



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN MATERIALES COMPUESTOS DE POLI (ETILEN
TEREFTLATO) RECICLADO E HIDROXIAPATITA POR IMPRESIÓN 3D**

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Alexia Guadalupe Dávila Quiroz
G18070991
1348122

Director de Tesis
Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz
269015

Co-director de Tesis
Dra. Paola Andrea Forero Sossa



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

Ciudad Madero, Tamaulipas, **25/Mayo/2026**

Oficio No. U1.070/2026

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. ALEXIA GUADALUPE DÁVILA QUIROZ
No. DE CONTROL G18070991
P R E S E N T E

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

PRESIDENTA :	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
SECRETARIA:	DRA. PAOLA ANDREA FORERO SOSA
VOCAL :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN MATERIALES COMPUESTOS DE POLI (ETILEN TEREFTLATO) RECICLADO E HIDROXIAPATITA POR IMPRESIÓN 3D"

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

ATENTAMENTE

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

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



ccp. Archivo
JAMB/DW/aapl



2026
año de
Margarita
Maza



Agradecimientos

A Dios, por permitirme vivir esta experiencia y nunca soltarme de la mano.

A la Dra. Betty, por enseñarme a no tener miedo, por guiarme, corregirme y por aplaudir cada uno de mis logros durante estos 2 años.

A la Dra. Paola, por compartir su tiempo, su conocimiento y su paciencia conmigo, gracias por poner mis dudas e inquietudes por encima de sus ocupaciones.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta, por su apoyo en la realización de análisis que me brindaron resultados para mi tesis, pero sobre todo por sus consejos y corregirme cuando me equivoco.

A la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, por estar al pendiente de mi progreso visitándome en el laboratorio, y por brindarme siempre su apoyo.

A la MSc. Reina Araceli Mauricio Sánchez, al Dr. René Sánchez Torres y a la Dra. Astrid Lorena Giraldo Betancourt por su apoyo y recibimiento en el Cinvestav, Querétaro, y al Laboratorio Investigación y Desarrollo Tecnológico en Recubrimientos Avanzados - LIDTRA, por el tiempo dedicado a mi proyecto y la realización de análisis FTIR, DRX, SEM-EDS, en sus instalaciones.

A SECIHTI por el número de beca 4021902 por el apoyo brindado que me permitió desarrollar mi proyecto de investigación.

A mis padres, por levantarme cuando caí por no ser aspirante seleccionado la primera vez, gracias mamá por ser mi soporte, gracias papá por acompañarme en silencio en mis días difíciles, gracias Emi por estar siempre para mí y gracias abuelita por nunca cuestionar mis decisiones y solo estar.

Y gracias David, por ser mi inseparable, por hacer mis problemas tuyos y por ayudarme a llegar a donde he llegado hasta ahora.

Resumen

En la actualidad, el incremento en la generación de residuos plásticos, particularmente de poli(etilen tereftalato) (PET), representa un problema ambiental significativo, lo que ha impulsado la búsqueda de alternativas para su reutilización. La hidroxiapatita (HAp) por otro lado, es un material de gran importancia por sus propiedades médicas y biológicas y es posible obtenerla de manera sintética.

En este trabajo se propone el desarrollo de materiales compuestos a partir de PET reciclado (rPET) reforzado con HAp sintetizada a partir de cáscara de huevo, con el objetivo de evaluar la influencia del refuerzo en las propiedades mecánicas del material. La obtención de compuestos rPET/HAp se plantea como una alternativa de material amigable con el medio ambiente. Siendo este una mezcla de un polímero con un refuerzo sintetizado a partir de un residuo agro-industrial, así mismo, en la investigación se describe el proceso de obtención y los resultados obtenidos en diferentes pruebas de caracterización, en las que buscamos comprobar la potencialización de las propiedades de dicho compuesto.

La HAp se obtuvo por medio de una modificación química a partir de la cáscara de huevo con ácido fosfórico (H_3PO_4) mediante una titulación a goteo gradual y una constante supervisión del pH de la solución. De tal manera que se obtuvo un precipitado que posteriormente se filtró, lavó y secó, para llevarlo a una segunda calcinación que eliminó todos los componentes orgánicos contaminantes de la cascara de huevo y se obtuviera HAp.

La obtención de los compuestos se establece por medio de un proceso de fundido en una extrusora monohusillo, donde se mezclan los componentes rPET y HAp a diferentes concentraciones (1, 2 y 3 phr). Los compuestos se analizan con diferentes pruebas de caracterización, para así identificar la concentración que modifique las propiedades mecánicas del compuesto en función con el contenido de HAp. Los compuestos obtenidos fueron transformados en filamentos para su uso en impresión 3D y caracterizados mediante diversas técnicas, incluyendo difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), pruebas mecánicas como, análisis mecánico dinámico (DMA), pruebas de tensión y pruebas de impacto IZOD).

Los resultados mostraron que la incorporación de HAp no modifica significativamente la temperatura de transición vítrea del material, pero sí influye en su comportamiento viscoelástico. Se observó que, a bajas concentraciones de refuerzo se presenta un mejor balance entre rigidez, disipación de energía y estabilidad mecánica, mientras que concentraciones mayores pueden generar aglomeraciones que afectan negativamente las propiedades del compuesto. Asimismo, los resultados mecánicos evidencian que la adición de HAp puede modificar la respuesta del material, dependiendo de la dispersión entre la matriz y el refuerzo.

En conjunto, este estudio demuestra que es posible valorizar residuos plásticos y biológicos mediante la obtención de compuestos rPET/HAp con propiedades ajustables, lo que representa una alternativa sustentable para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones potenciales en manufactura aditiva y áreas de ingeniería.

Abstract

Currently, the increase in plastic waste generation, particularly polyethylene terephthalate (PET), represents a significant environmental problem, which has driven the search for alternatives for its reuse. Hydroxyapatite (HAp), on the other hand, is a material of great importance due to its medical and biological properties and can be obtained synthetically.

This study proposes the development of composite materials made from recycled PET (rPET) reinforced with HAp synthesized from eggshells, with the aim of evaluating the influence of the reinforcement on the material's mechanical properties. The production of rPET/HAp composites is proposed as an environmentally friendly material alternative, as it is a mixture of a polymer with a reinforcement synthesized from waste. Furthermore, the research describes the production process and the results obtained in various characterization tests, in which we sought to verify the enhancement of the properties of this composite.

HAp was obtained through a chemical modification of eggshells using H_3PO_4 via gradual dropwise titration and constant monitoring of the solution's pH, producing a precipitate that was subsequently filtered, washed, and dried, and then subjected to a second calcination to remove all contaminants and obtain HAp.

The compounds were produced through a melting process in a single-screw extruder, where rPET and hydroxyapatite components were mixed at different concentrations (1, 2, and 3 phr) and analyzed using various characterization tests to identify the concentration yielding the best results. The resulting composites were processed into filaments for potential use in 3D printing and characterized using various techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), mechanical testing, and dynamic mechanical analysis (DMA), among others.

The results showed that the incorporation of HAp does not significantly alter the glass transition temperature of the material, but it does influence its viscoelastic behavior. It was observed that, at low filler concentrations, there is a better balance between stiffness, energy dissipation, and mechanical stability, while higher concentrations can lead to agglomeration that negatively affects the composite's properties. Furthermore, the mechanical results show that the addition of

HAp can alter the material's response, depending on the dispersion between the matrix and the filler.

Overall, this study demonstrates that it is possible to recover plastic and biological waste by producing rPET/HAp composites with adjustable properties, representing a sustainable alternative for the development of new materials with potential applications in additive manufacturing and engineering fields.

Índice

Introducción.....	1
CAPITULO I. MARCO TEÓRICO.....	2
1.1. Antecedentes.....	2
1.1.1. Obtención de HAp a partir de cáscaras de huevo.....	2
1.1.2. Obtención de compuestos con poli (etilen tereftalato)	3
1.1.3. Estudio de filamentos para impresión 3D.....	3
1.2. Polímeros termoplásticos.....	4
1.3. Polímero poli (etilen tereftalato) (PET).....	5
1.3.1. Polimerización por condensación del PET	6
1.4. Hidroxiapatita.....	8
1.5. Materiales compuestos.....	10
1.6. Impresión 3D.....	11
1.6.1. Funcionamiento de una impresora 3D.....	12
CAPITULO II. METODOLOGÍA	14
2.1. Reactivos.....	14
2.2. Síntesis de HAp a partir de cáscara de huevo.....	14
2.3. Procesamiento de poli (etilen tereftalato).....	15
2.4. Obtención de compuestos rPET/HAp.....	17
2.4.1. Obtención de filamentos rPET/HAp.....	17

2.4.2. Obtención de probetas rPET/HAp.....	21
2.5. Técnicas de caracterización.....	22
2.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....	22
2.5.2. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	23
2.5.3. Índice de fluidez (MFI).....	23
2.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	25
2.5.5. Microscopía óptica.....	25
2.5.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
2.5.7. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).....	28
2.5.8. Pruebas IZOD.....	28
2.5.9. Análisis mecánico dinámico (DMA).....	29
2.5.10. Pruebas de tensión.....	30
2.5.11. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	32
CAPITULO III. RESULTADOS.....	34
3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	34
3.2. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.3. Índice de fluidez (MFI).....	39
3.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	41
3.5. Microscopía óptica.....	47
3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49

3.7. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).....	51
3.8. Pruebas IZOD.....	55
3.9. Análisis mecánico dinámico (DMA).....	57
3.10. Pruebas de tensión.....	60
3.11. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	62
CAPITULO IV. CONCLUSIONES.....	66
Referencias.....	69

Índice de figuras

Figura 1.1 Reacción de policondensación para obtención PET con TPA o DMT.....	7
Figura 1.2. Material compuesto a) partículas, b) fibras, c) láminas.....	10
Figura 1.3. Impresora 3D Ender 3.....	11
Figura 1.4. Diagrama de flujo del proceso para la obtención de una pieza en impresión 3D.....	13
Figura 2.1. a) PET en láminas, b) PET en polvo.....	15
Figura 2.2. Molino marca Nelmor.....	16
Figura 2.3. Proceso de lavado y secado del rPET.....	17
Figura 2.4. Extrusora de marca Beutelspacher.....	18
Figura 2.5. Husillo para extrusión del rPET.....	18
Figura 2.6. Extrusora y banda transportadora utilizadas en la extrusión de filamentos rPET/HAp.....	19
Figura 2.7. Filamento rPET/HAp.....	21
Figura 2.8. Plastometro Tinius Olsen	24
Figura 2.9. Equipo TGA marca TA instruments STD Q600.....	25
Figura 2.10. Microscopio óptico digital marca Bysameyee.....	26
Figura 2.11. Microscopio electrónico de barrido marca Phillips.....	27
Figura 2.12. Porta muestras con filamento.....	28
Figura 2.13 Equipo de pruebas de impacto IZOD marca Tinius Olsen.....	29
Figura 2.14. Equipo DMA marca TA instruments.....	30

Figura 2.15. Máquina de ensayo universal.....	31
Figura 2.16. Probeta fracturada.....	32
Figura 2.17. Calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer DSC 8000.....	33
Figura 3.1. Difractograma correspondiente a polvos obtenidos durante el proceso de síntesis de HAp.....	35
Figura 3.2. Difractograma correspondiente a compuestos rPET/HAp.....	36
Figura 3.3. Espectro IR correspondiente a polvos obtenidos durante el proceso de HAp.....	38
Figura 3.4. Espectros IR correspondientes a compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones.....	39
Figura 3.5. Curvas TGA de compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones.....	42
Figura 3.6. Curvas DTGA de compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones.....	42
Figura 3.7. TGA del rPET sin refuerzo.....	43
Figura 3.8. TGA correspondiente a compuesto rPET/HAp con 1 phr de HAp.....	44
Figura 3.9. TGA correspondiente a compuesto rPET/HAp con 2 phr de HAp.....	45
Figura 3.10. TGA correspondiente a compuesto rPET/HAp con 3 phr de HAp.....	46
Figura 3.11. Micrografía óptica de probeta PET a) superficie de la probeta b) fractura dúctil c) sección transversal de la probeta.....	47
Figura 3.12. Micrografía óptica de probeta rPET/HAp 1 phr a) dispersión de partículas de HAp en matriz PET b) fractura dúctil c) sección transversal de la probeta.....	48
Figura 3.13. Micrografía óptica de probeta rPET/HAp 2 phr a) dispersión de partículas de HAp en matriz PET b) fractura dúctil c) sección transversal de la probeta.....	48

Figura 3.14. Micrografía óptica de probeta rPET/HAp 3 phr a) dispersión de partículas de HAp en matriz PET b) fractura dúctil c) sección transversal de la probeta.....	49
Figura 3.15. Micrografía SEM de compuesto rPET/HAp en la sección transversal fracturada con nitrógeno.....	50
Figura 3.16. Micrografía EDS de rPET en la sección transversal.....	52
Figura 3.17. Micrografía EDS de compuestos rPET/HAp con 1 phr en la sección transversal...	53
Figura 3.18. Micrografía EDS de compuestos rPET/HAp con 2 phr en la sección transversal...	54
Figura 3.19. Micrografía EDS de compuestos rPET/HAp con 3 phr en la sección transversal...	55
Figura 3.20. Resultados de prueba IZOD de filamentos rPET/HAp.....	56
Figura 3.21. Resultados DMA del módulo de almacenamiento de compuestos rPET/HAp	58
Figura 3.22. Resultados DMA del módulo de pérdida de compuestos rPET/HAp.....	59
Figura 3.23. Resultados DMA de la $\tan \delta$ en compuestos rPET/HAp.....	60
Figura 3.24. Resultados de pruebas de tensión de filamentos rPET/HAp.....	62
Figura 3.25. Rampas de enfriamiento DSC de a) filamentos b) probetas rPET/HAp a diferentes concentraciones.....	64
Figura 3.26. Rampas de calentamiento DSC de a) filamentos b) probetas rPET/HAp a diferentes concentraciones.....	64

Índice de tablas

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la experimentación.....	14
Tabla 2.2. Matriz experimental para compuestos rPET/HAp.....	17
Tabla 2.3. Temperaturas de extrusión para compuestos rPET/HAp.....	20
Tabla 2.4. Condiciones de impresión para probetas rPET/HAp.....	22
Tabla 3.1. Resultados de índice de fluidez en compuestos rPET/HAp.....	41
Tabla 3.2. Concentrado de información térmica obtenida por DSC en compuestos rPET/HAp.....	63

Introducción

La HAp es una molécula iónica cristalina esencialmente compuesta por iones de fosfato y calcio. Ha sido utilizada como un tipo de sustituto óseo, debido a la estructura y composición química similar al componente inorgánico del tejido óseo humano, capaz de integrarse biológicamente en el tejido óseo y no producir una respuesta inmune, no es tóxica y posee una conducta osteoconductiva [1]. Además, HAp sintética, la cual es obtenida en laboratorio, tiene un gran valor e importancia debido tanto a su biocompatibilidad, como su respuesta catalítica. Por lo cual ha sido investigada para aplicaciones catalíticas, en la reparación ósea, la ingeniería de tejidos, la administración de fármacos y genes, y otras áreas biomédicas [2].

Así mismo, el poli (etilen tereftalato) (PET) es uno de los polímeros más usados en la actualidad para transportar y envasar bebidas y alimentos. Productos que se consumen diariamente de forma cotidiana, por lo que, es un material que se convierte en un problema ambiental ya que no se tiene la cultura de reciclarlos o desechar estos envases en lugares correspondientes, para ser introducidos nuevamente en la cadena de valor [3].

La idea que propone desarrollar esta investigación radica en las problemáticas que existen en la actualidad respecto a la contaminación. El buscar una posible alternativa para aprovechar un desecho, procesarlo y obtener uno con propiedades diferentes, da un impacto positivo al medio ambiente. Resultados favorables implican bajos costos en la producción del material y se convierte en una alternativa para satisfacer necesidades actuales sin comprometer la capacidad de futuras generaciones de satisfacer las suyas propias.

Esta investigación parte de la obtención de la HAp a partir de residuos biológicos (cáscara de huevo), se propone la utilización de cáscara de huevo como fuente de calcio en la preparación de dicho material. Así mismo, se busca reutilizar el PET en la obtención de un compuesto con HAp a diferentes concentraciones por el método de fundido en un extrusor, para posteriormente evaluar su comportamiento mecánico. El contenido de HAp obtenida a partir de cáscara de huevo en de compuestos rPET/HAp, es posible que modifique las propiedades mecánicas, una vez sea comprobada la compatibilidad entre la HAp y el rPET.

CAPITULO I. MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes

1.1.1. Obtención de HAp a partir de cáscaras de huevo

Se ha investigado la obtención de HAp sintética a partir de la cascara de huevo, en literatura [4, 5]. Las investigaciones presentan que la implementación de refuerzos obtenidos a partir de desechos agroindustriales en matrices poliméricas modifica las propiedades mecánicas aumentando la resistencia al impacto del mismo, y térmicas modificando la temperatura de degradación haciendo que el material se degrade a una menor temperatura. Estos cambios permiten que la obtención de este tipo de materiales sea una aportación positiva para la disminución de la contaminación en el ambiente [6, 7, 8].

Camacho Díaz y colaboradores, en 2018 obtuvieron carbonato de calcio (CaCO_3) a partir de la pulverización de la cáscara de huevo. Posteriormente la muestra fue sometida a un tratamiento químico y térmico para la obtención de HAp. Por análisis de difracción de rayos X se determinó la presencia de HAp [9].

Castrejón Sánchez y colaboradores, en 2020 prepararon HAp sintetizada con cáscara de huevo y se realizaron pruebas de caracterización. En las cuales se destaca microscopia electrónica de barrido, espectroscopia FTIR, y espectroscopia Raman. Donde se determinó que, con estas pruebas de caracterización es posible identificar la presencia de HAp en la muestra a analizar [10].

Ortigas y colaboradores, en 2023 sintetizaron y caracterizaron HAp a partir de cáscara de huevo de gallina para usarla en la eliminación de cianuro. Donde se determinó que la HAp tiene la capacidad de degradar materiales contaminantes [11].

Goh y colaboradores, en 2023 investigaron la influencia del pH en la morfología de las partículas de HAp. Los resultados muestran que dichas partículas se ven influenciadas por el pH de la mezcla. Con un pH de 10 se obtienen partículas en forma de aguja de aproximadamente 10.15 nm de ancho y 60-80 nm de longitud, y con un pH mayor a 10 se obtienen nanopartículas más redondeadas [12].

1.1.2. Obtención de compuestos con polímeros termoplásticos

Rojas Martínez, en 2006 estudiaron el comportamiento mecánico del polímero polipropileno reforzado con bagazo de caña con 5, 10, 20, 30, 40, 50 por ciento volumen (% v/v) de bagazo de caña. Donde se demostró que a mayor concentración de bagazo de caña aumenta la resistencia de estos en las pruebas de flexión, con respecto a las del polímero sin refuerzo [13].

Bermello y colaboradores, en 2008 investigaron la posibilidad de producir un material compuesto a partir de partículas de bagazo de caña y polietileno como matriz, con el propósito principal de determinar el tiempo de degradación del compuesto. En donde se determinó que el material compuesto presenta menores tiempos de degradación respecto al polímero sin refuerzo [14].

Jaramillo y colaboradores, en 2014 estudiaron las propiedades mecánicas del PET, destacando que es un material con excelente resistencia química. Además, de ser un material resistente a la compresión lo que sugiere una posible aplicación en la construcción de estructuras ligeras [15].

Córdova y colaboradores en 2023, analizaron las propiedades mecánicas de compuestos a base de cemento y PET reciclado. Los resultados arrojaron que con tamaños de partícula más pequeños y en concentraciones más bajas, se tiene un aumento en la resistencia a la compresión y la deformación respecto al cemento sin rPET [16].

1.1.3. Estudio de filamentos para impresión 3D.

Guillén Girón y colaboradores, en 2018 trabajaron en la obtención de filamentos de alcohol polivinílico (PVA) y policaprolactona (PCL) reforzados con HAp con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales. En donde determinaron que la adición de plastificantes, lubricantes y aditivos puede ayudar a la obtención de filamentos más homogéneos. Además, el reforzar los filamentos con HAp abre una posibilidad a desarrollar implantes funcionales y personalizados en un futuro [17].

Pricop y colaboradores en 2022, utilizaron gránulos de PET reciclado como materia prima para producir filamentos para impresión 3D. El estudio determinó que el PET presenta un

efecto de memoria de forma impulsado térmicamente ya que, son capaces de recuperar su forma durante calentamiento hasta 3 veces. [18]

Gaibor Rivera y colaboradores en 2024, crearon un sistema de extrusión de filamento para impresión 3D a partir de botellas de PET. Con base en sus resultados determinaron la temperatura ideal de procesamiento del PET es de 200°C. Compararon el filamento obtenido con filamento PETG (tereftalato de polietileno glicolizado) marca Winkle determinando la factibilidad del sistema ya que, las propiedades no disminuyen en más de un 40% [19].

Holguin Chaux y colaboradores en 2024, se concentraron en la fabricación de filamentos para impresora 3D utilizando botellas PET recicladas con la finalidad de reducir el desperdicio de estos envases. Después de varias pruebas, establecieron que la temperatura de impresión ideal va de los 210°C a los 255°C y que la temperatura de la plataforma es de 55°C [20].

La alternativa que se quiere investigar en este estudio es la obtención de un refuerzo con HAp a partir de cáscara de huevo, para posteriormente obtener un compuesto con poli (etilen tereftalato) reciclado buscando modificar las propiedades mecánicas de este.

1.2. Polímeros termoplásticos

Se le denomina polímeros termoplásticos a todos aquellos polímeros capaces de fundirse y moldearse cuando se ponen en contacto con el calor, es decir, este tipo de polímeros tienden a ser blandos cuando se llevan a temperaturas altas y duros cuando se enfrían. Esto hace que sean fáciles de procesar y por consiguiente los hace óptimos para ser materiales reciclados.

Actualmente, la contaminación y las problemáticas ambientales son de los temas más preocupantes en el mundo y la necesidad de crear y trabajar con materiales que sean amables con el ambiente aumenta. Es por esto por lo que la principal característica que hace especiales a los termoplásticos es la capacidad que tienen de moldearse más de una vez. Ya que, esto permite el poder reutilizar el polímero aún después de desecharlo, procesándolo y dándole un uso diferente o el mismo que tenía en un principio. El trabajar con polímeros que pueden ser fácilmente reciclados, es una ventaja con respecto al resto de los polímeros. Un ejemplo de estos materiales es el PET, que está presente en las botellas de la mayoría de las bebidas que

se consumen actualmente y tienen distintos usos en la industria textil, en donde se busca aprovechar las propiedades que tienen dándoles un uso después de ser desechados.

A nivel molecular, el motivo de que estos materiales tengan este comportamiento se basa en que, al aumentar la temperatura de estos, los enlaces se debilitan provocando un fácil movimiento de las cadenas con la ayuda de un esfuerzo [21].

Algunos otros ejemplos de este tipo de polímeros son el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno (PE) o el polipropileno (PP).

1.3. Polímero poli (etilen tereftalato) (PET)

Un ejemplo muy común de un polímero termoplástico lineal es el poli (etilen tereftalato), conocido por sus siglas en inglés como PET, es un polímero sintético obtenido mediante polimerización por condensación. Este polímero se puede encontrar en la mayoría de los envases de bebidas que existen en el mercado. El poli (etilen tereftalato) fue descubierto en 1929 por Whinfield y Dickson y en el año 1941 se fabricó por primera vez como una fibra. La importancia de este polímero parte de la gran variedad de aplicaciones que tiene en la actualidad, siendo su uso más común los envases de líquidos consumibles y no consumibles, alimentos, detergentes entre muchos otros [22].

El PET es un polímero perteneciente a la familia de los poliésteres. Dentro de las características importantes del PET se puede decir que es un polímero ligero, lo que lo hace apropiado para usarse en envases, ya que se requiere usar un material ligero. Además, el PET también presenta una muy buena resistencia y durabilidad, independientemente de que es un material fácil de reciclar, por sus propiedades al ser un termoplástico. En la industria del plástico el PET es uno de los materiales más importantes debido a su versatilidad, es decir, es un polímero capaz de ser moldeado en una gran variedad de formas y tamaños y esto le permite tener una amplia lista de aplicaciones [23].

Cualquier material o polímero que presente propiedades de fácil reciclaje se convierte a su vez en un material de suma importancia en la actualidad. Debido a que, obtener o procesar materiales que generen un impacto positivo al ambiente puede combatir el deterioro del planeta. Hoy en día, ya se destinan los desechos de envases de PET a procesos de reciclaje.

Existe un polímero llamado rPET y se obtiene cuando se somete el PET a un proceso de reciclaje obteniendo así un polímero reciclado, se le adiciona una “r” al inicio de las siglas PET que indica que este polímero ya ha sido procesado y reciclado.

Aunque el PET y el PET reciclado (rPET) son considerados como polímeros termoplásticos, si se comparan las características del PET con las del rPET se tendrá una variación respecto a sus propiedades. En estudios previos se ha determinado que la degradación del rPET es mayor a la del PET. Este último reporta una sensibilidad a la degradación térmica lo que provoca cambios en las propiedades con respecto al PET [22].

Las propiedades químicas y físicas del PET como su ligereza, rigidez, resistencia mecánica, térmica, su resistencia química, y su no toxicidad, permiten que este sea utilizado ampliamente en diferentes áreas e industrias, siendo su uso más común los envases para bebidas y alimentos.

Otras de las aplicaciones más comunes del PET destacan, industria textil (fabricación de fibras para ropa), industria automotriz, envases industriales, juguetes, películas y láminas de PET para la construcción.

1.3.1. Polimerización por condensación del PET

La polimerización es un proceso que consiste en la unión de dos o más monómeros para formar un polímero. Dicho proceso puede llevarse a cabo mediante distintos mecanismos de reacción, que son la serie de pasos que ocurren en una reacción química, y esto va a depender del tipo de reacción y los monómeros empleados.

La obtención del PET ocurre haciendo reaccionar por esterificación al ácido tereftálico (TPA) o el dimetiltereftalato (DTM) con etilenglicol. Los grupos funcionales presentes en la reacción de esterificación dan lugar a la obtención de un éster y un subproducto de bajo peso molecular como el agua o metanol, este proceso se conoce como policondensación [24].

La policondensación es un mecanismo de reacción donde se busca que distintas sustancias reaccionen para formar monómeros que se unirán entre sí mediante reacciones de condensación para formar dímeros que a su vez se unirán con más monómeros o dímeros para finalmente dar lugar a un polímero. La policondensación va acompañada de la

liberación de subproductos de bajo peso molecular como el agua que se eliminan en el proceso de esterificación. Para el caso específico del PET la reacción del TPA o DMT según sea el caso con el etilenglicol dan lugar al monómero de nombre Bis-beta-hidroxi-etilen-tereftalato, el cual mediante policondensación va a polimerizar en PET como lo muestra la Figura 1.1 [25]. La reacción de policondensación se facilita con la ayuda de catalizadores y temperaturas por arriba de 270°C.

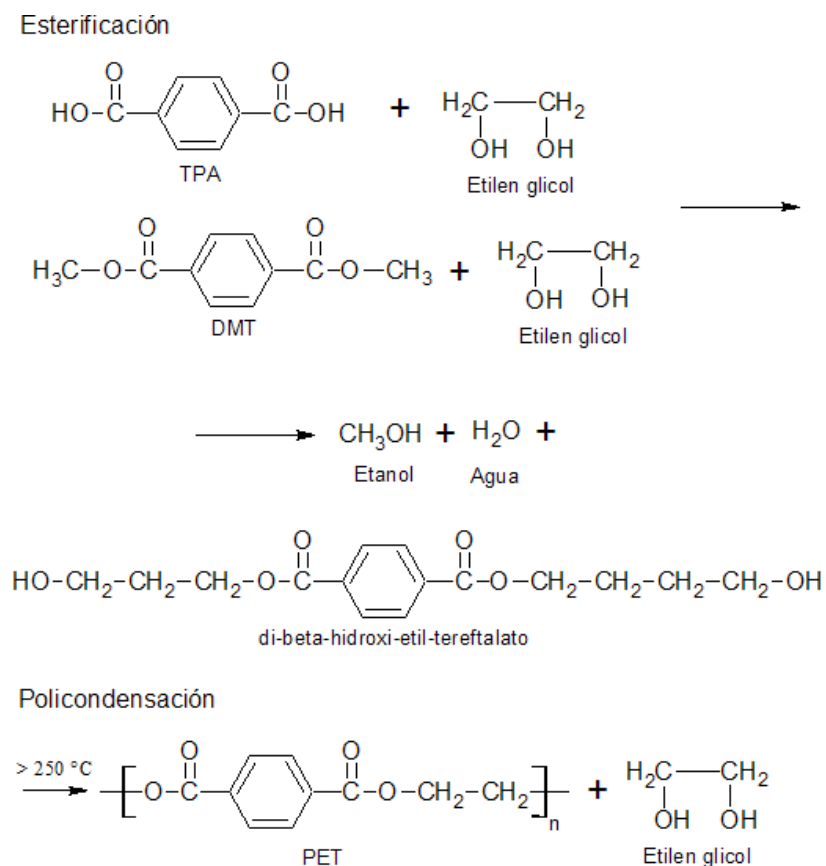


Figura 1.1. Reacción de policondensación para obtención PET con TPA o DMT [25].

1.4. Hidroxiapatita

Existe de manera natural o sintética, es un material cerámico derivado del fosfato de calcio, y dentro de sus características destaca su biocompatibilidad con los tejidos óseos y sus propiedades catalíticas. De manera natural la HAp se puede encontrar como un componente del tejido óseo, es decir, esta presente en el cuerpo humano, específicamente en los huesos y por esto es considerado un biomaterial [26].

De manera sintética se produce con la finalidad de darle aplicaciones médicas, ya que, el tener en su fórmula elementos que se encuentran naturalmente en los tejidos duros como son el fósforo y calcio, lo que le permite a este ser biocompatible. Es decir, es un material que puede tener contacto con los fluidos corporales provocando un enlace fisicoquímico con el tejido óseo, aunado a la composición, ya que no es un material tóxico y no provoca inflamaciones.

Al ser compatible con los tejidos del cuerpo humano puede ser utilizado en áreas como la odontología, ortopedia, cirugía plástica y cirugía maxilofacial. Regularmente en la fabricación de prótesis que son mucho más económicas que las que se hacen con titanio, también es utilizado en casos como el cáncer, donde la HAp suele usarse como relleno de defectos en el tejido óseo causados por dicha enfermedad [27].

La HAp está compuesta por iones de calcio, fosfatos e hidrógeno como su fórmula lo indica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Hace parte de la familia de las apatitas, las cuales se representan con, la fórmula general [28]:



Donde los elementos X, Y, T y Z, pueden ser los siguientes:

X o Y = Ca, Sr, Ba, Re, Pb, U, Mn, Na.

T = P, As, V, Si, S, C. (CO_3).

Z = F, Cl, OH, y O.

Es un material atractivo en la industria de catálisis, fertilizantes, farmacéutica y en procesos de tratamiento residuales [28].

La posibilidad de obtener HAp de manera sintética en comparación con el obtenerla a partir de fuentes naturales presenta una diferencia considerable. Para el proceso de obtención de la HAp sintética se requiere de reactivos y parámetros que deben ser controlados constantemente como la temperatura y el pH. Esto con la finalidad de obtener un material de alta calidad, por este método se elevan los costos y tiempos requeridos para la síntesis. Sin embargo, también puede ser obtenida a partir de residuos naturales y esto, reduce considerablemente los costos respecto a la obtención de la HAp sintética.

La síntesis verde permite igualar o en ocasiones sobrepasar las expectativas respecto a los métodos químicos tradicionales; ya que, representa una alternativa amigable con el medio ambiente. Puesto que, permite aprovechar los desechos que se generan todos los días por las actividades humanas [29]. La posibilidad de obtener un material compuesto a partir de un residuo al que el ser humano no le dé un uso específico permite generar un compuesto amigable con el ambiente; para así, reducir el impacto negativo que el desecho ocasiona y le brinda al proceso un ahorro económico.

En México se procesan alrededor de 2.77 millones de toneladas anuales de huevo, aproximadamente se tiene un consumo promedio de 345 huevos por persona cada año, lo que coloca al país en el 4^{to} lugar a nivel mundial en producción de huevo [30].

La composición de la cáscara de huevo permite que este desecho se pueda emplear en la síntesis de la HAp, ya que está compuesta por carbonato de calcio (94%), fosfato de calcio (1%) y trazas de otros minerales (1%), estos últimos pueden dar un valor agregado a la HAp obtenida. Al calcinar las cáscaras de huevo se obtiene óxido de calcio (CaO) que es empleado como precursor de calcio en la síntesis y se le adiciona una solución de fosfato de calcio ($Ca_3(PO_4)_2$) donde las cantidades utilizadas no son perjudiciales para el medio ambiente y se obtiene una HAp de alta calidad, por lo que, en la presente investigación se trabaja a partir del cascaron de huevo recuperado [10].

1.5. Materiales compuestos

Un material compuesto (Figura 1.2) está formado por una fase continua conocida como matriz que puede ser polimérica, metálica o cerámica y una fase dispersa llamada refuerzo que puede estar en partículas, fibras o laminas. Es decir, es un material reforzado con otro diferente y que se obtiene con el propósito de brindarle a un material propiedades físicas y químicas que por sí solo no tiene. En un material compuesto con resultados favorables se pueden observar mejoras en el comportamiento térmico, en sus propiedades mecánicas, y hasta puede representar un impacto positivo en el ambiente [31].

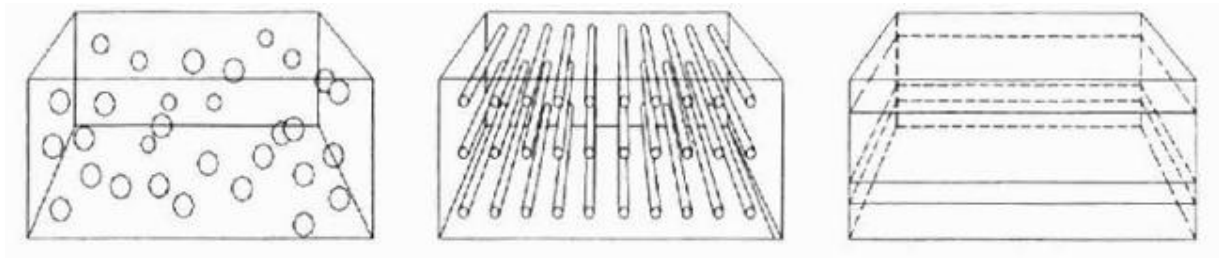


Figura 1.2. Material compuesto a) partículas, b) fibras, c) laminas [32]

Cuando se busca mejorar las propiedades mecánicas del material, se pretende que los resultados arrojen, mejor resistencia al impacto, mayor elasticidad o menor fragilidad, por mencionar algunos ejemplos. En cambio, cuando se busca mejorar las propiedades térmicas del material se esperaría obtener un comportamiento térmico más estable o que el material soporte temperaturas más elevadas. Sin embargo, en la actualidad esto no es lo ideal, sino que, se busca que el material obtenido se degrade a una menor temperatura, es decir, que la temperatura en la que el material compuesto empieza a descomponerse sea menor que la del polímero sin refuerzo, generando así un polímero que se degrade con mayor facilidad y represente un impacto positivo al ambiente.

1.6. Impresión 3D

La impresión 3D es un proceso utilizado para la creación de figuras tridimensionales, esto se puede lograr ya que, el equipo es capaz de depositar capas de material unas sobre otras hasta la obtención de la figura final, el proceso se lleva a cabo en una impresora 3D (Figura 1.3). La impresión 3D se conoce también como Manufactura Aditiva (AM) y actualmente es una alternativa en lugar de los métodos sustractivos tradicionales.

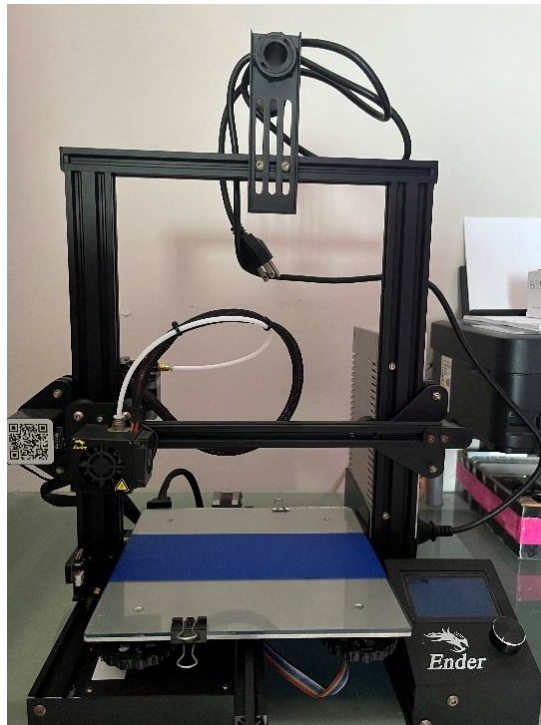


Figura 1.3. Impresora 3D Ender 3.

Esta tecnología existe desde hace unas cuatro décadas, inventada a principios de los años 80 [33]. Aunque la impresión 3D empezó siendo una técnica lenta y costosa, los amplios avances tecnológicos han hecho que las tecnologías de impresión 3D actuales sean más accesibles y rápidas que nunca. Gracias a la impresión 3D se pueden crear objetos tridimensionales mediante la adición de material capa por capa y su desarrollo ha supuesto una revolución en la fabricación industrial y en otros muchos campos. Ya que, frente a los métodos tradicionales que requerían cortar, perforar o esculpir el material las impresoras 3D son capaces de

reproducir un modelo en tres dimensiones de forma más rápida y sencilla mediante la fabricación aditiva [33].

Estos equipos trabajan a partir de diseños de impresión 3D, convierten estos diseños digitales en objetos físicos. Las impresoras 3D pueden utilizar diversos materiales de distintas propiedades para ser extruidos y generar un objeto físico, incluso en un mismo diseño. Entre estos materiales, se encuentra el ácido poliláctico (PLA), el poliestireno de alto impacto (HDPE), el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el poli (etilen tereftalato) (PET), e incluso metales y resinas, todos ellos de gran resistencia, pero con distintas propiedades físicas. Para saber qué tipo de material se usará en la obtención de una figura es necesario conocer que aplicación se le dará a dicha figura, para así, con base a su aplicación se busque un material que cuente con las propiedades necesarias. Además, es importante mencionar que el material con el que la impresora de filamento (FDM) se alimenta, debe estar en forma de filamento, con un diámetro específico para que la impresora lo pueda procesar y fundir. En el caso particular de esta investigación, dicho filamento se obtuvo por el método de fundido mediante una extrusora monohusillo (proceso de extrusión).

Las impresoras 3D permiten una fabricación más rápida, más sencilla y a menor costo que otras tecnologías de fabricación tradicionales. Además, son de un gran valor para investigadores, diseñadores y desarrolladores de productos, que pueden crear sus modelos y prototipos de forma más fácil y económica [33].

1.6.1. Funcionamiento de una impresora 3D

Una impresora 3D crea objetos capa por capa a partir de un archivo digital. Primero, se utiliza un programa especializado para crear un modelo del objeto que la impresora 3D pueda entender. Después, la impresora calienta el material de impresión hasta que este sea maleable para poder plasmarlo de acuerdo con el archivo. La impresora imprime el objeto capa por capa utilizando el material caliente, de tal forma que las capas se peguen entre sí para crear un objeto completo. Este proceso es lo que les da a las impresoras 3D tanta versatilidad para producir todo tipo de productos.

El proceso para la obtención de una pieza por impresión 3D se muestra en la Figura 1.4.

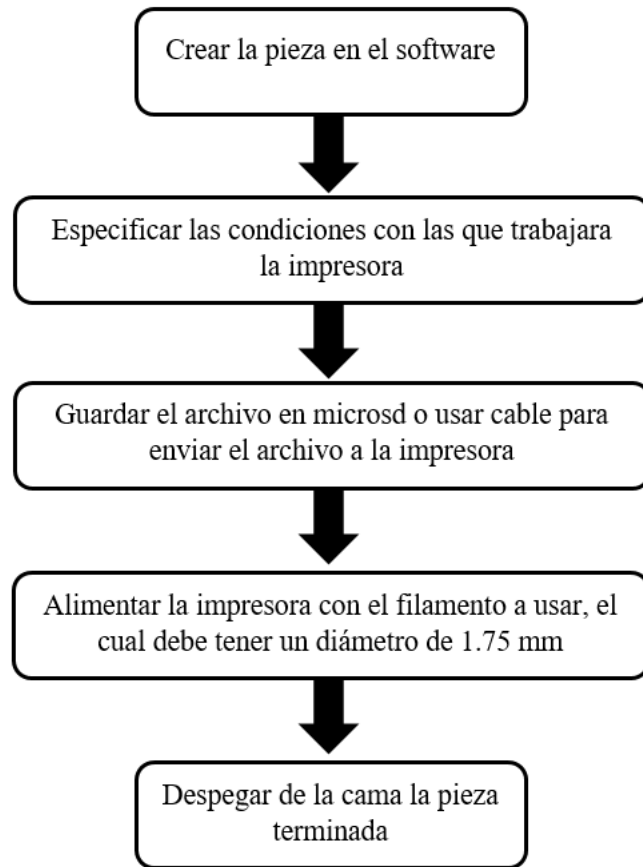


Figura 1.4. Diagrama de flujo del proceso para la obtención de una pieza en impresión 3D.

Es indispensable conocer el funcionamiento de la impresora 3D antes de manipularla, para ello se necesita estudiar el proceso desde la colocación del filamento, el uso del software, hasta la obtención de la pieza y su posprocesamiento. Para la obtención de piezas perfectas hay que considerar que se trabaje con una cama bien nivelada, que el equipo este en una superficie sin movimientos, que el filamento no absorba humedad, que el filamento se adhiera a la cama y no se desprenda, y sobre todo se debe tomar en cuenta el filamento con el que se está trabajando para establecer las condiciones de procesado que permitan trabajar con dicho filamento.

CAPITULO II. METODOLOGÍA

2.1. Reactivos

Para llevar a cabo la experimentación se emplearon los reactivos enlistados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la experimentación.

Reactivo	Nomenclatura	Marca
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	Fermont
Hidróxido de sodio	NaOH	Fermont
Óxido de calcio	CaO	Hecho en el laboratorio

2.2. Síntesis de HAp a partir de cáscara de huevo

Se inició el proceso recolectando cáscaras de huevo, se les retiró la película interna (membrana testácea interna), se lavaron con agua destilada y posteriormente se colocaron en charolas de aluminio para ingresarlos a la estufa de convección forzada marca redLine por un periodo de 24 horas a 60°C. Cuando el material se secó se procedió a molerlo en un molino eléctrico pulverizador de granos marca Biolomex hasta obtener un polvo fino, dicho polvo se tamizó y se seleccionó el material correspondiente a malla 200 ASTM (74 µm).

El material obtenido se llevó a un proceso de sinterizado en una mufla VULCAN A-550 con rampa de temperatura a 900°C por un periodo de 2 horas para llegar a la condición de óxido de calcio.



Para la obtención de la HAp se utilizó el óxido de calcio obtenido, y se preparó una solución 1.0M con agua destilada a la que se le adicionó por goteo gradual una solución de H₃PO₄ 0.6M manteniendo un pH superior a 8 con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1M, el proceso

se realizó con agitación magnética constante hasta completar un periodo de 48 horas. Al término de este lapso de tiempo, el precipitado se filtró y se llevó a secado a 60°C por un periodo de 24 horas. Por último, se realizó un proceso de calcinación con una velocidad de 5°C/min partiendo de temperatura ambiente hasta 900°C manteniendo una isoterma por un periodo de 3 horas y posteriormente se realizó la inercia de enfriamiento, todo esto en un medio inerte [11].

2.3. Procesamiento del poli (etilen tereftalato)

El proceso se inició recolectando envases de agua CIEL®, que se lavaron y secaron para posteriormente cortar las botellas en tiras delgadas que faciliten el procesamiento de molienda (Figura 2.1).



Figura 2.1. a) PET en láminas b) PET en polvo.

Para que el PET llegara a condición de polvo fue necesario triturarlo primeramente en un molino triturador de plástico marca Nelmor (Figura 2.2), una vez aquí, el PET paso de láminas a un tamaño tipo “hojuela”.



Figura 2.2. Molino marca Nelmor.

En este punto, el rPET triturado se “ensucio” por los materiales que se trituran en el molino utilizado, por lo que, fue necesario llevar el material a un proceso de lavado y secado al sol para eliminar cualquier contaminante presente en el polímero, dicho proceso se muestra en el esquema de la Figura 2.3. Posteriormente, se llevó el material limpio a la empresa M&G Polímeros para llevar las hojuelas a condición de polvo. Este procesamiento se llevó a cabo para que así se adhiriera con facilidad a las partículas de HAp al polímero y se facilitara la alimentación en la extrusora.

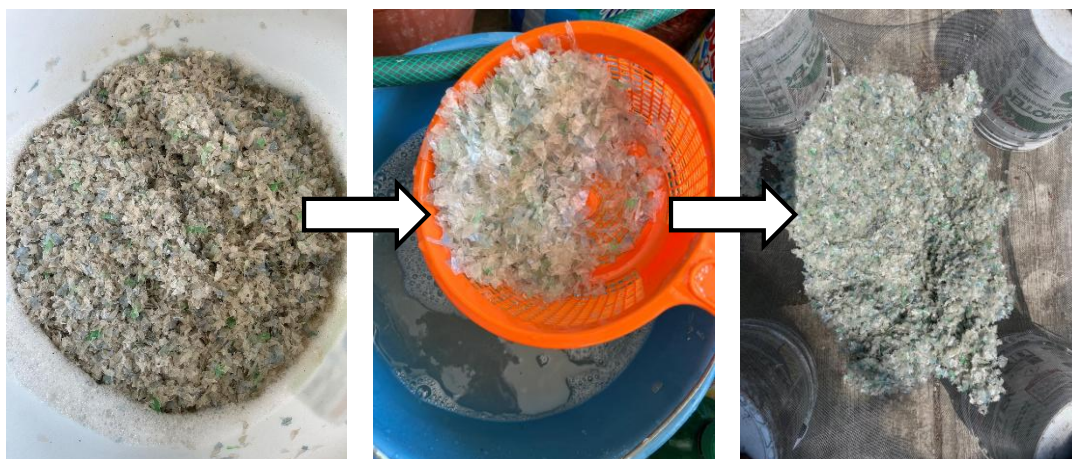


Figura 2.3. Proceso de lavado y secado del rPET.

2.4. Obtención de compuestos rPET/HAp

2.4.1. Obtención de filamentos rPET/HAp

Para la obtención de los compuestos rPET/HAp, se inició estableciendo la matriz con la que se trabajó. Para ello se varió la concentración de la HAp obtenida, manteniendo constante la base polimérica. En este proyecto se definieron tres niveles de concentración de las partículas de la HAp en unidades de phr (partes por cien de resina) (Tabla 2.2). Se pesó la cantidad necesaria del rPET y de HAp basándose en las concentraciones en phr de cada compuesto.

Tabla 2.2. Matriz experimental para compuestos rPET/HAp.

Materiales	Formulaciones (phr)			
	1	2	3	4
rPET	100	100	100	100
HAp	0	1	2	3

Los compuestos se obtuvieron por fundido en una extrusora monohusillo marca Beutelspacher (Figura 2.4), donde, el polímero se mezcló con el refuerzo para formar el material compuesto. Previo al proceso de extrusión se analizó el rPET utilizado por calorimetría diferencial de

barrido (DSC) para así, encontrar el rango de temperatura con el que se puede trabajar este material sin degradarlo.



Figura 2.4. Extrusora marca Beutelspacher.

Así mismo, otra herramienta importante en este proceso es el husillo, es necesario que en el proceso se utilice un husillo específico según las necesidades del material a extruir, en el caso específico de la presente investigación, fue necesario adquirir un husillo para procesamiento del rPET de la beutelspacher (Figura 2.5), la geometría de este permitió un proceso de mezclado homogéneo y eficiente, evitando zonas muertas donde el material pudiera quedar atascado.



Figura 2.5. Husillo para extrusión del rPET.

En la extrusión de filamentos fue muy importante cuidar el diámetro constante de estos; ya que, no fue posible alimentar la impresora 3D con un filamento muy grueso, ni con uno muy delgado, ya que, no tuvo el agarre necesario con los engranes y por lo tanto no se fundió, por este motivo

fue necesario agregar un accesorio a la extrusora. Se utilizó una banda transportadora que le permitió al proceso dos cosas, i. darle al filamento un tiempo de enfriamiento y solidificación y ii. agregar un jalado que adelgazó el filamento hasta llegar al diámetro deseado, el equipo se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6. Extrusora y banda transportadora utilizadas en la extrusión de filamentos rPET/HAp.

Se inició el proceso de extrusión variando (aumentando) la temperatura en las cuatro zonas de calentamiento (alimentación, compresión, fusión y dado), según la concentración con la que se estaba trabajando, es decir, fue necesario subir la temperatura de extrusión cuando se incorporó HAp a la matriz, debido a efectos físicos y reológicos que modificaron el comportamiento del material [47]. Al ser la HAp un cerámico inorgánico con alta rigidez y punto de fusión muy superior al del PET, no se fundió durante el proceso, sino que permaneció como partículas sólidas suspendidas en la matriz. Estas partículas generan una mayor resistencia al flujo, incrementando la viscosidad aparente del fundido, como consecuencia, el material requiere mayor energía térmica para alcanzar una fluidez adecuada durante la extrusión, el material según

su concentración presentó un comportamiento reológico diferente. Con lo anterior se concluyó que, los valores se establecieron con base a los resultados del estudio DSC realizado al rPET y según la concentración de cada compuesto (Tabla 2.3). También se ajustó la velocidad del husillo, hasta encontrar la que permitiera la obtención de un filamento con un diámetro constante, esta fue 16 rpm

Tabla 2.3. Temperaturas de extrusión para compuestos rPET/HAp.

Temperatura (°C)	Formulaciones (phr)			
	0	1	2	3
Temperatura tolva (°C)	180	210	215	220
Temperatura de mezclado (°C)	185	210	215	225
Temperatura transporte (°C)	190	215	220	230
Temperatura dado (°C)	195	220	225	235

2.4.2. Obtención de probetas rPET/HAp

Una vez que se obtuvo el compuesto en forma de filamento (Figura 10) con un diámetro de 1.75 mm, se imprimieron probetas con una impresora 3D Ender 3 V2 utilizando el programa Creality Slicer 4.8.2. Lo anterior, con el propósito de caracterizar mecánicamente el compuesto en pruebas de tensión, pruebas IZOD y análisis mecánico dinámico (DMA).

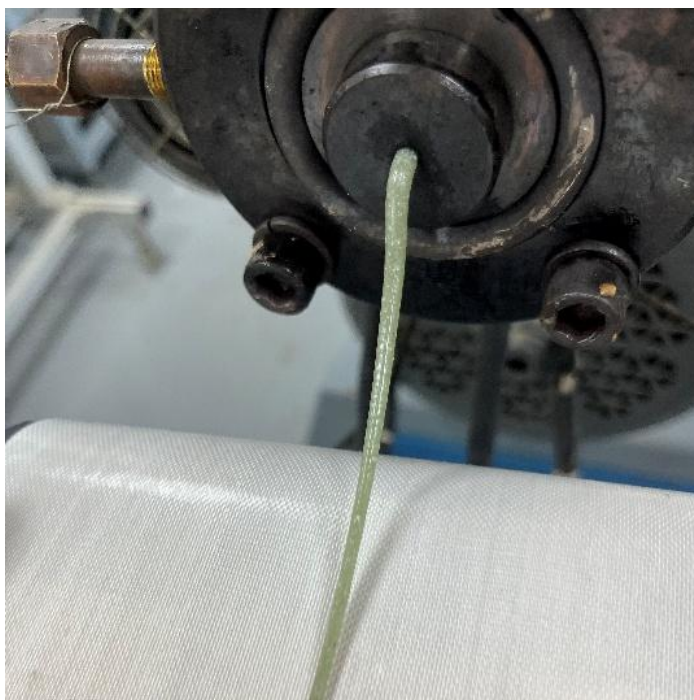


Figura 2.7. Filamento rPET/HAp.

Las condiciones con las que se obtuvieron las probetas se muestran en la tabla 2.4. Se utilizó el 100% de relleno con la finalidad de obtener piezas completamente sólidas y minimizar la presencia de vacíos que influyan en las propiedades del material. Las probetas para pruebas de tensión se imprimieron de acuerdo con la norma ASTM D638, mientras que las probetas IZOD y DMA de acuerdo con la norma ASTM D256 [34, 35].

Tabla 2.4. Condiciones de impresión para probetas rPET/HAp.

Concentración (phr)	Temperatura extrusor (°C)	Temperatur a cama (°C)	Patrón de relleno	Porcentaje de relleno	Flujo	Velocidad de impresión	Balsa
0	250	65	Líneas	100%	100%	50 mm/s	Ninguno
1	260						
2	265						
3	270						

2.5. Técnicas de caracterización

Es importante que se realicen pruebas de caracterización cuando se obtiene un material, ya que, siempre es importante conocer las características de un material que va a ser usado en un proceso, ya sea científico o industrial. Por ejemplo, cuando se tiene un polímero y se quiere saber a qué temperatura se funde, o se necesita saber cuánta tensión soporta antes de una ruptura. Esto está relacionado con la aplicación específica que se le quiere dar, es decir, según la aplicación son las propiedades que se busca evaluar. Las técnicas de caracterización permiten estudiar y analizar un material, de tal forma que se pueda conocer información que es desconocida, pero de interés. Ejemplo de las propiedades a evaluar son: mecánicas o térmicas, composición, cristalinidad, morfología, etc.

2.5.1. Difracción de rayos X (DRX)

Esta investigación parte de la obtención de HAp a partir de la cáscara de huevo, es fundamental realizar una prueba de caracterización que permita confirmar que el polvo obtenido es HAp. La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite conocer la estructura interna de la muestra de manera detallada. Usando un difractómetro de rayos X esto se logra, gracias a que el equipo contiene una fuente de rayos X que emite un haz que se dirige e interactúa con la muestra generando un efecto de difracción que ocurre en todas las direcciones. Dando como

resultado un difractograma, que no es más que un patrón de difracción de una muestra, que aporta información de las estructuras cristalinas del material y permite con esto la identificación de una sustancia. Particularmente en este trabajo, el análisis de DRX se realizó en un Rigaku Dmax 2100 operando a 30 kV y 20 mA con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) se obtuvieron difractogramas entre 10° y 70° en 2θ con un paso de 0.02° y un tiempo de integración de 0.5 s [36].

2.5.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Cuando se trabaja en la obtención de un nuevo material o cuando se sintetiza un material desde cero es importante tener información de la composición de este y para ellos es necesario estudiar el compuesto mediante pruebas de caracterización, una de las más usadas y relevantes en materiales orgánicos e iónicos es el FTIR. El obtener HAp a partir de cáscara de huevo implica obtener un material ya existente mediante un procedimiento específico; por esto, es necesario estudiar la muestra obtenida mediante una técnica que pueda confirmar que se tiene la composición deseada. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier consiste en hacer incidir un haz de luz infrarroja en una muestra y medir la cantidad de energía que absorbe la muestra para con esta información obtener un espectro IR que permita conocer los grupos funcionales presentes en una muestra con la identificación de las señales representativas que arroje el espectrograma [31]. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX con accesorio ATR con punta de diamante (Pike), con un intervalo espectral de medición de $650\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ (infrarrojo medio). Las muestras se analizaron en estado sólido previamente prensadas para lograr una superficie plana de $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

2.5.3. Índice de fluidez (MFI)

Mediante la realización de índice de fluidez se determina la facilidad con la que fluye un termoplástico. Esto se lleva a cabo midiendo la cantidad de material que fluye a través de una boquilla de geometría definida. En el caso específico de esta investigación se requiere conocer el índice de fluidez del poli (etilen tereftalato). Para el ensayo de fluidez se utiliza un plastómetro marca Tinius Olsen modelo MP600 (Figura 2.8), que trabaja con temperatura y bajo una carga. Inicialmente el material se encuentra en estado sólido, pero por la acción de la

temperatura y del peso aplicado este empieza a fluir a través de una boquilla. Se analizaron cuatro muestras (0, 1, 2 y 3 phr de compuestos rPET/HAp), a 253°C, 255°C, 260°C y 265°C respectivamente, se pesaron 5 g de filamento que se cortaron en trozos aproximadamente de 1 cm para facilitar la alimentación en el equipo y se utilizó una pesa de 2.16 kg con un tiempo de residencia de 360s según lo especificado en la norma ASTM D1238. Previo al análisis de índice de fluidez fue necesario medir la densidad de cada filamento, ya que, el equipo solicita el valor de la densidad a una temperatura específica para poder calcular el índice de fluidez. Se realizó una primera corrida para calcular la densidad del material y posterior conociendo dicho valor se calculó el índice de fluidez. Se realizaron 3 repeticiones de cada muestra para sacar los valores promedio de densidad e índice de fluidez. Los resultados obtenidos en esta técnica se expresan como la cantidad de material en peso o volumen por unidad de tiempo (g/10 min, cm³/10 min) [37].



Figura 2.8. Plastómetro Tinius Olsen.

2.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

En el caso específico de la obtención de un material compuesto se buscan estudiar la compatibilidad de la matriz con el refuerzo y a su vez ver que propiedades se ven modificadas con la temperatura, para ello es necesario caracterizar su comportamiento térmico y mecánico. El análisis termogravimétrico estudia, el comportamiento de descomposición de un material mediante la pérdida de masa de una muestra cuando se incrementa la temperatura. El equipo marca TA instruments STD Q600 (Figura 2.9) consta de una balanza analítica sensible que permite medir las variaciones en el peso de la muestra a medida que aumenta la temperatura. Realizando un análisis TGA es posible visualizar el efecto térmico del refuerzo en el polímero, observando si el material es más resistente a la temperatura o se descompone con mayor facilidad.

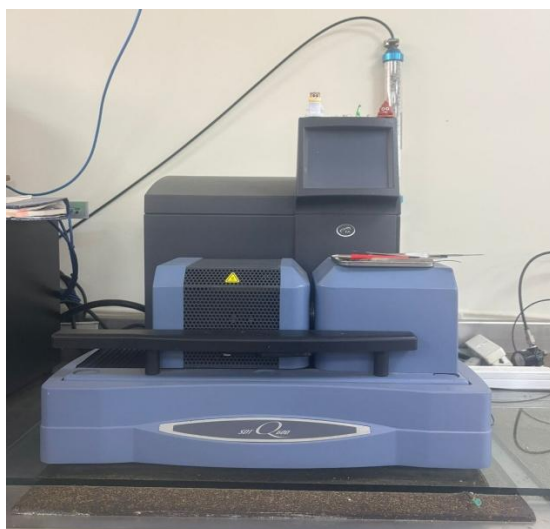


Figura 2.9. Equipo TGA marca TA instruments STD Q600.

2.5.5. Microscopia óptica

Un material compuesto es básicamente una matriz que es reforzada con partículas o fibras de otro material, con la finalidad de proporcionarle al polímero sin refuerzo propiedades que por sí solo no tiene. La adición de un refuerzo puede o no presentar mejoras en el polímero y esto se determina cuando se somete el compuesto a técnicas de caracterización. Uno de los puntos más importantes a determinar en un compuesto es la compatibilidad del refuerzo en la matriz.

La microscopia óptica le proporciona imágenes de una muestra con un aumento que permita observar detalles que a simple vista no se pueden ver. Se utilizó un microscopio óptico digital marca Bysameyee (Figura 2.10), utiliza luz visible para obtener una imagen aumentada de una muestra y mejorar la resolución del ojo humano. Mediante esta técnica es posible observar cómo se dispersan las partículas de HAp en el polímero, si se forman aglomeraciones o no y en donde, con esta información se puede conocer el motivo de posibles fallas en las propiedades mecánicas.



Figura 2.10. Microscopio óptico digital marca Bysameyee.

2.5.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un análisis con un microscopio electrónico de barrido (SEM), ya que, el equipo permite analizar la morfología y dispersión del refuerzo en la matriz del material compuesto obtenido. A pesar de que con el microscopio óptico se puede visualizar la dispersión del refuerzo en la matriz, es de mucha utilidad estudiar las muestras en un microscopio electrónico de barrido, ya que, este permite obtener imágenes más detalladas de su topografía y características físicas debido a que utiliza un haz de electrones que interactúan con la superficie de la muestra. Con SEM fue posible visualizar la morfología de las aglomeraciones que se formaron en el compuesto, y determinar en qué compuesto se presenta una mejor dispersión

de una forma más detallada. El análisis se realizó en el Cinvestav unidad Querétaro, en un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 ESEM (Figura 2.11) con un voltaje de aceleración de 20 kV, y se obtuvieron imágenes a 35x y 500x de la sección transversal.



Figura 2.11. Microscopio electrónico de barrido marca Phillips.

Para la preparación de la muestra fue necesario congelar el filamento con nitrógeno, para lograr una fractura frágil del mismo y evitar una fractura dúctil que pudiera interferir en los resultados de las micrografías. Posteriormente, el filamento fracturado se fijó en un porta muestras metálico, para esto, se colocó un poco de cinta adhesiva de grafito en la pared del porta muestras, se recortó una pequeña porción del filamento a analizar y se pegó sobre la cinta adhesiva de forma vertical y se cubrieron con otra capa de cinta para lograr que quedan fijas. Una vez que las muestras ya estaban bien colocadas en el porta muestras (Figura 2.12), se recubrieron con una fina capa de oro-paladio por deposito asistida. Después de esto, las muestras se colocaron en una bandeja para microscopio electrónico y se capturaron imágenes en diferentes áreas a diferentes magnitudes de amplificación mencionadas anteriormente [38].

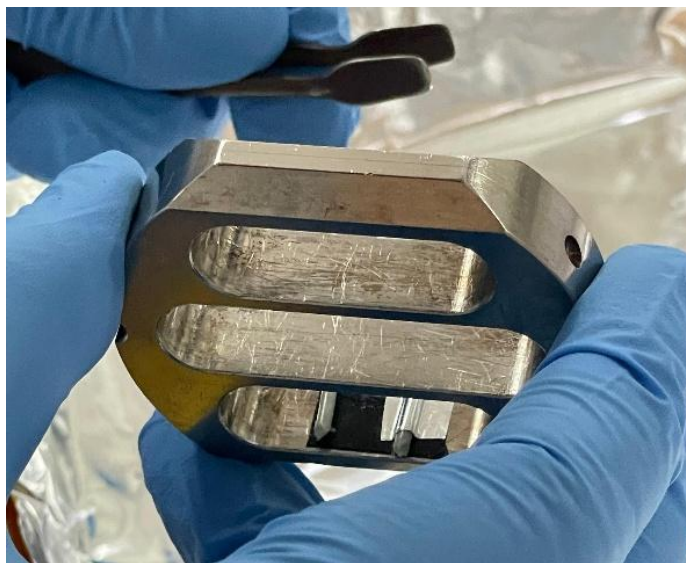


Figura 2.12. Porta muestras con filamento.

2.5.7. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

El microscopio electrónico de barrido tiene la capacidad de realizar análisis composicional mediante una técnica acoplada llamada EDS. Esta técnica permite identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en la muestra, esto es de gran utilidad en el estudio del compuesto rPET/HAp, ya que, permite confirmar la presencia de los elementos clave que caracterizan a la HAp. De tal manera que permiten verificar la incorporación del refuerzo en la matriz. El análisis se realizó en el Cinvestav unidad Querétaro, en un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 ESEM con un voltaje de aceleración de 20 kV, la composición elemental de las muestras se obtuvo mediante un analizador de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) Bruker JXA-8530F) con la muestra preparada previamente para SEM.

2.5.8. Pruebas IZOD

Este ensayo determina la cantidad de energía necesaria para fracturar una probeta y así determinar qué tan resistente es el material. Las probetas se obtuvieron por impresión 3D con un espesor constante y específico de acuerdo con la norma ASTM D256 [35]. Se realizaron 5 repeticiones por concentración. Para el análisis las probetas que se van a someter al ensayo

deben estar ranuradas previamente creando una muesca en “V” que es el lugar donde la probeta recibirá el impacto.

En el ensayo de impacto la carga que provoca la rotura de la probeta se aplica de forma instantánea impidiendo la deformación plástica del material provocando la fractura frágil de materiales dúctiles. El equipo de impacto IZOD utilizado es marca Tinius Olsen modelo IT503 mostrado en la Figura 2.13, el cual consiste de un péndulo con un martillo en su extremo. La probeta se coloca en la vertical del eje de giro del péndulo, en un soporte adecuado. Al colocar la probeta, se libera el péndulo, este cae y rompe la probeta, hasta una altura final. La energía absorbida durante la rotura se expresa en Joule (J) [39].

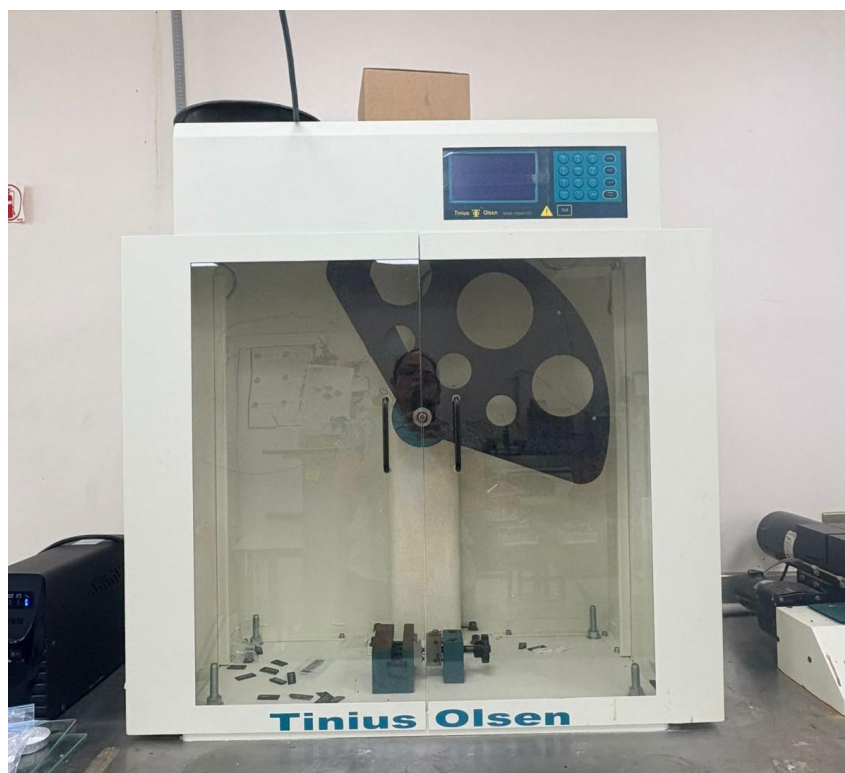


Figura 2.13. Equipo de pruebas de impacto IZOD marca Tinius Olsen.

2.5.9. Análisis mecánico dinámico (DMA)

El objetivo principal de la investigación es conocer si la HAp como refuerzo en PET reciclado potencializa o no las propiedades mecánicas del polímero sin refuerzo. Es por esto por lo que se requiere realizar técnicas que den información de cómo se comporta el material cuando este

se somete a esfuerzos o deformaciones. El análisis proporciona información de las propiedades viscoelásticas de un sólido, es una técnica que trabaja con temperatura y somete una muestra a deformaciones sinusoidales para así obtener información de modulo complejo, de almacenamiento y de perdida. El equipo DMA marca TA instruments, modelo Q800 (Figura 2.14), proporciona información como un termograma donde se pueden observar los módulos de almacenamiento y perdida en función de la temperatura. Con esta técnica se puede conocer el efecto del refuerzo en la matriz polimérica y así determinar las propiedades mecánicas del compuesto rPET/HAp [40]. El análisis se realizó desde -40°C hasta 200°C , con un calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y con una mordaza de flexión Dual/Single cantilever.

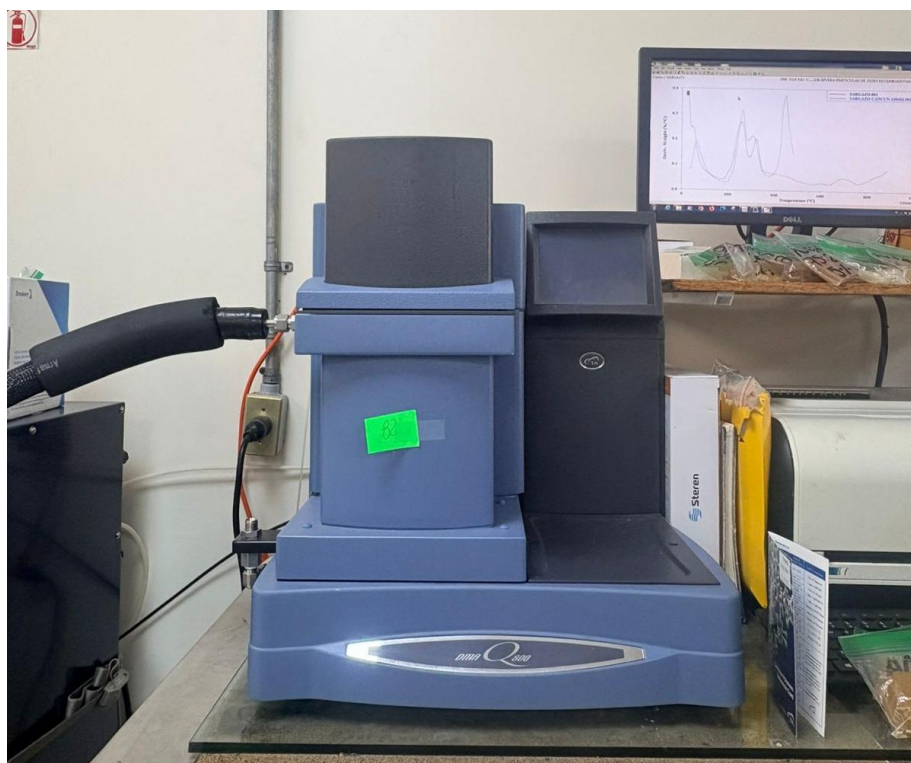


Figura 2.14. Equipo DMA marca TA instruments.

2.5.10. Pruebas de tensión

Las pruebas de tensión brindan información de las propiedades mecánicas de un material, esto mediante una maquina universal de ensayo marca INSTRON modelo 3369 (Figura 2.15), que trabaja con probetas de geometría y dimensiones específicas. El análisis consiste en sujetar la probeta a estudiar por los extremos y someterla a un esfuerzo de tensión buscando llegar al

punto de ruptura para así determinar la resistencia a la fractura, elasticidad y deformación del material. Estudiar el compuesto rPET/HAp mediante pruebas de tensión es fundamental para el objetivo de la investigación, ya que, permite determinar que al reforzar PET reciclado con partículas de HAp sea posible potencializar las propiedades mecánicas de este, convirtiéndolo con un valor agregado [31]. Las probetas utilizadas para esta técnica de caracterización se obtuvieron por impresión 3D de acuerdo con la norma ASTM D638 [34] y se realizaron 5 repeticiones de cada concentración utilizando una mordaza de tracción de acción de cuña con probetas tipo IV.



Figura 2.15. Máquina de ensayo universal.

En la Figura 2.16 se muestra una probeta rPET/HAp después de la fractura en ensayos de tensión.



Figura 2.16. Probeta fracturada.

2.5.11. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica que permite evaluar las variaciones en el flujo de calor asociadas a transiciones físico-químicas y procesos térmicos en materiales, en función de la temperatura o del tiempo, bajo condiciones controladas de calentamiento, enfriamiento o régimen isotérmico. A través del registro del flujo de calor diferencial entre la muestra y una referencia, es posible identificar y cuantificar eventos térmicos tales como la transición vítrea, cristalización y fusión, proporcionando información fundamental sobre la estructura y el comportamiento térmico del material. La magnitud primaria medida en DSC es el flujo de calor (dQ/dt), el cual representa la tasa de transferencia de energía hacia o desde la muestra. Este parámetro permite determinar con alta sensibilidad las temperaturas características de transición, así como las entalpías asociadas a dichos procesos, lo que resulta esencial para la caracterización de materiales poliméricos y compuestos. Con el objetivo de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m). Las muestras en forma de filamento y probetas fueron analizadas

mediante DSC empleando un equipo PerkinElmer DSC 8000, como se muestra en la Figura 2.17. Para cada ensayo, se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra.

El protocolo térmico consistió en un ciclo de calentamiento–enfriamiento–recalentamiento diseñado para eliminar el historial térmico previo y obtener resultados reproducibles. Inicialmente, las muestras fueron calentadas desde 0 °C hasta 320 °C a una velocidad de 20 °C/min, seguido de un periodo isotérmico de 4 minutos a 320 °C para borrar la historia térmica. Posteriormente, se realizó un enfriamiento controlado desde 320 °C hasta 0 °C a una tasa de 20 °C/min, manteniendo la muestra a 0 °C durante 5 minutos. Finalmente, se efectuó un segundo calentamiento desde 0 °C hasta 320 °C a una velocidad de 10 °C/min, etapa en la cual se registraron las transiciones térmicas de interés. Este procedimiento permite obtener información confiable sobre las transiciones térmicas intrínsecas del material, minimizando la influencia de su historial de procesamiento y facilitando la interpretación de los fenómenos asociados a su microestructura.



Figura 2.17. Calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer DSC 8000.

CAPITULO III. RESULTADOS

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X nos permite identificar las fases cristalográficas presentes en las muestras analizadas, lo que es de suma importancia ya que, al tratarse de un refuerzo sintetizado en el laboratorio, es importante analizar el polvo obtenido para confirmar que se trata de HAp. Además, el DRX permite evaluar tanto la naturaleza cristalina del aditivo como su efecto estructural dentro de la matriz polimérica conforme aumenta la concentración. Los resultados obtenidos de esta técnica de caracterización se analizaron con el programa JADE para identificar cada una de las fases presentes en las muestras.

En la Figura 3.1 se observan los patrones de difracción de los polvos obtenidos en todo el proceso de síntesis de HAp (cáscara, CaO, precipitado y HAp), donde cada uno presenta picos característicos en posiciones específicas de 2θ . El patrón atribuido la cáscara de huevo, muestra una señal intensa en 29.4° , en 36.04° , 39.56° , 43.28° , 47.62° y 48.6° se muestran señales que, aunque no tan intensas están asociados a CaCO_3 , esto debido a que, el 94% de la composición de la cascara de huevo es CaCO_3 , por lo que, los resultados obtenidos están de acuerdo con los esperados. Una vez que la cascara de huevo se procesó hasta condición de polvo y se llevó a una primera calcinación se obtuvo el polvo identificado como CaO, donde los resultados muestran la presencia de Ca(OH)_2 en 27° , 47° , 50° , 53° , esto debido a que, el CaO reacciona rápidamente con la humedad ambiental, por lo que, el polvo en este punto muy probablemente tenía humedad, sin embargo, a los 33° se ve la señal más intensa del espectro identificada como CaO, lo mismo ocurre en 64° , por lo que, los resultados siguen consistentes, la composición sigue siendo la esperada en este punto. El precipitado exhibe señales que coinciden parcialmente con las posiciones características del fosfato de calcio (26° , 32° , 33° , 34° , 40° , 47° y 49°) lo que sugiere la formación efectiva de una fase tipo HAp; sin embargo, en este punto el precipitado se secó y se sometió a una segunda calcinación, lo que resulto en un patrón de difracción muy similar al del precipitado, con las mismas múltiples señales en un rango de 25° a 55° . No obstante, con la diferencia de que la muestra HAp muestra señales más definidas, evidenciando un comportamiento típico de una fase cristalina bien estructurada, gracias a la última calcinación que sufrió la muestra [9, 41].

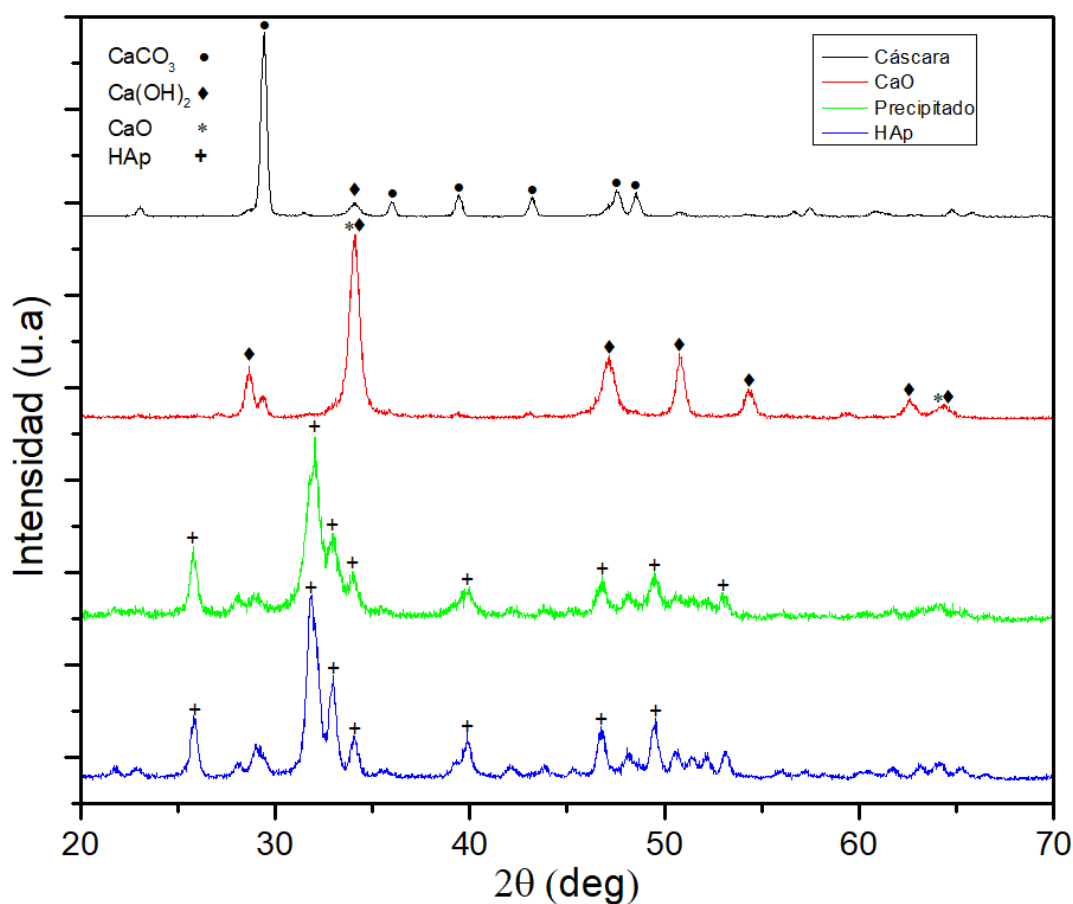


Figura 3.1. Difractograma correspondiente a polvos obtenidos durante el proceso de síntesis de la HAp.

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de difracción correspondientes al PET sin refuerzo y a los compuestos rPET/HAp con 1, 2 y 3 phr. De manera general se visualiza un comportamiento amorfo en todos los resultados obtenidos, comportamiento propio del polímero [23]. El PET reciclado presenta principalmente una señal ancha aproximadamente entre 15° y 30° , característico de una estructura amorfa predominante. Al incorporar HAp comienzan a observarse señales débiles en posiciones que coinciden con los picos característicos de la HAp (32° y 43°), lo que confirma su presencia dentro de la matriz. El caso específico de la señal a 26° se identifica como propia del rPET y HAp a la vez, ya que es una señal que se muestra en el difractograma de la HAp, sin embargo, también se visualiza en la muestra rPET. Estas señales son de baja intensidad debido a la pequeña cantidad incorporada y a que la fase polimérica domina. En la muestra a 1 phr las señales se muestran con una menor intensidad respecto a las obtenidas en la muestra a 2 phr donde los picos correspondientes a

HAp se vuelven más evidentes y definidos, indicando un aumento proporcional de la fase cristalina inorgánica. En 3 phr la intensidad de los picos asociados a HAp aumenta aún más, mostrando una contribución cristalina más significativa dentro del compuesto, sin embargo, de manera general sigue dominado por el comportamiento del PET, este comportamiento era el esperado ya que, la incorporación del refuerzo no transforma la estructura del polímero.

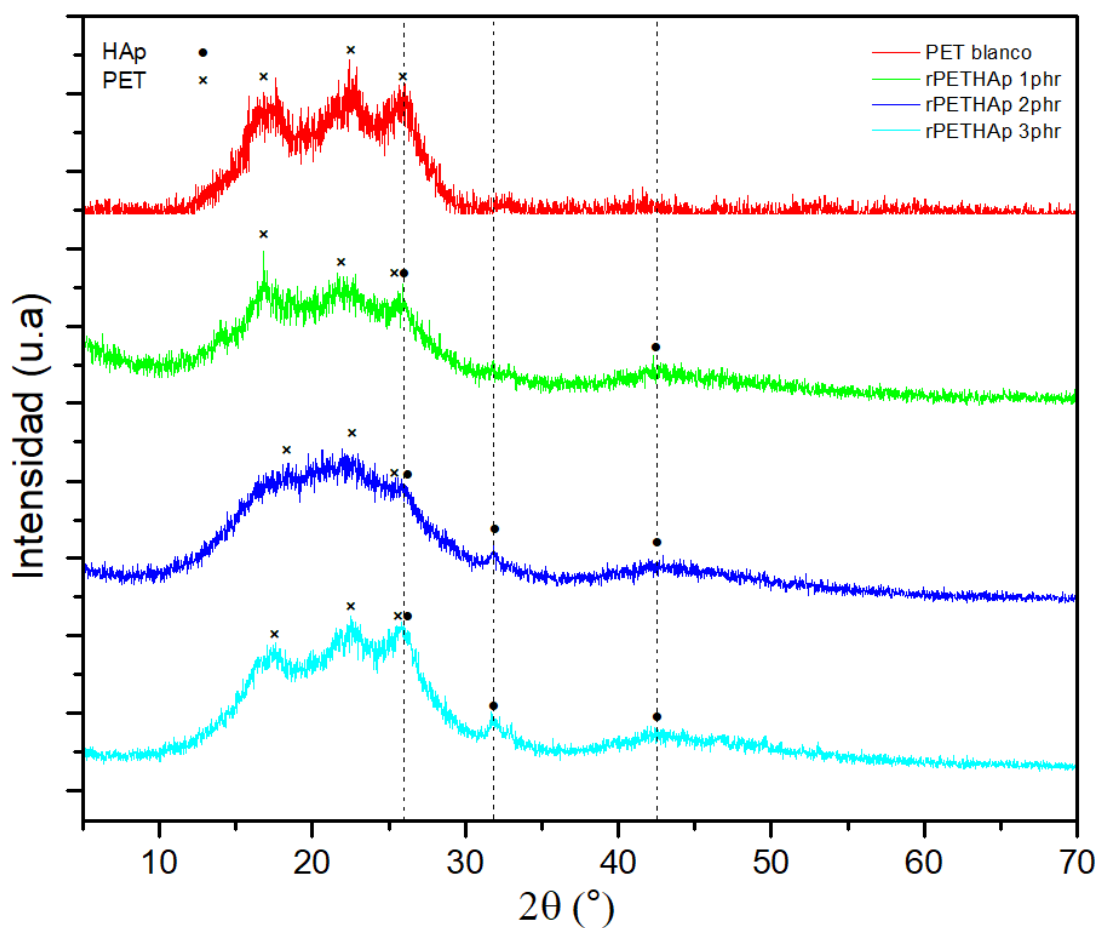


Figura 3.2. Difractograma correspondiente a compuestos rPET/HAp.

3.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Con el propósito de identificar los grupos funcionales de los compuestos obtenidos, se realizó un análisis infrarrojo por transformada de Fourier, dando como resultado las gráficas mostradas en la Figura 3.3. En esta grafica se muestra el espectro de cada uno de los polvos obtenidos durante el proceso de síntesis de la HAp, mientras que, en la Figura 3.4 se presentan los resultados de los compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones de HAp y la referencia. Ambos gráficos se comparan bibliográficamente con las señales características de los grupos funcionales presentes en la HAp y en el PET.

En la Figura 3.3 se muestran los espectros IR de los polvos resultantes de la primera parte de la experimentación, desde la cáscara de huevo hasta la HAp. Los resultados permiten observar bandas características de cada fase y con esto, es posible confirmar la naturaleza química de cada polvo obtenido, Inicialmente en la región de los $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ se aprecia la banda asociada a grupos OH, particularmente evidente en la HAp, lo que confirma la presencia estructural de grupos hidroxilo propios de esta fase. Seguidamente, en la zona entre $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ se identifican vibraciones de estiramiento asimétrico asociadas a grupos carbonato CO_3 , lo que puede indicar la presencia de HAp sustituida. Alrededor de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se observan señales que corresponden a las vibraciones del grupo fosfato PO_4 , mientras que señales cercanas a $560\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ se asocian a vibraciones de flexión del mismo grupo CO_3 , confirmando la formación de una fase tipo HAp en el precipitado [41].

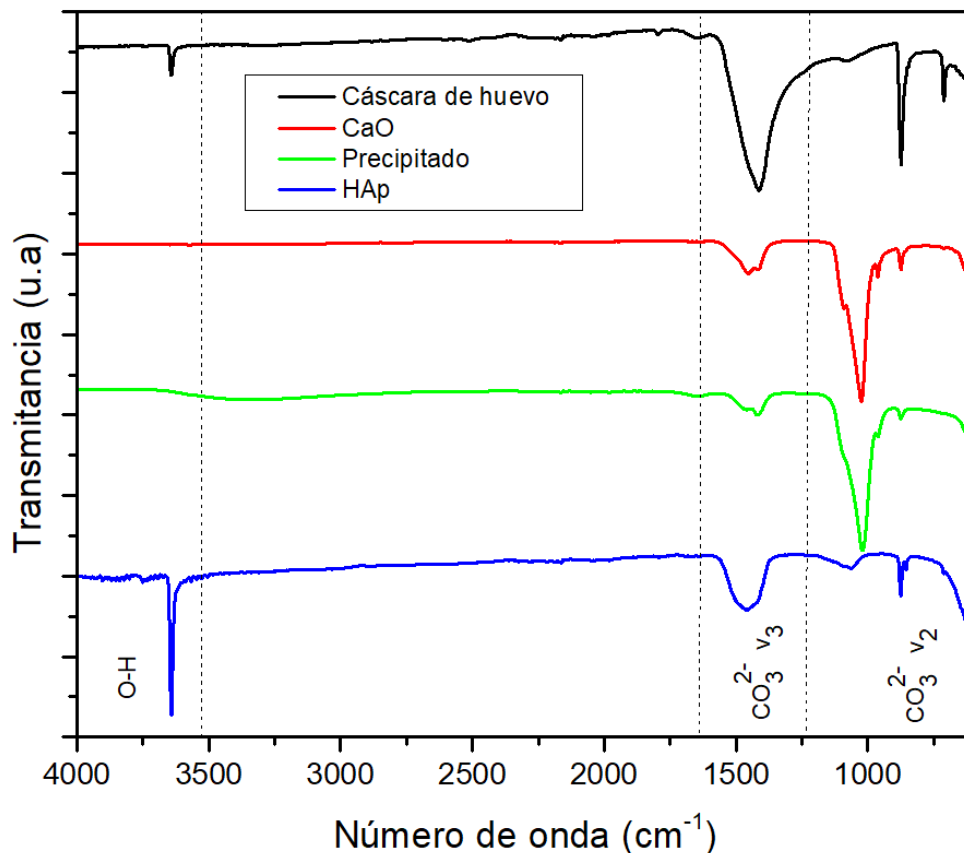


Figura 3.3. Espectros IR correspondientes a polvos obtenidos durante el proceso de síntesis de la HAp.

En la Figura 3.4 se muestran los espectros obtenidos de analizar el PET sin refuerzo y los compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones (1, 2 y 3 phr). En la Figura 3.4 se muestran los espectros IR de matriz y refuerzo individualmente, para lograr visualizar la relación de estos con los compuestos. Los cuales fueron obtenidos por el método de fundido en una extrusora monohusillo, y para la obtención de los espectros IR se prensó el filamento por el método de compresión para facilitar su análisis. En los espectros obtenidos se establece que el material polimérico presenta bandas características asociadas a enlaces C=O alrededor de 1700 cm^{-1} , vibraciones C-O-C en la región de $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ y bandas relacionadas con grupos C-H en la zona de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, propias de la estructura del polímero [42]. Al incorporar HAp comienzan a observarse contribuciones adicionales en torno a $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ y $560\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, cuya intensidad aumenta progresivamente con el contenido en phr, confirmando la presencia creciente de la fase inorgánica dentro de la matriz. Además, puede

apreciarse una ligera modificación en la intensidad de algunas bandas de los enlaces C=O y C=C a medida que aumenta la concentración de refuerzo, lo que podría indicar interacciones fisicoquímicas entre la matriz y el refuerzo, los espectros FTIR respaldan la formación de un material compuesto donde coexisten una matriz orgánica y una fase inorgánica [42].

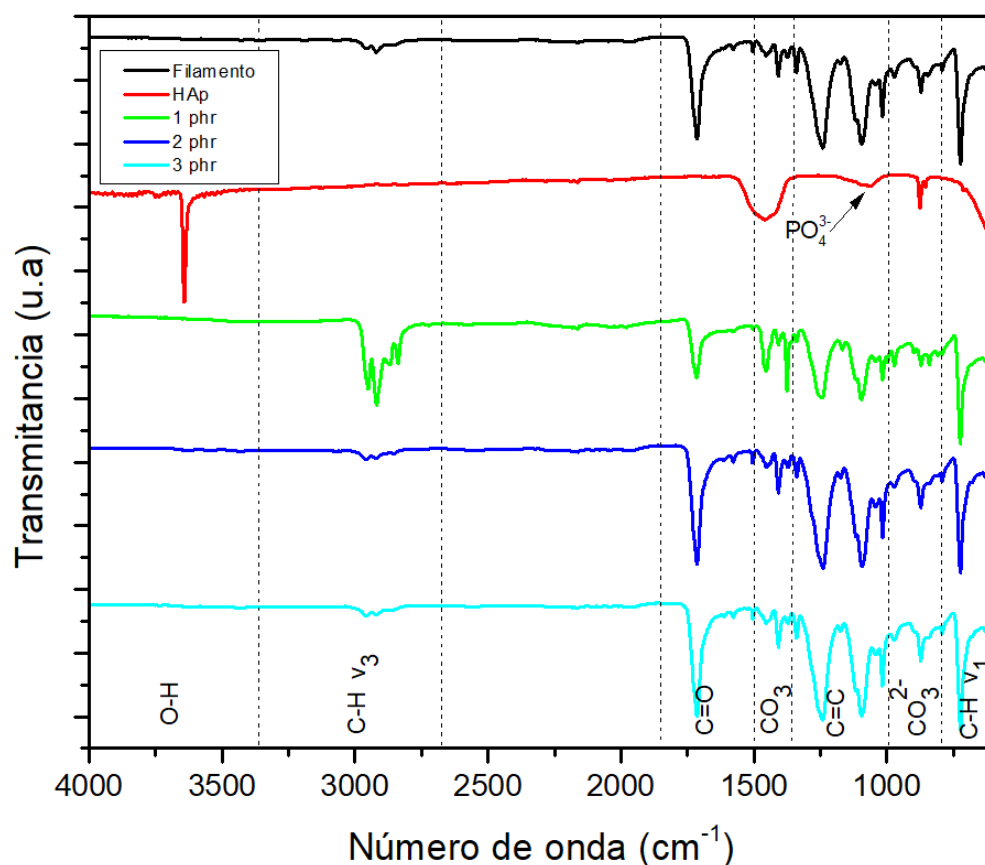


Figura 3.4. Espectros IR correspondientes a compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones.

3.3. Índice de fluidez (MFI)

La determinación del índice de fluidez (MFI) permite evaluar el comportamiento reológico del material, por lo que resulta esencial analizar el compuesto por esta técnica. Ya que, nos ayuda a predecir el comportamiento que presentará en procesos como extrusión e impresión. El índice de fluidez está directamente relacionado con la densidad del material a analizar, por ello, para la obtención del índice de fluidez fue necesario determinar primero la densidad del cada filamento. La información obtenida en esta técnica nos permite comprender cómo la

incorporación de HAp, modifica las propiedades del rPET y su desempeño durante el procesamiento.

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de densidad e índice de fluidez obtenidos, correspondientes a los compuestos de rPET/HAp con concentraciones de 0, 1, 2 y 3 phr. En la densidad de los compuestos se observa un incremento progresivo conforme aumenta el contenido de HAp en la matriz. El material sin refuerzo presenta una densidad de 1.477 g/cm^3 , mientras que con la adición de refuerzo este valor aumenta ligeramente, con 1 phr se tiene una densidad de 1.493 g/cm^3 y esta tendencia se mantiene a medida que aumenta la concentración de phr, con 2 phr se tiene 1.547 g/cm^3 , y en la muestra con 3 phr se registra un aumento de hasta 1.967 g/cm^3 , este comportamiento se atribuye a que la HAp tiene una densidad mucho mayor que la del PET [43]. Lo que provoca un aumento en la densidad global del material compuesto al incrementarse la cantidad de carga de HAp. Asimismo, este resultado sugiere una posible reducción de vacíos dentro de la matriz polimérica y una mejor compactación del sistema, favorecida por la incorporación de las partículas de HAp.

En cuanto al índice de fluidez, se observa una tendencia decreciente con el incremento del contenido de HAp. El rPET sin carga presenta el valor más alto (25.385 g/10 min), indicando una mayor facilidad de flujo, sin embargo, al incorporar HAp, el índice de fluidez disminuye. Se obtiene a 1 phr un valor de 21.317 g/10 min , a 2 phr 11.045 g/10 min , mientras que para 3 phr 10.763 g/10 min . Esta tendencia puede explicarse por la presencia de partículas de HAp que restringen la movilidad de las cadenas poliméricas [44]. A medida que se incrementa la concentración del refuerzo, las interacciones entre la matriz y la fase dispersa se vuelven más significativas, además se debe considerar que la HAp es un material cerámico, el cual presenta un punto de fusión muy por encima que el de rPET, por lo que, no se funde durante el proceso, sino que permanece como partículas sólidas suspendidas en la matriz generando una mayor resistencia al flujo [45].

Tabla 3.1. Resultados de índice de fluidez en compuestos rPET/HAp.

Compuestos rPET/HAp	Densidad (g/cc)	Índice de fluidez (g/10 min)
0 phr	1.477	25.385
1 phr	1.493	21.317
2 phr	1.547	11.045
3 phr	1.967	10.763

3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) permite evaluar la estabilidad térmica y los procesos de degradación en función de la temperatura de los materiales. A través de esta técnica de caracterización es posible estudiar la estabilidad térmica de un material, esto con base a cambios en la masa de la muestra, ya que, si se presenta una pérdida o ganancia de masa se relaciona directamente con procesos de oxidación o descomposición del material, a su vez, la DTGA proporciona información sobre el comportamiento de descomposición de la muestra. Específicamente señala la temperatura a la que la muestra pierde masa con mayor velocidad, lo que es de utilidad para establecer los rangos de temperatura con los que se puede trabajar con compuestos rPET/HAp sin llegar a degradarlo. Los resultados de esta técnica permitieron analizar el efecto de la incorporación de HAp, sobre el comportamiento térmico del rPET. En la Figura 3.5 se muestran todas las curvas TGA obtenidas, mientras que en la Figura 3.6 se muestran todas las curvas DTGA, esto con la finalidad de obtener un comparativo que muestre el efecto de la adición del refuerzo en la matriz, sin embargo, más adelante se discute cada concentración de manera individual.

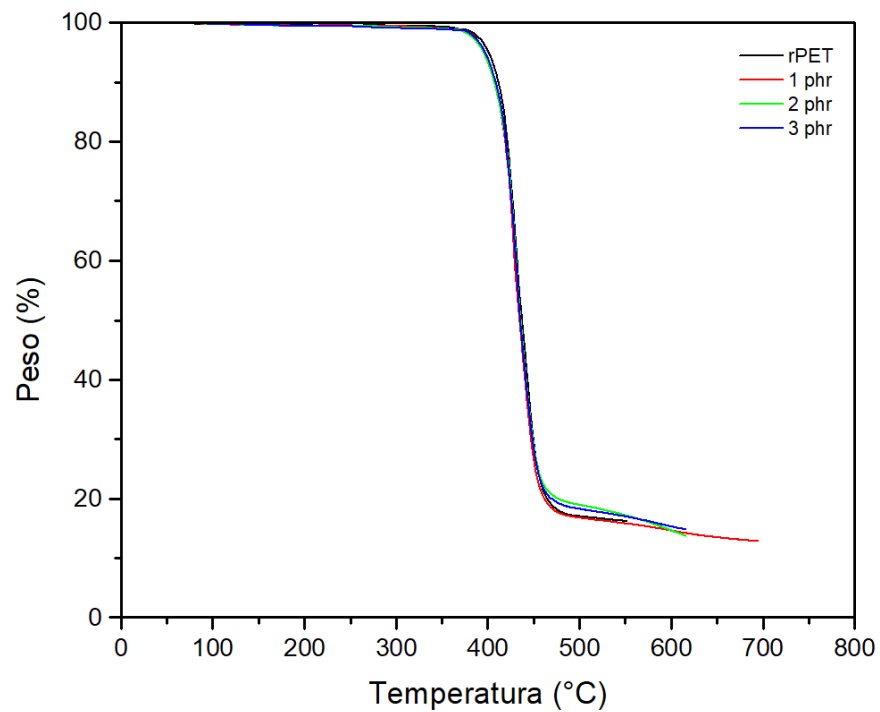


Figura 3.5. Curvas TGA de compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones.

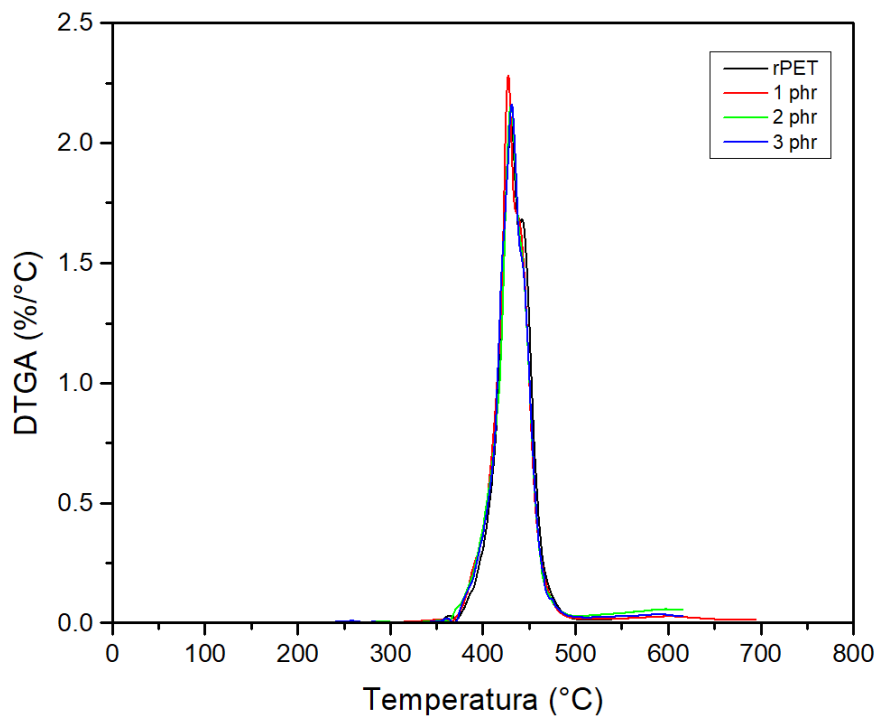


Figura 3.6. Curvas DTGA de compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones.

La Figura 3.7 corresponde al rPET sin refuerzo, se observa que el material presenta una alta estabilidad térmica hasta aproximadamente los 380–400°C, donde comienza una pérdida de masa significativa. Se muestra una degradación característica de polímeros y ocurre de manera abrupta, con una caída pronunciada de masa entre 400°C. La curva DTGA del rPET presenta un pico principal alrededor de los 430–450 °C acompañado de un hombro secundario, lo que sugiere que la degradación térmica no ocurre de manera completamente homogénea. Este comportamiento puede atribuirse a la naturaleza heterogénea del PET reciclado, asociada a la presencia de cadenas con diferente peso molecular, regiones amorfas y cristalinas con distinta estabilidad térmica, así como posibles efectos derivados del historial térmico y mecánico del reciclaje, ya que, los plásticos reciclados suelen proceder de orígenes desconocidos y haber sufrido procesos de degradación durante sus uso anterior, provocando cambios químicos y físicos que alteran sus mecanismos de estabilización y sus propiedades a largo plazo. El hombro a menor temperatura podría relacionarse con la degradación inicial de fracciones más susceptibles térmicamente, mientras que el pico principal corresponde a la degradación predominante de la matriz de rPET [46].

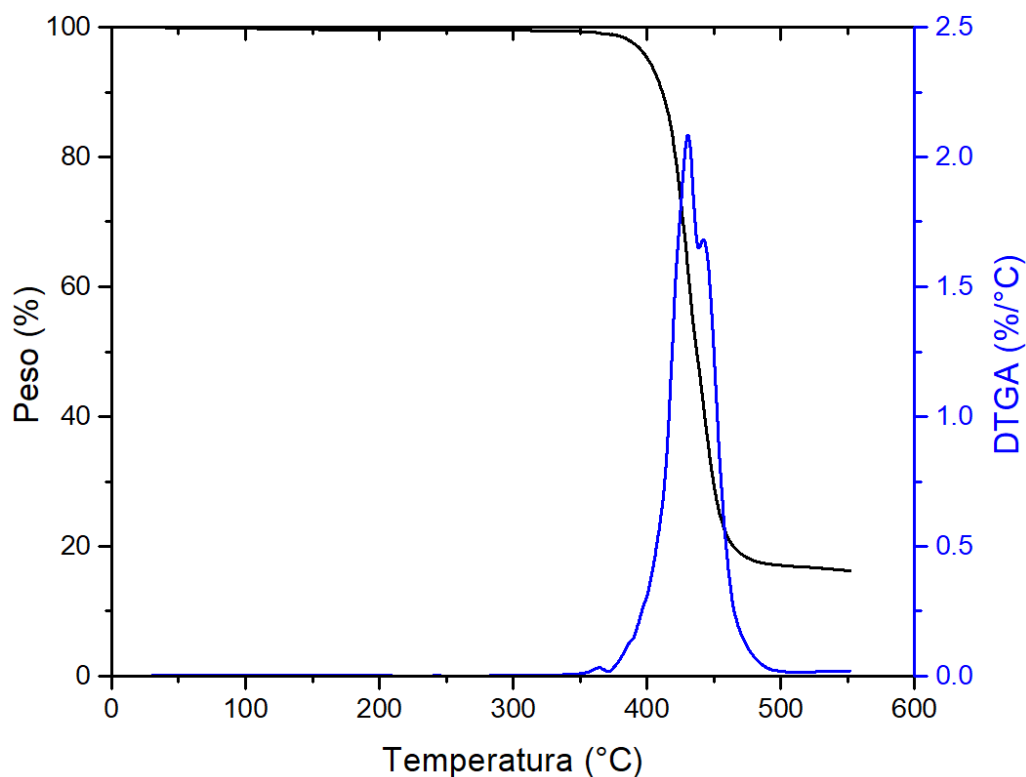


Figura 3.7. TGA del rPET sin refuerzo.

Por otro lado, en la muestra con 1 phr de HAp (Figura 3.8), se observa un comportamiento similar al del rPET, se presenta una estabilidad térmica hasta aproximadamente los 380°C y posterior inicia una pérdida de masa considerable. La curva DTGA de la muestra evidencia este comportamiento, y también se observa la señal bimodal reportada en la muestra de rPET, sin embargo, esta se presenta en menor intensidad, lo que puede relacionarse con la adición de HAp, se observa una primera etapa de degradación a menor temperatura, seguido de un pico a temperaturas similares o ligeramente inferiores al del rPET puro. Este fenómeno sin duda, indica que la incorporación de HAp modifica el mecanismo de degradación térmica, posiblemente debido a interacciones entre la matriz polimérica y las partículas de refuerzo. Adicionalmente, es importante destacar que la muestra presenta un residuo final mayor a altas temperaturas, lo cual es consistente con la naturaleza inorgánica de la HAp, que no se degrada en el rango de temperatura analizado.

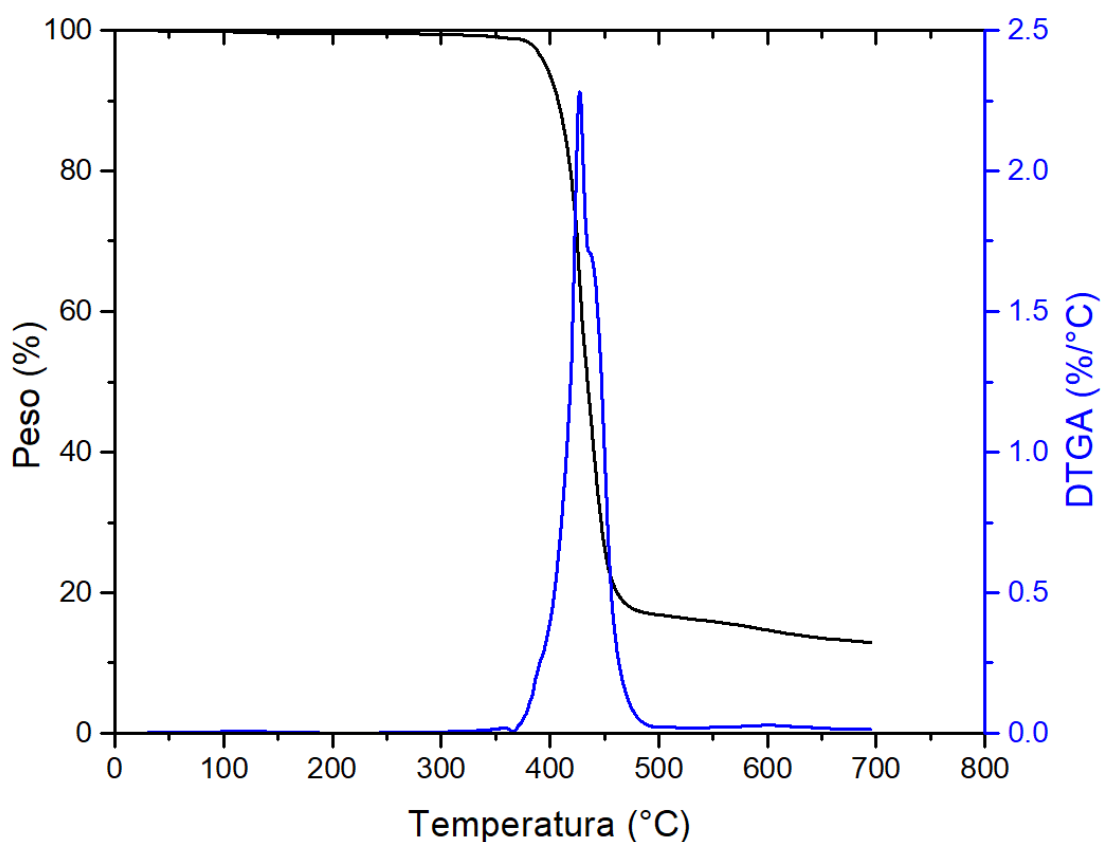


Figura 3.8. TGA correspondiente a compuesto rPET/HAp con 1 phr de HAp.

En el caso de la muestra con 2 phr (Figura 3.9), se observa un comportamiento similar en cuanto a la estabilidad inicial respecto a la referencia, manteniéndose prácticamente constante hasta cerca de los 380–400 °C. La curva DTGA muestra un pico más intenso y ligeramente desplazado en un rango de temperatura más estrecho y alrededor de los 420°C. En esta concentración específica es más notorio la disminución del hombro presentado en rPET indicando que la adición de HAp afecta en la degradación del material, es decir, tras la incorporación de HAp, dicho hombro se presenta en menor intensidad, sugiriendo una degradación térmica más homogénea del sistema. Este comportamiento podría atribuirse a interacciones entre la matriz polimérica y las partículas de HAp como se mencionó previamente, las cuales restringen parcialmente la movilidad molecular y modifican la estabilidad térmica de las regiones menos organizadas del rPET.

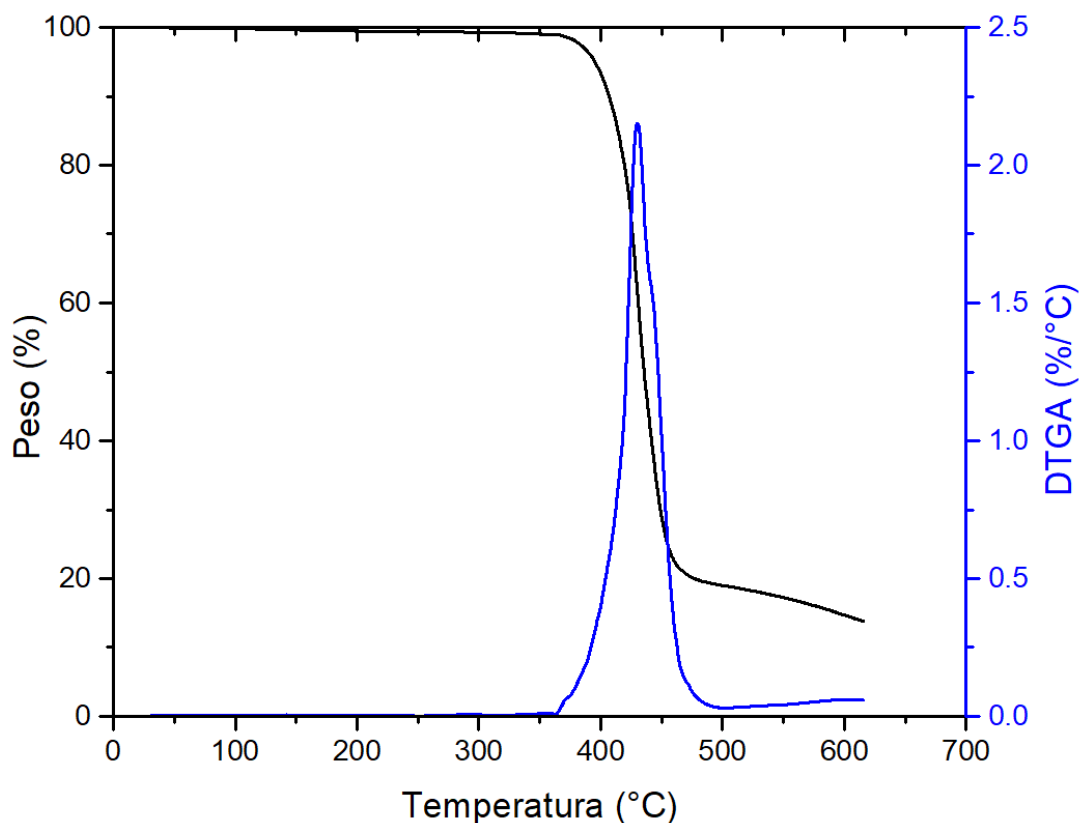


Figura 3.9. TGA correspondiente a compuesto rPET/HAp con 2 phr de HAp.

La Figura 3.10 muestra los resultados obtenidos del compuesto con 3 phr, en donde, de igual forma a la concentración anterior, el comportamiento sigue una tendencia similar. Es decir, la

estabilidad térmica inicial se mantiene relativamente constante, y la degradación ocurre de manera definida y concentrada en un intervalo específico de temperatura. El pico en la curva DTGA es claramente más intenso respecto a concentraciones anteriores, indicando una mayor velocidad de degradación, la señal secundaria presentada en rPET disminuye considerablemente, concluyendo que a mayor concentración se tiene una degradación térmica más homogénea y rápida. Asimismo, se observa un mayor residuo a altas temperaturas en comparación con las otras muestras, lo cual es consistente con el incremento en el contenido de la fase inorgánica, que no se degrada en el rango de temperatura analizado. Es importante destacar que, conforme aumenta el contenido de HAp, se incrementa el residuo final del material, lo que confirma la presencia de una fracción inorgánica térmicamente estable. Diversos estudios indican que contenidos elevados de partículas cerámicas en matrices poliméricas pueden provocar aglomeraciones que afectan negativamente la estabilidad térmica del compuesto, por lo que, es favorable la adición siempre y cuando sea a bajas concentraciones. [47, 48].

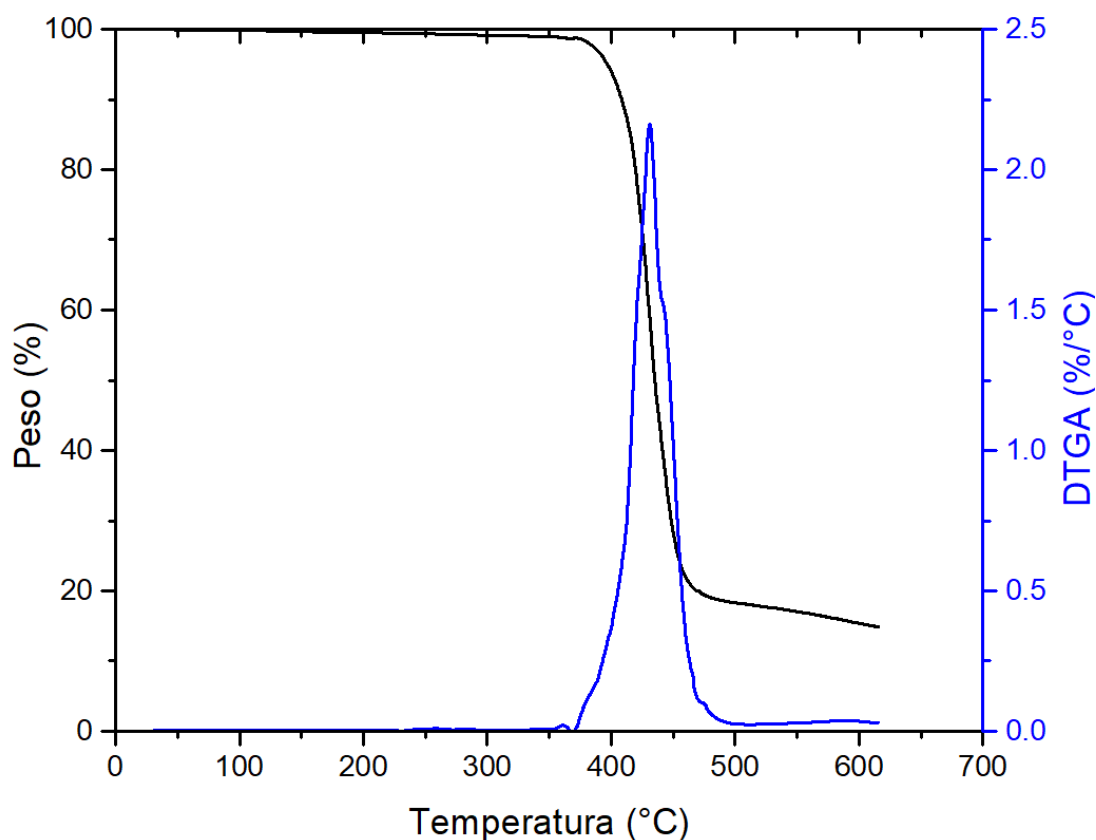


Figura 3.10. TGA correspondiente a compuesto rPET/HAp con 3 phr de HAp.

3.5. Microscopia óptica

El material compuesto obtenido en la presente investigación consta de una matriz polimérica y un refuerzo particulado. Uno de los puntos más relevantes a analizar en este tipo de materiales es la dispersión del refuerzo en la matriz, ya que, está relacionada directamente con las propiedades del compuesto final. Lo anterior es posible visualizarla por microscopía óptica. Las micrografías muestran una comparación visual entre la muestra de referencia y las formulaciones a diferentes concentraciones, permitiendo analizar los cambios en la morfología superficial y en el comportamiento de fractura del filamento conforme aumenta el contenido del refuerzo. Los resultados muestran micrografías de la superficie de las probetas se presenta en la Figura 3.11 (a), la fractura dúctil (b) y la sección transversal (c) después de llevarlas a fractura por tensión.

En la Figura 3.11 se muestran las micrografías de probetas rPET sin refuerzo, se observa una superficie uniforme continua y regular, es posible visualizar las líneas del patrón de relleno que se utilizó en la impresión 3D. Además, se aprecia un desgarre con presencia de fibras largas y bien definidas, lo que indica un comportamiento predominantemente dúctil donde el material experimenta deformación plástica antes de la ruptura.



Figura 3.11. Micrografía óptica de probeta PET a) superficie de la probeta b) fractura dúctil
c) sección transversal de la probeta

En la Figura 3.12 se muestran los resultados de las probetas con 1 phr de HAp, en está, se visualizan partículas dispersas en la matriz, que corresponden al refuerzo incorporado, estas presentan un tamaño homogéneo en su mayoría y se visualiza una buena dispersión. Por otro lado, la fractura presenta el mismo comportamiento en fibras como en la referencia, señal de un

comportamiento dúctil, lo que sugiere que a esta concentración el material aún conserva buena capacidad de deformación y absorción de energía.

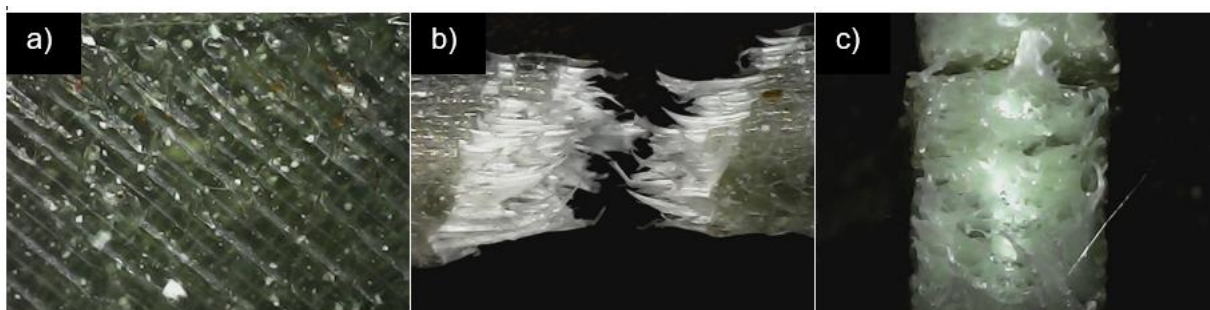


Figura 3.12. Micrografía óptica de probeta rPET/HAp 1 phr a) dispersión de partículas de HAp en matriz PET b) fractura dúctil c) sección transversal de la probeta

La Figura 3.13 corresponde al compuesto con 2 phr de HAp, la superficie muestra menor cantidad de partículas, pero con un aumento de tamaño, indicando un incremento en la fracción del aditivo y una menor dispersión. En lo que respecta a la fractura, se observa una estructura con fibras más gruesas y con cierta irregularidad, lo que puede interpretarse como el inicio de cambios en las propiedades mecánicas del material. La sección transversal de la probeta evidencia la formación de piezas con impresión 3D (capa por capa), ya que esta, deposita el material capa a capa hasta la formación de la pieza.

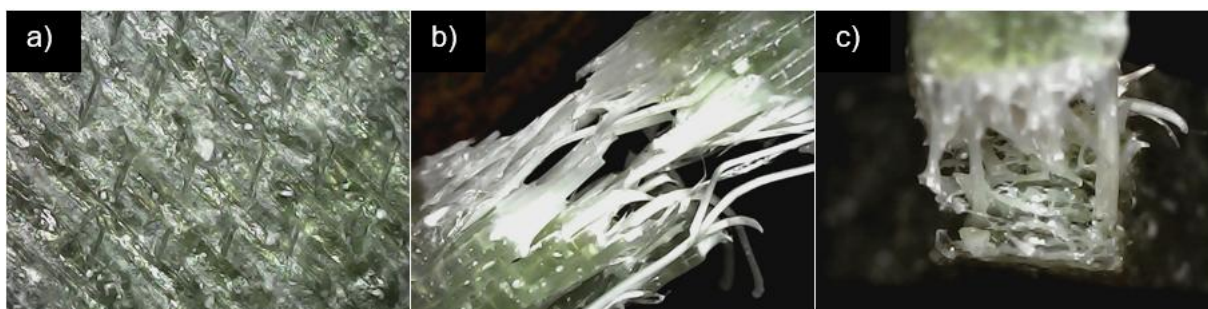


Figura 3.13. Micrografía óptica de probeta rPET/HAp 2 phr a) dispersión de partículas de HAp en matriz PET b) fractura dúctil c) sección transversal de la probeta

En 3 phr (Figura 3.14) la superficie presenta una mayor densidad de partículas distribuidas en la matriz, reflejando el aumento del contenido inorgánico; así mismo, se observa que a mayor

concentración la HAp tiende a formar aglomeraciones, lo que provoca la disminución en la dispersión la HAp en el rPET. Por otro lado, en las imágenes de fractura se aprecia una ruptura más abrupta y desorganizada, con acumulación de fibras con menor uniformidad, lo que sugiere una tendencia hacia un comportamiento más frágil comparado con las concentraciones menores.



Figura 3.14. Micrografía óptica de probeta rPET/HAp 3 phr a) dispersión de partículas de HAp en matriz PET b) fractura dúctil c) sección transversal de la probeta

3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite observar la morfología superficial y la microestructura interna con alta resolución de materiales compuestos. Por ello, con esto es posible no solo visualizar la dispersión del refuerzo en la matriz, si no que se puede analizar la morfología de aglomerados y de partículas individuales, de diferentes tamaños, topografía de las muestras y con aumentos mayores respecto a microscopía óptica. Esta técnica resulta especialmente relevante en esta investigación para evaluar la dispersión de la HAp en rPET, la calidad de la adhesión entre fases y los detalles de la superficie y fractura del material, aspectos que influyen de manera directa en sus propiedades mecánicas y desempeño final. Se analizaron los filamentos de compuestos rPET/HAp por SEM y el análisis permitió establecer una relación entre la microestructura de las muestras y el comportamiento del material bajo diferentes condiciones de concentración.

La Figura 3.15 muestra la sección transversal de filamentos rPET/HAp a diferentes concentraciones, iniciando con 0 phr (muestra de PET reciclado sin refuerzo) hasta 3 phr. Los resultados obtenidos determinan que, el incremento en la concentración de HAp modifica progresivamente la morfología del material, generando una transición desde una dispersión

más homogénea hasta más heterogéneas. En la muestra a 0 phr, la superficie se caracteriza por una mayor uniformidad, reflejando la continuidad de la matriz polimérica, además se observa una cavidad irregular consecuencia de la fractura del filamento, y que se presenta de igual forma en las muestras a 1 y 3 phr. Los resultados de los filamentos con refuerzo evidencian que la HAp tiende a aglomerarse, característica propia de este cerámico como se ha venido mencionando. Es decir, no se logra una dispersión homogénea en todo el filamento, sin embargo, en la muestra con 1 phr se observa una dispersión mejor que la observada en los filamentos con 2 y 3 phr de HAp. Además, con 2 y 3 phr se visualizan aglomeraciones de mayor tamaño respecto a las observadas con 1 phr, en otras palabras, al incorporar el refuerzo en la matriz comienza a evidenciarse una dispersión poco uniforme, la cual se vuelve más notoria a medida que aumenta la concentración, dando lugar a la formación de micro vacíos y aglomerados.

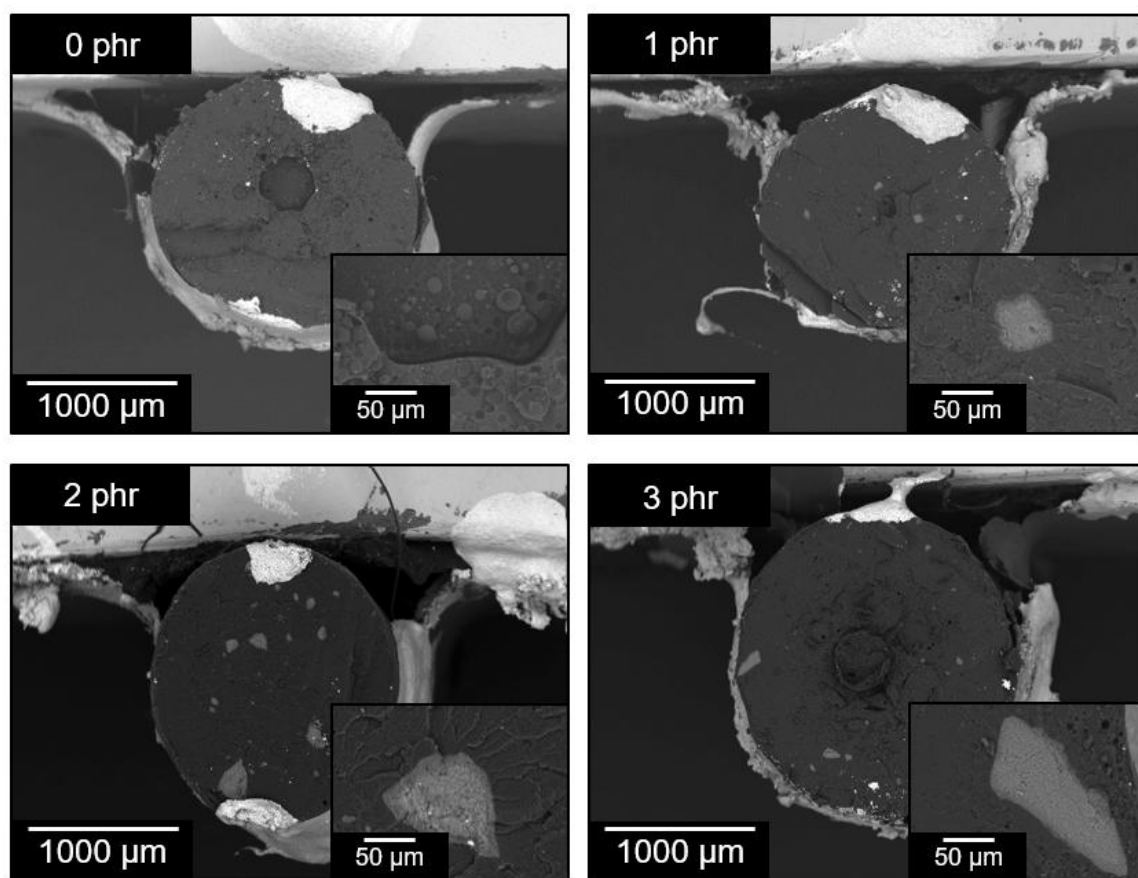


Figura 3.15. Micrografía SEM de compuesto rPET/HAp en la sección transversal fracturado con nitrógeno.

3.7. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

El EDS es una técnica complementaria a la microscopía electrónica de barrido que permite identificar y mapear la distribución de los elementos químicos presentes en una muestra, es decir, esta técnica de caracterización proporciona información composicional a nivel microscópico, lo cual resulta fundamental en el estudio del material compuesto obtenido en esta investigación; ya que, permite evaluar la incorporación, dispersión y homogeneidad de fases inorgánicas dentro de una matriz polimérica. Además, al trabajar con un refuerzo sintetizado a partir de un desecho inorgánico, el EDS es de utilidad para confirmar la presencia de los elementos añadidos. En este sentido, el EDS no solo confirma la presencia de los elementos constitutivos del refuerzo, sino que también permite analizar su distribución espacial y su posible interacción con la matriz, aspectos clave para comprender el comportamiento estructural y mecánico del material.

Se realizó el análisis de filamentos con diferentes concentraciones de HAp (1, 2 y 3 phr), fracturados con nitrógeno líquido, empleando mapas elementales a una escala de 500 μm , los cuales permiten visualizar la distribución de los principales elementos presentes en cada muestra. Cada análisis se realizó considerando la línea característica de emisión de rayos x en $K\alpha_1$. Para la muestra correspondiente a 0 phr (Figura 3.16), se identifican señales asociadas principalmente a carbono y oxígeno, lo cual es consistente con la naturaleza orgánica de la matriz polimérica. La distribución del carbono se observa homogénea a lo largo de toda la superficie analizada, lo que indica una adecuada continuidad de la matriz. De igual forma, el oxígeno presenta una distribución uniforme, asociada a los grupos funcionales característicos del polímero. Adicionalmente, se detecta la presencia de plata, la cual no forma parte de la composición del material, sino que corresponde al recubrimiento conductor aplicado durante la preparación de la muestra para su análisis en SEM-EDS. La ausencia de señales de calcio y fósforo confirma que no existe presencia de fase inorgánica en esta muestra, ya que se está estudiando la referencia.

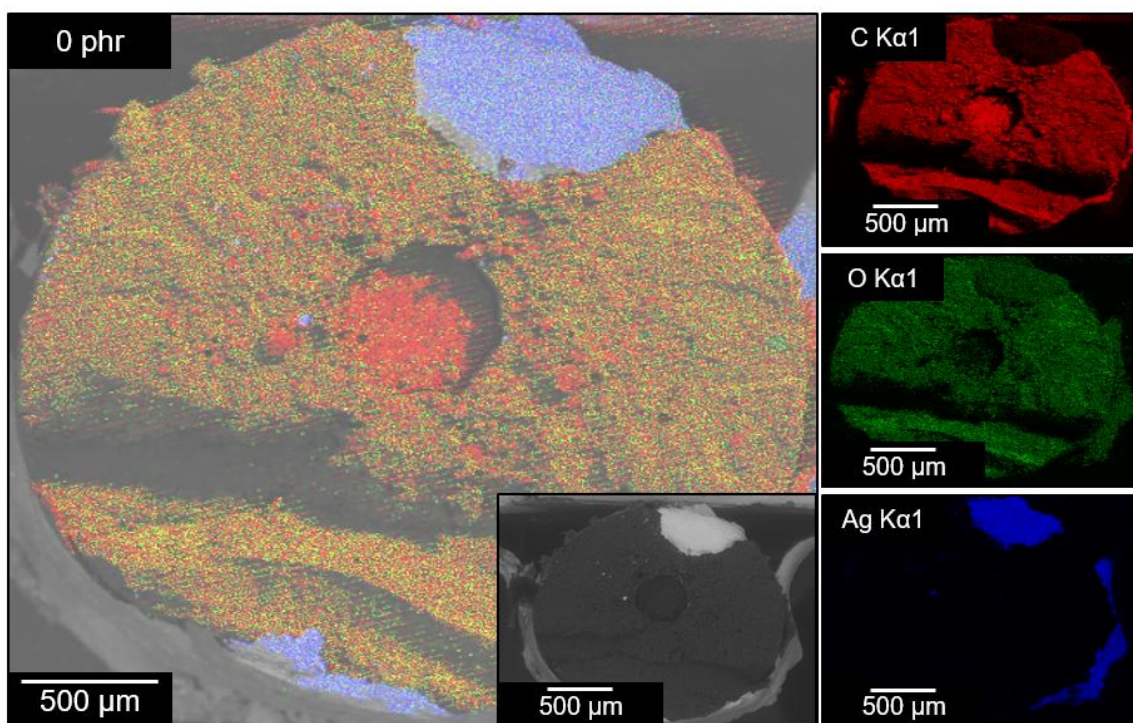


Figura 3.16. Micrografía EDS de rPET en la sección transversal.

En la muestra con 1 phr (Figura 3.17), comienzan a detectarse señales correspondientes a calcio y fósforo, además del oxígeno, lo que indica la incorporación de una fase inorgánica rica en estos elementos, asociada a un compuesto tipo fosfato de calcio, como la HAp. La aparición de estos elementos confirma que el refuerzo fue efectivamente incorporado en la matriz polimérica y que su concentración es suficiente para ser detectada mediante EDS. A este nivel de concentración, la distribución de Ca y P se observa en forma de partículas pequeñas dispersas dentro de la matriz rica en carbono, lo que sugiere una dispersión inicial relativamente homogénea. La dispersión que se observa entre calcio y fósforo refuerza la idea de que ambos elementos forman parte de una misma fase química.

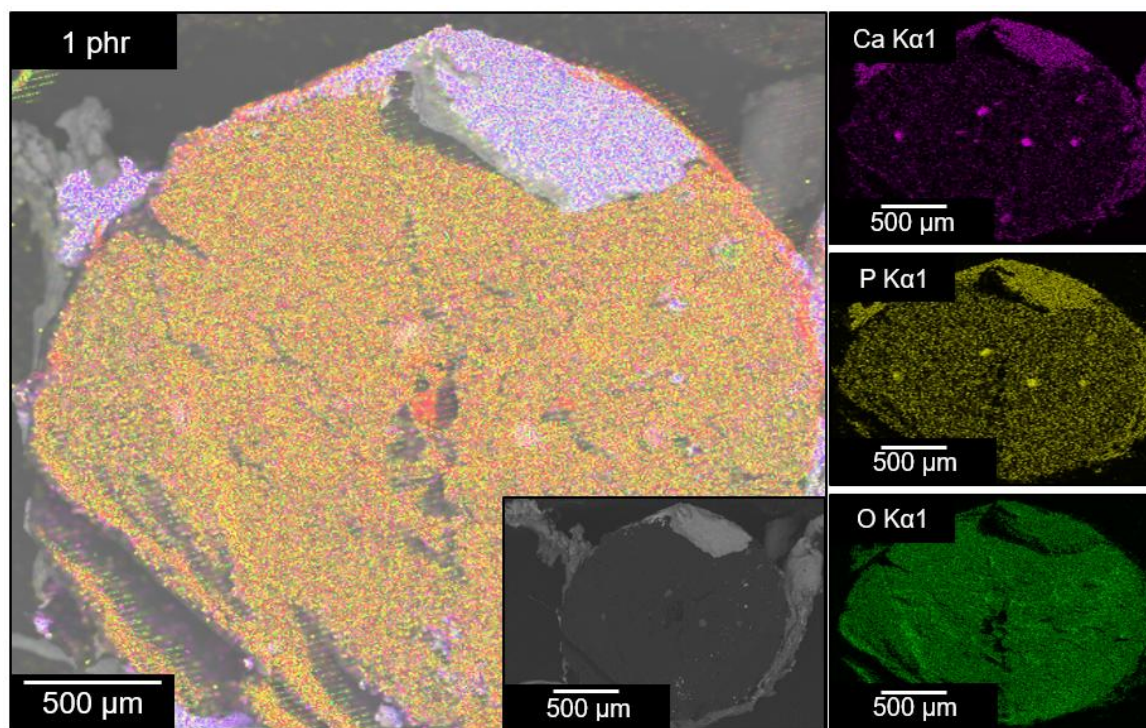


Figura 3.17. Micrografía EDS de compuestos rPET/HAp con 1 phr en la sección transversal.

La Figura 3.18 corresponde a la muestra con 2 phr de HAp, se observa un incremento en la intensidad de las señales de Ca y P, lo cual indica un aumento en la cantidad de la fase inorgánica presente en el material. Es posible evaluar con mayor claridad la dispersión del refuerzo, comienza a evidenciarse la formación de aglomeraciones, de tamaños considerables y con formas irregulares. Este fenómeno puede tener implicaciones importantes en las propiedades del material, ya que dichas zonas pueden actuar como concentradores de esfuerzo. Asimismo, la señal de oxígeno tiende a incrementarse, dado a que, este elemento está presente tanto en la matriz polimérica como en la fase fosfatada.

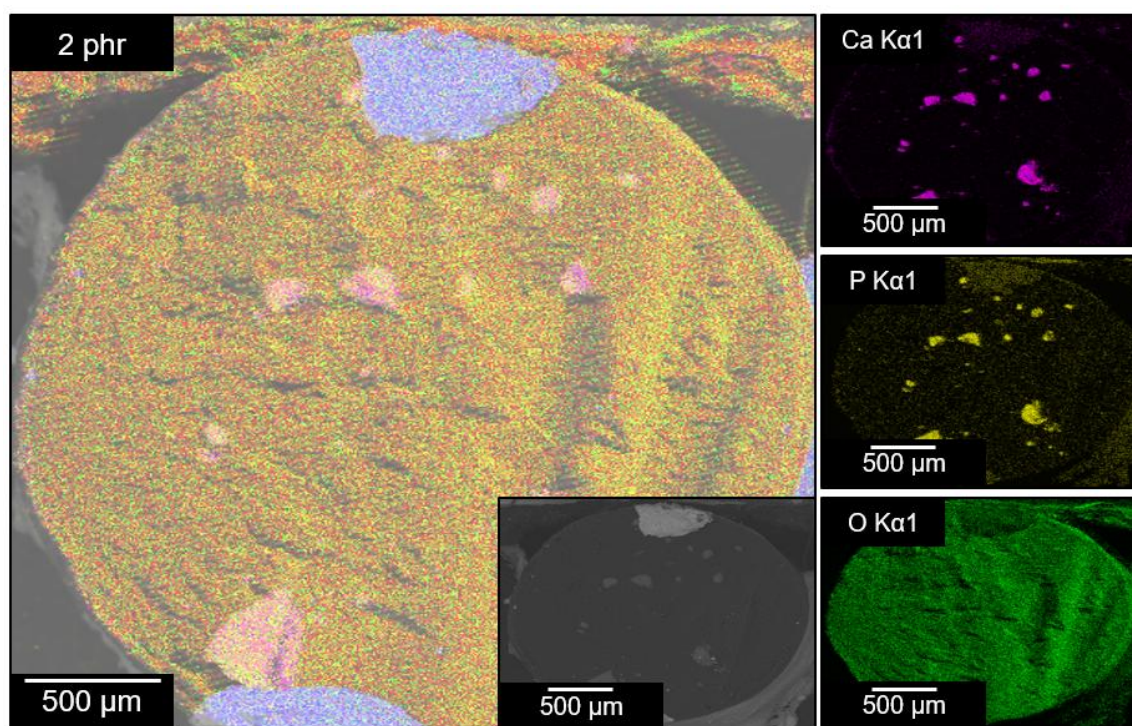


Figura 3.18. Micrografía EDS de compuestos rPET/HAp con 2 phr en la sección transversal.

La Figura 3.19 representa el compuesto con 3 phr. Las señales de calcio y fósforo están presentes en el filamento, aunque, es evidente la presencia de aglomerados, se presentan de tamaños menores respecto a la muestra con 2 phr. Se observa la presencia de calcio, fósforo y oxígeno que permite confirmar de igual forma la naturaleza del compuesto inorgánico incorporado, mientras que el carbono continúa definiendo la fase continua de la matriz. Investigaciones previas establecen que, contenidos elevados de partículas cerámicas en matrices poliméricas pueden provocar aglomeraciones que afectan negativamente las propiedades del compuesto [48], por lo que se puede decir que, la heterogeneidad observada en esta muestra sugiere que, a concentraciones más altas, la distribución del refuerzo puede volverse menos uniforme, lo que podría afectar negativamente el comportamiento mecánico del material.

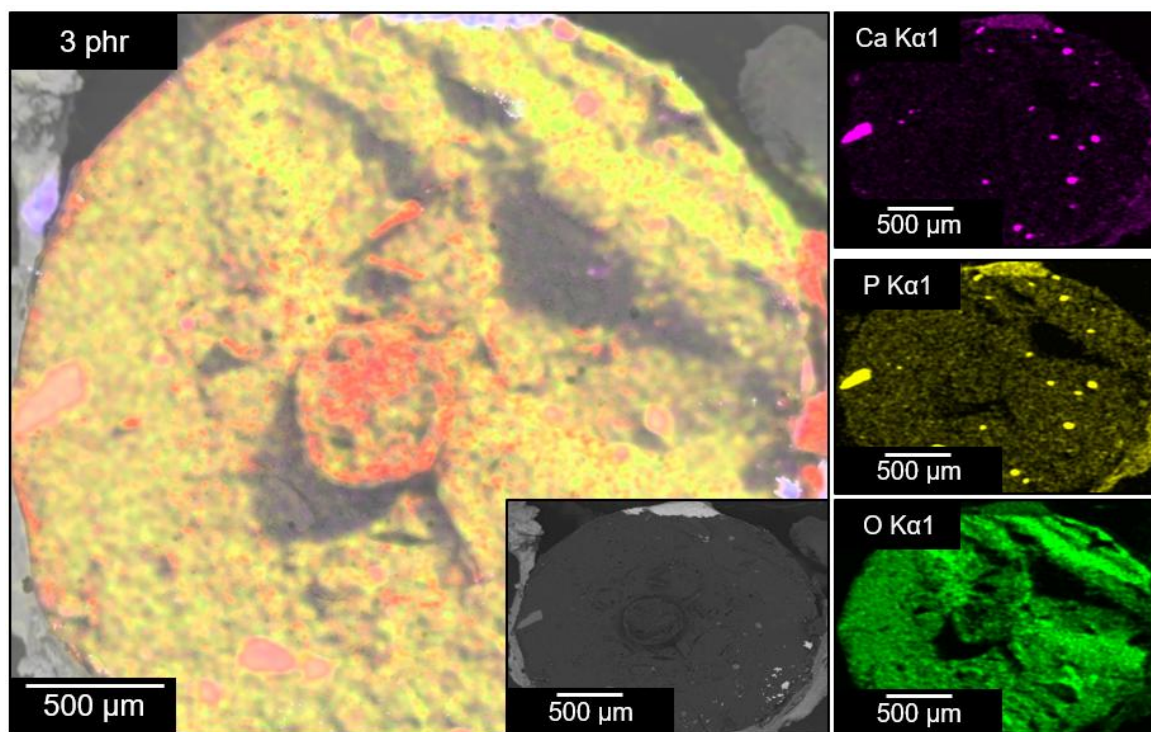


Figura 3.19. Micrografía EDS de compuestos rPET/HAp con 3 phr en la sección transversal.

3.8. Pruebas IZOD

La caracterización mecánica de materiales poliméricos y compuestos se puede estudiar realizando pruebas de impacto IZOD; ya que, permite evaluar la capacidad del material para absorber energía antes de fracturarse bajo una carga de impacto. Con esto, el ensayo permite visualizar la influencia de la incorporación de refuerzos en el comportamiento mecánico del sistema.

En la Figura 3.20 se presentan los resultados en forma gráfica, observándose una variación significativa en la respuesta del material conforme se modifica la concentración. Para la muestra de 0 phr, correspondiente a la matriz polimérica sin adición de refuerzo, la energía absorbida se sitúa aproximadamente en el rango de 0.10–0.11 J, este valor está dentro de los valores reportados en literatura y representa la capacidad base del material para resistir la fractura por impacto. Al incorporar 1 phr de HAp, se observa un incremento notable en la energía absorbida, alcanzando valores cercanos a 0.17 J, esta concentración arroja los valores más altos de energía absorbida por la muestra, inclusive por encima del PET sin refuerzo,

demostrando que, a bajas concentraciones, la HAp le brinda mayor resistencia al impacto al material respecto al polímero sin refuerzo. Sin embargo, no se observa una relación entre la concentración y la energía absorbida, ya que, no se incrementa la energía necesaria para fracturar la probeta a medida que aumenta la concentración del compuesto. Al aumentar la concentración a 2 phr, se presenta una disminución marcada en la energía absorbida, alcanzando valores cercanos a 0.08 J, incluso por debajo del material sin refuerzo, y algo similar ocurre a 3 phr. En este último, se observa una ligera recuperación en la energía absorbida, con valores aproximados de 0.09 J, no obstante, estos siguen siendo inferiores tanto al material base como al alcanzado a 1 phr. Este comportamiento indica que, a concentraciones mayores, el efecto del refuerzo deja de ser beneficioso y comienza a afectar negativamente el desempeño mecánico. Esta reducción puede atribuirse a la posible formación de aglomeraciones de partículas. Los resultados de esta técnica pueden relacionarse con los análisis SEM y EDS previamente realizados, donde se observó que el incremento en el contenido de aditivo favorece la formación de aglomerados, lo cual influye directamente en la resistencia al impacto del material.

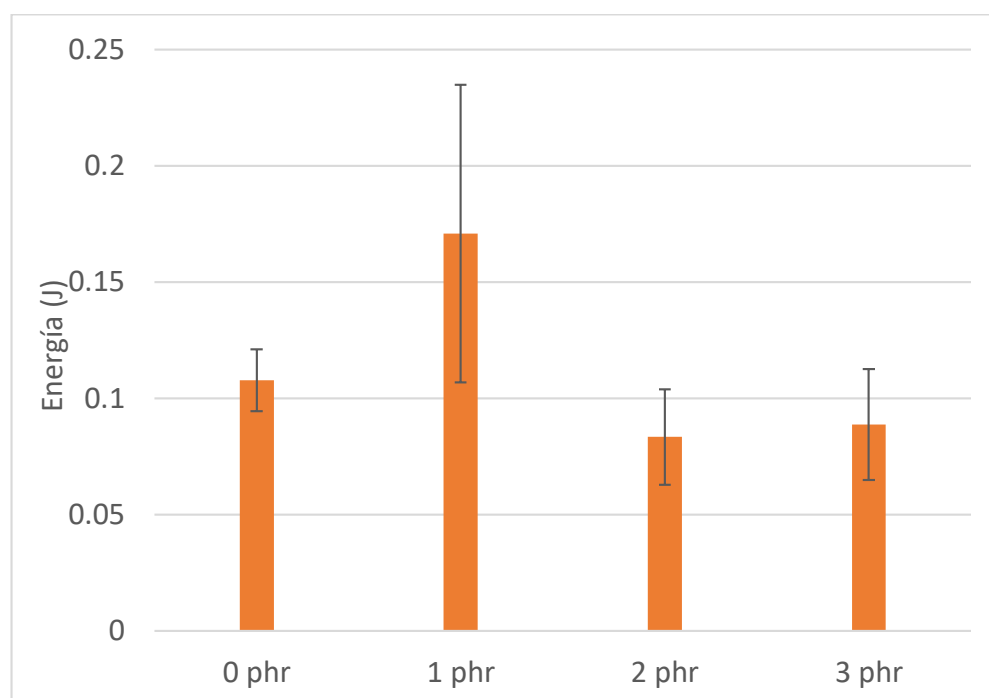


Figura 3.20. Resultados de prueba IZOD de filamentos rPET/HAp

3.9. Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) se realiza con la finalidad de obtener información de las propiedades viscoelásticas del compuesto rPET/HAp. Ya que, el DMA es una técnica de caracterización mecánica de materiales que permite evaluar su comportamiento viscoso y elástico en función de la temperatura, la frecuencia y el tiempo. Esta técnica permite identificar cambios en la estabilidad mecánica del compuesto midiendo la respuesta ante una fuerza oscilante, por medio del módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y la $\tan \delta$. Por lo tanto, esta técnica proporciona información que permite relacionar la estructura del material y sus propiedades mecánicas bajo condiciones dinámicas. Los resultados obtenidos del análisis muestran los cambios en el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y la $\tan \delta$ del rPET y de los compuestos rPET/HAp con diferentes contenidos de hidroxiapatita. Todas las formulaciones presentaron una región de transición en la que el módulo de almacenamiento disminuyó abruptamente al incrementar la temperatura, mientras que el módulo de pérdida presentó un incremento de E'' al aproximarse a la transición vítrea. Es posible identificar la T_g con el pico intenso que se obtiene en la curva $\tan \delta$, se muestra temperaturas de transición vítrea similares en todos los compuestos, sin embargo, si se visualizan diferencias a considerar [48].

En la Figura 3.21 se presentan los resultados correspondientes al módulo de almacenamiento de los compuestos a diferentes concentraciones en función de la temperatura. Se observa que, todas las muestras presentan valores elevados de E' en la región vítrea, indicando un comportamiento predominantemente rígido, esto debido a las características del rPET que tiene una excelente resistencia mecánica. Conforme aumenta la temperatura y se aproxima la transición vítrea, el módulo de almacenamiento disminuye significativamente. Sughanthy y colaboradores analizaron el comportamiento del rPET con HAp por DMA, determinando que, después de la transición, las formulaciones muestran un aumento parcial de E' , en donde, las muestras con 1 y 3 phr de HAp, presentan una recuperación por encima del rPET lo que podría estar relacionado a la recristalización observada también en DSC. Durante esta etapa, las cadenas adquieren suficiente movilidad para reorganizarse y formar nuevas regiones cristalinas, incrementando nuevamente la rigidez del sistema. Este comportamiento ha sido reportado previamente en análisis DMA de PET reciclado [18].

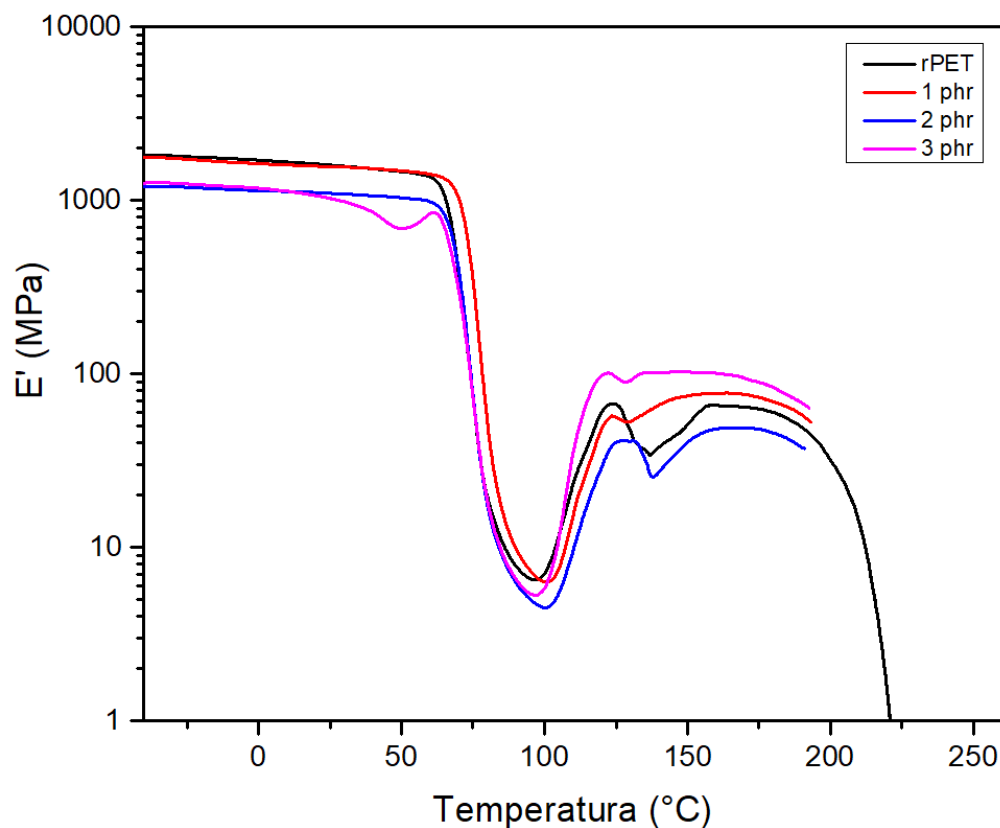


Figura 3.21. Resultados DMA del módulo de almacenamiento de compuestos rPET/HAp.

La Figura 3.22 muestra el efecto de la temperatura sobre el módulo de pérdida (E''), el cual representa la capacidad del material para deformarse sin romperse. En todas las formulaciones se observa un incremento pronunciado de E'' alrededor de 70 °C, asociado a la transición vítrea del rPET. Posteriormente, el módulo de pérdida disminuye considerablemente debido a la relajación molecular de las cadenas poliméricas. La formulación con 1 phr presentó el mayor valor del pico de E'' , indicando una mayor disipación de energía y una posible interacción entre las partículas de HAp y la matriz polimérica. En contraste, la formulación con 2 phr mostró valores menores de E'' en comparación con las demás muestras, sugiriendo una respuesta viscoelástica más estable. Por otra parte, el incremento observado en la formulación con 3 phr podría estar asociado a heterogeneidades o aglomeraciones de HAp [48].

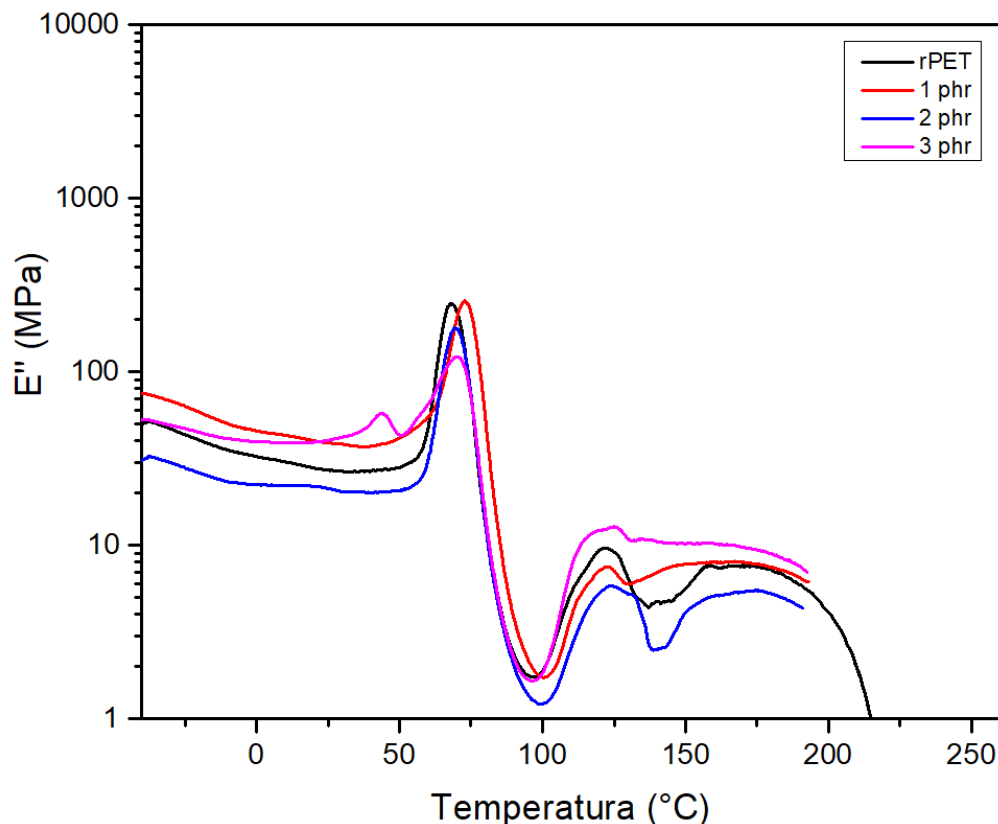


Figura 3.22. Resultados DMA del módulo de pérdida de compuestos rPET/HAp.

Los resultados correspondientes a la $\tan \delta$ se muestran en la Figura 3.23 utilizado comúnmente para identificar la temperatura de transición vítrea (T_g). Así que, la Figura muestra la T_g del rPET y de los compuestos rPET/HAp. Se observa que la T_g permanece prácticamente constante para todas las formulaciones, indicando que la incorporación de HAp no modifica significativamente la transición vítrea del rPET. Sin embargo, sí se presentan diferencias en la intensidad del pico de $\tan \delta$. Las formulaciones con 1 y 3 phr muestran picos ligeramente más intensos respecto al rPET y a la muestra con 2 phr, lo que indica una mayor capacidad de disipación de energía y un incremento en la movilidad molecular localizada. Este comportamiento puede relacionarse con la presencia de regiones heterogéneas dentro del material [49, 50].

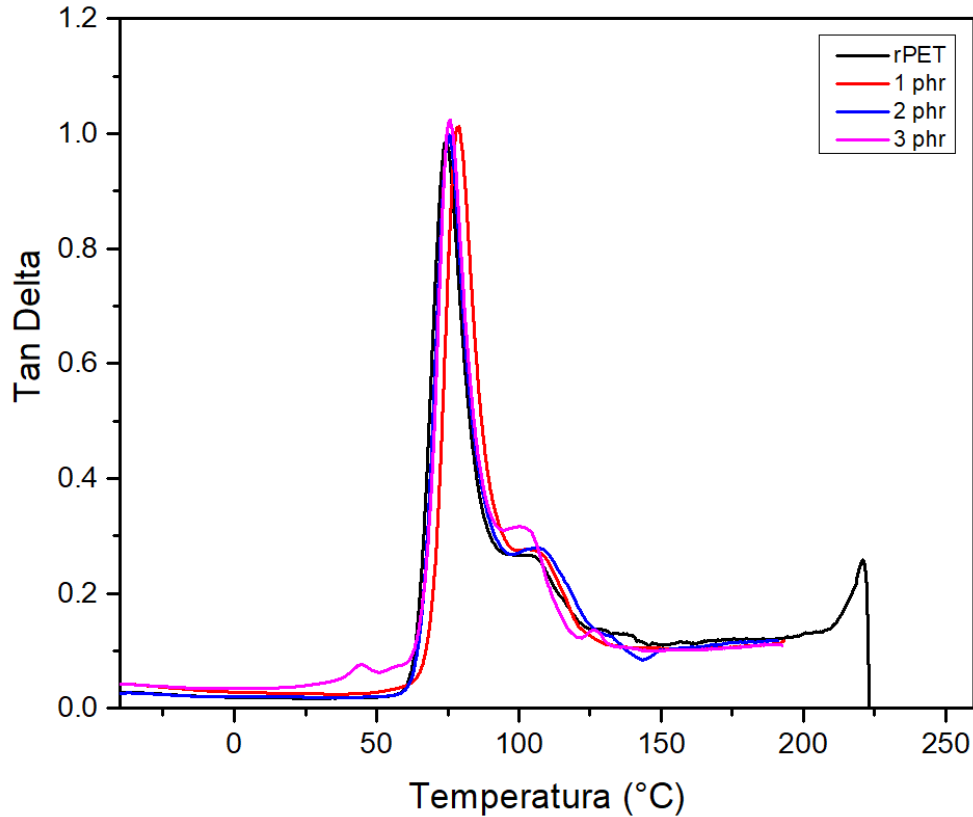


Figura 3.23. Resultados DMA de la $\tan \delta$ en compuestos rPET/HAp.

3.10. Pruebas de tensión

Con el propósito de evaluar las propiedades mecánicas del compuesto obtenido se realizaron pruebas de tensión en probetas obtenidas por impresión 3D. El ensayo de tensión proporciona información sobre el comportamiento del material en respuesta a esfuerzos externos aplicados a la muestra. De acuerdo con los resultados es posible determinar puntos y zonas importantes que describen el comportamiento mecánico de las muestras. Con la información obtenida de este análisis es posible obtener una curva esfuerzo-deformación que muestra de manera gráfica la información detallada sobre los mecanismos de deformación, incluyendo la transición del comportamiento elástico al plástico. Lo anterior, resulta importante para correlacionar la microestructura del material con su desempeño mecánico.

En la Figura 3.24 se presentan las curvas esfuerzo-deformación correspondientes a los materiales con diferentes concentraciones de HAp (0, 1, 2 y 3 phr), donde se identifican cada

una de las zonas que describen el comportamiento del material al aplicar un esfuerzo respecto a su deformación. Las curvas reportadas corresponden a la probeta más cercana a la media, tomando en cuenta que se realizaron 5 repeticiones. Se observa que el módulo de Young (que se determina a partir de la pendiente en la zona elástica inicial), no presenta variaciones importantes, ya que, las muestras con diferentes concentraciones de refuerzo presentan pendientes similares, lo que sugiere que la incorporación del refuerzo no modifica de manera significativa la rigidez inicial de la matriz de rPET. Por otro lado, la muestra sin HAp (rPET) presenta los mayores valores de esfuerzo alcanzados en el límite elástico, lo que indica que esta muestra tiene una mayor capacidad para soportar esfuerzos antes de iniciar deformación plástica. El límite elástico y el punto de fluencia muestran una tendencia decreciente conforme aumenta el contenido de refuerzo, la muestra sin HAp continúa presentando los valores más altos, mientras que las muestras con 1, 2 y 3 phr presentan valores que van decreciendo conforme aumenta la concentración de HAp, lo que puede demostrar que la incorporación del refuerzo reduce la resistencia inicial del material. Posteriormente, en la zona de cedencia, se observa una caída en el esfuerzo después del punto máximo, característica del inicio de la deformación plástica, este comportamiento es más pronunciado en la muestra de referencia. En lo que respecta a las muestras con HAp, esta caída es más abrupta, especialmente en 2 y 3 phr, lo que pudiera estar relacionado con la dispersión de las partículas de HAp en la matriz polimérica, observado en los resultados de microscopia óptica y SEM.

La zona plástica habla de una deformación permanente en las muestras, en esta zona la referencia muestra un comportamiento con una mayor capacidad de deformación antes de la fractura. Además, se observa una región de endurecimiento, donde el material incrementa nuevamente su resistencia debido a la alineación y orientación de las cadenas poliméricas. Este fenómeno es menos evidente en las muestras con refuerzo, especialmente a mayores concentraciones, lo que indica que la presencia de la fase inorgánica limita la movilidad de las cadenas y reduce la capacidad de endurecimiento del material. La zona de estricción también muestra diferencias importantes. La referencia sigue presentando diferencias notorias respecto a las muestras con refuerzo, presentando una deformación más prolongada antes de la fractura, evidenciando un comportamiento más dúctil. Por otro lado, las muestras con HAp, presentan una reducción significativa en la deformación a la ruptura, lo que indica un comportamiento más frágil.

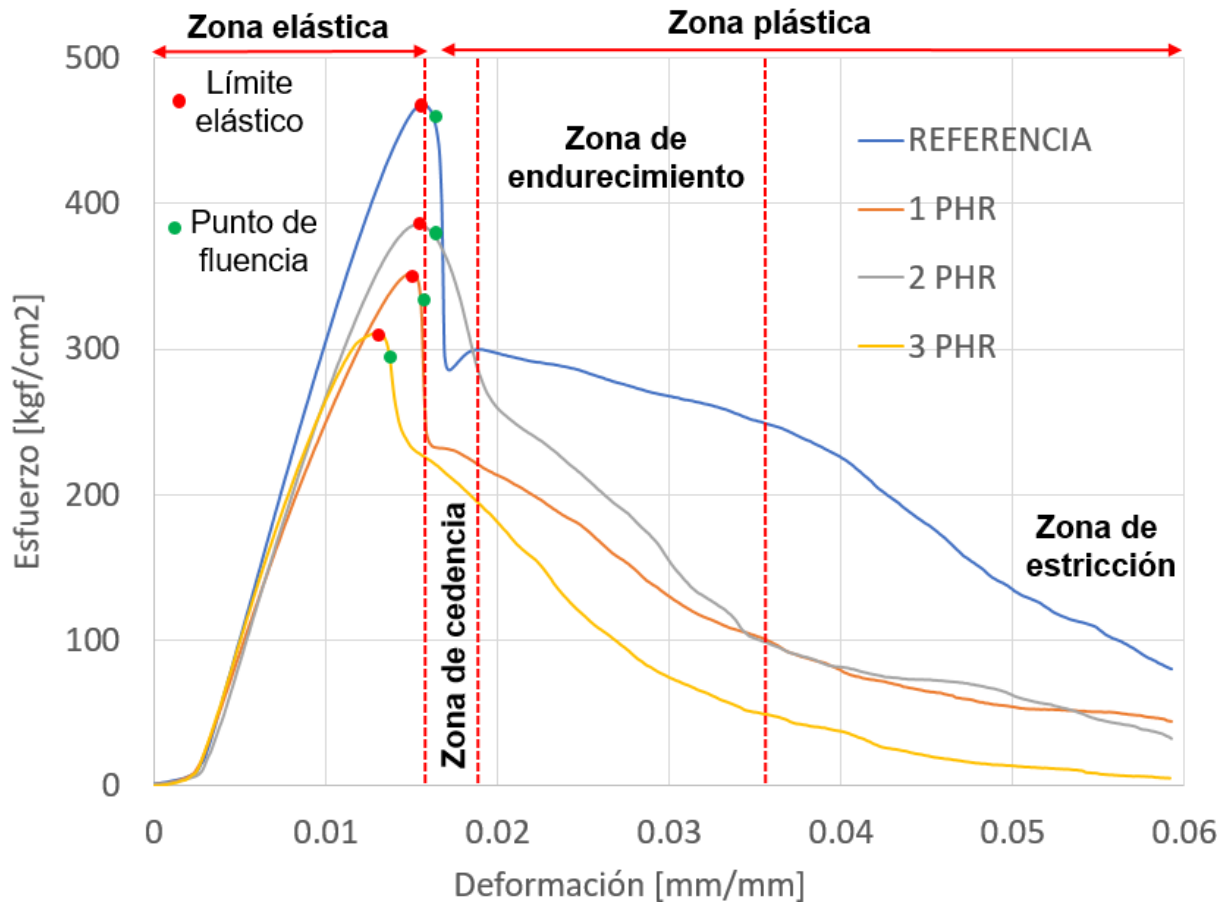


Figura 3.24. Resultados de pruebas de tensión de filamentos rPET/HAp

3.11. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos mediante Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para los sistemas analizados, incluyendo tanto el filamento como las probetas obtenidas posterior al proceso de impresión 3D. Las muestras fueron codificadas como PET_F para el material en forma de filamento producido por extrusión, y PET_P para las probetas fabricadas mediante impresión 3D. Los términos 0, 1, 2 y 3 corresponden al contenido de HAp, expresado en phr, incorporado en cada formulación.

Tabla 3.2. Concentrado de información térmica obtenida por DSC en compuestos rPET/HAp

	Transición vítrea T _{g1}		Cristalización			Cristalización			Fusión			
Muestra	T _g (°C)	ΔC _p (J/g°C)	P _{max} (°C)	Área (mJ)	ΔH (J/g)	P _{max} (°C)	Área (mJ)	ΔH _c (J/g)	P _{max} (°C)	Área (mJ)	ΔH _f (J/g)	%X _c
PET_0_F	66	0.72	---	---	---	184	299.6	29.1	252	233.5	22.6	16.1
PET_1_F	54	1.11	118	27.3	2.51	184	340.5	31.2	255	439.8	31.8	22.7
PET_2_F	62	1.10	118	4.90	0.49	188	321.9	29.5	253	614.3	40.8	29.1
PET_3_F	61	1.26	117	11.7	1.23	184	309.2	32.5	248	304.7	32.1	22.9
PET_0_P	79	0.63	---	---	---	185	378.0	35.7	251	356.6	33.6	24
PET_1_P	56	0.17	---	---	---	183	343.8	32.7	248	333.9	40.4	28.8
PET_2_P	71	0.15	---	---	---	188	384.5	36.9	298	424.9	56.4	40.2
PET_3_P	86	0.10	---	---	---	189	387.6	35.9	250	370.0	34.3	24.5

T_g=Temperatura de transición vítrea, ΔC_p= Diferencial de capacidad calorífica, P_{máx}= pico máximo, Área=conteo de área bajo la curva, ΔH_c= Diferencial entálpico de cristalización, ΔH_f= diferencial entálpico de fusión.

A partir del análisis térmico, fue posible calcular el porcentaje de cristalinidad (X_c) de cada muestra, con la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde; ΔH_m es la entalpia de fusión y ΔH⁰ es la entalpia de fusión de PET 100% cristalino. El valor de la entalpia de fusión para el PET 100% cristalino es de 140 J/g [51]. Se identificaron, en la mayoría de los casos, tres eventos característicos: (i) transición vítrea, (ii) cristalización en frío y (iii) fusión, lo cual es consistente con el comportamiento típico del PET como polímero semicristalino. La Figura 3.25 muestra las rampas de enfriamiento DSC de filamentos y probetas rPET/HAp a diferentes concentraciones, mientras que, la Figura 3.26 muestra las rampas de calentamiento DSC de filamentos y probetas de compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones.

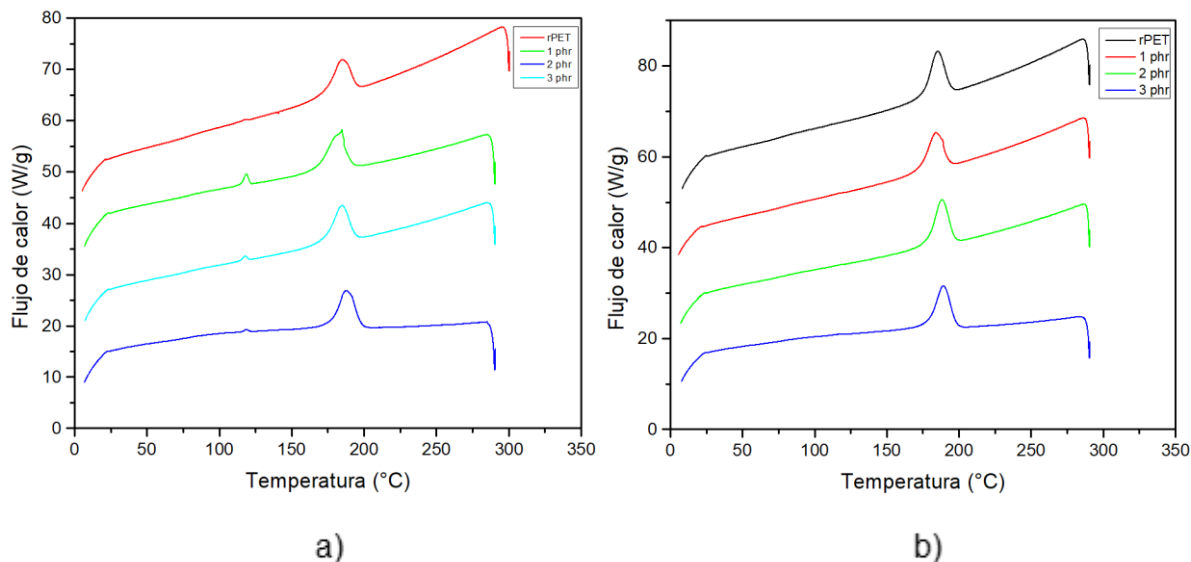


Figura 3.25. Rampas de enfriamiento DSC de a) filamentos b) probetas rPET/HAp a diferentes concentraciones.

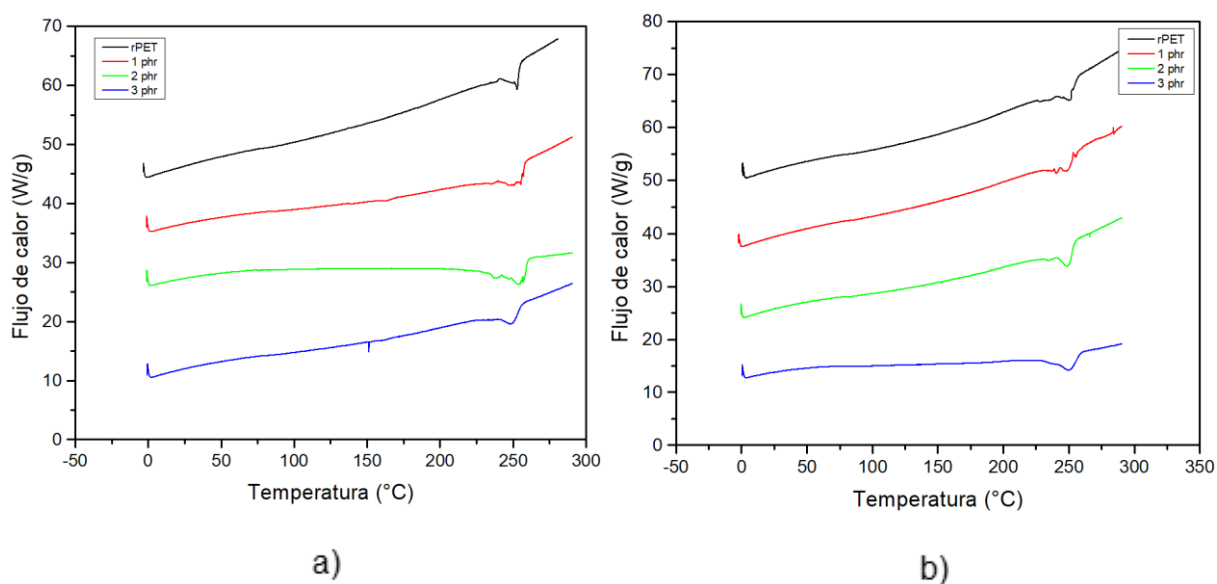


Figura 3.26. Rampas de calentamiento DSC de a) filamentos b) probetas rPET/HAp a diferentes concentraciones.

Los compuestos en filamento que contienen HAp exhibieron la presencia de dos transiciones vítreas diferenciadas (T_{g1} y T_{g2}), lo cual sugiere la coexistencia de dominios amorfos con distinta movilidad segmentaria. Este comportamiento puede atribuirse a la generación de

procesos de nucleación heterogénea, que suele presentarse en la superficie de compuestos, y que se debe a la adición de agentes externos que provocan pequeñas regiones de una nueva fase, generando un efecto de cristalización previa a la que comúnmente es registrada, por esta nueva fase obtenida. En contraste, las probetas procesadas mediante impresión 3D muestran una única transición vítrea, lo que indica una mayor homogeneidad en la fase amorfa. Este efecto puede asociarse a la historia térmica del proceso de depósito capa por capa, la cual promueve la relajación de tensiones internas, la reorganización molecular y una distribución más uniforme de la fase interfacial, evitando la nucleación. Por estas razones los compuestos en filamento con refuerzo adicionado son los únicos que presentan T_{g1} y T_{g2} . Adicionalmente, se observa un incremento en la entalpía de cristalización (ΔH_c) en las muestras obtenidas por impresión 3D, acompañado de un aumento en la entalpía de fusión (ΔH_f), lo que sugiere un mayor grado de ordenamiento estructural y una cristalinidad más desarrollada [52]. Asimismo, el intervalo térmico asociado a la transición vítrea se desplaza hacia temperaturas más elevadas y presenta una transición menos definida, lo cual es indicativo de una distribución más amplia de tiempos de relajación en la fase amorfa. Cabe destacar que la transición vítrea está directamente relacionada con la movilidad segmentaria de la fase amorfa y constituye un parámetro fundamental en la determinación de las propiedades mecánicas del material, particularmente en sistemas compuestos donde la interacción polímero-HAp juega un papel determinante en la respuesta macroscópica [52].

CAPITULO IV. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en las distintas pruebas de caracterización y basándose en las modificaciones implementadas al compuesto rPET/HAp, se afirma que las partículas de HAp generan un cambio en las propiedades mecánicas del polímero, cumpliendo con el objetivo principal de la presente investigación.

Los difractogramas de las partículas sintetizadas muestran fases identificadas como HAp, por lo que, se confirma que es posible obtener HAp a partir de cáscara de huevo con la metodología utilizada en la presente investigación. Así mismo, los resultados permitieron visualizar una estructura cristalina definida característica de la HAp. Por otro lado, las muestras de compuestos rPET/HAp analizadas evidenciaron que, a mayor concentración de refuerzo el cambio en la estructura es progresivo confirmando la formación de un material compuesto donde coexisten una matriz polimérica semicristalina y una fase inorgánica altamente cristalina, sin observarse la aparición de nuevas fases indeseadas ni cambios estructurales que indiquen degradación significativa del polímero. De acuerdo con lo anterior, sugiere compatibilidad estructural entre ambas fases. Complementando la información obtenida en DRX se realizó FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en los polvos obtenidos durante el proceso de síntesis de HAp y de los compuestos rPET/HAp a diferentes concentraciones. Los polvos muestran que el proceso de síntesis de HAp fue realizado satisfactoriamente y los resultados fueron los esperados confirmando la presencia de HAp, mientras que en los compuestos se observan los grupos funcionales de ambas fases como una interacción física sin presencia de nuevas señales.

Por otro lado, evaluando las propiedades reológicas del compuesto, se puede concluir que, la incorporación de HAp en la matriz de rPET incrementa la densidad del material y reduce su índice de fluidez, evidenciando un aumento en la viscosidad del sistema. Estos resultados indican que la adición de HAp modifica significativamente el comportamiento reológico del material, afectando su procesabilidad y sugiriendo una mayor interacción entre la matriz polimérica y la fase dispersa.

A su vez, también se analizaron los compuestos obtenidos por TGA para evaluar el comportamiento térmico de este respecto al polímero sin refuerzo, los resultados de todas las muestras presentan una estabilidad térmica inicial similar, con degradación principal

concentrada en un intervalo cercano a 400–450 °C debida a la descomposición térmica de las cadenas del rPET. La muestra de referencia exhibe una descomposición en dos etapas bien definidas. Para las concentraciones de 1, 2 y 3 phr, la degradación se vuelve más definida y ocurre en un rango de temperatura similar, sugiriendo que, a mayor concentración se tiene una degradación térmica más homogénea e inclusive más rápida ya que, a medida que aumenta la concentración la intensidad del pico también lo hace. Asimismo, se observa una ligera variación en el residuo final, lo que indica cambios en la composición o en la formación de residuos térmicos. En general, el incremento en la concentración favorece una degradación más uniforme y controlada del material. El análisis DSC muestra un comportamiento térmico similar entre filamento y probeta, con la presencia de un pico exotérmico bien definido alrededor de 180–200 °C, asociado a procesos de reorganización o cristalización del material. A bajas concentraciones se observan ligeras irregularidades o eventos secundarios, indicando una menor estabilidad térmica. Conforme aumenta la concentración, las transiciones térmicas se vuelven más definidas y consistentes, evidenciando una mejor homogeneidad del sistema. Asimismo, no se aprecian cambios significativos en la temperatura de transición principal, lo que sugiere que la modificación afecta más la intensidad que la posición de los eventos térmicos.

La microscopia óptica permitió evidenciar que, el incremento progresivo del phr modifica la microestructura visible y el patrón de fractura, pasando de una referencia con deformación dúctil bien definida a formulaciones donde la mayor cantidad de aditivo altera la continuidad de la matriz y afecta la forma en que el material se desgarrar bajo esfuerzo. Con lo que se evidencia una relación directa entre contenido de refuerzo, homogeneidad estructural y modo de falla. La microscopía electrónica de barrido permitió ver a mayor resolución la sección transversal del filamento obtenido. Donde los resultados indicaron que el aumento en el contenido de HAp influyen tanto en la morfología como en el mecanismo de fractura del material, pudiendo inducir un comportamiento más frágil en presencia de aglomeraciones. No obstante, también se evidencia que una adecuada dispersión del aditivo puede contribuir a modificar favorablemente la respuesta del material, dependiendo de las condiciones de procesamiento y que a menores concentraciones de HAp se presenta una mejor dispersión en la matriz. En ambas técnicas se concluye que, a menor concentración de HAp existe una mejor dispersión del refuerzo en la matriz, obteniendo aglomeraciones con tamaños menores respecto a las concentraciones más altas.

El análisis EDS evidencia de manera clara la transición desde una matriz puramente orgánica en la muestra de 0 phr hacia un material compuesto con una presencia creciente de fase inorgánica rica en calcio y fósforo conforme aumenta el contenido de refuerzo. Esta evolución composicional no solo confirma la incorporación efectiva del refuerzo, sino que también permite evaluar su distribución y grado de homogeneidad dentro del filamento. La correlación directa entre el incremento del phr y la intensidad de las señales elementales asociadas al refuerzo respalda los resultados obtenidos en el análisis morfológico por SEM, permitiendo establecer una relación integral entre composición y microestructura.

Para la evaluación de las pruebas mecánicas del compuesto se llevaron a cabo diferentes técnicas de caracterización, iniciando con pruebas de impacto IZOD. Donde, la tendencia observada indica que la concentración óptima del refuerzo es con 1 phr, en la cual se logra un balance adecuado entre rigidez y tenacidad. A concentraciones superiores, el material tiende a presentar un comportamiento más frágil, con menor capacidad de absorción de energía antes de la fractura. Respecto a las pruebas de tensión, se observa que la incorporación del refuerzo genera una disminución progresiva tanto en la resistencia mecánica como en la ductilidad del material conforme aumenta la concentración. Aunque a bajas concentraciones (1 phr) el efecto puede ser moderado, a concentraciones mayores (2 y 3 phr) el material presenta una pérdida significativa en su capacidad de deformación y absorción de energía antes de la fractura. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos en análisis SEM y EDS. En los cuales, se evidenció que el incremento en el contenido de aditivo favorece la formación aglomeraciones. Los resultados indican que la adición del aditivo modifica significativamente el comportamiento mecánico del material, reduciendo su ductilidad y resistencia a la deformación a medida que aumenta su concentración, lo que resalta la importancia de optimizar el contenido del refuerzo mediante técnicas estadísticas como diseño de experimentos.

Los resultados arrojados en análisis DMA confirman que la adición de HAp en altas concentraciones vuelven al compuesto menos estable y eficiente, lo que resulta ideal la adición de refuerzo en bajas concentraciones. Asimismo, se concluye que el compuesto presenta un comportamiento predominantemente elástico a bajas y altas temperaturas y que presenta propiedades viscoelásticas en un rango de 60°C a 80°C según la concentración.

Referencias

- [1] Petit R. (1999). The use of hydroxyapatite in orthopaedic surgery: a ten-year review. *European J. Orthop.Traum.* 9:71-74.
- [2] Komlev V., Barinov S., Orlovskii V., Kurdyumov S. (2001). Porous ceramic granules of hydroxyapatite. *Refractories and Industrial Ceramics.* 42,195-197.
- [3] Greenpeace. (s. f.). ¿Cómo llega el plástico a los océanos?, *Greenpeace España*. Recuperado de: <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/como-llega-el-plastico-a-los-oceanos-y-que-sucede-entonces/>
- [4] Rivera Muñoz E., Curiel R., Rodríguez R. (2003). Selectivity in the hydroxyapatite synthesis from eggshell using different thermal treatments. *Materials Research Innovations.* 7:85-90.
- [5] Acevedo Dávila J., López Cuevas J., Vargas Gutiérrez G., Rendón Ángeles J., Méndez Nonell J. (2007). Chemical synthesis of bone-like carbonate hydroxyapatite from hen eggshells and its characterization. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámicas y Vidrio.* 46:225-231.
- [6] Velásquez Restrepo S. M., Paleéz Arroyave G. J., Giraldo Vásquez D. H. (2016). "Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica: una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos". *Informador técnico.* 80 (1) 77-86.
- [7] Lázaro León K. C., Gonzáles Mora H. E., Cárdenas Oscanoa A. J. (2016). Mechanical properties of the composite material made with bamboo (*Guadua angustifolia* Kunth) and polypropylene. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales* 7 (38) 95-110.
- [8] Seligrat J.G. (2015). Estimación numérica de propiedades mecánicas del material compuesto reforzado por partículas mediante elementos finitos. España. Trabajo de grado. *Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ingeniería Mecánica.*
- [9] Camacho D., Vela R., Villanueva A., Borja V., Montalvo F., Quispe M. (2018). "Hidroxiapatita sintetizada a partir de la cáscara de huevo como potencial sustituto óseo en defectos periodontales y periimplantarios". *Odontol. Sanmarquina.* 296-301.

- [10] Diaz Camacho F.J., Enríquez Pérez Ma. A., Castrejón Sánchez V.H. (2020). Hidroxiapatita sintetizada a partir del reciclaje de cascarón de huevo. *Revista de Invención Técnica*. 14 1-6.
- [11] Ortigas F. Z., Batallones A. J., Flores E. M., Almaquer F. E. (2023). Synthesis and characterization of hydroxyapatite derived from waste chicken eggshells for cyanide removal application. *Materials Today: Proceedings*.
- [12] Goh K.W., Wong Y.H., Ibrahim Z., Bang L.T., Long B.D., Ramesh S. (2023). The Influence of pH on the Morphology of Hydroxyapatite Particles Synthesised by Microwave Heating. *AIP Conference Proceedings*, 2643, art. no. 050024.
- [13] Rojas Martinez T. (2006). Estudio del comportamiento mecánico de un polímero reforzado con bagazo de caña. Trabajo de grado. *Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)*.
- [14] Bermello A., Díaz D., Martínez R., Quintana G. (2008). Estudio de un material compuesto de partículas de bagazo de caña y matriz de polietileno mediante espectrometría FTIR. Trabajo de grado. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, XLII (1-3)*, 106-111.
- [15] Jaramillo E. B., Muñoz L., Ossa A., Romo M. (2014). Comportamiento mecánico del polietileno tereftalato (PET) y sus aplicaciones geotécnicas. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (70), 207-219.
- [16] Córdova R. (2023). Estudio de las propiedades mecánicas del concreto adicionando plástico reciclado como reemplazo parcial del agregado fino. Perú. Trabajo de grado. *Escuela profesional de ingeniería civil*.
- [17] Guillen Girón T. (2018). Fabricación de filamentos de PCL y PVA reforzados con HAp para ser usados en impresión 3D. *Revista Tecnología en Marcha*. 32-2.
- [18] Pricop B., Dumitru Sava S.T., Lohan N.M., Bujoreanu L.G. (2022). Investigación DMA de los factores que influyen en la transición vítrea en muestras impresas en 3D de PET reciclado con memoria de forma. *Polymers*, 14, 22-48.
- [19] Gaibor Rivera E.G., Loja Viteri A.V. (2024). Desarrollo de sistema de extrusión de filamento a partir de botellas plásticas para el uso en impresión 3D. Trabajo de

grado. *Universidad politécnica salesiana sede Guayaquil*.

[20] Holguin Chaux J.S., Montes Torres Y.N. (2024). Producción sostenible de filamento PET con botellas reciclables en la universidad de América para impresoras 3D. Trabajo de grado. *Universidad de América*.

[21] Termoestables y termoplásticos: definición y diferencias. (2022). Industrial consulting. Recuperado de: Termoestables y termoplásticos: Definición y diferencias (infinitiaresearch.com).

[22] Velgara D., Ruiz L., Marín N. (2020). Estudio de un material compuesto a base de polietileno de tereftalato (PET) reforzado con virutas de acero y aluminio. Trabajo de grado. *Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá*.

[23] Tereftalato de polietileno (PET): procesamiento, reciclaje y futuro. (2024). Plastics Technology MÉXICO. Recuperado de: Tereftalato de polietileno (PET): procesamiento, reciclaje y futuro | Plastics Technology México (pt-mexico.com)

[24] Producción de PET. (2005). Textos científicos.com. Recuperado de: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/pet/produccion-pet>

[25] Villalobos Hernández A. (2011). Estudio del agrietamiento por tensión ambiental de envases de PET. Trabajo de grado. *Centro de investigación en química aplicada*.

[26] García G., Reyes G. (2006). La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 90-95.

[27] Gomes D., Santos A., Neves G., Menezes R. (2019). A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerámica*, 65(374), 282-302.

[28] Coreño J., Mújica C., Hernández C. (2010). Evaluación de hidroxiapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas. *Superficies y Vacío*, 161-165.

[29] Ledezma A., Romero J., Hernández M. (2014). Síntesis biomédica de nanopartículas de

plata utilizando extracto acuoso de nopal (opuntia sp) y su electrohilado polimérico. *Revista SciELO Analytics*. 27-4.

[30] El huevo mexicano, un alimento muy valioso. (2019). Gobierno de México. Recuperado de: <https://www.gob.mx/agricultura/articulos/el-huevo-mexicano-un-alimento-muy-valioso>

[31] Dávila Quiroz A.G. (2023). Evaluación de las propiedades mecánicas de compuestos SBS con partículas de hidroxiapatita. Trabajo de grado. *Instituto Tecnológico de Ciudad Madero*.

[32] Navarro Muedra A. (s.f). Influencia del ciclo de curado en las características a cizalladura de composites de alto gramaje con resinas vinil-uretano. Trabajo de grado. *Universidad Politécnica de Valencia*.

[33] Impresión 3D. (s.f). DASSAULT SYSTEMES. Recuperado de: <https://www.3ds.com/es/make/guide/process/3d-printing>

[34] ASTM International. (2003). ASTM D638-03: Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, PA: 19428-2959. *ASTM International*.

[35] ASTM International. (2024). ASTM D256-24: Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics. West Conshohocken, PA: 19428-2959. *ASTM International*.

[36] Betancourth D., Gómez J.F., Mosquera J.L. (2010). Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. Trabajo de grado. *Universidad Tecnológica de Pereira*.

[37] Boronat Vitoria T. (s. f). Estudio y modelización de la procesabilidad mediante moldeo por inyección de materiales termoplásticos reciclados. Trabajo de grado. *Universidad politécnica de valencia*.

[38] Fragoso, S., Vera, R., Pérez, G. (2018). Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita Sintética para la Preparación de Filmes de PLGA/HAp con Potencial Uso en Aplicaciones Biomédicas. *ReCIBE*, vol. 7, n. 2, pp. 93-116.

- [39] Leos Ortiz L.E. (2011). Estudio del efecto de la modificación superficial de cargas nanométricas sobre las propiedades físico mecánicas y estabilidad térmica de nanocompuestos de pvc entrecruzados. Trabajo de grado. *Centro de investigación en química aplicada*.
- [40] Martínez Aguilar L.G. (2006). Técnicas de análisis dinámico mecánico. Trabajo de grado. *Centro de investigación en química aplicada*.
- [41] Marín Pareja N., Escobar D.M., Ossa C.P., Echavarría A. (2007). Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial. Trabajo de grado. *Universidad de Antioquia*.
- [42] Iosub G., Lungescu I.A., Birca A.C. (2025). New Three Dimensional – Printed Polyethylene Terephthalate Glycol Liners for Hip Joint Endoprostheses: A Bioactive Platform for Bone Regeneration. *Materials*.18-1206.
- [43] López M.E., Echavarría A., Suárez R., Herrera N. (2003). Hidroxiapatita macroscópica obtenida en la Universidad de Antioquia: síntesis, caracterización y comparación con el hueso esponjoso y calcinado de bovino. *Facultad de ingeniería pp.* 109-124.
- [44] Beltrán Ramírez F.I. (2012). Estudio de la influencia del tamaño de partícula de hidróxidos metálicos de Al y Mg (micro y nano) y el efecto sinérgico de sus mezclas en las propiedades mecánicas y de retardancia a la flama de compuestos a base de polietileno de alta densidad. Trabajo de grado. *Centro de Investigación en Química Aplicada*.
- [45] Bulina N. V., Makarova S. V., Baev S. G. (2021). A study of thermal stability of hydroxyapatite. *Minerals*. 11(12), 1310.
- [46] Badía J.D., Vilaplana F., Karlsson. (2009). Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). *ScienceDirect*. 28, 169, 175.
- [47] Motloun M.P., Mofokeng T.G., Ray S.S. (2022). Viscoelastic, thermal, and mechanical properties of melt-processed poly (ϵ -caprolactone) (pcl)/hydroxyapatite (hap) composites. *Materials*.15-104.

- [48] Lendvai L., Singh T., Ronkay F. (2024). Thermal, thermomechanical and structural properties of recycled polyethylene terephthalate (rpet)/waste marble dust composites. *Heliyon*.
- [49] Sughanthy S.A., Ansari M.N., Atiqah A. (2020). Dynamic mechanical analysis of polyethylene terephthalate/ hydroxyapatite biocomposites for tissue engineering applications. *Journal of materials Research and Technology*. 2350 – 2356.
- [50] Baye T.M., Mekonone S.T. (2025). Particle concentration and size effect on mechanical properties of natural-hydroxyapatite reinforced high-density polyethylene composite. *SageJournals*.
- [51] Candal M.V., Safari M., Fernández M. (2021). Structure and Properties of Reactively Extruded Opaque Post-Consumer Recycled PET. *Polymers*, 13,3531.
- [52] Gabbott P. (2008). Principles and Applications of Thermal Analysis. Primera Edición. *Blackwell Publishing*.