determinar si los compuestos sintetizados son compatibles con el organismo de los seres vivos se realizaron estudios *in vitro* mediante los siguientes pasos: cultivo de las células osteoblásticas, el moldeo de los materiales compuestos, la esterilización de los mismos, estudios de adhesión temprana, proliferación y determinación de la actividad enzimática.

Las células óseas fueron obtenidas de calvaria (huesos parietales y frontal de ratas neonatas), las mismas son de amplio uso para la caracterización de materiales sustitutos óseos, debido a que son de fácil disección, contienen escasa médula ósea y el tejido no se encuentra aún mineralizado. Adicionalmente, siendo células derivadas de animales jóvenes, presentan la capacidad de proliferar rápidamente *in vitro*. Los osteoblastos fueron aislados a partir de la calvaria de 12 ratas de 2-3 días de nacidas. Las calvarias fueron diseccionadas bajo condiciones asépticas y limpiadas de los tejidos blandos circundantes. Luego de 3 lavados consecutivos en buffer-fosfato salino (PBS por sus siglas en inglés), se raspó la superficie para eliminar el periostio, luego fueron cortadas en trozos de 1-2 mm aproximadamente. Se incubaron en 2 ml de solución de digestión (SD), la cual contenía: DMEM pH 7,5, 1 mg/ml colagenasa tipo IA, 0,125 % tripsina y 50 ml MEDTA, durante 20 min a 37 °C en baño de maría. El sobrenadante resultante de la primera extracción fue descartado y 2 ml de SD fresca fueron agregados e incubados en las mismas condiciones. El procedimiento fue

repetido 2 veces y el sobrenadante de la tercera extracción, conteniendo las células óseas extraídas fue centrifugado a 1500 rpm x 5 min, empleando una centrífuga Sorvall refrigerada Modelo 6000T7 (DuPont). El precipitado celular fue resuspendido en DMEM pH 7,5 complementado con 10% SFB y antibióticos (100 U/ml penicilina y 100 mg/ml estreptomicina), finalmente, sembrados en placas de Petri (100x15mm) a una densidad de 6×10^5 células. Las células fueron mantenidas a 37 °C en atmósfera húmeda y 5% CO₂. El medio fue cambiado la primera vez a los 7 días de cultivo luego de la extracción y cada 3-4 días hasta alcanzar subconfluencia.

Para los subcultivos, las células fueron tripsinizadas (0,25%), contadas y sembradas en placas de 12 pozos, a una densidad de 1×10^4 cel/cm². En cada pozo, previamente, se colocó el vidrio a ser ensayado, tratado antes con acetona/metanol (1:1, v/v), lavados con agua destilada y una vez secos, sometidos a radiación UV por 1 hora, con el fin de esterilizarlos. Como control se emplearon cubre-objetos.

El medio fue cambiado cada 3-4 días y las células se cultivaron por un periodo total de 21 días. Se evaluó la proliferación y viabilidad de las células mediante observación directa, empleando un microscopio invertido de contraste de fases (Nikon). Las imágenes fueron registradas empleando una cámara fotográfica marca Canon adaptada al microscopio invertido. El pH del medio se determinó a los 6 y 14 días de cultivo, con un pH-metro digital.

Para el moldeo de los discos se empleó una prensa, con un cilindro de 1,8 mm de diámetro en el que se dispuso el polvo de los compuestos y se mantuvo bajo una carga de 9072 kg. Se moldearon discos de 1,8mm y de esos se sacaron 20 discos de 0,6 mm de diámetro para cada una de las muestras.

Estos discos fueron esterilizados mediante el siguiente procedimiento: se suspendieron en Etanol al 70% durante 2 minutos; luego fueron pasados por 3 baños independientes de una solución búfer fosfato salino (BFS); posteriormente se lavaron 2 veces en agua destilada, seguidamente se escurrieron y se colocaron en una placa en una campana de esterilización hasta que estén totalmente secos (1 hora

aproximadamente), finalmente se dispusieron bajo luz ultravioleta durante 10 minutos.

Se colocaron 3 discos por muestra en una placa diseñada para el cultivo de células, el orden de disposición para cada placa (1 para adhesión temprana, 1 para proliferación) es el siguiente: grasa (para mantener el disco pegado a la placa), esta grasa fue probada y no afecta el cultivo, luego el disco de la muestra de cada compuesto PEAD-HA, se agregan 100 μ l del medio (DMEM), luego se siembran las células, colocando un aproximado de 5000 células para cada muestra. Adicionalmente, se evaluó una placa solo con el medio y las células, a lo que se le llamará control, para tomar en cuenta el medio y restarlo de las muestras con los compuestos y determinar si existen o no diferencias significativas en la proliferación de las células con los compuestos PEAD-HA.

Al transcurrir 16 horas de la siembra de las células se evaluó la adhesión temprana por el método de colorimetría, ya que al adherirse la célula al disco segrega una coenzima (encontrada en células vivas) que reacciona con un indicador llamado MTS para producir formazan, esto se indica mediante el cambio de color lo cual se traduce en concluir que se produce la adhesión, se esperó 4 horas y se determinó la absorbancia de la muestra y mediante una curva de calibración proporcionada se calculan cuantas células hay en la muestra, transcurrido este tiempo.

Posteriormente, a los 7 días se evaluó la proliferación de las células en las muestras, agregando el indicador MTS, se esperó 4 horas y se midió la absorbancia de estas, igualmente mediante la curva de calibración se determinó cuantas células hay a los 7 días.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los datos experimentales obtenidos, así como los resultados obtenidos y su discusión.

4.1 SÍNTESIS DE APATITAS

Las apatitas se sintetizaron empleando el método de precipitación química, alcanzándose un 99% de rendimiento en la obtención de HA; mientras que para el β -TCP se obtuvo un rendimiento de 5%.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA HA

La estructura de la HA fue analizada por FTIR, donde se determinaron las bandas correspondientes a los grupos hidroxilos (OH^-) y fosfatos (PO_4^{3-}), característicos de esta sal inorgánica (Figura N° 21).

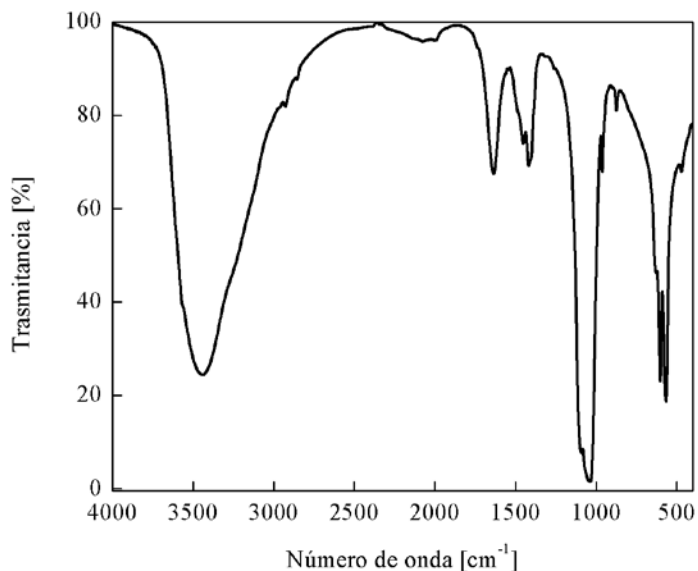


Figura N° 21. FTIR de HA sintetizada.

La banda del grupo OH^- debido a las vibraciones de estiramiento se observa en 3573 cm^{-1} , sin embargo, la poca intensidad en la señal de este pico se puede

atribuir al ancho pico de absorción de moléculas de agua alrededor de 3441 cm^{-1} (Rehman y Bonfield, (1997)). También se observó la banda en 632 cm^{-1} , correspondiente a la formación de cloro-apatita, (Koutsopoulos, (2002)).

En lo que respecta a los grupos fosfato, estos poseen cuatro modos vibracionales. El pico en 1094 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión ν_3 del enlace P-O, el cual presenta una señal adicional en 1036 cm^{-1} . Por su parte, el pico en 962 cm^{-1} se asigna al modo de tensión simétrica ν_1 del enlace P-O en los grupos fosfato. Otras vibraciones características de los grupos fosfato, se observan en 602 y 564 cm^{-1} , las cuales corresponden a la vibración de flexión ν_4 del enlace O-P-O del grupo fosfato. Puede observarse un pico en 471 cm^{-1} el cual corresponde a la vibración de flexión ν_2 de los grupos fosfato, y un pico en 875 cm^{-1} característicos del grupo HPO_4^{2-} , (Koutsopoulos, 2002). Los iones carbonatos se detectaron en las bandas $1640\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$. La presencia de estas bandas en el espectro, así como la del agua puede deberse a la adsorción física de los compuestos expuestos al aire. (Echavarría, Riaño y Noreña (1999)).

Por su parte, en el espectro del β -TCP se pudieron observar las señales correspondientes a grupos hidroxilos, fosfatos y carbonatos. Las señales asociadas a grupos carbonatos en el compuesto se evidencian por la aparición de bandas de adsorción en 1639 , 1453 , 1418 y 875 cm^{-1} . Los picos en la región de $1650\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ corresponden al modo vibracional ν_3 y se atribuyen a iones carbonato adsorbidos en la superficie de la hidroxiapatita, que evidencian la sustitución parcial de los grupos fosfato por iones carbonato; mientras que el pico en 875 cm^{-1} es asignado al modo vibracional ν_2 que corresponde a la sustitución de los iones hidroxilo en el cristal de hidroxiapatita. La presencia de los modos vibracionales ν_2 y ν_3 de los grupos carbonato puede contribuir a la disminución de la señal de los grupos fosfatos e hidroxilo. (Rehman y Bonfield, 1997). Con este resultado, se corrobora que la síntesis del β -TCP no se llevo a cabo de manera satisfactoria, porque se obtuvo una mezcla de apatitas, razón por la cual no se utilizó en la siguiente fase del trabajo.

La estructura cristalina de HA fue identificada por DRX, en la figura N° 22 se presenta el difractograma de la HA, en el cual se identificaron los planos cristalográficos (211), (300), (002), (310), (202), (213) y (411) y las distancias interplanares características de esta biocerámica. Esto se demuestra al comparar estas reflexiones con de la data JCPDS 09-0432, mostradas en la tabla 11. Además, no hay presencia de otras fases como DCPC, α -TCP o β -TCP, lo cual se evidencia al comparar las distancias interplanares mostradas en la tabla 12 con las de la tabla 11.

La apatita obtenida es altamente cristalina, ya que los picos del difractograma se encuentran bien definidos. Adicionalmente, por este análisis fue factible obtener información cualitativa acerca del tamaño de los cristales de HA, debido al ensanchamiento que presentaron los picos en su base y al solapamiento del plano (300) con el plano (211), indicando que los cristales de HA presentan un tamaño nanométrico. (Koutsopoulos, 2002), lo cual fue corroborado por la ecuación de Scherrer (Ecuación. 3), en los planos (002), (310) y (213), obteniendo que el tamaño promedio de las cristalitas es de 10 nm.

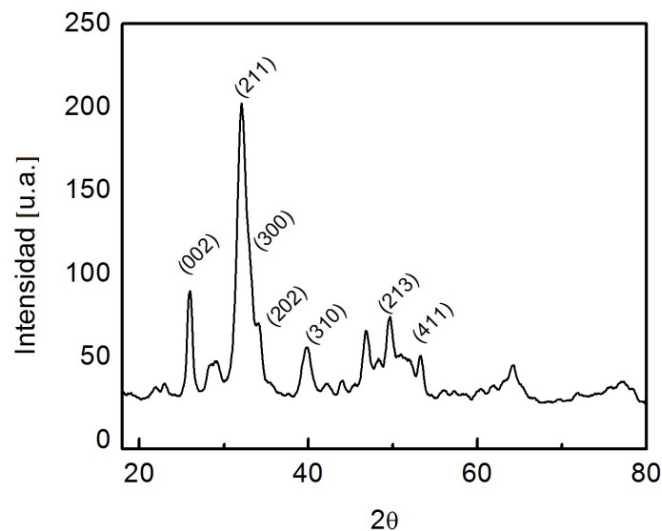


Figura N° 22. DRX de la HA

Tabla 11. Reflexiones observadas en DRX de la hidroxiapatita estequiométrica.

Ángulo de Difracción (2 θ)		Distancia Interplanar (Å)		Índices de Miller
Medido	JCPDS 09-0432	Medido	JCPDS 09-0432	JCPDS 09-0432
----	21,82	----	4,070	(200)
----	22,90	----	3,880	(111)
25,84	25,88	3,448	3,440	(002)
28,13	28,13	3,172	3,170	(102)
29,07	29,00	3,071	3,080	(210)
32,00	31,77	2,800	2,814	(211)
----	32,20	----	2,778	(112)
32,99	32,90	2,715	2,720	(300)
33,98	34,05	2,638	2,631	(202)
39,87	39,82	2,269	2,262	(310)
41,92	42,03	----	2,148	(311)
46,69	46,71	1,945	1,943	(222)
48,12	48,10	1,891	1,890	(312)
49,50	49,47	1,841	1,841	(213)
----	50,49	----	1,806	(321)
----	51,28	----	1,780	(410)
----	52,10	----	1,754	(402), (303)
53,15	53,14	1,723	1,722	(004), (411)
----	55,90	----	1,644	(322), (223)
----	61,66	----	1,503	(214), (421)
----	63,01	----	1,474	(502)
64,07	64,08	1,453	1,452	(510)
----	65,03	----	1,433	(511)
----	75,58	----	1,257	(215)
----	77,18	----	1,235	(513)
----	78,23	----	1,221	(522)

Tabla 12. Reflexiones más importantes en los patrones de DRX de DCPC, α -TCP y β _TCP (Koutsopoulos, 2002).

DCPD		α -TCP		β _TCP	
d(Å)	Índice de Miller	d(Å)	Índice de Miller	d(Å)	Índice de Miller
7,57	(020)	7,31	(111)	6,49	(006)
4,24	(021)	4,00	(150)	5,21	(110)
3,05	(111), (041)	3,91	(202)	4,05	(204)
2,93	(221)	3,88	(241)	3,45	(110)
2,62	(220), (151)	3,69	(132)	3,21	(214)
2,60	(202)	3,66	(151), (222)	3,01	(300)
2,17	(151)	3,01	(510)	2,88	(210), (217)
2,15	(242)	2,95	(113)	2,76	(218)
1,82	(241)	2,92	(402), (023)	2,61	(220)
		2,91	(441), (170)	1,93	(411), (327)
		2,86	(511)	1,90	(328)
		2,62	(043), (352)	1,73	(220)
		2,59	(080)		

DCPC: fosfato de calcio dihidratado, α -TCP: trifosfato de calcio (α), β -TCP: trifosfato de calcio (β).

Se determinó la relación Ca/P de la HA sintetizada, esta fue determinada por ICP, obteniéndose un valor de 1,65; la cual es muy cercana a la reportada en la literatura para los iones correspondientes a esta molécula. (Koutsopoulos, (2002)).

Las características morfológicas de la hidroxiapatita sintetizada fueron evaluadas mediante MET. (Figura N° 23). Esta presentó una morfología tipo aguja. Además se observó que las nanopartículas de HA sintetizadas tienen una longitud promedio de (55 ± 9) nm y diámetro (10 ± 1) nm, información que coincide con la obtenida por la técnica de DRX. También en la figura N° 23 se muestra el patrón de difracción de electrones, el cual corresponde a la HA.

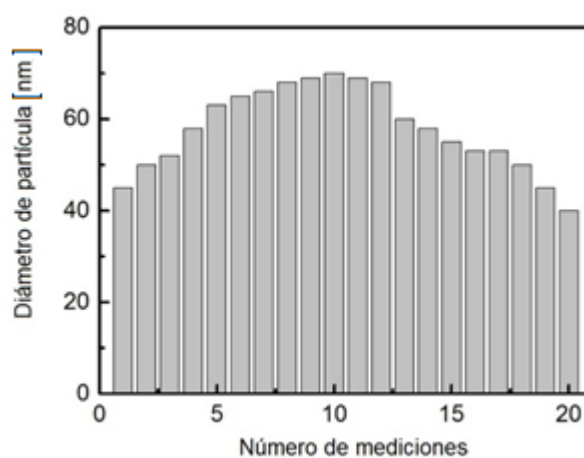
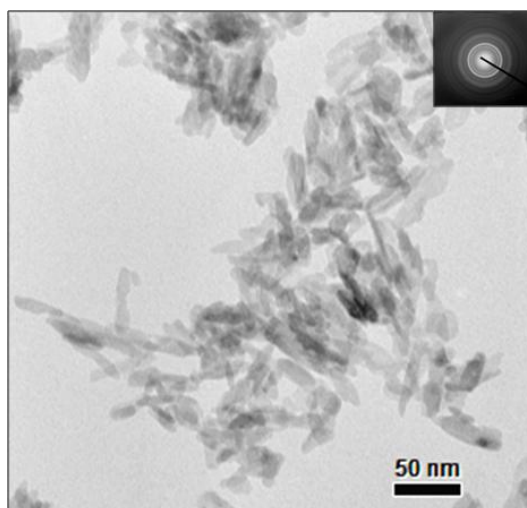


Figura N° 23. MET de HA sintetizada, e histograma del diámetro de partícula.

También, se evaluó la estabilidad térmica de la HA mediante TGA, en el cual se evidencio que es estable hasta una temperatura de 700°C (Figura N° 24) (temperatura hasta la cual se llevó a cabo el ensayo), lo cual corrobora su alta estabilidad térmica (temperatura de descomposición 1200°C). Adicionalmente se observa que en este rango de temperatura la HA pierde 7 % total en peso, lo cual ocurre en varias etapas. La primera etapa va de 40 a 105 °C y corresponde a la evaporación del agua adsorbida, la segunda etapa es de 105 a 475 °C la cual se debe a la desorción del agua presente unida químicamente a la estructura, así como de carbonatos adsorbidos (Kumta y otros, 2005).

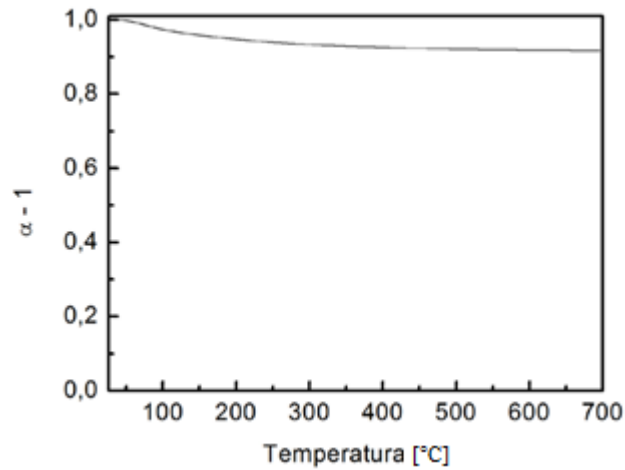


Figura N° 24. TGA de la HA sintetizada.

Adicionalmente, se realizó un estudio de porosidad para establecer la relación entre el área superficial total y la masa del sólido, o volumen en bruto, o área en la sección transversal. Al obtener la isoterma (Figura N° 25) se observó una isoterma con histéresis y saturación a presiones altas, esto indica que la HA sintetizada es un sólido mesoporoso. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. (Jiménez, Soto y Villaescusa, (2006)).

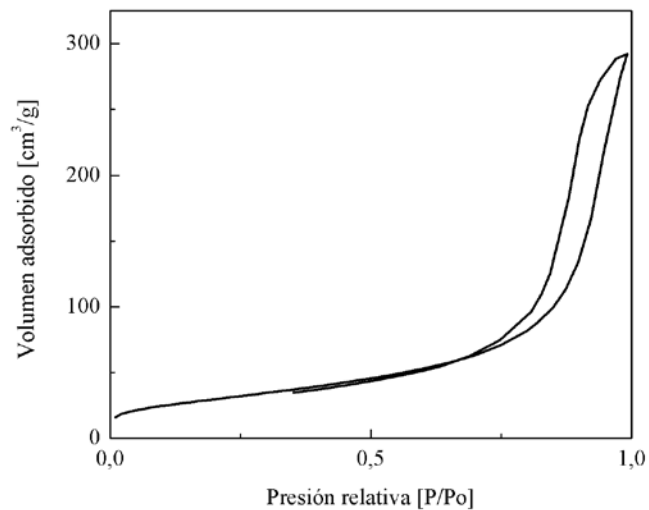


Figura N° 25. Isotherma de adsorción de la HA sintetizada.

También, se determino el área superficial de la HA, empleando el método Brunauer, y col., (1938), (BET), obteniéndose un valor de $108 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, se estudió la distribución de área de poro en los rangos de meso y macro poro por el método Barret, Joyner y Halenda (1951), (BJH), obteniendo una distribución multimodal (Figura N° 26), con un diámetro promedio de 15 nm. Corroborando así que la HA sintetizada es una estructura mesoporosa (2-50nm diámetro de poro). (IUPAC).

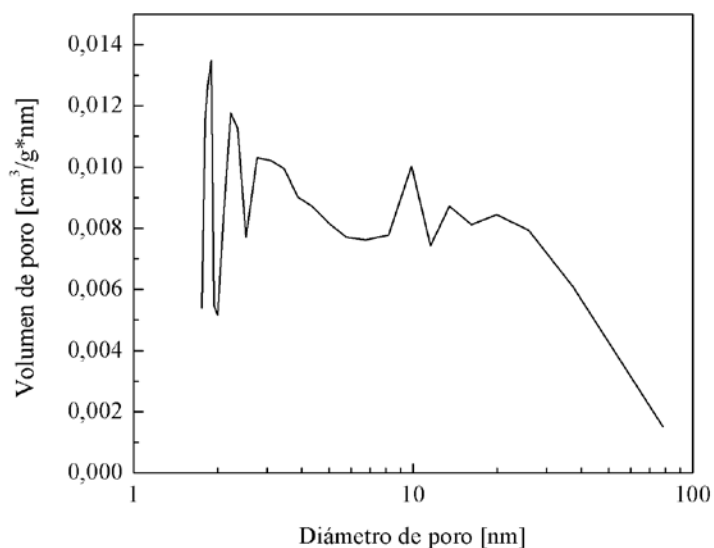


Figura N° 26. Distribución de área de poro de la HA sintetizada.

4.3 SÍNTESIS DE COMPUESTOS PEAD-HA

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo bajo las condiciones determinadas por estudios previos realizados en el laboratorio. Como sistema catalítico se empleó $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, obteniéndose alrededor de 11g de PEAD, masa usada como referencia para calcular el porcentaje de HA que se utilizó en la síntesis de los materias compuestos PEAD-HA. Todas las polimerizaciones se realizaron dos o tres veces para que el error fuera menor al 10%.

De las polimerizaciones realizadas se observa que la incorporación de la carga al medio de polimerización no influye en la actividad catalítica (AC) (Tabla N° 13).

La AC para el PEAD coincide con las AC reportadas en la bibliografía para polimerizaciones de etileno con el sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (Sacchi y col. (1995); Kamisky y Laban, (2001)). Por otro lado se ha reportado que al emplear soportes con grupos hidroxilos en su superficie como arcillas, zeolitas, entre otros; la actividad catalítica decae, ya que los grupos OH^- pueden llegar a bloquear los sitios activos para la polimerización (Covarrubias y Quijada, (2009)). En particular no se observa este efecto con la HA, ya que esta contiene los grupos OH^- en su estructura interna más no en su superficie.

Tabla 13. Actividades catalíticas para el sistema $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Muestra	g PE	Actividad Catalítica [gPE/mmolZr.h.bar]
PEAD	11,5	2248±309
PEAD-5%HA	12,2	2306±138
PEAD-10%HA	10,8	2014±127
PEAD-15%HA	11,3	1930±208

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PEAD-HA

Los compuestos se analizaron por FTIR, en primer lugar se analizó el polímero solo. En la figura N° 27 se observan las bandas de absorción características para un PEAD, las cuales se encuentran entre $2915\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ y están asignados a los modos vibracionales de tensión tanto asimétrico como simétrico respectivamente y en 1460 cm^{-1} correspondiente a la deformación para los enlaces C-H con una hibridación sp^3 , adicionalmente se identifica la banda de absorción en 720 cm^{-1} , la cual corresponde al modo vibracional de deformación de los enlaces C-H de los grupos metilénicos $(\text{CH}_2)_n$ para secuencias de cadenas de 4 o más átomos de carbono, también llamada banda de sacudida o de flexión de balanceo en el plano.

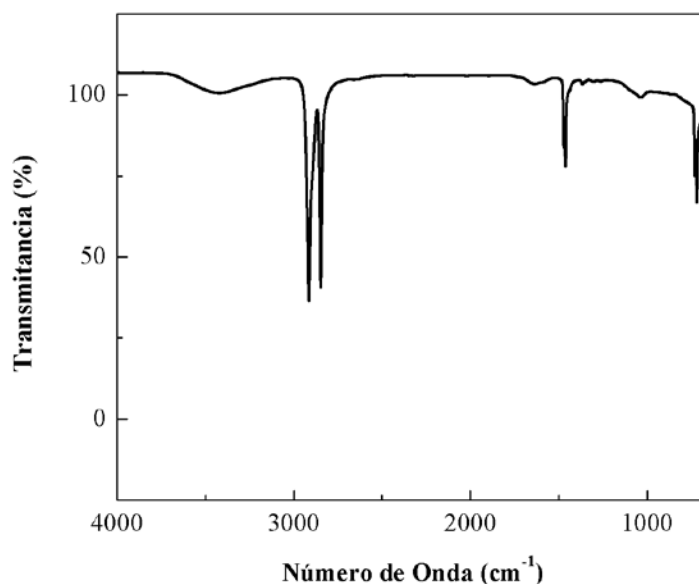


Figura N° 27. FTIR de PEAD sintetizado.

Al comparar los FTIR de los compuestos PEAD-HA sintetizados con distintos porcentajes de carga con respecto al PEAD (Figura N° 28), se observan las bandas características tanto de la HA como del PEAD; lo cual indica la presencia de la sal inorgánica en la matriz polimérica. Por otra parte, se observó que existen desplazamientos significativos en las bandas de la HA, correspondientes a las vibraciones del grupo hidroxilo y ν_3 del grupo fosfato, lo que podría indicar que existe algún tipo de interacción carga-polímero (Tabla N° 14).

Tabla 14. Desplazamientos de las bandas de HA en los compuestos PEAD-HA.

Muestra	ν OH ⁻ [cm ⁻¹]	ν_3 PO ₄ ⁻³ [cm ⁻¹]
HA	3573	1094-1032
PEAD-5%HA	3566	1089-1043
PEAD-10%HA	3566	1092-1041
PEAD-15%HA	3566	1099-1040

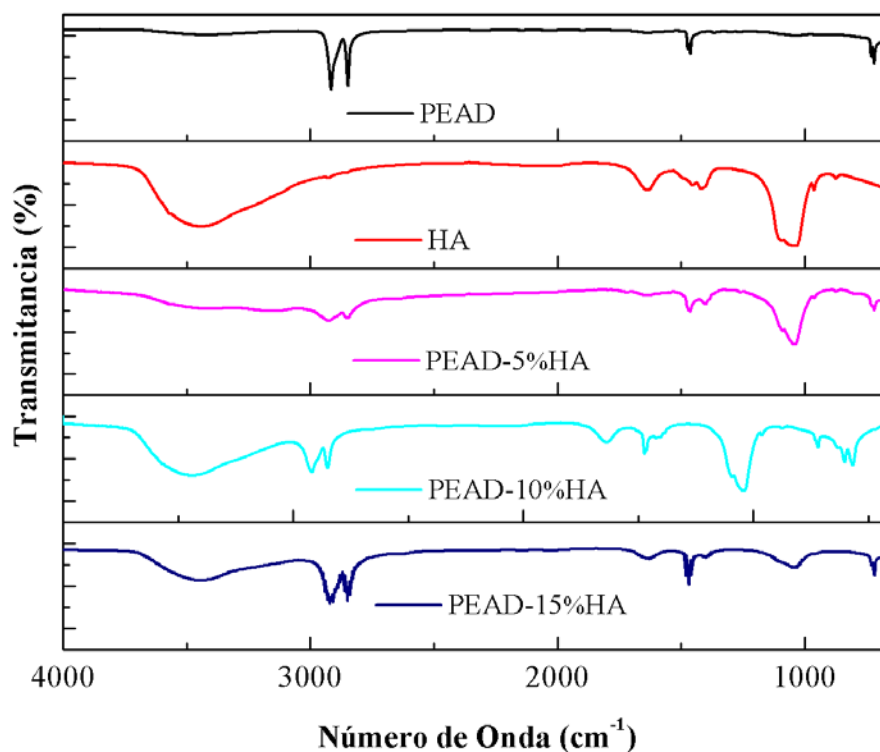


Figura N° 28. FTIR de los compuestos PEAD-HA vs. PEAD.

Los procesos de cristalización como de fusión, que indican el comportamiento térmico realizado por DSC de los compuestos, se representan mediante un proceso exotérmico y endotérmico, respectivamente. Se puede observar que la inclusión de la carga en la matriz polimérica no influye significativamente en las temperaturas de cristalización (Figura N° 29) ni en las temperaturas de fusión (Figura N° 30), sin embargo, ocurre una disminución en el porcentaje de cristalinidad con respecto al PEAD, (Tabla N° 15). De este comportamiento se infiere que al incrementar el porcentaje de carga el crecimiento del polímero durante la síntesis es más desordenado incrementando las zonas amorfas, pese a esta disminución de la cristalinidad las fuerzas intermoleculares no se ven afectadas, ya que las temperaturas de fusión no sufren variaciones significativas.

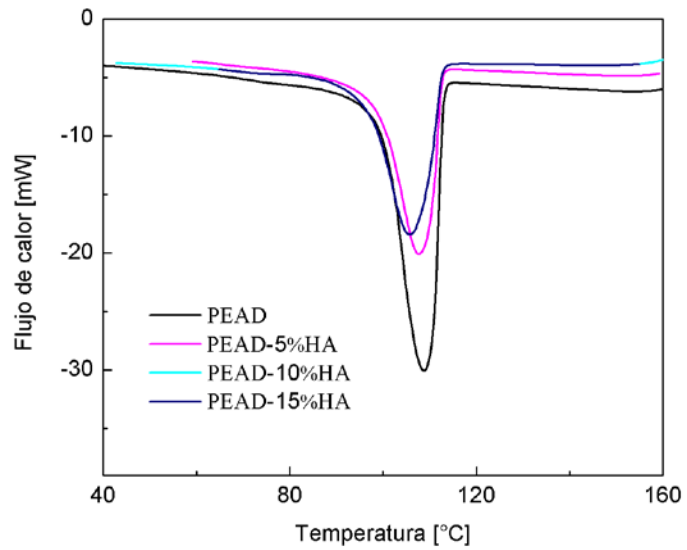


Figura N° 29. Temperaturas de cristalización de los compuestos PEAD-HA.

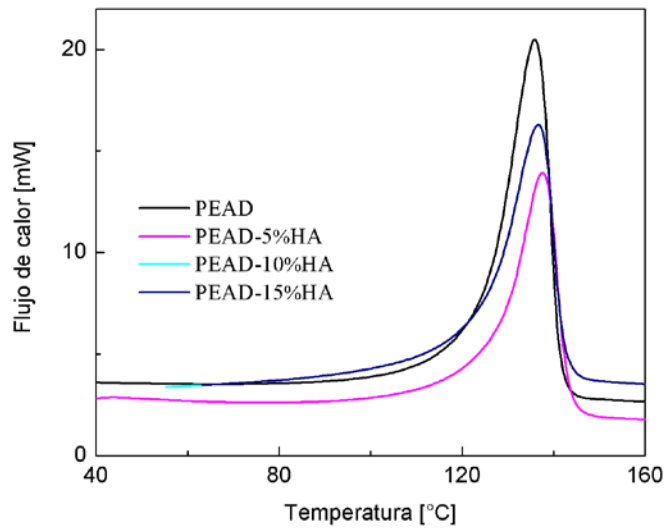


Figura N° 30. Temperaturas de fusión de los compuestos PEAD-HA.

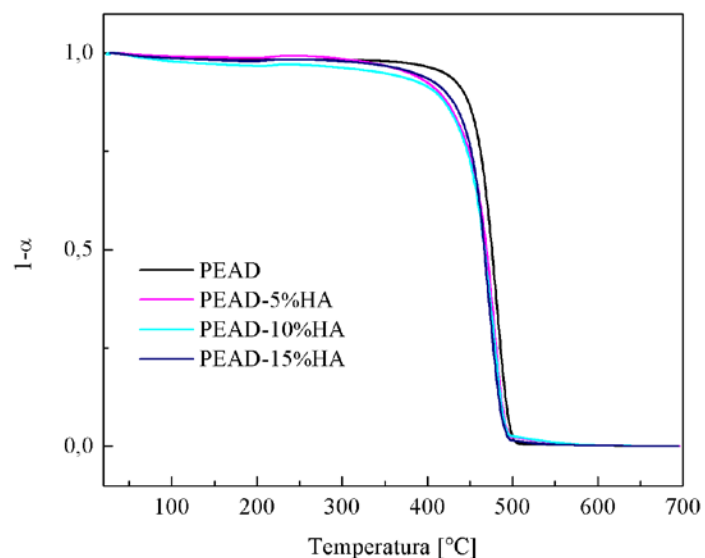
Tabla 15. Propiedades térmicas de los compuestos PEAD-HA.

Muestra	T_c [±1°C]	T_f [±1°C]	X [%]
PEAD	109	136	52
PEAD-5%HA	108	138	48
PEAD-10%HA	106	137	40
PEAD-15%HA	106	137	37

Así mismo, se evaluó la estabilidad térmica de los compuestos mediante TGA, verificando que la inclusión de la carga no influye en la temperatura de descomposición de éstos, ya que no existen desplazamientos las temperaturas iniciales de descomposición (Figura N° 31). Además, se observó que el proceso de descomposición del PEAD y de los compuestos PEAD-HA ocurre en un solo paso, en un rango de temperatura entre 440-505°C. Adicionalmente, esta técnica permitió determinar cuantitativamente el contenido de carga presente en el compuesto, indicando que la transferencia de carga mediante la técnica de Schlenk hacia el reactor se realizó de manera efectiva para cada uno de los compuestos. (Tabla N° 16).

Tabla 16. Datos obtenidos del TGA y DTGA de los compuestos PEAD-HA.

Muestra	T _{id} [±1°C]	T _{fd} [±1°C]	%HA
PEAD	445	505	--
PEAD-5%HA	441	498	6
PEAD-10%HA	448	503	10
PEAD-15%HA	440	497	15



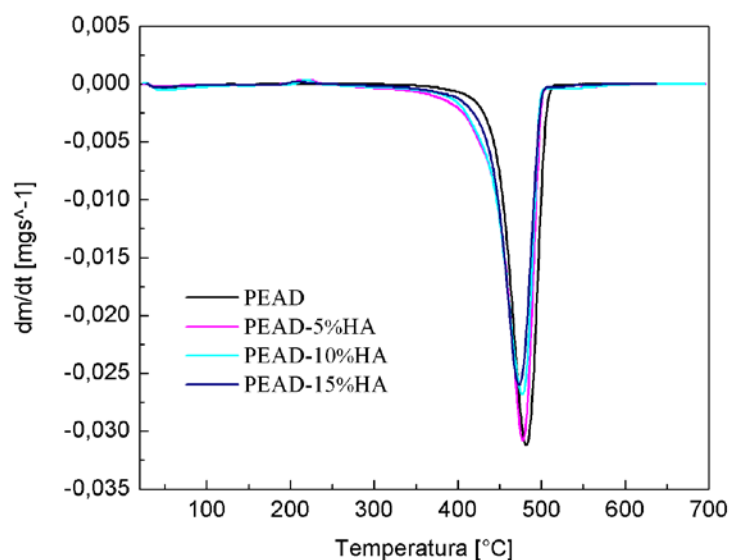


Figura N° 31. TGA y DTGA de los compuestos PEAD-HA.

Por otra parte, se determinó el índice de fluidez (conocido por sus siglas en inglés como MFI) del PEAD sintetizado, con el fin de tener resultados de procesabilidad del material para su posterior moldeo y evaluación de las propiedades mecánicas. Sin embargo, esto no fue factible ya que el polímero no fluyó, lo que quizás pueda deberse a su alto peso molecular, el cual fue determinado por viscosimetría de acuerdo a la norma ASTM-2857, obteniendo un valor de 157.000. Razón por la cual su moldeo por compresión no fue exitoso.

Buscando una solución a este problema se realizaron mezclas de los compuestos sintetizados con un polietileno comercial (Venelene 7000F) en una relación 10:90. Las características del PE comercial se presentan en la tabla N° 17. De esta forma se logró obtener un compuesto con un índice de fluidez intermedio entre los compuestos mezclados, siendo más fácil de moldear, y por lo tanto permitiendo evaluar las propiedades mecánicas. Los materiales compuestos mezclados, denominados de ahora en adelante PEc/PEAD-HA, fueron caracterizados por MFI, TGA y DSC, para conocer su fluidez y comportamiento térmico antes de ser evaluadas sus propiedades mecánicas.

Tabla 17. Propiedades del PE_c Venelene 7000F.

Propiedades	Norma ASTM	Unidades	Valor de referencia
Índice de Fluidez (190°C/2,16Kg.)	D 1238	g/10 min	0,045
Densidad	D 792	g/cm ³	0,95
Esfuerzo en ruptura	D 882	MPa	47
Deformación en ruptura	D 882	%	500

El MFI obtenido para el PE_c fue de 0.05g/10min, mientras que las mezclas presentaron un valor promedio de $0,034 \pm 0,0$ g/10min. Corroborando lo esperado por la teoría, un valor menor al del PE_c, debido a la inclusión de una carga rígida, que limita un poco la fluidez del polímero. Teniendo este valor de procesabilidad se realizó el moldeo de las placas para cada compuesto mezclado.

Posteriormente, se procedió a evaluar el comportamiento térmico de los materiales compuestos PE_c/PEAD-HA, se pudo observar que la mezcla de los compuestos PEAD-HA con el PE_c no influye significativamente en las temperaturas de cristalización (Figura N° 32), ni en las temperaturas de fusión (Figura N° 33), con respecto a los compuestos PEAD-HA. Sin embargo, se observó un incremento en el porcentaje de cristalinidad con respecto a estos compuestos (PEAD-HA), (Tabla N° 18), hecho que podría deberse a que el PE_c contiene más cadenas cristalinas y se encuentra en mayor proporción que el PEAD sintetizado.

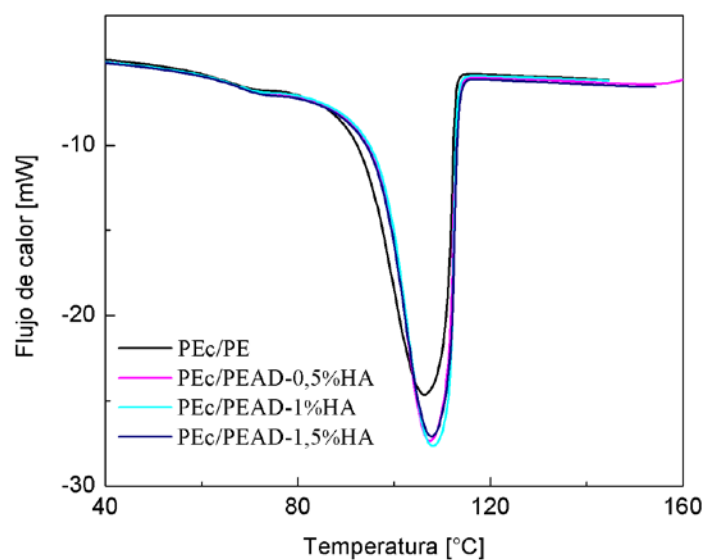


Figura N° 32. Temperaturas de cristalización de los compuestos mezclados con el PEc.

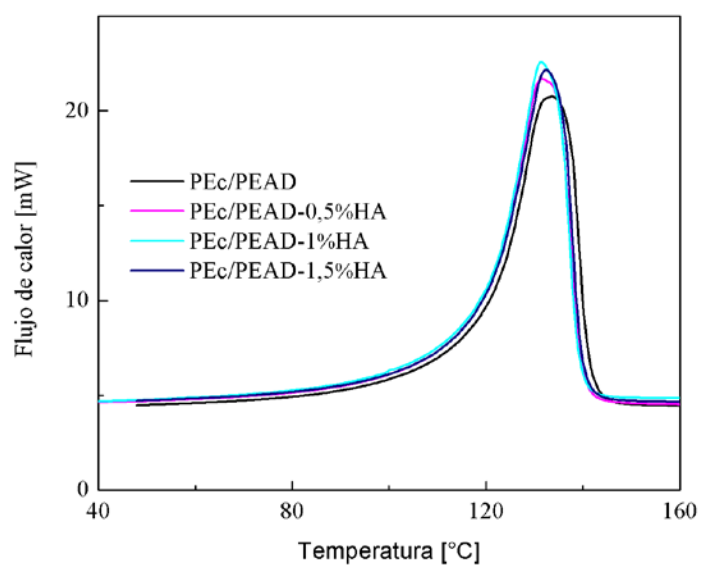


Figura N° 33. Temperaturas de fusión de los compuestos mezclados con el PEc.

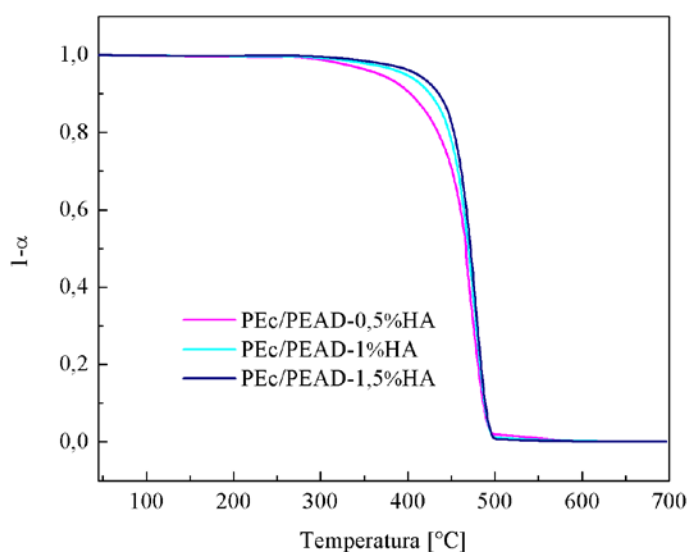
Tabla 18. Propiedades térmicas de los compuestos PEc/PEAD-HA.

Muestra	T _c [±1°C]	T _f [±1°C]	X [%]
PEc/PEAD	106	134	66
PEc/PEAD-0,5%HA	107	132	65
PEc/PEAD-1%HA	108	131	64
PEc/PEAD-1,5%Ha	108	132	64

Así mismo, se evaluó la estabilidad térmica de los compuestos PEc/PEAD-HA mediante TGA, verificando que al mezclar los compuestos PEAD-HA con el PEc, no modifica la temperatura de descomposición de los compuestos sintetizados, ya que no existen desplazamientos en las temperaturas iniciales de descomposición (Figura N° 34). Además, se observó que el proceso de descomposición del PEc y de los compuestos PEAD-HA ocurre en un solo paso, en un rango de temperatura entre 436-501°C; y corrobora los porcentajes de carga de los compuestos, de acuerdo a los cálculos al momento de diluir los compuestos PEAD-HA con el PEc. (Tabla N° 19).

Tabla 19. Datos obtenidos del TGA y DTGA de los compuestos de PEc/PEAD-HA.

Muestra	T _{id} [±1°C]	T _{fd} [±°C]	%HA
PEc/PEAD-0,5%HA	436	499	0,5
PEAD-1%HA	440	500	1
PEAD-1,5%HA	443	501	1,5



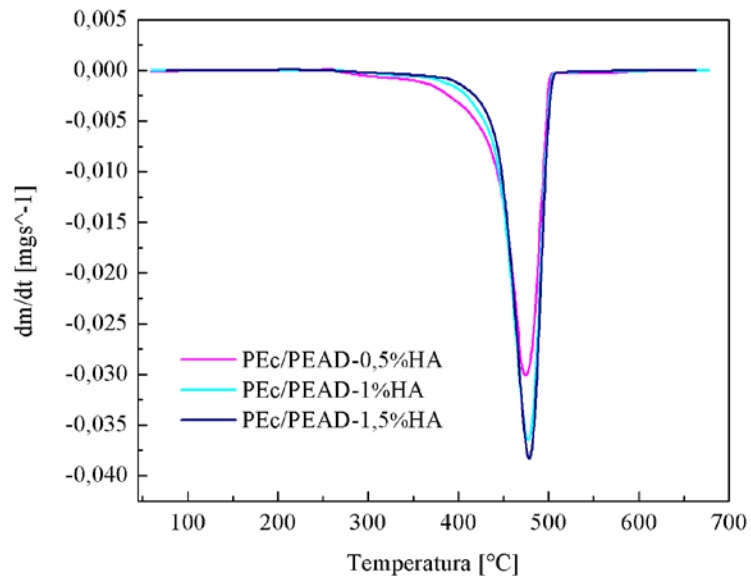


Figura N° 34. TGA Y DTGA de los compuestos mezclados PEc/PEAD-HA.

Una vez obtenidas las mini-probetas de los compuestos, fueron ensayadas a dos velocidades a 1,3 mm/min (Figura N° 35) y 50mm/min (Figura N° 36).

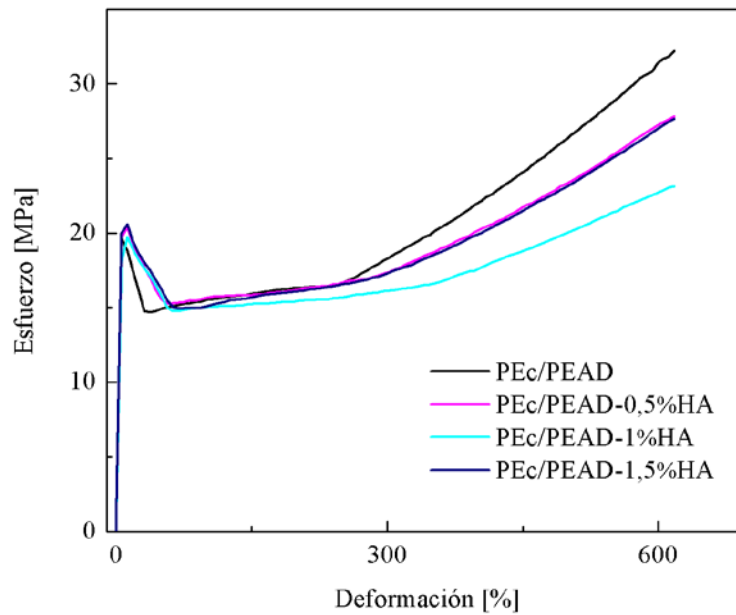


Figura N° 35. Ensayos de tracción de compuestos PEc/PEAD-HA a 1,3 mm/min.

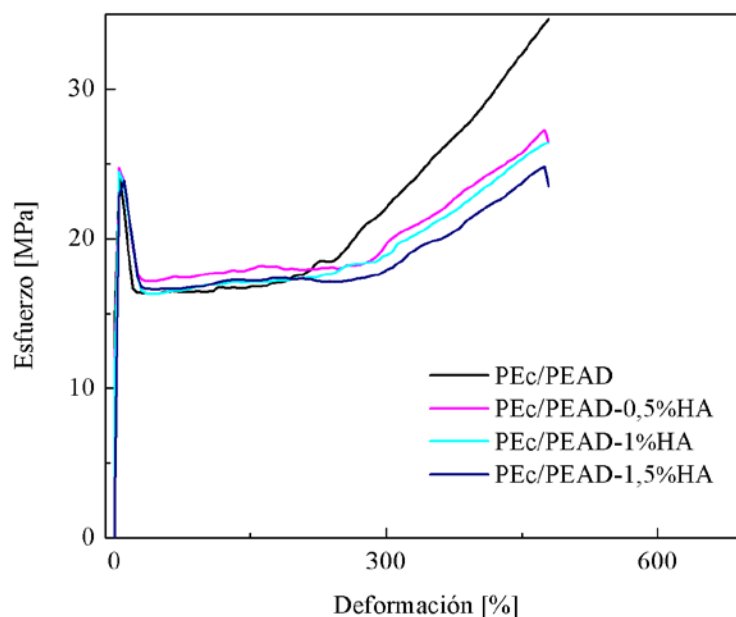


Figura N° 36. Ensayos de tracción de compuestos PEc/PEAD-HA a 50 mm/min

De acuerdo a los datos obtenidos de los ensayos de tracción a las velocidades de ensayo de 1,3 mm/min (Tabla 20) y 50 mm/min (Tabla 21) para cada uno de los compuestos. Al realizar el estudio estadístico de acuerdo a la norma ASTM-D-638, no se observaron cambios significativos en los valores de los módulos entre los compuestos mezclados, este hecho puede tener varias causas, la primera de ellas la dilución de la carga al momento de mezclar los compuestos sintetizados PEAD-HA con el PEc, la segunda puede ser una mala dispersión de la carga, y debido a su tamaño nanométrico puede formar aglomerados convirtiéndose en un concentrador de esfuerzos sobre la matriz causando disminuciones en sus propiedades mecánicas; para verificar este hecho se deben realizar estudios por MET.

Tabla 20. Propiedades mecánicas de PEc/PEAD-HA a 1.3mm/min.

Mezclas 90/10	E [MPa]	σ Fluencia máx, [Mpa]	ϵ Fluencia máx, [%]	σ Ruptura [Mpa]	ϵ Ruptura [%]
PEc	590 ± 40	21 ± 1	9 ± 1	25 ± 5	670 ± 100
PEc/PEAD	510 ± 30	19 ± 1	9 ± 1	32 ± 2	790 ± 30
PEc/PEAD-0,5%HA	470 ± 20	19 ± 1	9 ± 1	24 ± 6	640 ± 50
PEc/PEAD-1%HA	480 ± 10	19 ± 1	9 ± 1	18 ± 6	580 ± 70
PEc/PEAD-1,5%HA	510 ± 20	20 ± 1	9 ± 1	21 ± 7	640 ± 40

Tabla 21. Propiedades mecánicas de PE_c/PEAD-HA a 50mm/min.

Mezclas 90/10	E [MPa]	σ Fluencia máx, [Mpa]	ϵ Fluencia máx, [%]	σ Ruptura [Mpa]	ϵ Ruptura [%]
PE _c	650 ± 50	25 ± 1	9 ± 1	24 ± 5	500 ± 80
PE _c /PEAD	660 ± 30	24 ± 1	8 ± 1	34 ± 3	670 ± 20
PE _c /PEAD-0,5%HA	650 ± 30	24 ± 1	8 ± 1	16 ± 1	540 ± 20
PE _c /PEAD-1%HA	650 ± 40	24 ± 1	8 ± 1	20 ± 6	510 ± 40
PE _c /PEAD-1,5%HA	650 ± 30	24 ± 1	7 ± 1	17 ± 2	500 ± 60

Así mismo se emplearon modelos micro y macro mecánicos para predecir los valores del módulo de Young de los compuestos. Al momento de emplear los modelos micromecánicos se realizó el cálculo empleando un módulo programado en la interfaz de Labview. En la tabla 22 se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos PEAD-HA, los cuales coinciden con los obtenidos a partir de los ensayos mecánicos realizados para los compuestos PE_c/PEAD-HA, constatando de esta forma que la mezcla de los compuestos PEAD-HA con el PE_c no influye en la determinación de las mismas y que es posible obtener resultados aproximados a través de estas ecuaciones.

Tabla 22. Módulo de Young a partir de modelos micromecánicos.

Modelo	E-5%HA, [MPa]	E-10%HA, [MPa]	E-15%HA, [MPa]
Kerner	621	642	665
Halpin Tsai	598	596	593
Lewis y Nielsen	600	622	637
Takayanagi	609	618	630

También se determinaron los esfuerzos y deformada del material compuesto en forma de probeta por el método de elementos finitos, empleando el programa MAT-fem. Para ello se utilizaron como parámetros de entrada el E obtenido por los ensayos mecánicos, recordando que se supone un material homogéneo. En la figura N° 37 se presenta la iso área de la deformación vertical que sufre la probeta de PEAD-HA modelada. Este modelaje arrojó un valor de esfuerzo máximo de 77,4 MPa, siendo este valor mayor al obtenido mediante los ensayos de tracción, se infiere

que los compuestos PEAD-HA con una distribución adecuada de la carga aunado a una transferencia efectiva de los esfuerzos conllevaría a la obtención de mejores propiedades mecánicas.

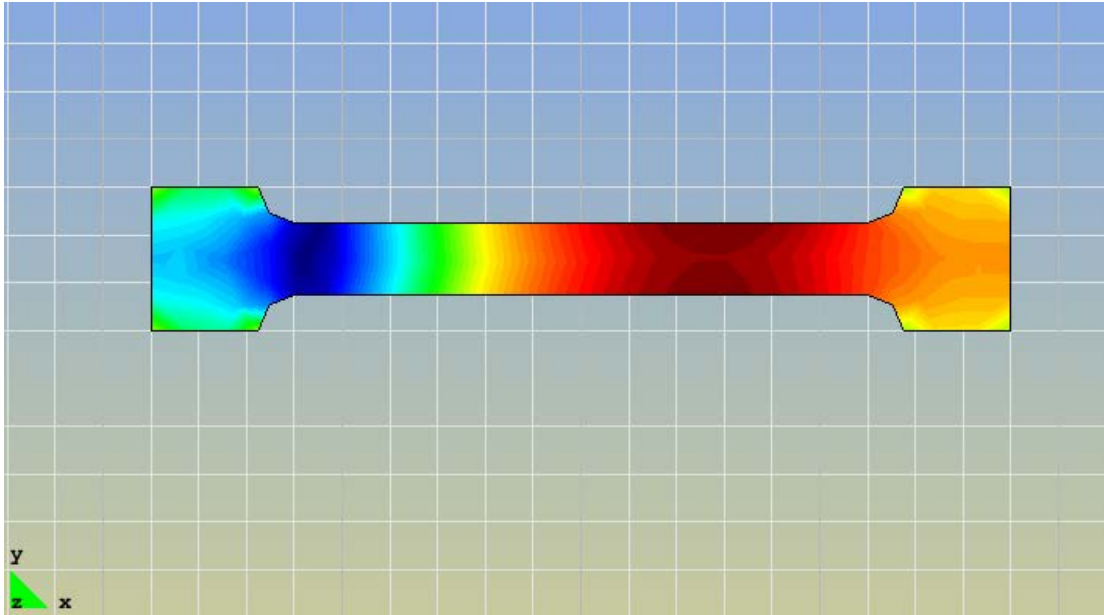


Figura N° 37. Iso área de una probeta PEAD-HA.

También se pudo obtener el perfil de la matriz de rigidez de la probeta, el cual se presenta en la figura N° 38.

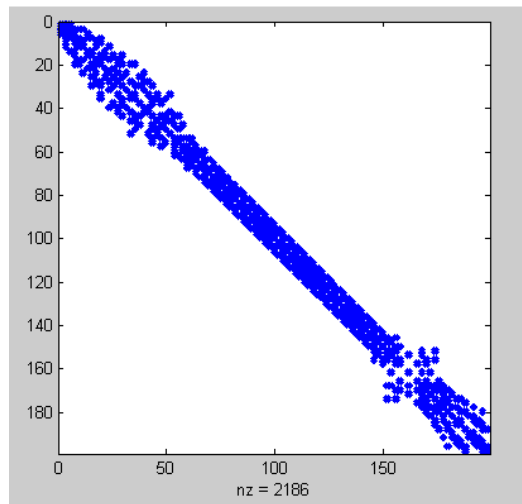


Figura N° 38. Perfil de la matriz de rigidez global de la probeta.

Adicionalmente, se evaluaron las propiedades biológicas de los compuestos PEAD-HA, se realizaron estudios *in vitro* con células osteoblásticas, la primera evaluación se realizó a las 16 horas (adhesión temprana) y la segunda a los 7 días, los resultados se reflejan en la figura N° 39, al realizar el análisis estadístico (representado por las barras de error) de la adhesión temprana se distinguió que el compuesto de PEAD-10%HA presenta mayor cantidad de células en 100µl con respecto al control, siendo el único que varía, significando así que los compuestos cargados con 5 y15% de HA son iguales al control, es decir presentan la misma cantidad de células en adhesión temprana. Con respecto a la adhesión a los 7 días, se obtuvo que el número de células en el control es mayor que el de los compuestos, siendo un resultado esperado ya que el control esta ajustado para estos ensayos. Además se determinó que no existen diferencias significativas entre los compuestos PEAD-HA y el PEAD, en este ámbito.

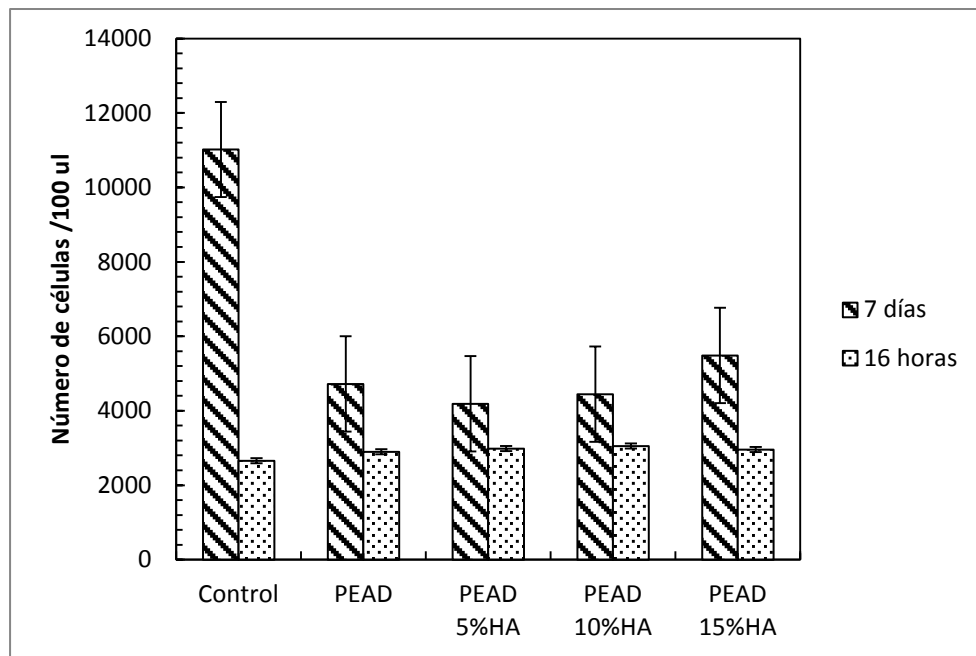


Figura N° 39. Adhesión de las células osteoblásticas.

En cuanto a la proliferación celular, los resultados obtenidos se presentan en la figura N° 40, a estos se les realizó un estudio estadístico (representado por las barras de error) en el cual se obtuvo al igual que la adhesión a los 7 días, la

proliferación en el control es mayor que la de los compuestos. Así mismo se determinó que no existen diferencias significativas entre los compuestos PEAD-HA y el PEAD para la proliferación celular, lo que podría estar indicando que tanto el polímero como los compuestos son aptos para las células, es decir, se pone en evidencia la biocompatibilidad de ambos materiales. Comparando estos resultados con los de adhesión temprana se ve que hay un ligero aumento en el número de células en 100µl por lo cual se puede corroborar que hubo proliferación celular, debido a que mayor tiempo en contacto con el material se favorece el crecimiento celular, ya que se conoce que la formación de tejido óseo ocurre desde la segunda semana puede llegar a tardar hasta seis semanas.

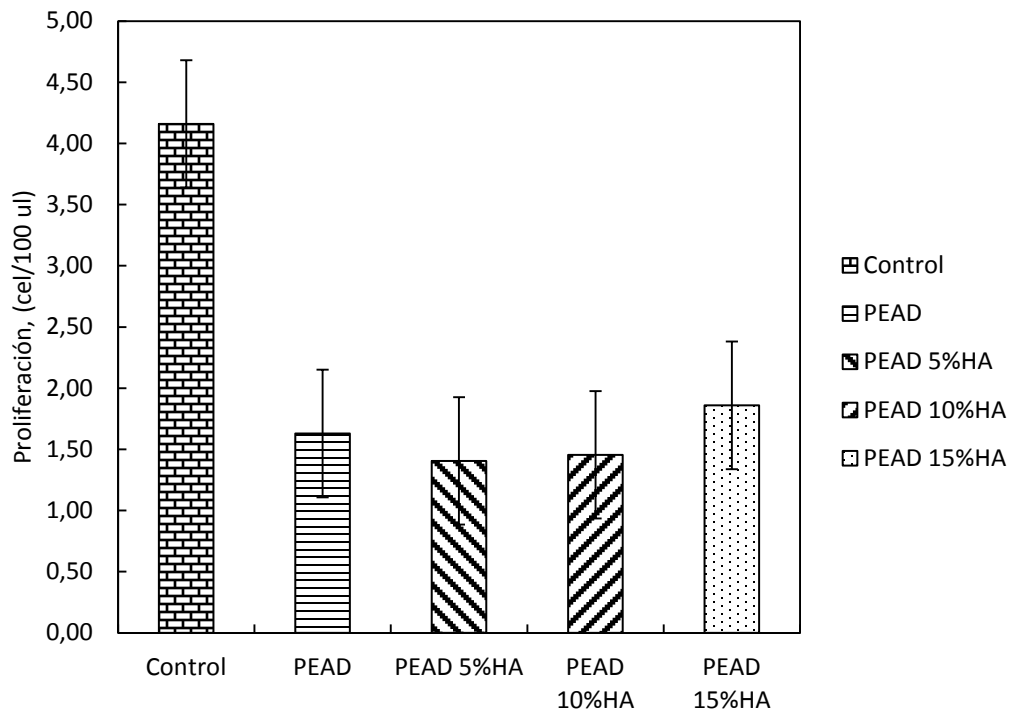


Figura N° 40. Proliferación celular.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas de esta investigación.

Hidroxiapatita

- ✓ El método de precipitación química permitió sintetizar hidroxiapatita parcialmente carbonada, con dimensiones nanométricas, en forma de barra y con un área superficial de 108 m²/g. Sin embargo, no es el más adecuado para la síntesis de β-TCP.

Compuestos PEAD-HA

- ✓ La polimerización *in situ* de etileno empleando como sistema catalítico Cp₂ZrCl₂/MAO, permitió sintetizar los materiales compuestos PEAD-HA con un alto rendimiento.
- ✓ La inclusión de la HA en el medio de polimerización no afecta la actividad catalítica.
- ✓ Los espectros de FTIR mostraron desplazamientos significativos en las bandas correspondientes a los grupos funcionales de HA, lo que puede estar indicando que existe algún tipo de interacción química entre la carga y el polímero.
- ✓ Los termogramas de TGA indicaron que la transferencia de carga mediante la técnica de Schlenk hacia el reactor se realizó de manera efectiva para cada uno de los compuestos.
- ✓ La inclusión de la HA en la matriz polimérica no afecta las propiedades térmicas del polímero sintetizado.

- ✓ Las propiedades mecánicas de la mezcla entre los compuestos sintetizados y el polímero comercial no se vieron afectadas, ya que el % de carga empleado es muy pequeño.
- ✓ El MEF arrojó un valor de esfuerzo máximo de 77,4 MPa para los compuestos PEAD-HA.
- ✓ Tanto el polímero como los compuestos son aptos para las células osteoblásticas.
- ✓ Realizar el estudio de proliferación celular a los 14 y 21 días.

RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos, a continuación se presentan las recomendaciones que pueden seguirse para obtener mejores resultados en la síntesis y aplicación de los compuestos PEAD-HA:

- ✓ Realizar la síntesis de los compuestos PEAD-HA controlando el peso molecular del polímero a través de la inyección de hidrógeno o variando las condiciones de polimerización para así obtener un material compuesto de fácil procesabilidad.
- ✓ Analizar mediante microscopía electrónica de transmisión la morfología de los sistemas compuestos PEAD-HA para 5 y 10%, así evaluar la dispersión de la carga dentro de la matriz polimérica.
- ✓ Analizar por MEB las probetas ensayadas de los compuestos PEc/PEAD-HA para evaluar la fractura de los mismos.
- ✓ Emplear MEF y aumentar los grados de libertad del problema, generando mallados cuadráticos y comparar con los resultados obtenidos mediante el mallado triangular.
- ✓ Vincular los parámetros de salida de los modelos micromecánicos con los de entrada de MEF.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abu Bakar, MS., Cheng, MHW., Tang, SM, Yu, SC., Liao, K., Tan, CT., Khor, KA, Chenang, P. (2003). *Tensile properties, tension-tension fatigue and biological response of polyetherketone-hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants*. Biomaterials. Vol. 24, pp. 2245-2250.

Albano, C., Karam, A., Dominguez, N., Sanchez Y., Perera R., Gonzalez G. (2006). *Optimal Conditioning for the Preparation of HDPE-HA Composites in an Internal Mixer*. Mol Cryst. Liq. Com. Vol. 448, pp. 251-259.

Albano, C., Perera, R., Cataño, L., Alvarez, S. Karam, A., González, G. (2010). *Compatibilization of polyolefin/hidroxiapatite composites using grafted polymers*. Polymer-Plastics Technology and Engineering. Vol. 49, pp. 341-346.

Albano, C., Perera, R., Cataño, L., Karam, A., González, G. (2011). *Prediction of mechanical properties of composites of HDPE/HA/EAA*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. Vol. 4 (3), pp. 467-475.

Arias Fernández, José Ignacio. (2007). *Nuevos enfoques para mejorar las propiedades mecánicas y biológicas de compuestos cálcicos para su uso como substitutos óseos*. REDVET, Vol. VIII, N° 12.

Askeland, D.R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Tercera edición. International Thomson Editores. México.

Atwood, J.L. y col. (1983). *Descomposition of High Oxygen Content Organoaluminum Compounds. The Formation and Structure of the [Al7O6Me16] Anion*. Organometallics. ,Vol. 2, N° 8, pp. 985-989.

Barrett, E., Joyner, L., Halenda, P. (1951). *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. J. Amer. Chem. Soc. Vol.73, pp. 373-380.

Bazzola, J. J. y Russel, L. D. (1999). *Electron Microscopy*. Canada. Editorial Jones and Bartlett Publishers.

Benham, E. y Mcdaniel, M. (1999). *Ethylene polymers, HDPE*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Segunda edición. John Wiley & Sons, Inc. Vol. 2, pp.382.

Besednjak, A. (2005). *Materiales Compuestos: Procesos de fabricación de embarcaciones*. Ediciones UPC. Barcelona. pp. 34.

Bonduel, D, Alexandre, M, Monteverde, F, Dubois P. (2007). *Supported metallocene catalysis as an efficient tool for the preparation of*

polyethylene/carbon nanotube nanocomposites: effect of the catalytic system on the coating morphology. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 17, pp. 2359-2366.

Bonfield, W. (1988)^a. *Composite for medical applications*. In: S.A. Paipetis and G.C. Papanicolaou, Editors, *Engineering applications of new composites*, Omega Scientific, Oxford, pp. 17–21.

Bonfield, W. (1988)^b. *Composites for bone replacement* *J. Biomed. Engng.* Vol. 10, pp. 522-526.

Bonfield, W., Grynepas, MD., Tully, AE. Bowman, J. y Abram, J. (1981). *Hydroxyapatite reinforced polyethylene — a mechanically compatible implant material for bone replacement*. *Biomaterials*. Vol. 2, pp. 185–186.

Bonner, M., Ward, LM., McGregor, W., Tanner, KE., Bonfield, W. (2001). *Hydroxyapatite/polypropylene composites: A novel bone substitute material*. *J. Mater. Sci.* Vol 20, pp. 2049-2051.

Bostrom MP, Bennet AP, Rinnac CM, Wright TM. (1994) *The natural history of ultra high molecular weight polyethylene*. *Clin Orthop Rel Res* Vol. 309, pp. 20-28.

Brunauer, S., Demming, L., Demming, W. y Teller, E. (1940). *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 62, pp. 1723.

Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E. (1938). *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 60, pp. 309-319.

Cam, D. y Giannini, U. (1992). *Concerning the reaction of zirconocene dichloride and methylalumoxane: Homogeneous Ziegler-Natta catalytic system for olefin polymerization*. *Makromol. Chem.* Vol. 193, pp. 1049-1055.

Chaves, E. y Minguez, R. (2010). *Mecánica computacional en la ingeniería con aplicaciones en Matlab*. España. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de Castilla de la Mancha. pp. 3-4.

Cihlář, J., Mejzlík*, J., Hamřík, O., Hudec, P. y Majer, J. (1980). *Polymerization of Ethylene Catalyzed by Titanocene Systems, 1. Catalytic Systems Cp₂TiEtCl/AlEtCl₂ and Cp₂TiEtCl/(AlEtCl₂+H₂O)*. *Makromol. Chem.* Vol. 181 N° 12, pp. 2549-2561.

Covarrubias, C y Quijada, R.. (2009). *High catalytic activity of SBA-15-supported metallocene toward ethylene polymerization: The effect of the ordered porous structure of the support*. *Catalysis Communications*. Vol. 10, pp. 995-1001.

Dean, John A. (1995). *The Analytical Chemistry Handbook*. New York. McGraw Hill, Inc. pp. 15.1–15.5.

Domínguez, N. (2006). *Tesis de Maestría: Estudio de Materiales Compuestos Polímero-Cerámica*.

Donglu, C. (2004). *Biomaterials and tissue engineering*. Tsinghua University Press. Pp. 56-57.

Echavarría, A., Riaño, C. y Noreña, A. (1999) “*Hidroxiapatita sintética de porosidad inducida: Comparación con el hueso calcinado*”. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. Vol. 19, pp. 56-64.

Evans, GP, Behiri, JC, Currey, JD, y Bonfield, W. (1990) *Microhardness and Young's modulus in cortical bone exhibiting a wide range of mineral volume fractions, and in a bone analogue*. J. Mater Sci. Mater Med. Vol. 1 (1), pp. 38-43.

Fang, L., Leng, Y., Gao, P. (2006). *Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites*. Biomaterials. Vol. 27, pp. 3701-3707.

Feng, W. (2005). *A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders*. Materials letters, Vol. 59, pp. 916-919.

Fisch, AG., Cardozo, NMS. Secchi, AR., Stedile, FC., Da Silveira, NP., Dos Santos, JHZ. (2008). *Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol-gel method*. J. Non-crystal solids. Vol. 354 (33), pp. 3973-3979.

Grupo de polímeros Universidad Simón Bolívar. (2011). Comportamiento mecánicos de los polímeros: comportamiento mecánico a tracción.

Guild, FJ y Bonfiel, W. (1993). Predictive modelling of hydroxyapatite-polyethylene composite. Biomaterials. Vol. 14 (13), pp. 985-993.

Halpin, J. y Kardos, J. (1976). *The Halpin-Tsai Equations: A Review*. Polymer Engineering and Science. Vol 16 (5), pp. 344-352.

Harper, EJ., Behiri, JC., Bonfield, W. (1995). *Flexural and fatigue properties of a bone cement based upon polyethylmethacrylate and hydroxyapatite*. J. Mater. Sci. Mater. Med. Vol. 12, pp799-803.

Herman, Mark (2004). *Ethylene polymers, HDPE* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc. Vol 2, pp. 382

Hernández J. H. (2003). *Evaluación del efecto del tratamiento térmico en los parámetros cristalinos de la hidroxiapatita sintética mediante difracción de rayos X*. Universidad de Antioquia. Medellín.

Hes J, de Man K. (1990). *Use of blocks of hydroxylapatite for secondary reconstruction of the orbital floor*. Int J Oral Maxillofac Surg. Vol. 19, pp. 275–278.

Huiskes R, Weinans H, Rietbergen B. (1992) *The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials*. Clin Orthop; Vol. 274, pp. 124-34.

Jiménez, C., Soto, J., Villaescusa, L. (2006). *Química Física para Ingenieros Químicos*. Editorial de Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

Kaminsky, W y Arndt, M. (1997). *Metallocenes for polymer catalysis*. Advances in polymer science. Vol. 127.

Kaminsky, W y Sinn, H., (1980). *Ziegler-Natta Catalysis*. Adv Organomet Chem. Vol. 18, pp. 99.

Kaminsky, W. Bark, A., Steiger, R. (1992). *Stereospecific Polimerization by Metallocene/Aluminoxane Catalysts*. J. Mol. Catal. Vol. 74 N° (1-3), pp. 109-119.

Kaminsky, W. y Steiger, R. (1988). *Polymerization of olefins with homogeneous zirconocene/alumoxane catalysts*. Polyhedron. Vol. 7, N° 22/23, pp. 2375-2381.

Kamisky, W. y Laban, A. (2001). *Metallocene catalysis*. Applied Catalysis A: General. Vol. 222, pp. 47–61.

Kent JN y col. (1986). *Hydroxylapatite blocks and particles as bone graft substitutes in orthognathic and reconstructive surgery*. J Oral Maxillofac Surg. Vol. 44, pp. 597–605.

Kerner, E. (1956). *The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media*. Proc. Phys. Soc. Vol. 69B, pp. 808.

Koutsopoulos, S. (2002). *Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods*. Wiley Periodicals, Inc. pp 600-612.

Kumta, P. N., Steir, C., Lee, D.-H., Olton, D., & Choi, D. (2005). *Nanostructured calcium phosphates for biomedical applicatons: novel synthesis and characterization*. Acta Biomaterialia , 1, 65-83.

Kurtz SM, Jewett CW, Foulds JR, Edidin AA. (1999) *A miniature-specimen mechanical testing technique scaled to the articulating surface of polyethylene components for total joint arthroplasty*. J Biomed Mater Res (Appl Biomater). Vol. 48, pp. 75-81.

Lárez, C. (2003). *Terminología básica usada en polímeros*. Revista Iberoamericana de Polímeros.

Legeros, RZ, Lin, S, Rohanizadeh, R, Mijares, D, Legeros, JP. (2003). *Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications*. Journal of materials science: Materials in medicine. Vol. 14, pp. 201-209.

Lewis, T y Nielsen, L. (1970). *Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 14 (6), pp. 1449–1471.

Malvern, L.E. (1969). *Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*. Prentice Hall., Englewood Cliffs, NJ.

Marin Pareja, Nathalia y Col. (2008). *Síntesis y caracterización de hidroxapatita microporosa, comparación con un producto comercial*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N° 43, pp. 67-76.

Mesa, José. (2010). *Síntesis y procesado de materiales híbridos*. Publicación independiente.

Mori, T. y Tanaka, K. (1973). *Average stress in the matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*. Acta metal. Mater. Vol. 21, pp. 571-574.

Natta, G y col., (1955). *Cristalline high polymers of α -olefins*. J. Am. Chem. Soc. Vol. 77, pp. 1708.

Odergar, G., Gates, T., Wise, K., Park, C., Siochi, E. (2003). *Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites*. Composites Science and Technology. Vol 63, pp. 1671-1687.

Parikh SN. (2002). *Bone graft substitutes in modern orthopedics*. Orthopedics Vol. 25, pp. 1301–1311.

Parra, C, González G, Albano, C. (2007). *Síntesis in situ de los compuestos PMMA/HA, PEAD/HA y PP/HA mediante ultrasonido de alta frecuencia*. Acta Microscópica. Vol. 16 (2), pp. 222-223.

Parra, C., González, G., Albano, C. (2003, 2 al 6 noviembre). *Preparación y caracterización de materiales compuestos Polimetilmetacrilato/Hidroxapatita*.

Ponencia presentada en el VI Congreso Venezolano de Química. Pp. 295-297. Margarita: Sociedad Venezolana de Química.

Pungor, Erno. (1995). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. Boca Raton, Florida. pp. 181–191.

Ramírez, C, Albano, C, Karam, A, Dominguez, N, Sánchez, Y. y González, G. (2005). Mechanical, thermal, rheological and morphological behaviour of irradiated PP/HA composites. *Nuclear instruments and methods in physics research. B* 236, pp. 531-535.

Rangel, N y col. (2007). *Síntesis y caracterización de materiales reforzados (“composites”) de poliuretano poroso/hidroxiapatita*. Revista iberoamericana de polímeros. Vol. 8 (2), pp. 99-111.

Reddy, CS. y Das, CK. (2007). *Synthesis and Characterization of in situ Polyethylene and Polypropylene Nanocomposites: Gas Phase Polymerization by Nanosilica Supported bis (Cyclopentadienyl) Zirconium (IV) Dichloride Catalyst System*. J- Polym. Res. Vol. 14 (2), pp. 129-139.

Reddy, S.S.y Sivaram, S. (1995). *Homogeneous metallocene-methylaluminoxane catalyst systems for ethylene polymerization*. Prog. Polym. Sci., Vol. 20, pp. 309-367.

Rehman, I., & Bonfield, W. (1997). *Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acustic FTIR spectroscopy*. Journal of Materials Science. Materials in Medicine Vol 8, pp. 1-4.

Ribeiro, MR, Deffieux, A y Portela, MF. (1997). Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.*. Vol. 36 (4), pp. 1224–1237.

Rosen HM y McFarland MM. (1990). *The biologic behavior of hydroxyapatite implanted into the maxillofacial skeleton*. Plast Reconstr Surg. Vol. 85, pp. 718–723.

Ruiz, A. (1989). *Presentación de datos de fisisorción en sistemas gas/sólido con especial referencia a la determinación del área superficial y la porosidad*. Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química. Vol. 85 (3), pp.386-399.

Ruiz, A. (2004). *Clasificación de isotermas de adsorción*. Curso de especialización de postgrado, CSIC. Adsorción física y quimisorción: Aspectos fundamentales y aplicaciones. Oviedo, 22-26 de marzo de 2004.

Sacchi, MC., Zucchi, D., Tritto, I., Locatelli, P. (1995). *Silica-supported metallocenes: stereochemical comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis*. Macromol. Rapid Commun. Vol.16, pp. 581-590.

Sánchez, A. (1994). *Caracterización fisicoquímica de polímeros*. Editorial Limusa, S. A. México. pp. 9.

Shahbazi, R.; Javadpour, J.; Khavandi, A. R.. (2006). *Effect of nanosized reinforcement particles on mechanical properties of high density polyethylene-hydroxyapatite composites*. Adv Appl Ceram. Vol. 105(5), pp. 253-258.

Sharma, R. (2010). *Use of HDPE implants in facial skeletal augmentation: Should we rush for it?*. Indian Journal of Plastic Surgery. Vol. 43 (1), pp. 40-41.

Skoog, D. y col. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. Madrid. Editorial International Thomson Editores.

Solano, A. (2006). *Las leyes de la ortopedia*. Revista colombiana de ortopedia y traumatología. Vol. 20 (4), pp. 115-118.

Spadavecchia, U. y González, G. (2007). *Obtención de hidroxiapatita nanométrica para aplicaciones médicas*. Rev. Fac. Ing. UCV, Vol. 22, (4), p.37-44.

Suárez R. (2002) *Síntesis y caracterización de hidroxiapatita macroporosa*. Universidad de Antioquia. Medellín.

Takayanagi, M., Imada, I. and Kajiyama, T., J. Polym. Sci. C, 15, 263 (1966)

Takayanagi, M., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., 23, 41 (1963).

Tandon, G. y Weng, G. (1984). *The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites*. Polym. Compos. Vol. 5, pp. 327-333.

Thermo Nicolet Corporation. (2001). *Introduction to fourier transform infrared spectrometry*.

Turunen, JPJ., Venäläine, T., Suvanto, S., Pakkanen, TT: (2007). *Novel use of mesoporous aluminas as supports for Cp_2ZrCl_2 and Cp^*ZrMe_3 : Ethylene polymerization and formation of polyethylene nanofibers*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Vol. 45, pp. 4002.

Usero, R. y Suárez, N. (2010). *Electrospinning de poliesteramidas biodegradables*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona (Universidad Politecnica de Catalunya) No publicado. Barcelona.

Van der Vegt, A.K. (2002). From polymers to plastics. DUP Blue Print. Holanda. pp. 15, 60, 185-188.

Vieira M, María de Fátima y Couto de Oliveira, Mónica. (2010). *Polypropylene nanocomposites using metallocene catalysts supported on commercial organophilic clays* Polym. Bull. Vol. 64, pp. 221-231.

Wade. (2004). Química Orgánica. Madrid. Editorial Prentice Hall.

Wang, M. y Bonfield, W. (1994). *Processing, characterization, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites*. Br. Ceram Trans. Vol. 93 (3), pp. 91-95.

Wang, M., Joseph, R. y Bonfield, W. (1998). *Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology*. Biomaterials. Vol. 19, pp. 2357-2366.

Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, MC., Woodward, RB. (1952). *The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl*. Journal of the American Chemical Society. Vol. 74 (8), pp. 2125-2126.

Willmann G. (1996). *Medical grade hydroxyapatite -state-of-the-art*. British Ceramic Transactions, Vol. 95 (5), pp. 212-216.

Wolff J. (1892). *Das Gesetz der Transformation der Knochen*. Berlin: A. Hirschwild.

Yubao, L., De Wijn J., Klein C., Van De Meer, y De Groot K. (1994). *Preparation and characterization of nanograde osteoapatite-like rods*. J. of Mat. Sci.: Mat. in Med. Vol. 5, pp. 252-255.

Zeng, Q., Yu, A., Lu, G. (2008). *Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites*. Prog. Polym. Sci. Vol 33, pp. 191-269.

APÉNDICE

En esta sección se proporciona información complementaria sobre desarrollo de este trabajo.

A.1: Interfaz de Labview para los modelos micromecánicos.

Al ejecutar el programa principal aparece la ventana mostrada en la figura N° 41. Allí se puede escoger (Figura N°42) entre cual método usar para calcular el E de los compuestos de acuerdo a las propiedades conocidas, como densidades y la fracción de cada componente.

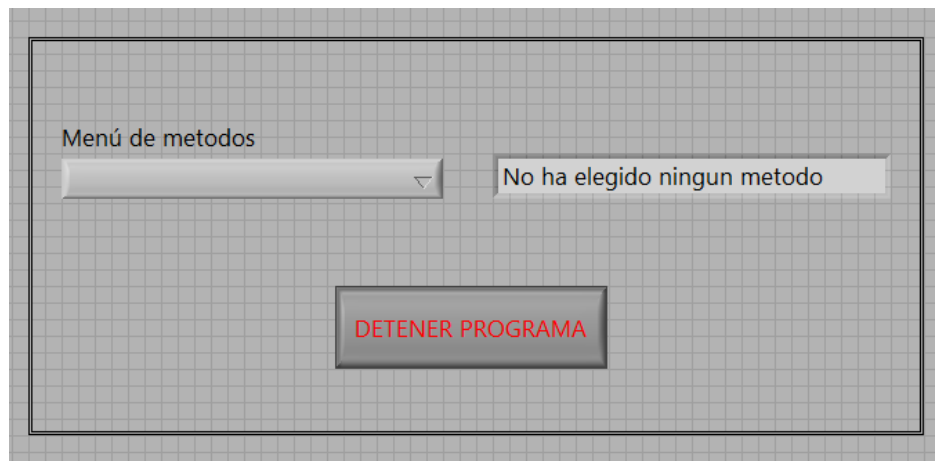


Figura N° 41. Interfaz principal modelos micromecánicos.

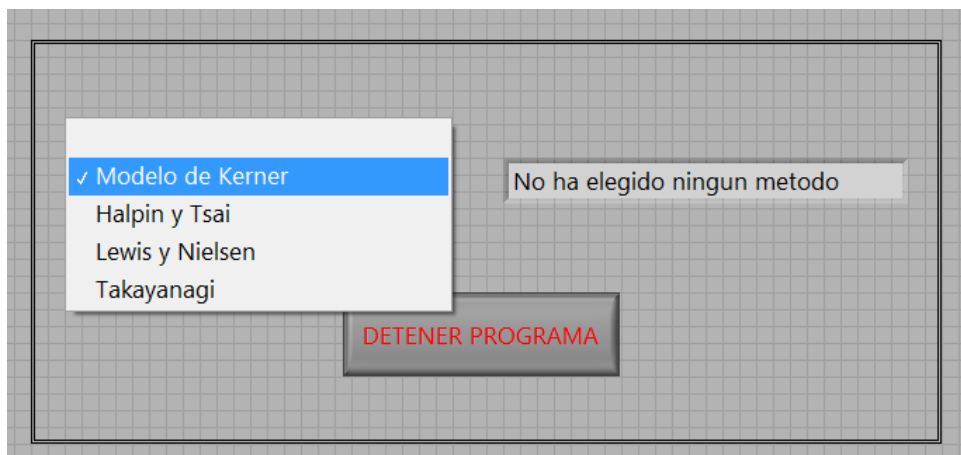


Figura N° 42. Menú desplegado de los modelos micromecánicos.

Al escoger el modelo, aparecen las casillas correspondientes para introducir los parámetros que necesita el modelo. (Figura N° 43)

Parámetros del método de Halpin y Tsai

Entrada

Salida

Menú de metodos

Halpin y Tsai

elegiste el modelo de Halpin Tsai

DETENER PROGRAMA

Fracción en peso de la carga

0,05 ADIM

Densidad de la carga

3160 Kg/m³

Densidad de la matriz

970 Kg/m³

Modulo de la carga

100000 MPa

Modulo de la matriz

600 MPa

Factor de forma

11 ADIM

Modulo del compuesto

431,746 MPa

Figura N° 43. Parámetros del modelo HT.

A.2: Pasos para generar un problema en MATfem.

Para generar un problema en MAT-fem se llevaron a cabo los siguientes pasos. Una vez definida la geometría bastó con seguir de arriba a abajo los iconos mostrados en el menú gráfico, descritos a continuación.



El primer botón al sirvió para identificar aquellas entidades geométricas que presentan restricción de movimientos. Al presionar sobre dicho botón una ventana emergente (Figura N° 44) aparece y se seleccionaron los nodos o líneas a los cuales se le aplicó la condición de desplazamientos restringidos. En dicha ventana existen casilleros para identificar qué dirección es la que está vinculada. Así mismo se puede optar por un valor diferente de cero (0) para el movimiento restringido.

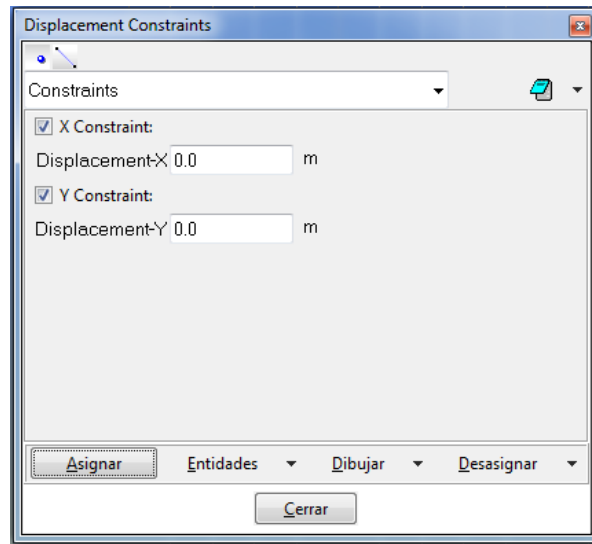


Figura N° 44. Asignación de restricciones del movimiento.



El botón mostrado se utilizó para la asignación de cargas puntuales. Al seleccionarlo una ventana emergente (Figura N° 45) permitió introducir el valor de la carga puntual en sus componentes x e y referidas al sistema global de coordenadas. Una vez definida la carga se procedió a seleccionar los nodos sobre los cuales existe dicha carga.

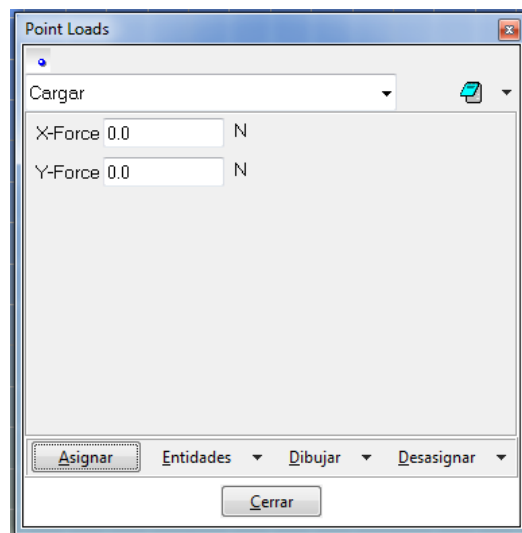


Figura N° 45. Asignación de cargas puntuales.



El botón asociado a las cargas uniformemente repartida permitió asignar dicha condición sobre las líneas que forman parte de la geometría. La ventana emergente (Figura N° 46) permitió introducir el valor de la carga por unidad de longitud siendo las cargas siempre referidas al sistema cartesiano de ejes.

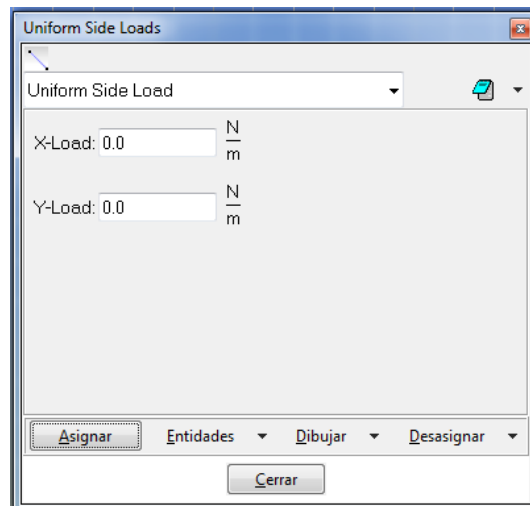


Figura N° 46. Asignación de cargas uniformemente repartidas.



La definición de las propiedades del material se realizó en el siguiente botón el cual conduce a una nueva ventana emergente (Figura N° 47) en donde se definieron las variables asociadas al módulo de elasticidad, coeficiente de Poisson, densidad y espesor. Es necesario que se asigne este material a todas las áreas que definen el dominio del programa. En MAT-fem, por razones simplificadoras sólo es permitido el uso de un único material, por lo cual al realizar el estudio del material compuesto se introdujeron valores promedios del módulo de Young y densidad obtenidos mediante las ecuaciones 12-19 y también de los ensayos de tracción.

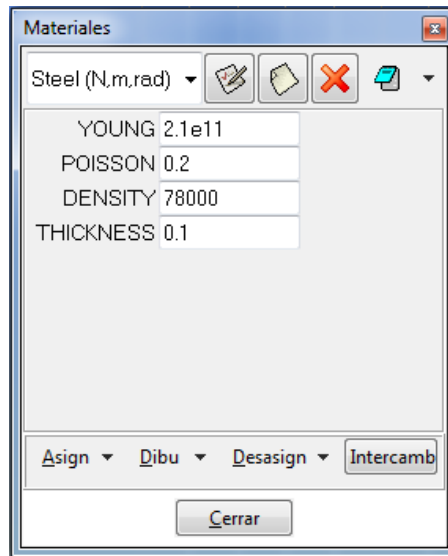


Figura N° 47. Definición de las propiedades del material.



El botón de propiedades generales permitió acceder a la ventana mostrada en la figura N° 48 donde se identifico el título del problema, el tipo (Tensión o Deformación plana) si se ha de tener en cuenta el peso propio como condición de carga y finalmente el sistema de unidades en los cuales deben de expresarse los resultados calculados.

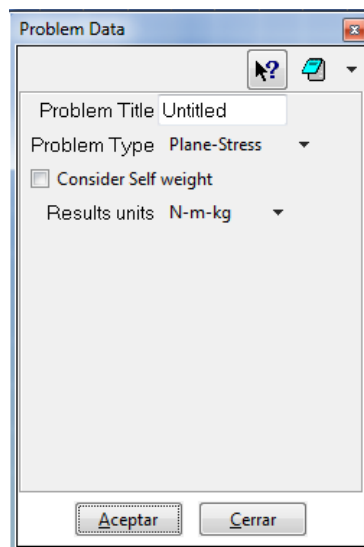


Figura N° 48. Propiedades generales del problema.



Una vez definidas las condiciones de contorno y las propiedades geométricas se realizó la discretización del dominio; para ello se utilizó el botón mostrado mediante el cual se hacen uso de todas las herramientas disponibles en GiD para realizar la malla más conveniente (Figura N° 49), el tipo de elemento y su tamaño medio.

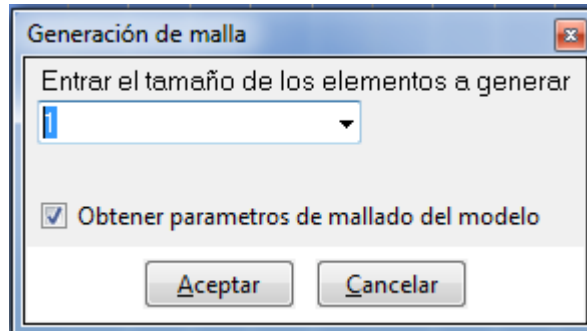


Figura N° 49. Definición del tamaño de los elementos de la malla.



La escritura del fichero de datos se realizó al presionar el último botón mostrado en el menú. Tanto las propiedades geométricas como topológicas del problema, así como el material y las propiedades generales son volcadas al fichero de datos en el formato de lectura necesario para MAT-fem (Figura N° 50). No hay que perder de vista que es necesaria la extensión .m para dicho fichero.

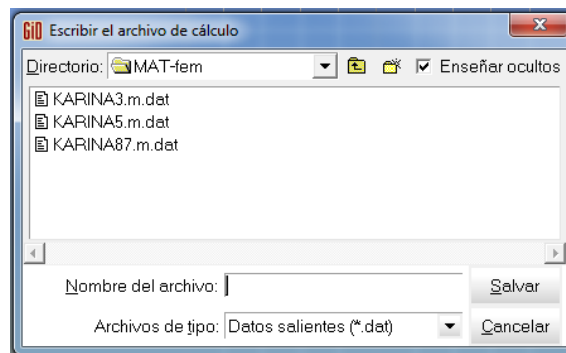


Figura N° 50. Escritura del fichero de datos.