

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Análisis del Material Compuesto de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) con Residuos Marinos (RM) usando Agente de Acoplamiento

Tutores:

Prof. Carmen Albano (UCV)

Prof. Arquímedes Karam (IVIC)

Presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela para Optar por el Título de Ingeniero Químico por:

Aguirre Monteverde, Omar Elías.

Caracas, Junio de 2004

Caracas, 28 de Junio de 2004

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Omar Elías Aguirre Monteverde, titulado:

“Análisis del Material Compuesto de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) con Residuos Marinos (RM) usando Agente de Acoplamiento”

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

Prof. Wadou Bare
Jurado

Prof. Jeannette Gonzalez
Jurado

Prof. Carmen Albano
Tutor Académico

Prof. Arquímedes Karam
Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

Dedicado a: mis padres y mis hermanos, mis Abuelos Aguirre, y a todos mis Tíos, y también muy especialmente a aquellos que *Dios* se llevó, mi Tío Fernando y mis Abuelos Monteverde, que sé, que de alguna manera me estuvieron ayudando y cuidando.

Gracias a *Dios* y la *Virgen* por darme la salud, la paciencia, el tiempo, la sabiduría y la perseverancia para poder culminar la meta más grande de mi vida sin caer en las peores circunstancias y tentaciones que se me presentaron...

A la *Universidad Central de Venezuela* por permitirme culminar mi carrera sin importar el tiempo.

A mis padres, por ser mis mayores puntos de apoyo y mi inspiración, dando fuerzas durante toda esta lucha de largo y difícil camino, levantándome en cada caída.

A mis hermanos, Anita, Oscar y Kike y Mafer, que sin saber también fueron parte de mi inspiración y de mis fuerzas.

A mi bella Vane, por estar en los momentos más difíciles de mi vida y darme fuerzas para seguir.

A mi primo-hermano, Crisanto por haberme ayudado y apoyado durante toda mi carrera y especialmente guiarme en este trabajo.

A la Profesora Carmen Albano por permitirme entrar en el Laboratorio de Polímeros, compartir su sabiduría y apoyarme en la creación de mi propio Trabajo Especial de Grado.

A mis compañeros de estudio, ya ingenieros, que de ahora en adelante seremos colegas, por ser mi grupo de estudio y darme su apoyo, Reinerio, Miguelacho, Rosa, Karina, Xenia, María, Alejandro el troll, Alberto y todos aquellos que dejo de mencionar.

Al Prof. Luis García por ser un excelente ejemplo de persona y director, a su Secretaria *Iraida Rojas*, por aguantar todas las veces que la fui a molestar y ayudarme en tantas oportunidades.

A la Empresa **CHEMICAL CONTAINER ANDINA C.A.**, en especial al Ing. Hugo Bisanti por su gran aporte en material de trabajo, el polietileno de alta densidad pulverizado.

A la Empresa **CORAMER**, por su colaboración en donación de polietileno de alta densidad.

Al laboratorio de Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos X, de la Escuela de Geología, **UCV**, por los ensayos realizados.

Al **IVIC** por abrirme sus puertas e instruirme en el medio de la investigación, especialmente al Prof. Arquímedes Karam.

A los compañeros de laboratorio del *IVIC*, Edgar C., Jesús P., Nohemy D., Yanixia S., Emilio C y los demás que dejo de nombrar.

A **INTEVEP** por permitirme utilizar los equipos del Laboratorio de Polímeros para los ensayos mecánicos, y especialmente a los ingenieros Pablo J., Heriberto O. y Roger R. del departamento de polímeros, por su grandiosa e invaluable colaboración.

A los panas de la vieja guardia, Jorge B., las dos Carolinas J y M., Gustavo N., Aldrin C. y especialmente a Carlos Montiel que ya no está con nosotros.

A mis panas de mitad de camino hasta lo último, Joshua, Adrián, el Brujo (Manuel), Aitor, Arturo, Víctor, Popsi, Hernando, Magigi, Raúl, Hernán, los dos Pedro, y todos los otros compañeros de rumbas y estudios.

A mis *nuevos* compañeros, Carlos y Alessandra por su ayuda en el Laboratorio de Polímeros de la UCV, y a todos aquellos que dejo de nombrar.

A mis hermanazos que por razones personales salieron del país, Reinaldo y Michael.

A Andrea, mi dulce sobrina, que con su sonrisa me devolvía mis sueños.

Al **INSTITUTO NACIONAL DE HIGIENE “RAFAEL RANGEL”**, por permitirme el uso de sus laboratorios de Farmacodinamia y Patología Comparada, para poder realizar los ensayos de inocuidad, en especial a la Lic. Beatriz Mosquera que sin su aprobación hubiese sido imposible esta etapa de mi trabajo, al Dr. Enrique López por su gran aporte como patólogo, a Geison, Luis y especialmente Eladio por su gran ayuda y conocimientos técnicos y a la futura veterinario Tibisay que sin ella se hubiese complicado el proceso de implantación; en fin a todo el personal involucrado en el largo proceso que llevó este ensayo.

Aguirre Monteverde, Omar Elías.

“Análisis del Material Compuesto de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) con Residuos Marinos (RM) usando Agente de Acoplamiento”

Tutor Académico: Prof. Carmen Albano y Prof. Arquímedes Karma. Trabajo Especial de Grado. Caracas, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 2004.

Palabras claves: Biomaterial, Implante, Polietileno, Carga, Mezcla, Inocuidad.

Resumen: En el presente trabajo se estudió la mezcla de PEAD con residuos marinos (RM), donde se comparan las mezclas con y sin agente de acoplamiento, el Titanato Lica 12, a las cuales, además de estudiar las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas, se efectúan implantes subcutáneos en la zona dorsal central de ratas de laboratorio con el fin de estudiar la inocuidad de la mezcla. Se demostró que a medida que se incrementaba el porcentaje de carga (RM) aumentaba el Módulo de Young, pero disminuía levemente la Resistencia a la Fluencia y la Deformación asociada al Punto de Fluencia pero en mayor magnitud disminuía la Resistencia y la Elongación a la Rotura, también se pudo observar un aumento de su cristalinidad por medio del incremento de la entalpía de cristalización con respecto a la incorporación del residuo marino. Con relación al agente acoplante, se pudo observar en líneas generales que no presentó ningún efecto sobre las mezclas. Debido a que era necesario estudiar la carga con la intención de obtener un biomaterial, se utilizó para los implantes, la mezcla de composición de 40ppc en peso de residuo marino sin agente acoplante, se tomó esta composición porque el agente acoplante no modificó significativamente ninguna de las propiedades de la mezcla (Lica 12). El compuesto fue implantado en 30 ratas haciendo varios puntos de seguimiento, con lo que se pudo observar que aparentemente los animales no presentaron alguna reacción de rechazo importante con respecto a un animal sin tratamiento, lo que sugiere que podríamos estar en presencia de un material potencialmente inocuo, cuyas propiedades biológicas se encuentran en estudio. Por todas estas razones la mezcla seguirá siendo investigada con la finalidad de que pueda ser utilizada en implantes biomédicos.

INDICE

OBJETIVOS.....	4
<i>Objetivo General.....</i>	<i>4</i>
<i>Objetivos Específicos</i>	<i>4</i>
1.1 HUESOS.....	5
1.2. BIOMATERIALES.....	9
1.3. POLÍMEROS.....	10
1.4. POLIETILENO	12
1.5. RESIDUOS MARINOS	14
1.6. ADITIVOS.....	16
2. CARACTERIZACION DE LA MEZCLA PEAD/RM.....	22
2.1. PROPIEDADES MECÁNICAS	22
2.2. PROPIEDADES TÉRMICAS	24
2.3. ÍNDICE DE FLUIDEZ	26
2.4. INOCUIDAD.....	27
3. ANTECEDENTES	28
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	34
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	41
5.1. Comportamiento Térmico.....	46
5.2. Comportamiento Mecánico.....	52
5.4. Inocuidad.....	59
6. CONCLUSIONES	63
7. RECOMENDACIONES	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67
APENDICE.....	73

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tablas

Tabla N°1. Propiedades Físicas del PEAD. _____	13
Tabla N°2. Propiedades Térmicas del PEAD. _____	14
Tabla N°3. Propiedades Mecánicas del PEAD. _____	14
Tabla N°4: Composición de los Residuos Marinos. _____	15
Tabla N° 5 Estudio Térmico del PEAD _____	41
Tabla N° 6 Estudio Mecánico del PEAD _____	41
Tabla N° 7 Análisis químico de los Residuos Marinos _____	43
Tabla N°8 Tabla de Entalpías y valor de la Cristalización de las mezclas PEAD/RM sin agente de acoplamiento. _____	47
Tabla N° 9 Valores de la T_i de descomposición correspondiente al inicio de la primera derivada para el ensayo termogravimétrico. _____	49
Tabla N° 10 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 10% en residuo marino. _____	50
Tabla N° 11 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 20% en residuo marino. _____	51
Tabla N° 12 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 30% en residuo marino. _____	51
Tabla N° 13 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 40% en residuo marino. _____	51
Tabla N° 15 Valores de la Elongación a la Fluencia. _____	53
Tabla N° 16 Valores del Módulo de Young. _____	55
Tabla N° 17 Valores del porcentaje de Elongación a la Rotura. _____	56
Tabla N° 18 Valores de Resistencia a la Rotura. _____	57
Tabla N° 19 Valores del Índice de Fluidez. _____	58

Figuras

Figura N°.1: Uso de Polímeros en la Medicina. _____	9
Figura N°.2: Curva esfuerzo-deformación. _____	23
Figura N°3: Termograma resultante de un ensayo de DSC. _____	25
Figura N°.4: Termograma resultante de un ensayo termogravimétrico. _____	26
Figura N°5: Equipo para ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido, marca Mettler Toledo, modelo DSC821 ^e . _____	38
Figura N°6: Equipo para Termogravimetría (TGA), marca Mettler Toledo, modelo TGA/STDA 851 ^e . _____	39
Figura N°7 Resultados del ensayo de IR efectuado a los residuos marinos, ensayo realizado en el Laboratorio de Polímeros del IVIC _____	42
Figura N°8 Estado natural de los Residuos Marinos _____	43
Figura N°9 Micrografías de la superficie de los residuos marinos (a), y corte de la sección transversal (b), en donde adicionalmente se muestran dos acercamientos de su zona central lateral (c) y central (d) de la sección transversal, estas micrografías fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ing. Metalúrgica de la UCV. _____	44
Figura N°10 Micrografías con acercamiento de la superficie del corte de sección longitudinal (a) con su respectivo acercamiento (b), estas micrografías fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ing. Metalúrgica de la UCV. _____	45
Figura N°11 Distribución de tamaño de partícula correspondiente al ensayo efectuado a los Residuos Marinos, este ensayo fue realizado en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ing. Química de la UCV. _____	45
Figura N° 12 Curvas correspondientes a la temperatura de fusión de las mezclas con 0ppc (a), 10ppc (b), 20ppc (c), 30ppc (d) y 40ppc (e) de residuos marinos. _____	46
Figura N° 13 Curvas correspondientes a la temperatura de cristalización de las mezclas con 0 (a), 10 (b), 20 (c), 30 (d) y 40ppc (e) de residuos marinos. _____	47

Figura N° 14 Curvas correspondientes a la temperatura de cristalización de las mezclas con 0 (a), 10 (b), 20 (c), 30 (d) y 40ppc (e) de residuos marinos. _____	49
Figura N°15 Borde del Implante (24 h.) esterilizado con alcohol, presentando reacción leve en tejido, (esta microfotografía fue obtenida por el Dr. López en el Laboratorio de Patología Comparada del INH “RR”)._____	60
Figura N°16 Implante Esterilizado con Alcohol con reacción leve en tejido, (esta microfotografía fue obtenida por el Dr. López en el Laboratorio de Patología Comparada del INH “RR”). _____	60
Figura N°17 Implante con permanencia de 15 días, sin reacción en el tejido, (esta microfotografía fue obtenida por el Dr. López en el Laboratorio de Patología Comparada del INH “RR”). _____	61

INTRODUCCIÓN

La exploración y perfeccionamiento de nuevos materiales para implantes, reparación y sustitución ósea representa una prioridad en el tratamiento actual de enfermedades y defectos tanto de los huesos como de otras patologías. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el comportamiento de compuestos de polietileno de alta densidad con residuos marinos (PEAD/RM) usando un agente acoplante, con el fin de poder obtener un material con posibles aplicaciones como biomaterial.

Hoy en día existen escasos registros de trabajos que utilicen la mezcla de polietileno de alta densidad con residuos marinos (PEAD/RM). Ahora bien, debido a la procedencia y a que la composición de los residuos marinos es similar a la de los corales, ya que presentan más de un 99% de carbonato de calcio tipo aragonita (determinado por Espectroscopía de Rayos X), en esta investigación se exponen trabajos efectuados con corales marinos.

El uso de corales marinos se fundamenta en que algunos de ellos (porites-porites, porites-asteroydes, entre otros) presentan tanto en su estructura física como en su composición, características similares a las de los huesos humanos, sin embargo, la estructura coralina no posee por sí sola las propiedades físicas que son necesarias y requeridas por los huesos. Estas características se pretenden obtener mezclando, a diferentes composiciones, polietileno de alta densidad (PEAD) y residuos marinos (RM) usando agentes de acoplamiento.

La matriz polimérica presenta una propiedad importante, que es la de ser inerte en el organismo. Por lo tanto, la combinación de estos materiales podría dar respuestas a limitantes en el ramo de la medicina tanto en el tratamiento óseo como otras áreas (Ej.: dosificación de medicamento, recubrimiento de piel, entre otros), si se logran las propiedades adecuadas para su uso.

Para la preparación de materiales compuestos existen varios métodos, entre ellos está el método novel de la intercalación, del cual se puede citar como ejemplo los nanocompuestos basados en nylon/arcilla, donde el compuesto ha sido preparado

a base de monómeros mediante la técnica de intercalación/coordinación [Okada et al., 1987; Usiki et al., 1993; Kojima et al., 1993].

Desafortunadamente, este método no es aplicable para la preparación de compuestos a base de poliolefinas, ya que éstas están formadas por monómeros no polares, los cuales no se pueden intercalar entre capas de redes de arcilla, razón por la cual es interesante la propuesta objeto de este trabajo, es decir, optimizar la obtención y aplicación de compuestos a base de polietileno de alta densidad (poliolefina) cargado con residuos marinos, mezclados por medio de una extrusora de pistón.

Debido a que en Venezuela los trabajos efectuados sobre materiales compuestos de polímeros con residuos marinos son escasos, los objetivos de este trabajo representan un interesante contenido a nivel de investigación científico-tecnológica.

La selección de los materiales y la biocompatibilidad son las dos características más importantes que deben ser consideradas para el desarrollo de dispositivos que serán utilizados como implantes o injertos biomédicos. Además se deberá considerar la relación riesgo-beneficio respecto a la seguridad del material, a las pruebas de adhesión o inserción en los tejidos blandos y a la longevidad de la interfase óptima huésped-implante.

Es importante indicar que los implantes son biomateriales que se colocan en el cuerpo para el refuerzo mecánico de algún órgano mientras que los injertos sustituyen órganos, ambos conllevan a una curación mediante mecanismos de reparación biológica.

En el área de los implantes óseos existen dos tipos principales de materiales, los biodegradables y los bioestables, es a éstos últimos al que pertenece el polietileno, ya que una vez incorporado en el organismo su degradabilidad es suficientemente lenta como para mantener sus propiedades a través del tiempo.

Al finalizar el análisis del comportamiento mecánico, térmico y toxicológico de los compuestos en estudio, se espera que éstos presenten las características necesarias antes descritas, de tal forma que se justifique continuar invirtiendo tiempo y recursos en su investigación para iniciar análisis más estrictos y profundizar en ensayos con animales de laboratorio.

OBJETIVOS

Los objetivos generales y específicos que se esperan lograr con la elaboración del presente trabajo, se presentan a continuación:

Objetivo General

- o Estudiar el efecto que tiene la modificación de la intercara en mezclas PEAD/RM en el comportamiento mecánico, térmico, termogravimétrico, morfológico y reológico para posibles aplicaciones como biomaterial, utilizando Lica 12 como agente de acoplamiento.

Objetivos Específicos

- o Caracterizar y evaluar el polietileno, para determinar las propiedades mecánicas, térmicas y termogravimétricas del polímero sin la carga.
- o Estudiar la influencia de la carga (residuos marinos) en las propiedades mecánicas, térmicas, termogravimétricas y reológicas para el PEAD con diferentes concentraciones de RM.
- o Estudiar el efecto de la modificación de la intercara entre el PEAD y los RM mediante el uso de un agente acoplante a diferentes composiciones analizando las propiedades mecánicas y térmicas del compuesto.
- o Comparar el comportamiento de las mezclas PEAD/RM versus las mezclas de PEAD/RM con agente acoplante a diferentes concentraciones de carga y de agentes acoplantes.
- o Estudiar la inocuidad de la mezcla PEAD/RM en animales de laboratorio y comparar el efecto de dos métodos de esterilización (líquida y seca)

1. MARCO TEÓRICO

El presente trabajo abarca los campos de ingeniería y materiales, sin embargo, debido a la posible aplicación de este material en el área biomédica se deben dar a conocer los términos necesarios para el total entendimiento del lenguaje utilizado durante el desarrollo de éste.

1.1 HUESOS

Los huesos protegen los órganos vitales y poseen la rigidez que permite la locomoción y el soporte de los esfuerzos al que es sometido el cuerpo humano por efectos de la gravedad y otros agentes. La mayor parte de los huesos consisten en una capa externa de **hueso compacto** que rodea al **hueso trabecular** o **esponjoso**. El hueso trabecular es una cavidad de médula ósea que está constituida por espículas óseas separadas por espacios; mientras que el hueso compacto resulta mucho más denso y metabólicamente menos activo. Aproximadamente 75% del hueso corporal corresponde al hueso compacto y 25% al trabecular [Ganong, 2000].

El hueso es un tejido vivo que contiene un 25 % de agua, 30 % de una sustancia orgánica impregnada por sales inorgánicas (45%). El material inorgánico está formado por fosfato de calcio (85 %), carbonato de calcio (12 %), poco fosfato y carbonato de magnesio e ínfimas cantidades de flúor [Houssay, 1954].

Tejido Óseo

El hueso constituye una variante especial del tejido conjuntivo constituido por cristales macroscópicos de fosfatos de calcio, en el interior de una matriz de colágeno. El colágeno, a su vez, se organiza en una compleja estructura tridimensional debido a su gran contenido de calcio y fosfato. Los huesos participan de modo importante en la homeostasia del calcio, es decir, el hueso viejo se reabsorbe constantemente, con lo que se forma hueso nuevo; esto permite la respuesta del hueso a los esfuerzos que se ejercen sobre él.

Para la conservación de la estructura normal, el hueso debe absorber cantidades adecuadas de proteínas y minerales, para esto cuenta con infinitas células

y un tejido vivo bien vascularizado que en los humanos adultos presenta un suministro sanguíneo total de 200 a 400 ml/min. Esta estructura ósea posee cristales que miden 20 por 3 a 7nm y están constituidos en la mayor parte por **hidroxiapatita**, la cual presenta la fórmula general $\text{Ca}^{2+}_{10-x}(\text{H}_3\text{O}^+)_{2x}(\text{PO}_4^{3-})_6(\text{OH}^-)_2$ [Ganong, 2000].

Propiedades físicas y biomecánicas de los huesos [Houssay, 1954]

Los huesos en cuanto a su deformación responden a las fuerzas aplicadas sobre su superficie siguiendo un patrón característico.

La primera fase es elástica y depende de la rigidez del hueso. En esta fase, la deformación es temporal y se mantiene sólo durante el tiempo de aplicación de la fuerza tras lo cual, el hueso recupera su forma original y cuando la fuerza aplicada es superior a la resistencia del tejido, se provoca la fractura.

La respuesta del tejido óseo frente a las fuerzas que se aplican sobre su superficie dependerá del tipo de hueso, densidad, estructura y su composición.

Las fuerzas que pueden actuar sobre el tejido óseo son de tres tipos:

- Tensión
- Compresión
- Torsión

Estas fuerzas pueden ser aplicadas de forma perpendicular a la superficie ósea (fuerza normal) o de forma oblicua (fuerza de cizallamiento). Los huesos largos, formados fundamentalmente por tejido óseo compacto o cortical, son elásticos y poco plásticos (fémur, tibia, y clavícula, entre otros). En estos huesos, la resistencia será mayor cuando la fuerza se aplica de forma vertical al sentido del esfuerzo (fuerza normal). Cuando la fuerza se aplica de forma oblicua, la fase plástica se acorta y el hueso se fractura con rapidez.

En los huesos largos integrados por tejido esponjoso, las fracturas se producen cuando existen variaciones del 7% de su longitud y en los huesos cortos

(tobillos, hombros y otros) integrados por tejido compacto, las fracturas se producen con variaciones del 2% de la misma. Las fracturas se pueden definir como lesiones del tejido óseo, en otras palabras, una ruptura violenta de un hueso, por lo general por causa traumática (golpes) o como manifestación de una enfermedad subyacente: tumor, osteoporosis, etc. Las fracturas pueden ser cerradas o expuestas las cuales se presentan cuando el hueso queda exteriorizado en la piel [Serrano, 1998].

Injertos [Abbas et al., 1995]

El trasplante es el proceso mediante el cual se toman células, tejidos u órganos llamados injertos de un individuo y se insertan en otra parte de su cuerpo o en otro individuo. El individuo que proporciona el injerto se denomina donador y el que lo recibe, receptor o huésped.

Un injerto que se trasplanta de un mismo individuo se denomina autólogo o autoinjerto, mientras que el injerto que es trasplantado entre dos individuos genéticamente diferentes pero de la misma especie se denomina alogénico o aloinjerto, y son los más frecuentes en la práctica clínica. Los injertos trasplantados entre individuos de especies diferentes se llaman xenogénico o xenoinjerto.

En la actualidad se ha logrado conseguir sintetizar la piel humana a partir de células madre del órgano receptor en una matriz polimérica (poliuretano) en un medio de nutrientes, estas pieles se usan específicamente para la regeneración de la piel superficial dañada por causa de quemaduras fuertes [Weiss et al., 1993].

Otra área de injertos son las orejas, las cuales también son creadas en un cultivo de células madres sobre un soporte o estructura porosa polimérica con la forma de la oreja, que luego de transcurrir el tiempo necesario para que las células alcancen a cubrir toda la estructura, ésta es colocada en la zona lateral de la cabeza del receptor.

A no ser que el donante y el receptor sean genéticamente idénticos, los antígenos del injerto inducirán por lo general una respuesta inmunitaria de rechazo (ataque de anticuerpos del sistema inmunológico).

Implantes [Alcalá et al. 2000].

El término implante se refiere a un dispositivo extraño, metálico, cerámico y/o polimérico, rígido, cuya función es producir una compresión interfragmentaria en los extremos de una fractura, con la finalidad de permitir el máximo contacto de la superficie fracturada para acelerar la rehabilitación del paciente. Los implantes se clasifican en 2 grandes grupos:

- o Fijación Interna o **Endoimplante**
- o Fijación Externa o **Exoimplante**

Los endoimplantes se colocan en estrecho contacto con el hueso afectado, y su función es la de mantener una reducción anatómica y rígida, durante el tiempo necesario en la que se lleva a cabo la consolidación.

La colocación de los endoimplantes requiere la intervención quirúrgica del hueso a tratar, y debe realizarse respetando los planos anatómicos naturales, a fin de evitar lesiones vasculonerviosas y secciones musculares que puedan desarrollar cicatrices fibrosas y adherencias que interfieran con la función y comprometer la vascularización de los fragmentos óseos, y que pueden representar una retención ósea en potencia.

Los exoimplantes están formados por un dispositivo rígido que se encuentra en la parte externa de la piel y que puede ser ajustado por diversos medios (con herramientas como destornilladores o manualmente), y cuya unión al hueso se lleva a cabo mediante extensiones formadas por clavos con o sin rosca. Éstos son unas osteosíntesis no rígidas que motivan un grado de angulación y/o desplazamiento en los extremos de la fractura, lo que acarrea como consecuencia directa una reparación ósea asimétrica o con callosidades [Alcalá et al., 2000].

1.2. BIOMATERIALES

El término “Biomaterial” se utiliza para designar a aquellos materiales naturales o sintéticos que ofrecen una potencial aplicación médica y que podrían interactuar con los sistemas biológicos sin afectar su comportamiento.

Los biomateriales por definición están diseñados para reemplazar parcial o totalmente partes de una estructura viviente o para formar parte de un dispositivo biónico que ejecuta, aumenta o refuerza una función natural; por lo tanto, para ser empleado como tal, el material en cuestión debe ser biocompatible (no ser rechazado por el organismo).

De los materiales utilizados actualmente en dispositivos médicos es posible señalar unas veinte formulaciones básicas que se aplican como biomateriales, catorce de ellas son poliméricas, cuatro metálicas y dos cerámicas, el mayor porcentaje de utilización que poseen los polímeros se debe a su bajo costo, moldeabilidad y versatilidad.

En la figura N°.1 se muestran los principales polímeros empleados en aplicaciones médicas y farmacológicas [Abraham et al., 1998].

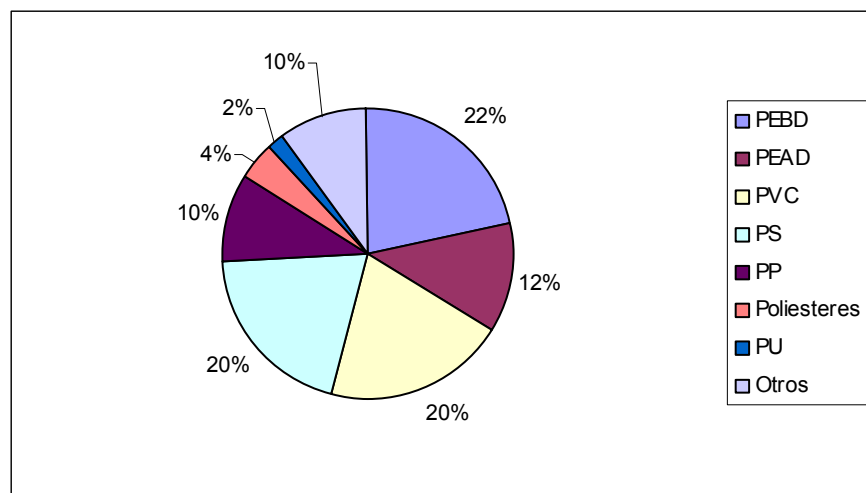


Figura N°1: Uso de polímeros en la medicina.

Esta gráfica fue extraída de Abraham et al., 1998

Cualquier material que se desee utilizar en aplicaciones médicas, debe poseer las siguientes características para ser considerado apto para su utilización [www.sena-astin.edu.co]:

Biofuncionalidad: la función del órgano o tejido que reemplazan debe estar garantizada durante todo el período de su uso.

Bioestabilidad: el medio biológico receptor no debe impedir el buen funcionamiento del biomaterial ni modificar sus propiedades, tanto físicas como químicas.

Biodegradabilidad: capacidad del biomaterial de desintegrarse o degradarse en y por el medio biológico sin causar efectos dañinos.

Biocompatibilidad: el biomaterial no debe ocasionar disturbios en el sistema biológico, es decir, no debe ser atacado o rechazado por los anticuerpos del sistema inmunológico del organismo receptor.

Esterilizabilidad: los procedimientos de esterilización no deben alterar las propiedades del material.

1.3. POLÍMEROS

Los polímeros son materiales constituidos por grandes moléculas (macromoléculas) formadas por la unión entre sí de moléculas pequeñas llamadas monómeros. La unión de los monómeros puede dar lugar a cadenas lineales, ramificadas o en redes. Las distintas formas de asociación de los monómeros participan en la determinación de las propiedades del polímero y, por lo tanto, en su utilidad para diversas aplicaciones.

Dada la gran variedad de materiales poliméricos existentes, es necesario agruparlos según sus características, facilitando así el entendimiento y el estudio de las propiedades. Con este objetivo se clasifican de varias maneras, de acuerdo con las

estructuras químicas, el comportamiento térmico, propiedades mecánicas, tipos de aplicaciones, entre otras características.

Clasificación según el tipo de estructura química

Se pueden agrupar en tres divisiones:

Según la cantidad de monómeros diferentes en el polímero

Homopolímero

Copolímero

Con relación a la estructura química de los monómeros que constituyen el polímero.

Esta clasificación se basa en el grupo funcional al cual pertenecen los monómeros. Así se tienen como ejemplos:

Poliolefinas: **polietileno**(PE), polipropileno(PP), poliestireno (PS).

Poliésteres: politereftalato de etileno, policarbonato.

Poliéteres: polióxido de etileno, polióxido de fenileno.

Poliamidas: Nylon, poliamida.

Polímeros celulósicos: nitrato de celulosa, acetato de celulosa.

Polímeros acrílicos: polimetacrilato de metilo, poliacrilonitrilo.

Polímeros vinílicos: poliacetato de vinilo, policloruro de vinilo.

Poliuretanos: denominación genérica para los que son derivados de isocianatos

Resinas formaldehído: resina fenol-formol, resina urea-formol.

Con relación a la forma de la cadena polimérica

Las cadenas macromoleculares pueden ser:

Lineales

Ramificadas

Entrecruzadas

Clasificación conforme al comportamiento frente la temperatura

Según el resultado al calentar los polímeros, se pueden clasificar:

Termoplásticos: son polímeros que se funden al calentarlos y se solidifican al enfriarse. Ej.: polietileno, politereftalato de etileno, poliacrilonitrilo y poliamidas, entre otros.

Termoestables: al calentarlos por primera vez se forman entrecruzamientos, transformándolos en infusibles e insolubles. Ej.: resina fenol-formol, resina melamina-formol, resina urea-formol.

La escogencia de un determinado polímero para una aplicación médica particular depende en gran medida de su biocompatibilidad y de las propiedades generales del material polimérico.

Uno de los polímeros pioneros en el área biomédica es el polietileno (PE), el cual por más de 30 años ha sido utilizado como material relacionado desde inyectoras y catéteres hasta en la implantación de prótesis. Tales implantes generalmente incluyen metales (normalmente aleaciones cromo-cobalto) o componentes cerámicos.

1.4. POLIETILENO

El polietileno es posiblemente el polímero que más se utiliza en la vida diaria y a escala mundial. El polietileno es el polímero con el que se hacen las bolsas de almacenamiento, envases, juguetes e incluso chalecos a prueba de balas. Esta poliolefina es un material muy versátil, ya que posee una estructura muy simple, quizás la más simple de todos los polímeros comerciales.

Una molécula del polietileno no es más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a éstos. Existen diversos tipos de polietileno, entre ellos se destacan el polietileno de baja densidad (PEBD) y el polietileno de alta densidad (PEAD). El polietileno de alta densidad es un polímero de cadena lineal no ramificada, normalmente con un peso molecular promedio que se encuentra en el rango entre 200.000 y 500.000, pero pueden alcanzar 1×10^6 . También se pueden distinguir el polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y el polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM).

El polietileno de alta densidad (PEAD) se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas (1-200 atm), con un catalizador alquilmetálico (catálisis de Ziegler-Natta) o un óxido metálico sobre sílice o alúmina (procesos Phillips y Stardard Oil, respectivamente). Su resistencia química y térmica, así como su opacidad, impermeabilidad y dureza son superiores al del polietileno de baja densidad. Se emplea en la construcción y también para fabricar prótesis, envases, bombonas para gases y contenedores de agua y combustible. [Urrutia, 2002]

Las características principales por las que se escoge el polietileno son su resistencia a los agentes químicos, no le atacan los ácidos (excepto el ácido nítrico) ni las bases; su cristalinidad; presenta alta resistencia al impacto, a la tracción y al desgarrar, es recomendado para objetos que precisen de cierta rigidez y dureza, y lo más importante es su propiedad de ser inerte al implantarlo en los organismos vivientes. En resumen, es resistente a las bajas temperaturas, irrompible, liviano, impermeable, inerte (al contenido) y no es tóxico.

En las tablas N°1, 2 y 3 se presentan las propiedades más importantes del polietileno de alta densidad en su estado puro.

Tabla N°1. Propiedades Físicas del PEAD.

Absorción de Agua - en 24 horas (%)	<0,01
Densidad (g cm ⁻³)	0,95
Inflamabilidad	Baja
Resistencia a la Luz Ultravioleta	Aceptable

Tabla N°2. Propiedades térmicas del PEAD.

Temperatura de Fusión(°C)	133
Temperatura de Cristalización(°C)	118
Conductividad Térmica a 23 °C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0,45-0,52
Temperatura Máxima de Utilización (°C)	55-120
Temp. de Deflexión en Caliente a 1,8MPa (°C)	46

Obtenido de la página web www.goodfellow.com

Tabla N°3. Propiedades mecánicas del PEAD.

Coefficiente de fricción	0,29
Módulo de tracción (GPa)	0,5-1,2
Resistencia a la tracción (MPa)	15-40
Resistencia al impacto Izod (J m ⁻¹)	20-210

Obtenido de la página web www.goodfellow.com

1.5. RESIDUOS MARINOS

Los residuos marinos utilizados en el presente trabajo, se depositan en la superficie de un arrecife, debido a que corrientes submarinas arrancan lentamente los extremos débiles desde el fondo del mar, y con la fuerza de las olas al chocar contra la pared del arrecife. Estos residuos alcanzan la parte superior y se acumulan en un punto determinado, en grandes cantidades y de fácil acceso, este punto se encuentra en las costas del Edo. Falcón, Venezuela.

Los residuos marinos de esta investigación presentan una composición rica en carbonato de calcio. Esta forma cristalina de carbonato de calcio se presenta en la superficie de la Tierra en dos polimorfos: calcita (hexagonal) y aragonita (ortorrómbica). (**Aragonita:** Roca, arena o grava mineral que tiene un alto contenido de carbonato de calcio y carbonato de estroncio, pero poco carbonato

de magnesio). De éstos, la calcita es la más estable y por lo tanto la menos soluble [Pérez, 2003].

Los residuos marinos utilizados en este trabajo presentan una estructura con porosidad e interconexión entre los poros. Además, están compuestos fundamentalmente de carbonato de calcio en la forma cristalina de aragonita, que es relativamente inestable y que sometida a calor, tiende a convertirse en una forma termodinámicamente más estable como la calcita [Gil et al., 2003]. La muestra en estudio, también tiene presente metales los cuales fueron determinados mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X, presentando trazas de los elementos mostrados en la tabla N°.4.

Tabla N°.4: Composición de los Residuos Marinos.

ELEMENTO	ppm
Estroncio(Sr)	1240
Hierro(Fe)	1950
Níquel(Ni)	213
Zinc(Zn)	41

(Resultados del Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos X, de la Escuela de Geología, UCV)

Por último, debido a la similitud en composición entre esta especie de residuos marinos y los corales marinos, se debe recalcar que es posible transformar corales marinos en hidroxiapatita mediante métodos hidrotérmicos. Estos corales después de ser transformados, se obtiene un compuesto con una estructura y composición similar al soporte inorgánico del hueso, y se logra un biomaterial con tamaño de poros igual a los del coral original y una composición química con relación molar de fósforo: calcio: carbonato, cercana a 6:6:1, respectivamente, [Sotomayor M. T 1999]. Por lo que uno de los objetivos de este trabajo, es obtener una mezcla (PEAD/RM) con potencial para ser aplicado como biomaterial, con posibles aplicaciones médicas para injertos y/o implantes totales o parciales en el cuerpo humano, ya que éste probablemente no sería rechazado por el organismo.

1.6. ADITIVOS

Actualmente existe en el mercado una extensa gama de productos que se usan como aditivos, los cuales dependiendo de su aplicación se pueden clasificar en: aditivos para el procesado, aditivos antienviejimiento, aditivos modificadores de las propiedades mecánicas y aditivos promotores de adherencia o agentes acoplantes, el fin principal que se busca al utilizar un aditivo es el de mejorar las propiedades de la matriz y/o mejorar la interacción entre una matriz y otro aditivo (carga).

Aditivos para el Procesado [Ken-Reat, 1995].

Estabilizantes: son utilizados para reducir la reacción de oxido-reducción creada por la acción del calor y el oxígeno durante el procesado, para lo cual pueden considerarse estabilizantes primarios y secundarios (desactivadores de peróxidos), con una concentración menor o igual al 1%.

Lubricantes: empleados para disminuir la viscosidad de los polímeros, ayudan a evitar la adherencia de éste a las partes metálicas del equipo de procesamiento; éstos son compuestos orgánicos que pueden ser de origen natural (ceras y aceites) o de origen sintético (ceras polietilénicas).

Modificadores de flujo: se añaden en la preparación de PVC rígido también debido a las dificultades en el procesado de este polímero, aceleran el proceso de fundido, modifican las propiedades reológicas y algunas propiedades mecánicas.

Espesantes: están especialmente diseñados para ser utilizados en polímeros de alta fluidez, como pastas, resinas, líquidos fundidos, tienden a formar una red interpenetrante en la matriz de fluidez para lograr disminuir el movimiento browniano de las moléculas.

Aditivos Antienviejamiento

Antioxidantes: su función es retardar el envejecimiento (oxidación) del polímero, pertenecen al grupo de aditivos estabilizantes, fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas secundarias, diéteres, fosfitos y fosfonitos.

Estabilizantes de luz ultravioleta: evitan la degradación del polímero debido al ataque de la radiación ultravioleta presente en la luz solar y en fuentes artificiales. Según su estructura química se clasifican en: pigmentos, complejos metálicos, fenoles impedidos, quinonas, carotenos, etc.

Fungicidas y antimicrobianos: evitan la presencia de microorganismos en la matriz polimérica los cuales son generados por la presencia de grupos carboxílicos (OH-Y-C-OH), los cuales brindan biodegradabilidad a los polímeros.

Aditivos Modificadores de las Propiedades Mecánicas

Las características estructurales de los polímeros como: peso molecular, distribución, cristalinidad y fuerzas intermoleculares, definen las propiedades mecánicas de estos materiales; por lo que cualquier compuesto que pueda afectar la energía rotacional, las cadenas y los espacios libres de la matriz polimérica podrán de una forma u otra modificar sus características mecánicas.

Plastificantes: estas sustancias son agregadas para mejorar la flexibilidad del material debido a que disminuyen su temperatura de fusión, cristalización y el módulo de elasticidad sin afectar químicamente la matriz polimérica, entre ellos se tienen: ésteres fosfóricos, ésteres ftálicos, ésteres de ácido adípico, etc.

Agentes reforzantes (carga).

Usando un polímero matriz se puede definir como carga o agente reforzante a todo material sólido con cualquier forma de partícula que se le incorpore al polímero matriz, en cualquier proporción en peso, el cual modifica generalmente sus propiedades mecánicas.

La intercara entre la carga y el polímero se ve favorecida con el uso de una carga hidrofílica y un polímero con grupos polares ya que la carga es fácilmente empapada por el polímero matriz, por esto se debe enfatizar que la polaridad del polímero es un factor importante.

Entre las distintas variedades de cargas se pueden nombrar los tres tipos de clasificación general que las abarcan, éstas son según su:

- Composición Química: orgánicas, inorgánicas, sintéticas y minerales.
- Forma: escamas, esferas, fibras, filamentos e irregulares.
- Función: reforzantes y no reforzantes o inertes.

Generalmente, al utilizar cargas en los polímeros se busca mejorar las propiedades de éste para poder cumplir una función determinada.

Por lo expuesto anteriormente se propuso para esta investigación utilizar como carga residuos marinos para modificar las propiedades mecánicas del polietileno como la tensión, dureza, resistencia al impacto entre otras y lo más importante, su biocompatibilidad en el cuerpo humano, no obstante se debe tomar en cuenta el tamaño de las partículas (de la carga) y su dispersión en la mezcla, por lo que se debe resaltar que menores tamaños de partículas favorecen la unión, y con respecto a la optimización de la dispersión, se realizará la unión con un método físico-mecánico así como el uso de agentes acoplantes para aumentar la interacción entre las caras.

El grado de calidad de una carga depende de factores como: el tamaño promedio de partícula y su proporción, su forma y porosidad, también la naturaleza química de la superficie y el contenido de impurezas, todos estos factores tienen el poder de modificar las propiedades mecánicas finales de la pieza terminada, entre ellas las propiedades más afectadas son: el módulo de elasticidad que depende de la proporción de la carga y la resistencia al impacto del material que a su vez depende de la distribución del tamaño de las partículas [Díaz, 1999].

Aditivos Promotores de Adherencia [Ken-Reat, 1995].

Al incorporar promotores de adherencia o agentes acoplantes a compuestos poliméricos cargados se procura mejorar el contacto entre ambos (polímero/carga) reduciendo la tensión interfacial, disminuyendo la polaridad y como consecuencia directa un incremento en la adhesión y la dispersión y mejorar las propiedades del producto final.

Estos aditivos están constituidos por compuestos que contienen ácidos, aminas y agentes de acoplamiento, las propiedades de resistencia del material acabado serán determinadas por los enlaces entre las cadenas poliméricas y las cargas. Al no existir enlaces químicos y/o físicos o fuerzas de valencias entre ambas, la respuesta física de la matriz será similar a la de una en la que existieran orificios en el lugar que ha sido ocupado por la carga. La función principal de los agentes de acoplamiento es la formación de puentes de hidrogeno y fuerzas de Van der Waals o uniones covalentes que favorezcan la unión entre la carga y la matriz polimérica.

Entre las principales funciones de los agentes acoplantes incorporados en la superficie de la carga del compuesto se tienen: disminuir la viscosidad en el fundido, facilitar la dispersión de la fase inorgánica en la fase orgánica (la carga en la matriz), reducir la tensión interfacial entre la carga y el polímero, disminuir la absorción de agua, disminuir la corrosión y retardar la ignición o producción de llama.

La aplicación de los agentes acoplantes para la modificación de la superficie de las cargas y los refuerzos en polímeros ha sido generalmente dirigido en pro de la mejora del esfuerzo mecánico y la resistencia química de los compuestos, mejorando la adhesión a lo largo de la intercara.

Aunque la adhesión es importante en los mecanismos de acoplamiento, se reconoce que existen muchos factores que están involucrados en el amplio desempeño del compuesto. Se podría decir entonces que el objetivo de los agentes acoplantes, como componentes de los sistemas plásticos, es aumentar la resistencia del producto terminado.

Los agentes acoplantes usualmente poseen una reactividad dual por lo que contienen grupos suspendidos capaces de reaccionar tanto con el polímero como con la superficie de la carga. Aunque el mecanismo exacto de cohesión puede aún ser controversial, se cree que la porción órgano-funcional del agente acoplante interactúa con la carga y se enlaza con la matriz polimérica.

La modificación de la superficie de las partículas de la carga también afecta la reología (viscosidad y elasticidad) del polímero cambiando así la dispersión de las partículas. Los agentes acoplantes diseñados para mejorar el acoplamiento de las cargas a los polímeros, suelen mejorar el procesamiento de los materiales compuestos por polímero/carga, por ejemplo, la composición y el moldeo por inyección. Sin embargo, aún falta mucho por descubrir para entender el papel que juegan los agentes acoplantes en el mejoramiento del procesamiento de estos compuestos.

Es de gran interés mencionar los principales tipos de agentes acoplantes: aluminatos, silanos, titanatos, zirconatos y los hidrocarburos aromáticos clorados [Díaz, 1999].

Silanos: compuestos basados en silicio, presentan la estructura química: Y-R-Si-X₃, donde: **X**: grupo hidroxilable (alcoxi); **Y**: grupo orgánico funcional tal como el grupo amino (metacriloxi o epoxi); **R**: cadena corta alifática encargada de unir al grupo funcional orgánico al silicio (Si). Son utilizados en cargas como fibra de vidrio, caolín, mica, talco.

Titanatos: compuestos tetrafuncionales derivados del titanio, presentan una estructura química (R'O)_n-Ti-(O-X-R-Y)_m, donde (R'O)_n: es el grupo monohidrolizable que reacciona con la carga ya que ataca la porción hidrolizable de la superficie inorgánica y su función principal es promover la adhesión entre las caras. El Ti-O: es el encargado de promover las reacciones de transesterificación y transalquilación catalítica aumentando la existencia azodicarbonamida, dado que el titanio es trivalente pueda recibir o entregar electrones, mediante un rearrreglo y redistribución de la estructura de la fase polimérica.

X: grupo funcional aglomerante cohesivo, que puede ser un fosfato, carboxil o sulfonil, que puede operar como antioxidante, anticorrosivo y retardador de llamas, R: grupo funcional termoplástico que puede ser un alifático o aromático el cual se une al polímero por fuerzas de Van der Waals, mejora el procesamiento y es el grupo compatible con la matriz polimérica. Y: actúa en enlace con el polímero, puede ser un grupo amino, acrílico mercaptano, hidroxilo; n y m: pueden ser 1,2 ó 3 (grupos orgánicos); según la combinación entre n y m se puede tener una clasificación de titanatos según: si $n=1$ y $m=3$ Tipo monoalcoxi; si $n=4$ y $m=2$ Tipo coordinado; si $n=1$ y $m=2$ Tipo quelato, si $n=1$ y $m=2$ o 3 Tipo neoalcoxi; si $n=1$ y $m=1$ Tipo cicloheteroatómico.

Los titanatos son los únicos en reaccionar con los protones libres de la interfase inorgánica. La cual presenta la conformación y formación de capas monomoleculares orgánicas sobre la superficie del sustrato (carga). Comúnmente, los titanatos en cargas inorgánicas se comportan como agentes hidrofóbicos, organofílicos y organofuncionales, una vez colocado en la carga se incorpora a un sistema polimérico en particular, esto tiende a favorecer la adhesión y la dispersión de la carga, además de mejorar las fuerzas de impacto y disminuye el resquebrajamiento de la pieza moldeada.

Zirconatos: pertenecen al grupo de los neoalcoxi titanatos y son compuestos tetrafuncionales basados en titanio, silicio y zirconio. Son muy útiles ya que poseen un átomo trivalente central que conduce la acción del electrón siendo éste el responsable de promover la adhesión en la interfase polímero/carga. Éstos presentan diferencias al ser comparados con los titanatos, por ejemplo: no son agentes activadores de los ácidos de Lewis por lo que presentan poca acción o efecto catalítico en los sistemas uretanos, son agentes que se oxidan y se activan en presencia de algún peróxido, proporcionan gran estabilidad al polímero que no contiene cargas, mejoran la adhesión en polímeros fluorados y en sustratos metálicos, otra de sus diferencias es que son más costosos que los titanatos.

2. CARACTERIZACION DE LA MEZCLA PEAD/RM

Para cuantificar los efectos de los cambios de concentración de los componentes en las mezclas y la variación del porcentaje del agente acoplante se deben someter las muestras a ensayos mecánicos, térmicos, reológicos y finalmente, una vez escogida la mezcla óptima, realizar el ensayo de inocuidad en animales de laboratorio para descartar su toxicidad y así poder inferir sobre sus posibles aplicaciones biomédicas.

2.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas determinan la respuesta de un material ante un estímulo mecánico externo. Las propiedades más comúnmente reportadas para la caracterización básica de materiales, determinadas a partir de un ensayo de tracción uniaxial, son: Esfuerzo real a carga máxima (σ_{uts}), Resistencia a la Tracción (S_{uts}), Esfuerzo de Fluencia (S_y), y la ductilidad, con lo que se puede cuantificar la rigidez del espécimen.

Finalmente enunciaremos otras características mecánicas de los materiales asociadas al desempeño superficial como podría ser el desgaste tanto abrasivo como erosivo y fretting, entre otros, que de igual forma podría ser de suma importancia su evaluación en esta investigación, que por razones de disponibilidad no han sido consideradas en este trabajo.

A continuación se especificarán las propiedades aquí evaluadas.

Elongación a la Rotura

El porcentaje de elongación a la rotura es uno de los parámetros fácilmente estimables a partir de una simple inspección del espécimen antes y después de someterlo a un ensayo de tracción uniaxial, esto permite, entre otras cosas, evaluar la ductilidad del material. Si este parámetro es determinado posterior a un proceso de

fractura, se está determinando la capacidad del material de deformarse plásticamente bajo las condiciones específicas del ensayo

Módulo de Young

La determinación de esta constante permite predecir o caracterizar el desempeño en el campo elástico de los materiales. Por lo general, los diseños en ingeniería se realizan dentro del campo elástico del elemento, ya que no tiene sentido tener componentes que durante su uso pierdan permanentemente sus dimensiones originales, de allí la importancia de tener al menos la información inherente al desempeño en el régimen elástico. Aun cuando el módulo de Young no es fácilmente cuantificable, puede interpretarse a través de la pendiente de la curva de deformación en la zona elástica, lo cual se puede considerar como una buena aproximación de su valor.

En la figura N°2 se muestra una típica curva esfuerzo real-deformación real para materiales que presentan un comportamiento o regímenes tanto en el campo elástico como en el campo plástico, de allí que es posible observar una primera zona en donde se aprecia un comportamiento lineal por lo que la deformación observada será estrictamente proporcional al esfuerzo aplicado. Uno de los parámetros comúnmente cuantificables en esta zona inicial es el módulo de rigidez, que no es más que la pendiente de la recta que describe a esta primera zona que de alguna manera esta relacionado con el módulo de Young. Seguidamente en la curva se observa un comportamiento del tipo potencial asociado con el régimen plástico.

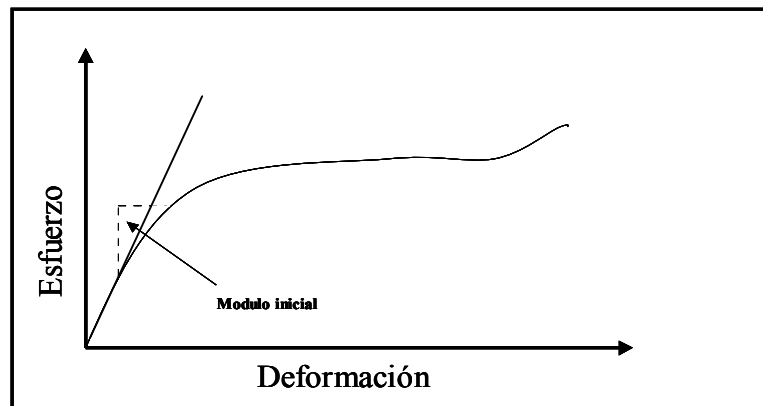


Figura N°2: Curva esfuerzo-deformación.

Resistencia Mecánica

La resistencia mecánica de un material determina la cantidad de fuerza que puede soportar antes de ceder. El criterio de falla que se utiliza en el diseño puede ser diferente para distintos materiales y, por consiguiente, existen múltiples criterios de resistencia. En el caso de los polímeros termoplásticos, el criterio de diseño se fundamenta habitualmente en el esfuerzo de fluencia. Sin embargo, debido a que los materiales pueden haber experimentado un trabajo en frío o una deformación plástica previa, las resistencias a la cedencia pueden variar desde el esfuerzo de fluencia para el caso de un material recocido, hasta el esfuerzo de fluencia para un material que ha sido endurecido por deformación. Para la mayor parte de los fines de diseño, se supone que el esfuerzo de fluencia es el mismo cuando se aplica tensión como cuando se aplica compresión (*Mangonon P.T.,(2001)*).

2.2. PROPIEDADES TÉRMICAS

Para poder optimizar los intervalos de las temperaturas de operación de los materiales es necesario estudiar sus propiedades térmicas tales como temperatura de fusión, temperatura de cristalización y temperatura de descomposición, entre otras, las cuales se determinan a partir de los termogramas obtenidos en los equipos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el de Termogravimetría (TGA).

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica analiza la diferencia de energía necesaria para conservar iguales las temperaturas de la muestra en estudio y la de referencia (una muestra patrón al vacío), es decir, este tipo de ensayo permite conocer la cantidad de energía que se debe proporcionar ó retirar a una muestra en estudio para mantenerla a la misma temperatura que la de referencia (crisol vacío).

En la figura N°3 comúnmente denominados termogramas, el eje “Y” arroja directamente la entalpía de transición que produce el diferencial de temperatura aplicado entre la muestra y la referencia, por otro lado el eje “X” representa la temperatura.

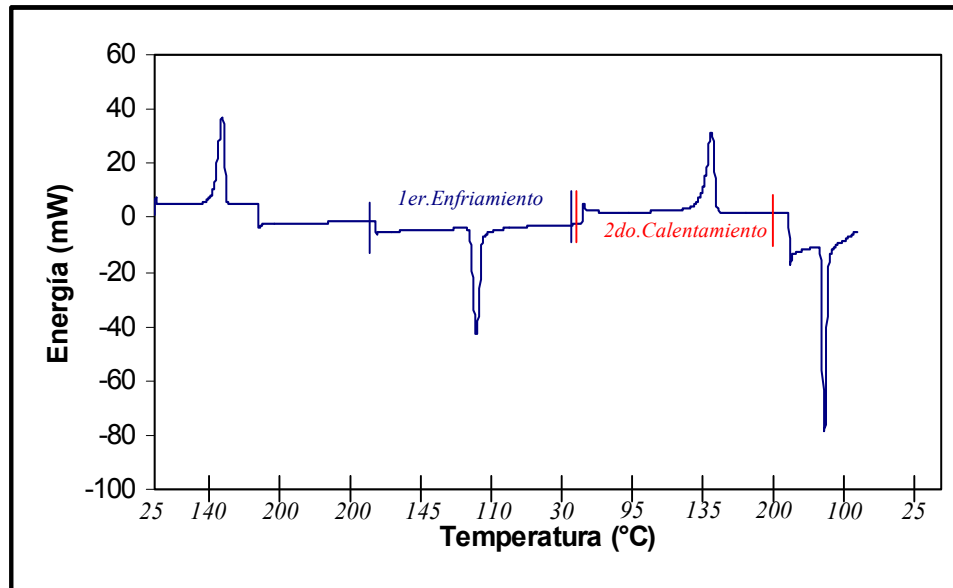


Figura N°3: Termograma resultante de un ensayo de DSC.

Adicionalmente se debe acotar que en el termograma (figura N°3) se pueden observar los picos correspondientes a la temperatura de cristalización (1er. enfriamiento) y a la temperatura de fusión (2do. calentamiento), correspondientes a este tipo de ensayo.

Termogravimetría (TGA)

Mediante estos ensayos se obtiene la información necesaria para conocer el intervalo óptimo de trabajo de un material antes de llegar a su degradación por efecto de la temperatura.

Este ensayo se fundamenta en el aumento de temperatura gradualmente controlado hasta la elegida (que para este caso se toma la temperatura máxima que es de 600°C), con la cual se asegura la total degradación del material. El comienzo de la

degradación es cuando se inicia la pérdida de masa que está representada en la figura N°5. Este punto se observa como el descenso de la línea horizontal que involucra el comienzo degradativo y finaliza cuando cesa el descenso vertical y comienza de nuevo la tendencia horizontal.

El equipo, una vez terminada la corrida de la muestra permite observar un gráfico de peso (en miligramos en el eje “Y”) versus temperatura (eje “X”). Estos ensayos se realizan regularmente con un calentamiento de 10 grados por minuto hasta los 600 °C, desde la temperatura ambiente.

Al finalizar la descomposición total de la muestra en estudio el equipo reporta un termograma como el que se muestra en la figura N°.4, y, mediante un programa de computación llamado TGAAnalyzer se puede determinar la temperatura inicial de descomposición (T_{id}), la energía de activación (E_a) y el orden de reacción (n) a través de diferentes métodos.

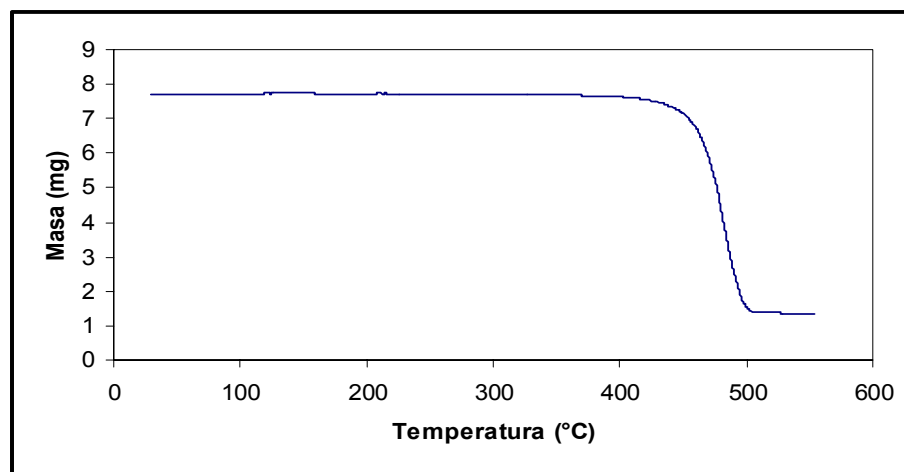


Figura N°.4: Termograma resultante de un ensayo termogravimétrico.

2.3. ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez (IF) representa la masa en gramos de un material fundido que fluye a través de un capilar con una longitud y diámetro especificados a ciertas condiciones de presión y temperatura por un tiempo determinado.

Se puede decir que el índice de fluidez funciona asimismo como indicativo del peso molecular en distribuciones homogéneas y por ende como medida de la viscosidad del material, entendiendo que el índice de fluidez es inversamente proporcional: al peso molecular promedio, al entrecruzamiento, a la ruptura de las cadenas largas y a las reacciones de degradación entre otros.

A través del índice de fluidez se obtiene una visión general de las características reológicas del material en estudio bajo ciertas condiciones de procesamiento, de manera que esta técnica es ampliamente efectiva para el uso industrial debido a su simplicidad y bajo costo [Manzo et al., 2003].

2.4. INOCUIDAD

Para fines biomédicos el ensayo de inocuidad es de suma importancia debido a que por medio de éste se determina si la mezcla será o no rechazada por el organismo, es decir, se observa, mediante un estudio patológico, la reacción que se origina dentro del tejido viviente.

En este estudio, se utilizan los animales (ratas machos de laboratorio) son catalogados por la comunidad médica como animales muy resistentes a experimentación, que es en sí un atributo, debido a que por esta característica el implante puede permanecer dentro del organismo de la rata largos períodos de tiempo sin causarle la muerte por alguna reacción, y con esto permitir que el implante presente un grado de avance suficientemente aceptable para el estudio patológico del tejido una vez sacrificado el animal.

La toxicidad o inocuidad de la mezcla se estudió mediante la implantación subcutánea de la mezcla PEAD/RM, éstos se realizaron mediante una pequeña incisión (3 a 4 mm aprox.) en la región dorsal del animal. Este implante se le aplicó a un número determinado de ratas (30), para hacerles un seguimiento de 24 h, 96 h y 15 días.

3. ANTECEDENTES

La integración de la ingeniería en el campo médico y la utilización de especies marinas como componentes en implantes e injertos óseos toma cada vez más fuerza en el campo de la medicina. Este trabajo solo cita algunas de las investigaciones realizadas sobre este tema, lo que proporciona una idea del interesante y fructífero futuro sobre este tipo de aplicaciones.

Como se mencionó anteriormente hasta ahora han sido escasos los trabajos biomédicos o de bioingeniería utilizando la mezcla de polietileno de alta densidad cargado con residuos marinos, pero para la fecha si se pueden encontrar trabajos de aplicaciones directas de corales e hidroxiapatita como implantes tanto en animales como en personas.

En la figura N°1 mostrada anteriormente, se puede observar que el polietileno (PE) ocupa el 34% de los usos como biomaterial (sumando PEBD y PEAD), esto se debe a que posee baja toxicidad y gran estabilidad, además, la degradación de las moléculas produce la formación de fragmentos de muy bajo peso molecular e incluso monómeros. Particularmente el polietileno no está recomendado para la sustitución de tejidos suaves, pero si es un material razonable para sustituir tejidos óseos [Zaikov et al., 1999], lo cual ratifica que la elección del polietileno de alta densidad como matriz del compuesto para implantes de los huesos probablemente sea adecuada.

Antes de iniciar con los antecedentes se debe explicar que la hidroxiapatita es un compuesto de fosfato tricálcico, el cual está presente en la composición de los huesos. Este fosfato (hidroxiapatita) ha sido sintetizado por el hombre y se ha probado y comprobado su efectividad médica. Adicionalmente, como se mencionó en párrafos anteriores, la hidroxiapatita es un compuesto que se puede obtener directamente por una transformación química a partir de los corales marinos con los cuales también se han efectuado pruebas médicas. Entonces, la relación principal entre los residuos marinos en estudio y los corales marinos es que proceden del mismo ambiente (marino) y ambos presentan en su composición carbonato de calcio

tipo aragonita, por lo que se pretende que la aceptación en el cuerpo de los residuos marinos sea similar a la de los corales marinos.

Para comenzar con la sección de antecedentes se puede mencionar que una de las primeras aplicaciones del fosfato tricálcico (Hidroxiapatita) fue en defectos periodontales en perros [Levin et al., 1974], en los que no se reportó rechazo del material implantado en ninguno de los animales. Ese mismo año, Hubbard (1974) publicó la elaboración de diversas cerámicas de fosfato de calcio e investigó su uso como implantes ortopédicos.

Años más tarde, mediante los estudios de Nery y Link (1978), se pudo constatar la influencia de la utilización de biomateriales de relleno en defectos óseos periodontales, primordialmente en lesiones de fractura y pérdida ósea. Yukna et al. (1984), realizaron una evaluación prolongada durante 3 años concerniente a la hidroxiapatita, donde manifestaron una notable ganancia en la inserción y disminución de la profundidad de la bolsa periodontal en los sitios implantados; además pudieron observar que éstos se mantuvieron estables durante los 3 años de observación.

Posteriormente, en una de sus primeras investigaciones, Guillemin et al. (1987) reportaron el trabajo fundamentado en investigar esqueletos coralinos como substitutos de injertos óseos, utilizando diferentes géneros de corales. Este grupo de investigadores supervisó por más de 18 meses las secciones del fémur intervenidas de 15 perros mestizos, en donde transcurridas 8 semanas tanto el hueso cortical como el esponjoso mostraban nueva formación, esto se lo atribuyeron a la ayuda del ataque enzimático, especialmente a la carboanhidraza. Pudieron confirmar el efecto de la enzima aplicando un inhibidor de la carboanhidraza a algunos de los animales implantados con coral, en los que se retardó o falló la reabsorción del implante.

También Guillemin et. al (1989) realizaron investigaciones con respecto a la reabsorción y cohesión de un hueso usando dos corales de distinta naturaleza, Porites y Acropora. Éstos fueron estudiados durante los períodos de 1 y 2 meses luego de ser implantados en huesos largos de cerdos y ovejas. Se pudo observar que mientras más

grande era el volumen del poro, mayor era la reabsorción del coral así como también la aposición del hueso. Los implantes fueron reabsorbidos y progresivamente reemplazados por hueso nuevo comprobando que realmente el coral es un biomaterial osteoconductor que actúa como plataforma directa de los osteoblastos, afirmando que pueden ser buenas alternativas para trasplantes óseos.

Otro estudio de cuatro diferentes géneros de corales (*Acropora*, *Fungia*, *Pocillopora* y *Porites*) fue realizado por Papacharalambous et al. (1993). Estos corales fueron utilizados para incrementar el contorno de los rostros de 3 pacientes (2 mujeres y 1 hombre) menores de 30 años; éstos concluyeron que el esqueleto de coral es un biomaterial natural, barato y con una biocompatibilidad excelente, además puede ser preparado y modelado fácilmente manteniendo su forma durante largos períodos.

Mora y Ouhayoun (1995), llevaron a cabo el seguimiento clínico de implantes de coral natural y de hidroxapatita en una variedad de lesiones óseas periodontales en donde alcanzaron resultados positivos transcurridos más de 12 meses de tratamiento, sin hallar diferencias significativas entre ambos biomateriales.

En Venezuela, Slobodianik et al. (1998) fue el precursor en la aplicación médica de corales utilizando dos familias distintas de coral (*Asteroides* y *Porites*) a nivel del ángulo del lado derecho del maxilar inferior de dos Acures. Estos doctores abrieron 3 orificios de 2 mm de diámetro, dos orificios para cada especie de coral y el tercero se dejó libre como control. Como resultado obtuvieron que las fotografías de microscopía electrónica realizadas a los corales y a los tejidos óseos revelaron una estructura tridimensional idéntica; los animales (Acures) no presentaron ningún rechazo a los implantes y no sufrieron procesos infecciosos, el coral no se reabsorbió y se mantuvo en su lugar de implantación sin sufrir modificaciones. Los estudios radiológicos mostraron un acoplamiento adecuado de los injertos de coral en los lugares donde fueron implantados y los estudios histológicos reportaron formación de cayo óseo alrededor de los implantes de coral. Al observar los resultados concluyeron que el coral marino reúne las cualidades de: rápida incorporación

biológica, integridad estructural apropiada, uniformidad, facilidad para darle diferentes formas, fácil manipulación y obtención, y bajo costo.

Los corales han sido ampliamente utilizados desde hace muchos años alrededor del mundo, sobre todo en grandes conflictos bélicos. El coral marino representa sin duda una alternativa efectiva en aquellos casos donde exista pérdida de tejido óseo y es necesario utilizar algún material de relleno. Venezuela presenta innumerables fuentes para la obtención de varias especies de corales.

Debido a que el carbonato de calcio (CaCO_3) es un compuesto con características similares al coral natural, y a que las referencias con respecto a la utilización de corales no son extensas, se decidió incluir trabajos referentes al estudio del CaCO_3 como agente modificador de propiedades mecánicas en algunos compuestos.

Albano et al. (2000) estudiaron las mezclas de polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (PEAD) reciclado y EPR funcionalizado y no funcionalizado cargado con carbonato de calcio sin tratar y tratado con agentes acoplantes. Los resultados arrojaron que el uso del carbonato de calcio tratado no contribuyó a la mejora de las propiedades mecánicas del compuesto, sin embargo, se pudo concluir que la utilización de PEAD reciclado mezclado con PP y EPR no funcionalizado usando carbonato de calcio sin tratar como carga, es una alternativa económica que ofrece un material de características comparables a aquellos con únicamente PP y carga.

Petraru et al. (2001) condujeron una investigación en la cual evidenciaron el efecto de la temperatura de procesamiento y la cantidad de agente acoplante en PEAD cargado con carbonato de calcio. A través del uso de un algoritmo de cálculo realizado por los autores, éstos efectuaron la caracterización reológica de la mezcla de PEAD cargada con carbonato de calcio. Demostraron que la aplicación de la temperatura óptima de procesamiento combinada con la relación óptima de agente compatibilizante, condujo a la obtención de compuestos termoplásticos, evidenciando el comportamiento elástico de algunas aleaciones termoplásticas.

Otro de los estudios reológicos realizados a compuestos de PEAD cargados con carbonato de calcio, estuvo a cargo de Liu et al. (2002) en el cual se analizó el efecto de los agentes acoplantes y la morfología de algunas propiedades mecánicas del PEAD cargado con carbonato de calcio. Demostraron que la deformación de corte de la matriz polimérica del compuesto inducida por la interacción en la zona interfacial entre el carbonato de calcio y el PEAD, es el mecanismo más importante de resistencia del material.

Premphet et. al (2001) compararon las propiedades mecánicas del PP sin carga y cargado con carbonato de calcio, para lo cual se adicionó un agente modificador de impacto al compuesto. Mediante este estudio comprobaron que a través del uso de carbonato de calcio y los agentes modificadores de impacto se obtuvo una mejoría de las propiedades mecánicas de la muestra de PP. Asimismo, lograron un aumento considerable tanto en el módulo como en la resistencia al impacto en comparación con el PP sin cargar, y pudieron demostrar que la presencia de burbujas de aire alrededor de las partículas de carga afecta la deformación plástica de los compuestos.

Como se ha podido percibir, el área de los biomateriales es una disciplina relativamente joven, ha surgido con amplias perspectivas en el mundo de la medicina, generando diversas investigaciones científicas, lo que motivó este estudio en el aprovechamiento de los residuos marinos explorando sus posibles aplicaciones como biomaterial.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la experimentación y optimizar el tiempo de trabajo, se siguieron una secuencia de pasos utilizando los equipos que se mencionan a continuación:

Equipos a utilizar:

- Analizador termogravimétrico (TGA/STDA851°, Mettler Toledo).
- Balanza Analítica (XB 220A, Precisa).
- Balanza Analítica Mettler Toledo PI1210.
- Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC/DSC821°, Mettler Toledo).
- Máquina de Ensayos Universales (4204, Instron).
- Máquina para Índice de Fluidéz (Ray-Ran Advanced Melt Flow System).
- Microscopio Electrónico de Barrido(S-2400, Hitachi).
- Prensas Hidráulicas (Carver)
- Rotavapor (Buchi).

Materiales:

- Hexano (99,7%, para análisis, Scharlau).
- Polietileno de alta densidad (índice de fluidez: 4,88g/10min., densidad: 0,9395g/cm³) donado por Chemical Container Andina C.A.
- Lica 12 (Titanato)
- Residuos Marinos, provenientes del Estado Falcón.

4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se realiza la explicación del procedimiento experimental llevado a cabo con el fin de reducir los problemas de degradación intermedios por causa de errores y de esta manera poder asegurar la reproducibilidad de estos ensayos.

Obtención de partículas de residuos marinos

Debido a que son escasos los trabajos realizados con la mezcla de estos compuestos (PEAD/RM) se expone el método de trituración y mezcla utilizado.

Con respecto a los residuos marinos se efectuaron pruebas con distintos tipos de trituradores: ágata, de giro y de bolas.

Al experimentar individualmente con cada uno de ellos, hubo varios inconvenientes de tiempo y tamaño de partícula, así pues se tomó la decisión de ejecutar la trituración en dos partes, a través de los pasos siguientes: primero se trituraron en el molino de giro, con lo que se pudo manejar volúmenes cercanos a 1 Kg en 15 minutos, pero no se obtenía el tamaño de partículas deseado, menores o iguales a 150 micrómetros, por esta razón se procedía a introducir 500gr de estas partículas (de tamaño ≤ 500 micrómetros) al molino de bolas, que luego de 2 horas se obtenía una cerca de un 80% de partículas con un tamaño ≤ 150 micrómetros. Éstas se separaban mediante un tamiz de 100 mesh con el que se aseguraba que no se obtenían partículas de mayor tamaño.

Impregnación de los residuos marinos con el agente acoplante

Con la finalidad de mejorar la unión de la intercara entre el PEAD y los residuos marinos se impregnaron estos últimos con un agente acoplante (Titanato, LICA 12), utilizando un Rotavapor para garantizar la homogeneización del mojado de la mayor cantidad de partículas posibles. Para esto primero se agregó la cantidad

preestablecida de partículas de residuos marinos en un balón de vidrio, luego se preparó una solución con el agente acoplante disuelto en hexano a las concentraciones de interés (0,1%; 0,3%; 0,5%; 0,7; 0,9%; y 1% en peso de residuo marino), para luego ser rociadas sobre las partículas de residuos marinos mediante un atomizador. Esta acción se realizó cada 10 o 15 minutos ya que el hexano en exceso se evapora por la acción de la temperatura de la glicerina del rotavapor que debe ser aproximadamente 116°C-119°C.

Obtención de las partículas de PEAD

El polietileno utilizado fue pulverizado previamente por la empresa Chemical Container Andina C.A. Esta empresa utiliza una pulverizadora industrial capaz de procesar 500 Kg/hora, la cual no se especifica por ser información confidencial de la compañía, este polietileno presentó un tamaño de partícula menor o igual a 500 micrómetros, ya que fue utilizado un tamiz de malla 35 (35mesh) y un índice de fluidez promedio de 4,5g/10min.

Preparación de las mezclas de polietileno y los residuos marinos

Para lograr la mezcla homogénea y sin afectar las propiedades de las partículas del polietileno ni las de los RM, se introdujeron las cantidades de las concentraciones predeterminadas en un molino de bolas, pero, para evitar además la compactación y aglomeración de las partículas, se utilizó el cilindro del molino vacío sin sus dispositivos internos que generan impactos.

El cilindro se dejó en funcionamiento por 1/2 hora aproximadamente y después se procedió a realizar la extrusión en el Laboratorio de Polímeros de INTEVEP en una extrusora que operaba a 190 °C y 60 rpm de avance, esto para lograr la mejor dispersión posible. Posteriormente se procedió a cortar los gránulos para luego obtener por compresión las láminas de las mezclas y así poder troquelar las probetas.

Obtención de las probetas de las mezclas de PEAD/RM

Para obtener las probetas, fue necesario primero producir las láminas, las cuales se obtuvieron por compresión a una presión de 15000psi entre 190-200°C, siguiendo los pasos que se muestran a continuación.

Una vez colocada la cantidad predeterminada (10-12gr) entre las planchas de calentamiento de la prensa hidráulica, se varió la presión y la temperatura, incrementándolas hasta alcanzar 15000 psi y 190-200°C, respectivamente. Pero, a diferencia de la temperatura, la presión se incrementaba en 5000 psi, y se liberaba a presión atmosférica en intervalos de 15 segundos para permitir la extracción del aire que produce las burbujas en las láminas de las mezclas.

Al finalizar los 10 minutos a temperatura máxima (190-200°C) a 15000 psi, se mantiene la láminas entre las planchas de calentamiento las cuales comienzan a enfriarse mediante el paso de agua por sus conductos internos, por último, cuando la láminas alcanzaba la temperatura ambiente, se procedía a troquelar las probetas para ensayos mecánicos según las Normas ASTM 638 (ver Anexos).

Índice de Fluidez (IF)

Este estudio se efectuó en el equipo Ray–Ran Advanced Melt Flow System situado en el Laboratorio de Caracterización de Polímeros de PDVSA – INTEVEP. El procedimiento es el que sigue:

- 1) Se realiza una limpieza al equipo
- 2) Se somete el equipo a un precalentamiento por 6 minutos a una temperatura de 190° C.
- 3) Se pesan 4g de cada muestra, los cuales se colocaron en la parte superior del equipo, y se coloca sobre el pistón un peso de 2,16 Kg.
- 4) Se Programa la computadora del equipo para operar a 190° C, la cual reporta los datos impresos una vez finalizado el ensayo.

Determinación de las propiedades mecánicas y térmicas

Ensayos de tracción

Estos se realizaron en una máquina de ensayos universales Instron-4204, ubicada en el laboratorio de Caracterización de PDVSA-INTEVEP, según la norma ASTM D-638, con un promedio de 13 probetas de mezcla para cada ensayo.

- 1) Se mide la longitud del cuello y el espesor del mismo mediante el promedio de tres puntos distintos a cada probeta.
- 2) Cada probeta se ubica en las mordazas del equipo que retenían cada uno de sus extremos.
- 3) Se procedía con el ensayo hasta producir la ruptura de la probeta.
- 4) El equipo reporta los resultados correspondientes al módulo de Young, la deformación de fluencia, esfuerzo a la fluencia, la resistencia a la ruptura y el porcentaje de elongación a la ruptura con sus respectivas desviaciones.

Índice de Fluidez

Este ensayo se realizó en el Laboratorio de Polímeros de INTEVEP, en donde por medio de un equipo especial se realizaron los siguientes pasos: se agregaron 4 mg de mezcla dentro del conducto del aparato, luego, con la ayuda de un peso colocado en la parte superior y la temperatura a la cual se opera el equipo (190°C), la mezcla comienza a fluir y el equipo mide el tiempo que demora en recorrer dos marcas, con lo que se determina el índice de fluidez.

Calorimetría Diferencial de Barrido

Los ensayos se llevaron a cabo en el equipo DSC (Mettler Toledo/DSC821^o) (figura N°5) ubicado en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV. Éstos se realizaron pesando aproximadamente 8 mg de una muestra formada por trozos pequeños cortados de distintas porciones de la misma,

los cuales se introdujeron dentro un crisol de aluminio, el cual se sellaba con una prensa especial.

Para todos los ensayos se procedió de la siguiente manera:

1. Se introduce el crisol en el asiento específico dentro del equipo (figura N°5).
2. El primer barrido de calentamiento comienza desde 25°C hasta 200°C a una velocidad de 20°C/min..
3. Se mantiene la temperatura a 200°C durante 10 minutos para borrar la historia térmica que posea el PEAD.
4. Se disminuye la temperatura de 200 a 25°C a una velocidad de 10°C/min.
5. Se aumenta la temperatura de 25 a 200°C a una tasa de 10°C/min.
6. Finaliza la corrida con la disminución de la temperatura a 25°C y se retira el crisol para comenzar con un nuevo ensayo.

Los valores de interés serán los correspondientes a los del primer enfriamiento y segundo calentamiento, en los que se reportan las temperaturas de cristalización y fusión respectivamente, ya que el primer calentamiento se ejecuta solo para eliminar la historia térmica que posee el material antes del ensayo, tal como se muestra en la figura N°3.



Figura N°5: Equipo para ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido, marca Mettler Toledo, modelo DSC821°.

Análisis Termogravimétrico

A través de estos ensayos se obtiene la curva de degradación de las muestras por efecto del incremento de la temperatura utilizando el equipo que se muestra en la figura N°6, siguiendo los siguientes pasos:

- 1) Se pesan aproximadamente 8 mg de la muestra.
- 2) Se introduce la muestra en el crisol y posteriormente se introduce en el equipo (figura N°6).
- 3) El ensayo recorre una temperatura desde 25 hasta 600 °C, a una rata de calentamiento constante de 10 °C/min.
- 4) Una vez finalizada el ensayo el equipo reporta la curva degradativa del material (termograma, figura N°4).



Figura N°6: Equipo para Termogravimetría (TGA), marca Mettler Toledo, modelo TGA/STDA 851°.

Ensayos de Inocuidad

Para el desarrollo de este ensayo se utilizaron 2 grupos de 15 ratas (30 ratas en total), los cuales se dividieron en 3 subgrupos de 5 ratas cada uno y se establecieron los puntos de control a 24 horas, 96 horas y 15 días, en donde se sacrificaron las 5 ratas de cada grupo.

Primero, se implantó el gránulo de mezcla de PEAD/RM en la zona dorsal del animal por medio de una incisión, en cada punto de control, se sacrificó el animal

y se procedió a cortar la piel en forma de ojal alrededor de la zona implantada, luego se fijó el corte a un papel poroso y se deja sumergido 24 horas en formol para completar la fijación, posteriormente se realizaron cortes longitudinales encima del implante. Se realizó el proceso de parafinado y se efectuaron una serie de cortes laminares de aproximadamente 35 micrómetros con un equipo especial, para entonces colocar el corte en el porta objeto de vidrio y poder obtener las fotografías microscópicas por medio de un microscopio óptico de luz y así analizar los cortes con el fin de determinar alguna reacción.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y analizan detalladamente los resultados obtenidos de los distintos ensayos realizados a las mezclas con el fin de determinar el efecto producido por la carga (residuos marinos) sobre el PEAD así como la magnitud de la interacción del agente acoplante (Lica 12) en la intercarra de la mezcla.

Caracterización

Para tener una base de comparación se efectuó la caracterización a través de los ensayos mecánicos y térmicos de los residuos marinos y del polietileno por separado, recalando que estos valores se muestran posteriormente junto a los valores de las mezclas ensayadas para se pueda observar y comparar fácilmente. En las tablas N°5 y N°6 los resultados de los ensayos térmicos y mecánicos del PEAD:

Tabla N° 5 Propiedades térmicos del PEAD

	$-\Delta H_c$ Cristalización (Jg ⁻¹)	Tc ±1 (°C)	% Cristalización	ΔH_f Fusión (Jg ⁻¹)	Tf±1 (°C)
PEAD	166,22	111	57	157,43	126

Tabla N° 6 Propiedades mecánicas e índice de flujo del PEAD

IF (g/10min)	Mod. Young (MPa)	Elongación a la Ruptura (%)	Resist. a la Ruptura (MPa)	Resist. en Pto. Fluencia. (MPa)	Elongación a la Fluencia. (%)
4,87±0,07	326,00±24,54	1043,88±64,94	15,46±1,59	18,99±0,45	14,53±1,32

Residuos Marinos

Los residuos marinos presentan en más de un 90% carbonato de calcio tipo aragonita detectado por un ensayo de infrarrojo (IR) el cual se muestra en la figura N° 7. En ésta se pueden observar los dos picos característicos de este compuesto, que

son los picos de mayor tamaño a los cuales les corresponden las longitudes de 1429,20; 873,99 y 717,12 cm^{-1} .

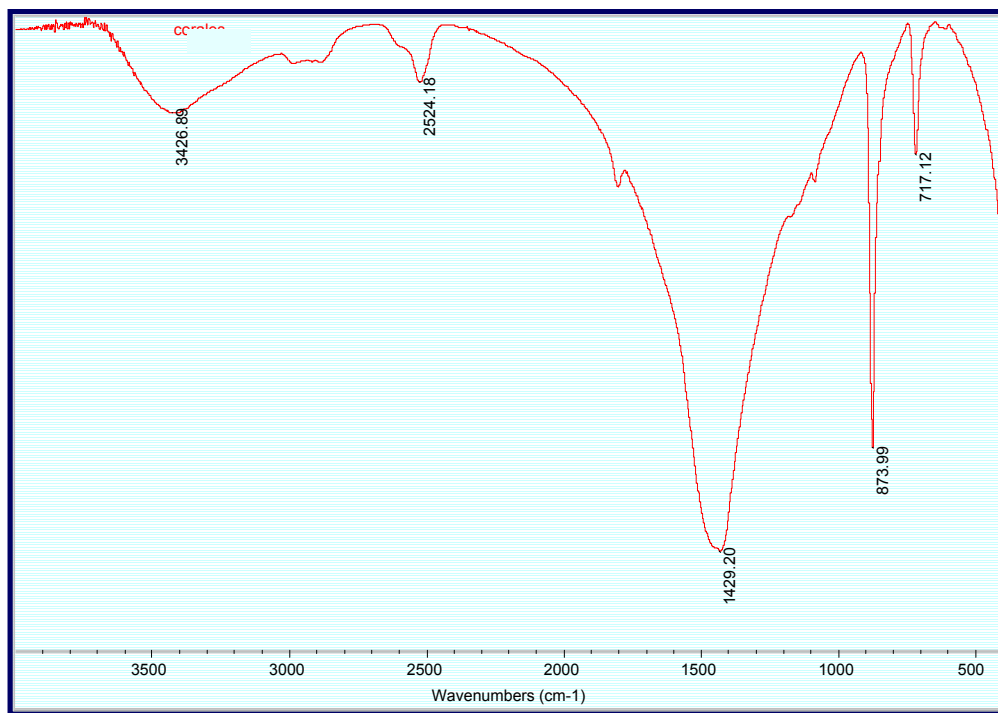


Figura N°7 Espectro de IR de los residuos marinos.(Ensayo realizado en el Laboratorio de Polímeros del IVIC)

En la tabla N°7 se muestran los porcentajes de las impurezas presentes en las muestras de residuos marinos. Se debe aclarar que debido a que se pretende dar usos biomédicos a los residuos marinos, las mezclas de polietileno de alta densidad con los residuos marinos deben cumplir con ciertas restricciones médicas para su uso. Por lo que se debe resaltar, que las trazas de elementos de los residuos marinos son metales que ya están presentes en el cuerpo y que será el mismo organismo el que se encargará de su posible eliminación, ya sea por medio de ataques celulares (anticuerpo y sistema inmunológico) o por reacciones colateral de producción de enzimas, nuevas células o simplemente transformación de elementos.

Tabla N° 7 Análisis químico de los Residuos Marinos

Composición de los Residuos Marinos	
ELEMENTO	ppm
Estroncio (Sr)	1240
Hierro (Fe)	1950
Níquel (Ni)	213
Zinc (Zn)	41

(Resultados del Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos X, de la Escuela de Geología, UCV)

Los residuos marinos se obtienen directamente del suelo sobre un arrecife en forma de partículas sueltas, como material o fragmentos muertos desprendidos de su planta procedente. Estas partículas presentan una longitud aproximada entre 3 y 7 milímetros, y su forma se muestra en la siguiente figura (N°8).



Figura N°8 Estado natural de los Residuos Marinos

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, la cual fue realizada por Albano C. et. al (2003), se pudieron obtener las siguientes imágenes que ayudan a conocer las características tanto de la superficie como de las secciones internas de la muestra en estudio antes de ser triturada.

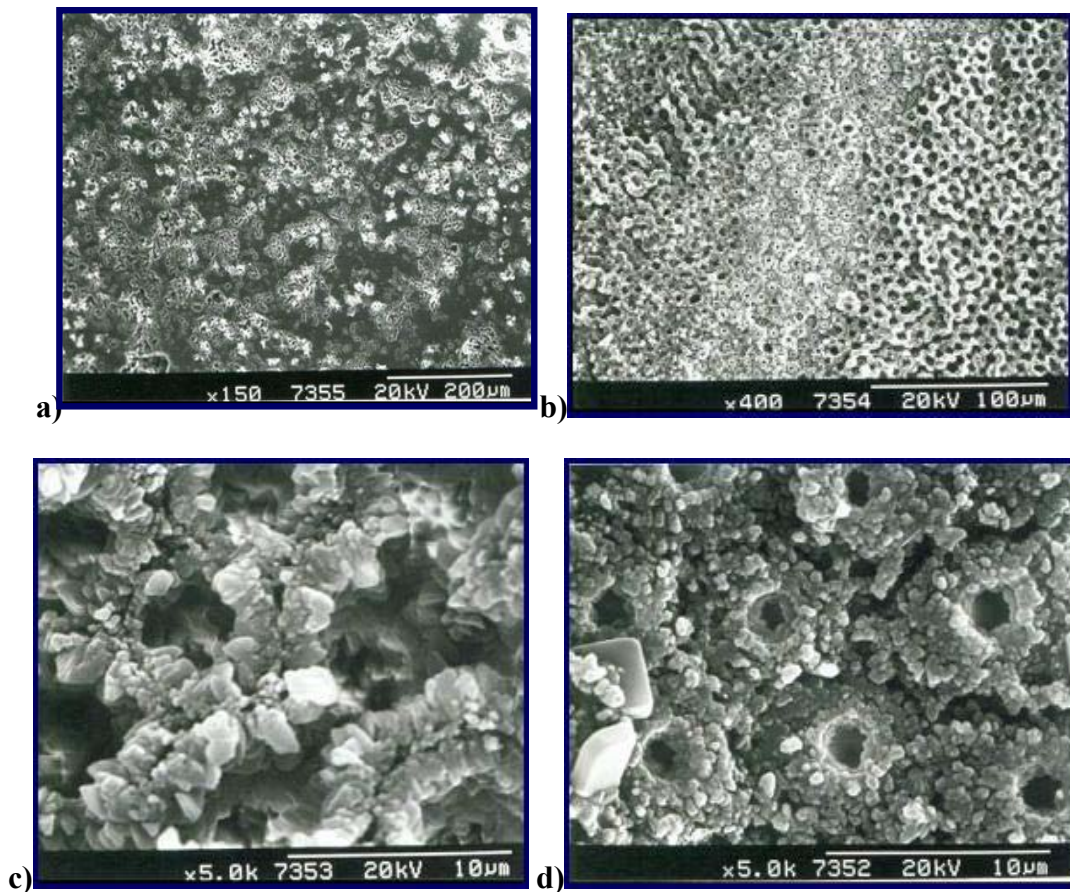


Figura N°9 Micrografías de la superficie de los residuos marinos (a), y corte de la sección transversal (b), en donde adicionalmente se muestran dos acercamientos de su zona central lateral (c) y central (d) de la sección transversal, (estas micrografías fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ing. Metalúrgica de la UCV).

En la figura N°9 (a) se puede observar la superficie externa sin cortes mostrando que ésta presenta rugosidad. En el corte transversal se puede evidenciar que en la sección interna existe alta porosidad (figura N°.9 (b), (c) y (d)). En la figura N° 10(a y b), se exponen las interconexiones entre las cavidades, en donde cabe destacar que se evidencia que los poros no son continuos, sino que éstos se dividen en múltiples cavidades interconectadas.

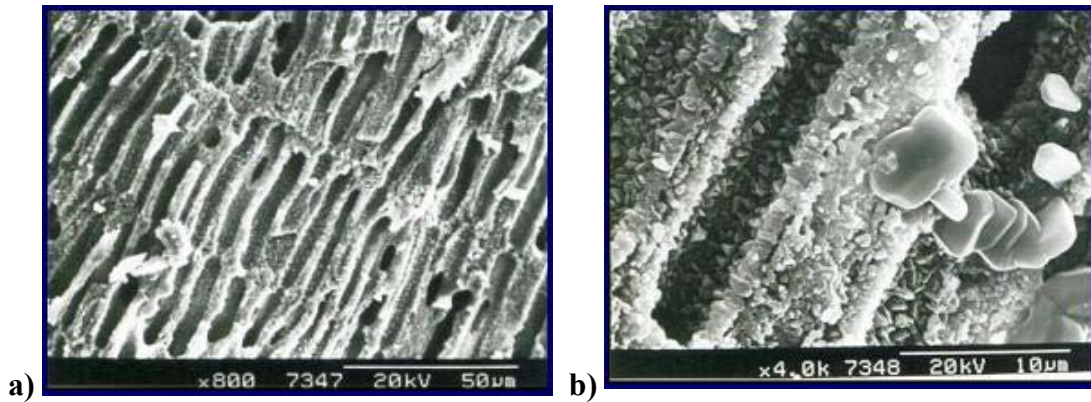


Figura N°10 Micrografías con acercamiento de la superficie del corte de sección longitudinal (a) con su respectivo acercamiento (b), (estas micrografías fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ing. Metalúrgica de la UCV).

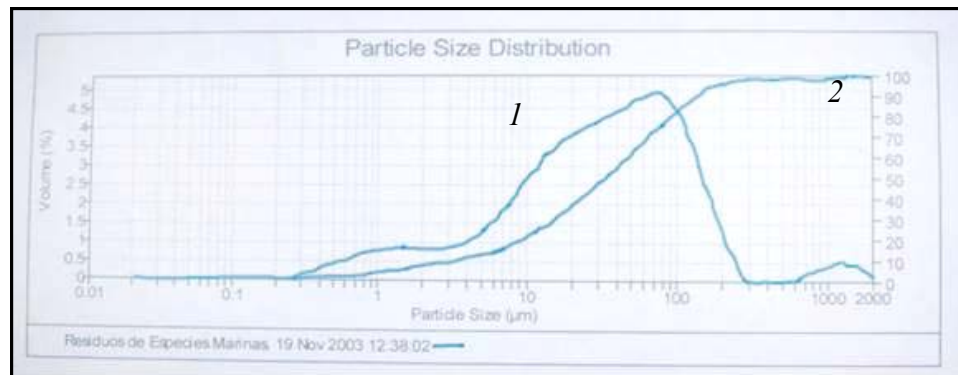


Figura N°11 Distribución de tamaño de partícula correspondiente al ensayo efectuado a los Residuos Marinos, (este ensayo fue realizado en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ing. Química de la UCV).

En la figura N°11 se presenta la distribución de tamaño de partícula realizado a los residuos marinos una vez triturados y tamizados en una maya de 100 mesh. Con el resultado de este ensayo se determinó que el tamaño de partícula promedio fue de 79 micrómetros, el cual indica que el método de trituración fue bastante bueno ya que el tamaño original era de 5 mm. aproximadamente, adicionalmente se debe mencionar que las dos curvas que se observan corresponden a la distribución de frecuencia (1) y a la frecuencia acumulada (2). Para mayor especificación la hoja técnica del reporte original de este ensayo de dispersión de tamaño de partícula se presenta en los anexos 3.

5.1. Comportamiento Térmico

El análisis sobre el comportamiento térmico permitió determinar el efecto de la temperatura sobre la matriz de polietileno, específicamente en sus puntos de fusión, cristalización (DSC) y degradación térmica (TGA).

Influencia de la Carga (RM) sobre el PEAD

A continuación se presentan los termogramas de fusión (figura N°12) y cristalización (figura N°13) y posteriormente la tabla que muestro sus valores.

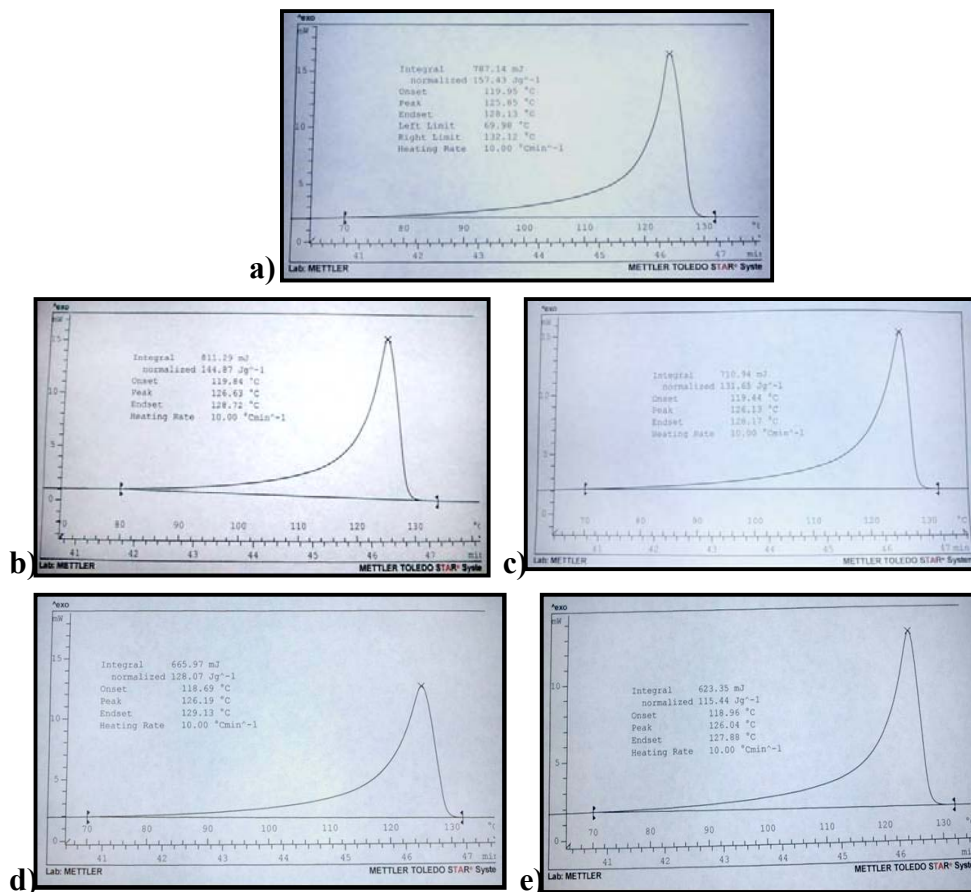
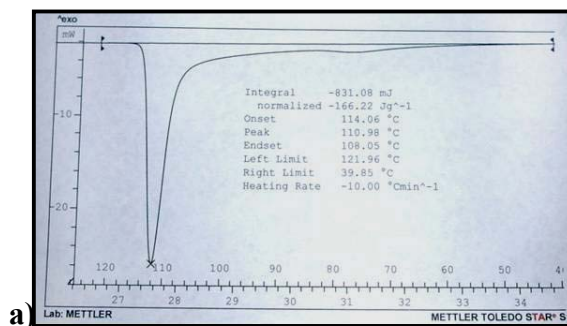
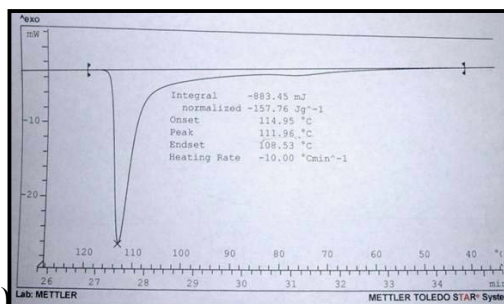


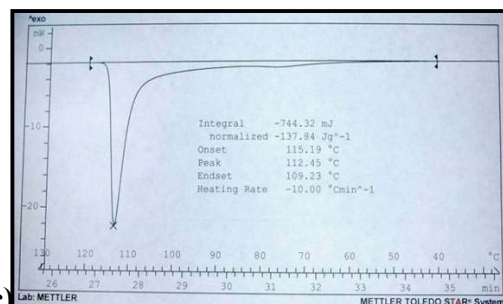
Figura N° 12 Termogramas de fusión de las mezclas con 0ppc (a), 10ppc (b), 20ppc (c), 30ppc (d) y 40ppc (e) de residuos marinos.



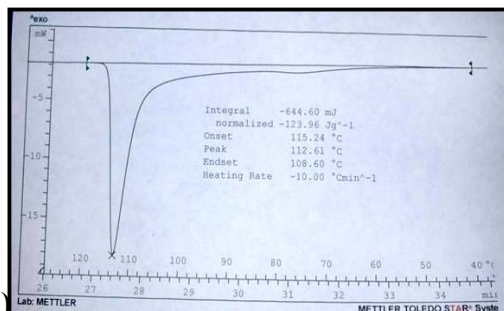
a)



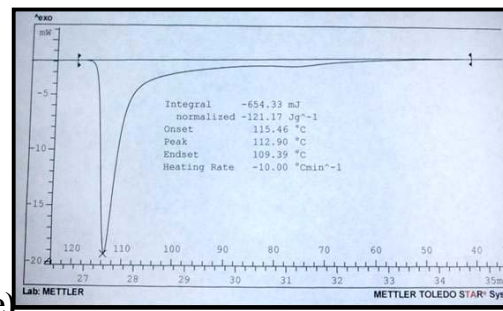
b)



c)



d)



e)

Figura N° 13 Termogramas de cristalización de las mezclas con 0 (a), 10 (b), 20 (c), 30 (d) y 40ppc (e) de residuos marinos.

Tabla N°8 Entalpías (ΔH) y temperaturas (T_x) de fusión y cristalización y porcentaje de cristalinidad de las mezclas PEAD/RM sin agente de acoplamiento.

RM	$-\Delta H_c$ Cristalización (Jg^{-1})	$T_c \pm 1$ ($^{\circ}C$)	% Cristalización	ΔH_f Fusión (Jg^{-1})	$T_f \pm 1$ ($^{\circ}C$)
PEAD	166,22	111	57	157,43	126
10	175,29	112	60	160,97	127
20	179,30	112	62	164,56	126
30	193,84	113	67	182,96	126
40	201,95	113	70	192,40	126

En la Tabla N°8 se presentan los valores de las entalpías de cristalización y de fusión de las mezclas con respecto a la variación de la carga correspondientes a los termogramas de las figuras N°12 y N°13, el efecto que produce la incorporación de la carga de residuos marinos a la matriz polimérica se evidencia más en los valores de las entalpías que en los valores de las temperaturas de fusión y cristalización.

Tanto en los valores de las entalpías de cristalización como en los de fusión se observa un leve incremento de valor a medida que aumenta el porcentaje de carga. Con este resultado se puede afirmar que se produce un aumento en la cristalinidad del polietileno a medida que se aumenta el porcentaje de residuos marinos, ya que la entalpía de cristalización es directamente proporcional a la cristalinidad de la matriz de PEAD.

A continuación se presentan la figura N°14 y en la tabla N°9, donde se muestran los termogramas del ensayo termogravimétrico y los valores de la temperatura del comienzo de la degradación térmica, efectuado a las mezclas.

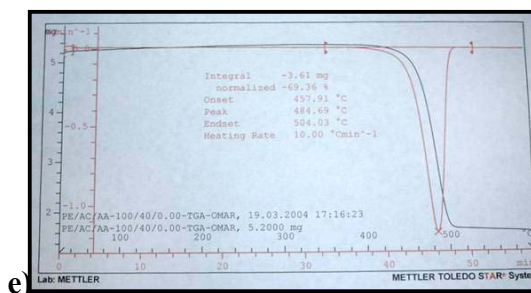
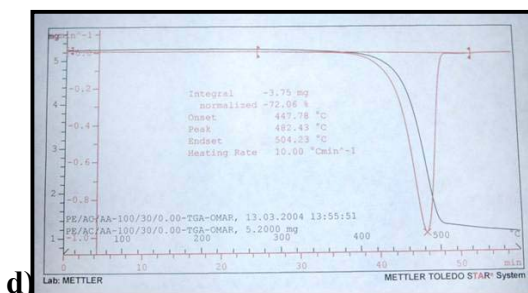
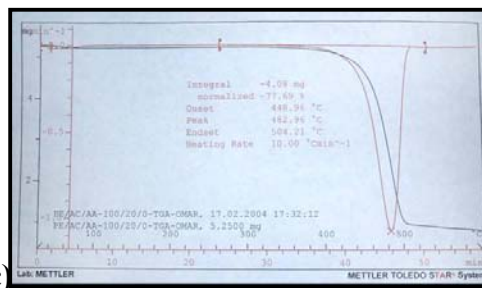
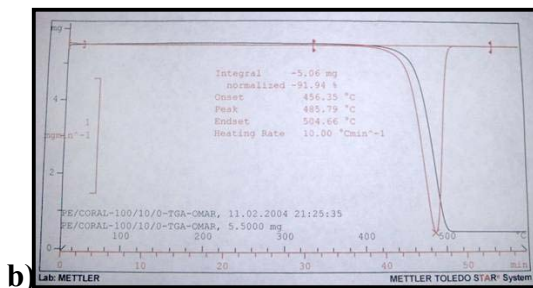
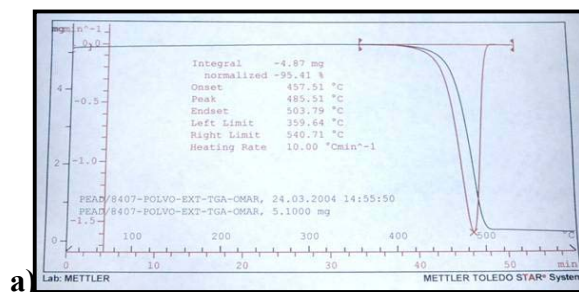


Figura N° 14 Termogramas de cristalización de las mezclas con 0 (a), 10 (b), 20 (c), 30 (d) y 40ppc (e) de residuos marinos.

Tabla N° 9 Valores de la temperatura de inicio (T_i) de descomposición correspondiente a la primera derivada para el ensayo termogravimétrico, para las mezclas sin agente acoplante.

PEAD/RM/AA	Temp $\pm 1^\circ\text{C}$
PEAD	485
100/10	486
100/20	483
100/30	482
100/40	485

De igual manera que los valores de la temperatura de fusión y cristalización se observa claramente que la temperatura de inicio de descomposición no ha sido influenciada por la incorporación de la carga al polietileno de alta densidad, lo que indica que no degrada prematuramente la matriz polimérica.

Influencia del Agente Acoplante sobre la Mezcla PEAD/RM

Con el uso del agente de acoplamiento se desea mejorar el contacto en la intercara entre la fase matriz y la fase dispersa, debido a la diferencia de polaridad y afinidad que existente entre matriz y carga (Díaz B., (1999)).

Comparación de los valores de las temperaturas de cristalización y fusión con agente acoplante

En las tablas N° 10, 11, 12 y 13, se reportan los valores correspondientes a las entalpías de fusión y cristalización, así como las temperaturas y el valor del porcentaje de cristalización normalizado. En cada tabla se varía el porcentaje del agente de acoplamiento Lica 12 manteniéndose constante el porcentaje de residuo marino en la mezcla.

Tabla N° 10 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 10% en residuo marino.

%Agente Acoplante	-ΔHc Cristalización (Jg⁻¹)	Tc ±1 (°C)	% Cristalización	ΔHf Fusión (Jg⁻¹)	Tf±1 (°C)
0,0	175,29	112	60	160,97	127
0,1	161,33	112	56	150,21	126
0,3	168,22	112	58	152,89	126
0,5	173,53	112	60	159,96	126
0,7	167,21	112	58	151,64	126
0,9	172,13	112	59	156,19	126
1,0	164,53	112	57	150,58	126

Tabla N° 11 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 20% en residuo marino.

%Agente Acoplante	-ΔHc Cristalización (Jg⁻¹)	Tc ±1 (°C)	% Cristalización	ΔHf Fusión (Jg⁻¹)	Tf±1 (°C)
0,0	179,30	112	62	164,56	126
0,1	168,21	113	58	160,32	126
0,3	180,55	112	62	172,46	126
0,5	164,10	112	57	154,70	126
0,7	178,46	112	62	169,19	126
0,9	173,33	112	60	163,78	126
1,0	179,16	112	62	169,94	126

Tabla N° 12 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 30% en residuo marino.

%Agente Acoplante	-ΔHc Cristalización (Jg⁻¹)	Tc ±1 (°C)	% Cristalización	ΔHf Fusión (Jg⁻¹)	Tf±1 (°C)
0,0	193,84	113	67	182,96	126
0,1	180,34	113	62	172,00	126
0,3	177,09	113	61	168,49	126
0,5	167,61	113	58	158,63	126
0,7	174,27	113	60	166,14	126
0,9	190,20	113	66	179,61	126
1,0	188,94	113	65	179,07	126

Tabla N° 13 Propiedades térmicas obtenidas de los termogramas, temperatura de fusión y cristalización para la mezcla de PEAD con 40% en residuo marino.

%Agente Acoplante	-ΔHc Cristalización (Jg⁻¹)	Tc ±1 (°C)	% Cristalización	ΔHf Fusión (Jg⁻¹)	Tf±1 (°C)
0,0	201,95	113	70	192,40	126
0,1	200,95	113	69	190,05	126
0,3	183,57	113	63	175,05	126
0,5	192,30	113	66	181,68	126
0,7	197,30	113	68	186,88	126
0,9	204,00	113	70	192,75	126
1,0	194,80	113	67	185,92	126

Como puede observarse en las tablas N°10, N°11, N°12 y N°13, no existe un comportamiento sistemático al que se puede hacer un seguimiento para poder efectuar un análisis profundo del efecto del agente acoplante sobre la mezcla.

Un factor importante que no se puede dejar pasar por alto es la dispersión, que al no ser homogénea, no permite que las fuerzas de interacción de las intercaras se distribuyan de una manera homogénea a lo largo de la matriz, dejando espacios y creando conglomerados que desmejora cualquier propiedad.

5.2. Comportamiento Mecánico

A partir de los valores de las diferentes propiedades mecánicas analizadas en esta sección, se pretende determinar los usos potenciales de la mezcla así como seleccionar la mezcla óptima para aplicar en ensayos de inocuidad en animales.

En trabajos anteriores la adición o incorporación de una carga inorgánica mineral como talco, hidróxido de aluminio y carbonato de calcio entre otros, a una matriz polimérica, han producido un aumento de su rigidez (reflejando un incremento directo en el Módulo de Young) pero con una desmejora en otras propiedades como resistencia a la rotura y más notablemente en la elongación a la rotura. Estos resultados fueron reportados por Albano C. (2000) donde el carbonato de calcio fue utilizado como material de relleno en el estudio de las propiedades de los compuestos de PP/PEAD_R y EPR.

El propósito principal que persigue esta investigación con la incorporación de los residuos marinos en una matriz de PEAD es aumentar su rigidez, su porosidad y su biocompatibilidad, aún cuando el aumento de la porosidad pudiera afectar algunas de sus propiedades mecánicas, en especial la elongación a la rotura.

Resistencia en el Punto de Fluencia y Elongación a la Fluencia

En las tablas N°14 y 15 se pueden observar la variación de los valores de la resistencia y elongación a la fluencia.

Tabla N° 14 Comparación de los valores de la resistencia a la fluencia, variando el porcentaje de carga y de agente acoplante de las mezclas.

Resistencia en el Punto de Fluencia (MPa)				
%AA	10ppc	20ppc	30ppc	40ppc
0,0	18±1	17±1	17±0	15±1
0,1	18±1	17±1	17±0	15±1
0,3	17±1	16±1	16±0	16±1
0,5	17±1	16±1	16±1	15±0
0,7	17±0	16±0	16±1	16±1
0,9	17±0	16±1	16±0	16±1
1,0	17±1	16±1	16±1	15±1
PEAD		19±1		

Tabla N° 15 Comparación de los valores de la elongación a la fluencia, variando el porcentaje de carga y de agente acoplante de las mezclas.

Elongación a la Fluencia (%)				
%AA	10ppc	20ppc	30ppc	40ppc
0,0	14±1	12±1	12±1	10±1
0,1	14±1	13±1	11±1	10±1
0,3	14±1	14±2	12±1	11±1
0,5	14±2	13±1	11±1	10±1
0,7	15±1	13±1	12±1	11±1
0,9	14±1	12±1	12±1	11±1
1,0	14±1	13±1	12±1	11±1
PEAD		15±1		

En las tablas N°14 y N°15 se muestran los valores correspondientes a la resistencia en el punto de fluencia y el punto de fluencia o mejor conocida como deformación asociada al punto de fluencia, en estos valores se evidencia una leve tendencia a disminuir el esfuerzo de fluencia y la deformación asociada al punto de

fluencia en la medida que aumenta la cantidad o proporción de residuos marinos, indistintamente del contenido o incorporación de agente acoplante Lica 12. Esto es contrario a los resultados obtenidos por Díaz B. (1999) donde si obtuvo una ligera mejora de la propiedad con la incorporación de agente acoplante Lica 12.

Ahora bien, cabe destacar que esta disminución no excede el 18% de variación con respecto al valor original de polietileno de alta densidad sin carga de residuos marinos, por lo que algunos autores no consideran una modificación importante del esfuerzo de fluencia con respecto al contenido de carga. Sin embargo, como el adicionar residuos marinos aumenta la porosidad del PEAD, se podría mejorar la capacidad de circulación sanguínea y movilidad celular dentro de la mezcla, con lo que se podría seguramente ver esto reflejado en la biocompatibilidad del material, y por ende, considerarlo como una buena opción como material para la fabricación de implantes.

Módulo de Young

A continuación se presenta la tabla N° 16, donde se muestran los valores del módulo de Young, se puede observar un leve incremento de la propiedad con la incorporación de la carga de residuos marinos, lo cual era lo esperado.

Tabla N° 16 Valores del Módulo de Young.

Módulo de Young (MPa)				
%AA	10ppc	20ppc	30ppc	40ppc
0,0	345±44	373±35	368±35	370±40
0,1	344±28	351±24	389±40	372±40
0,3	329±20	339±30	344±21	399±30
0,5	320±21	330±19	356±46	361±44
0,7	347±36	316±14	366±38	387±38
0,9	326±17	344±23	357±49	382±33
1,0	346±36	304±37	370±30	382±27
PEAD		326±25		

Como era de esperar, se puede evidenciar que la incorporar la carga de residuos marinos a la matriz de polietileno de alta densidad aumento la rigidez, lo cual se refleja en el incremento del Módulo de Young.

Debido a que cada partícula de carga forma un relleno en la matriz que aumenta la rigidez de la mezcla, a medida que se incrementa el porcentaje de residuos marinos se puede visualizar un leve aumento el módulo de Young, desde un valor de 345 MPa que representa aproximadamente un incremento de 6% hasta su valor máximo con el porcentaje de 40ppc de carga con un valor de 370 MPa lo que representa cerca del 13% de aumento con respecto al polietileno sin carga, con lo que se obtuvieron los resultados que se esperaban según los trabajos de Petraru et al (2001), Liu et al (2002) y Albano C. et al (2000).

Ahora bien, con respecto al uso del agente de acoplamiento Lica 12 se puede decir que no se observa variación significativa por la incorporación del agente acoplante.

Elongación a la Rotura

En la siguiente tabla N°17 se puede observar el efecto de la carga sobre el porcentaje de elongación a la rotura, siendo esta propiedad la más afectada por la incorporación de la carga.

Tabla N° 17 Comparación de los valores del porcentaje de elongación a la rotura con respecto a la variación del porcentaje de carga y de agente acoplante.

Elongación a la Rotura(%)				
%AA	10ppc	20ppc	30ppc	40ppc
0,0	142±51	49±9	37±5	20±3
0,1	200±68	38±7	29±6	24±4
0,3	150±75	50±10	38±7	28±2
0,5	187±24	49±6	26±6	27±2
0,7	319±100	62±15	33±6	30±4
0,9	311±82	51±17	33±4	30±6
1,0	136±45	49±18	45±8	31±6
PEAD		1044±65		

Se puede evidenciar que es en esta propiedad en la que se manifiesta con mayor magnitud el efecto de la incorporación de la carga, en donde existe una gran disminución del porcentaje de elongación a la rotura, este se redujo desde un valor poco mayor de 1000% para el polietileno sin carga a menos de 40% de elongación a la rotura para la mezcla de mayor porcentaje de residuos marinos, la propiedad fue disminuyendo a medida que se incrementaba el porcentaje de carga como era de esperar.

El efecto de la incorporación de la carga sobre el porcentaje de elongación a la rotura, implica un descenso drástico en la capacidad de deformarse plásticamente de la mezcla, adicionalmente, al igual que en el módulo de Young la adición de agente acoplante no modifica de manera importante el porcentaje de elongación de las distintas mezclas, provocando un leve aumento de esta propiedad. Con lo anterior se puede decir que esta incorporación no afecta o no modifica la capacidad de deformarse plásticamente del material, no obstante, esta propiedad no presenta

mayor importancia para efectos de aplicaciones de este trabajo, ya que en un principio están restringidos al régimen elástico de deformación.

Resistencia a la Rotura

A continuación se presenta la tabla N°18 correspondiente a los valores a la resistencia a la rotura resultantes del ensayo de tracción efectuado a las mezclas, en ésta se muestra la variación de la resistencia a la rotura con respecto a la incorporación de la carga y del agente acoplante.

Tabla N° 18 Comparación de los valores de Resistencia a la Rotura con respecto a la variación del porcentaje de carga y de agente acoplante.

Resistencia a la Rotura (MPa)				
% AA	10ppc	20ppc	30ppc	40ppc
0,0	5±2	5±3	5±2	7±3
0,1	6±3	7±2	8±2	7±2
0,3	4±2	6±2	6±2	6±3
0,5	4±2	5±2	6±2	6±4
0,7	7±2	5±3	7±2	4±3
0,9	5±2	5±2	7±2	6±3
1,0	4±2	6±2	5±2	6±2
PEAD		15±2		

Esta propiedad al igual que la elongación a la rotura indica la poca interacción entre la fase dispersa y la matriz, la poca unión entre las fases dispersa y matriz se refleja disminuyendo en un poco más de un 50% de su valor original (PEAD sin carga). Contrario a lo que se esperaba esta propiedad debía disminuir a medida que se incrementaba el porcentaje de residuo marino, ya que esta adición debía desmejorar la propiedad debido a que a mayor cantidad de carga debe crearse una mayor supresión de cuellos y aumentar el número de microfracturas ocasionado por los microporos.

Para finalizar, según Nielsen (1974), una disminución de la elongación a la rotura se debe al aumento en su rigidez que es generado directamente por el aumento en la cristalinidad. Al incrementar el porcentaje de residuos marinos aumenta la porosidad de la mezcla, lo que implica que aunque los poros podrían beneficiar el movimiento o circulación sanguínea y celular, mecánicamente produce defectos

fuertes, es decir, hablando en términos de propiedades mecánicas, donde existen poros existirá una notable desmejora de estas propiedades.

Índice de Fluidéz

En la tabla N°19 se puede comprobar que el uso del agente de acoplamiento no afecta esta propiedad, pero se puede decir que levemente disminuye al incorporar la carga.

Tabla N° 19 Comparación de los valores del índice de fluidéz con respecto a la variación del porcentaje de carga y de agente acoplante.

Valores del.

Índice de Fluidéz (g/10min)				
%AA	10ppc	20ppc	30ppc	40ppc
0,0	5,01	4,54	3,90	3,57
0,1	5,00	4,22	3,86	3,59
0,3	5,09	4,16	3,69	3,58
0,5	5,13	4,03	3,64	3,49
0,7	5,14	4,18	3,68	3,65
0,9	4,60	4,17	3,78	3,90
1,0	4,55	4,11	3,75	3,79
PEAD		5,00		

Tal como era de esperar, el valor del índice de fluidéz disminuye levemente a medida que se incrementa el porcentaje de residuo marino, esto es debido a que en la medida que aumenta la presencia del sólido disperso será mas difícil que la mezcla fluya en estado fundido, es decir, a mayor cantidad de residuos marinos se rigidiza la mezcla por efecto de aumento de su densidad.

Adicionalmente, en los anexos 1 se puede observar la tabla correspondiente a todos los valores de los ensayos térmicos y mecánicos, donde éstos se especifican con dos decimales, con el fin de que se pueda detallar los cambios en sus magnitudes.

5.4. Inocuidad

Efecto de un Implante de PEAD/RM de 40ppc en ratas de laboratorio

Para los ensayos de toxicidad in-vivo se escogió la mezcla de mayor porcentaje de residuos marinos con la finalidad de comprobar directamente con el mayor contenido de esta carga, ya que de existir una reacción, ésta pudiera ser más notable que con las mezclas de menor porcentaje, además al tratar de aumentar la biocompatibilidad y porosidad, se debe utilizar la mayor cantidad de residuos marinos.

Se estudiaron dos tipos de implantes los cuales estaban diferenciados por el tipo de esterilización al que fueron sometidos, unos con un alcohol (Lugol) especial para esterilizaciones y desinfecciones y otro método fue el de esterilización en seco utilizando luz ultravioleta (UV).

Los animales fueron sacrificados a las 24 horas, 96 horas y 15 días para los cuales no hubo mayor diferencia entre ambos métodos de esterilización, excepto por la presencia de signos propios de daño tisular producido, con carácter reparativo, que presentaron los animales en corto plazo (24y 96 horas) para los implantes con el Lugol como se muestra en la figura N°15 y 16.

La figura (N°15) corresponde un acercamiento del recuadro en la figura N°16, en ésta se indican tres zonas denotadas Zona I, II y III, las cuales corresponden a la hipodermis, el borde de implante y la zona del implante respectivamente. Se pueden identificar en la zona I y II una leve infiltración de leucocitos polimorfonucleados neutrófilos (LPMN) como expresión de inflamación aguda, los cuales reaccionaron frente el alcohol atacándolo y degradándolo sin mayor repercusión.

En la figura N°16 se puede observar claramente el espacio ocupado por el implante (zona III), y más claramente las zonas II y I correspondientes a borde del implante y la dermis del animal.



Figura N°15 Borde del Implante (24 h.) esterilizado con alcohol, presentando reacción leve en tejido, HE-40X, (esta microfotografía fue obtenida por el Dr. López en el Laboratorio de Patología Comparada del INH “RR”).



Figura N°16 Implante Esterilizado con Alcohol con reacción leve en tejido, HE. 10X, (esta microfotografía fue obtenida por el Dr. López en el Laboratorio de Patología Comparada del INH “RR”).

Ahora bien, las figuras anteriores (N°15 y 16) corresponden al implantes luego de 24 horas, que, aunque bien muestran reacción leve en el tejido, no es sino

en el de 15 días donde se evidencia su inocuidad y es cuando se puede observar que el implante no presentó una reacción inflamatoria de importancia histopatológica.

Se debe recalcar que no existieron diferencias con respecto a los dos métodos de esterilización a los 15 días, pues en el implante con alcohol las células se encargaron de degradar toda la sustancia, mientras que en implante tratado con ultravioleta en ningún momento se observó reacción, pero no se puede dejar pasar por alto que posiblemente los rayos ultravioleta pudieron degradar la superficie del implante, que si esto sucediera en una pieza terminada podría causar pequeños puntos donde comience a fallar el material y con este su inhabilitación prematura.



Figura N°17 Implante con permanencia de 15 días, sin reacción en el tejido, (esta microfotografía fue obtenida por el Dr. López en el Laboratorio de Patología Comparada del INH “RR”. HE 30X).

En la figura N°17 correspondiente a los 15 días de la implantación, se observan claramente 4 zonas.

La zona I, la cual esta dividida a su vez en dermis que es la más superficial) y la segunda y más interna que corresponde a la hipodermis (en mayor proporción en ésta figura) que es la que corresponde a una red de tejidos conectivos y es donde están contenidos todos los anexos de la piel. La zona II es la que se refiere al tejido muscular y luego se indica la aponeurosis y subaponeurosis tisular en la zona III, y por último la zona IV óptimamente vacía correspondiente al artefacto de procesamiento generado por el desplazamiento físico del material implantado.

Cabe destacar que algunos de los implantes se colocaron en la dermis reticular, mientras que otros fueron situados en la hipodermis (por debajo de la dermis reticular) que es la que se continúa con el músculo. La figura N°22 corresponde a un implante que particularmente está por debajo del músculo y por debajo de la aponeurosis el cual no es más que un tejido conectivo que separa el músculo del resto de las estructuras y fibras internas.

Como resultado de la inserción del implante no se identificó una reacción histopatológica importante, en su lugar se observó que se cumplieron las fases del ciclo reparativo del tejido, los cuales no generaron una reacción del tipo cuerpo extraño en los ensayos realizados.

Por último, se puede decir que los informes de patología arrojaron resultados alentadores, ya que se percibió una aparente inocuidad de los residuos marinos (debido a que el PEAD es inerte dentro de los seres vivos), lo que nos permite pensar en diversas aplicaciones de la mezcla como biomaterial.

6. CONCLUSIONES

Una vez finalizada esta investigación se pudo obtener como resultado que la incorporación de la carga produjo cambios notables en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica de PEAD. En algunos casos como la elongación a la rotura fue notable la desmejora, mientras que en otros como la deformación en el punto de fluencia y la resistencia en el punto de fluencia no evidenció reducciones significativas, lo cual favorece al material ya que este descenso contribuirá a mantenerlo en su zona elástica.

Por otra parte los ensayos de inocuidad mostraron un notable comportamiento ya que no hubo reacción a nivel inmunológico en los animales implantados.

Efecto de los Residuos Marinos en la matriz de PEAD.

La incorporación de los residuos marinos en la matriz de polietileno mostró efectos importantes tales como:

- ✓ Aumento de las entalpías de cristalización y fusión a medida que se incrementaba el porcentaje de residuos marinos.
- ✓ Incremento en la cristalinidad con el aumento de los residuos marinos en la mezcla.
- ✓ Los valores de la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión no se vieron afectados por la adición de los residuos marinos.
- ✓ El valor de la 1ra Deriva de la temperatura de descomposición tampoco fue perjudicada por el efecto de incorporar los residuos marinos a la matriz polimérica.
- ✓ Leve aumento del Módulo de Young a medida que se incrementaba el porcentaje de residuo marino.

✓ Disminución notable en la propiedad de elongación a la rotura, descendiendo de 1044% hasta 19% para la mezcla de 40 ppc de residuo marino, por efecto su incorporación.

✓ La resistencia a la rotura disminuyó en más de un 50% su valor por la incorporación de la carga, y aumentaba su valor a medida que se incrementaba el porcentaje de carga en la mezcla.

✓ Los valores de resistencia y elongación a la fluencia presentaron un leve descenso de su valor original (PEAD sin carga), éste disminuyó a un valor menor del 18%, indicando que la mezcla presenta un buen comportamiento en la zona elástica.

✓ La mezcla de polietileno de alta densidad con residuos marinos no presentó reacción histopatológica significativa, al ser implantado dentro de animales viviente. Los residuos marinos no producen reacción del tipo cuerpo extraño dentro del organismo en un lapso de 15 días.

Efecto del Agente de Acoplamiento Lica 12 en la mezcla de Polietileno de Alta Densidad con Residuos Marinos (PEAD/RM).

✓ No se evidencia un comportamiento sistemático en el efecto del agente acoplante sobre las propiedades térmicas de entalpías ni temperaturas de cristalización y fusión en las mezclas PEAD/RM.

✓ La adición del agente acoplante en la mezcla no produjo cambios significativos en el Módulo de Young.

✓ El efecto de usar Lica 12 sobre la elongación a la rotura demostró que este aditivo puede producir una leve mejora a medida que se aumenta su porcentaje, sin acarrear mayores consecuencias en las propiedades tensiles de la mezcla.

✓ El agente acoplante no afecta el comportamiento de la matriz de PEAD en cuanto a la resistencia a la rotura.

✓ De igual manera no se observaron cambios sistemáticos en la resistencia y elongación a la fluencia al incorporar el aditivo Lica 12 como agente acoplante.

7. RECOMENDACIONES

Dados los resultados obtenidos en este trabajo se recomienda continuar con la investigación en la aplicación de estas mezclas tomando en cuenta los siguientes aspectos:

- ✓ Para asegurar la dispersión de las partículas de residuos marinos en la matriz polimérica se debe emplear una extrusora de doble tornillo con aspas de agitación con un tiempo de retención necesario para tal fin.
- ✓ Realizar ensayos mecánicos de impacto y torsión, ya que de estos resultados se puede obtener una caracterización más completa de la mezcla.
- ✓ Para el diseño de implantes, donde la naturaleza de su uso involucra ciclos de fuerzas dinámicas, hacer evaluaciones en fatiga serían de gran ayuda.
- ✓ Utilizar otro Agente de Acoplamiento como Zirconato con la finalidad de aumentar la resistencia a esfuerzos mecánicos de la mezcla.
- ✓ Continuar la experimentación en animales de laboratorio pasando a otra etapa de la investigación.
- ✓ Realizar implantes en huesos mediante pequeñas perforaciones para observar si existe reabsorción.
- ✓ Seguimiento en exámenes sanguíneos a los animales implantados.
- ✓ Incluir los resultados de los ensayos de microscopía electrónica de barrido, ya que éstos permitirán conocer la dispersión de las partículas de residuos marinos en la matriz polimérica.
- ✓ Estudiar el efecto de otros tamaños de partículas ya que esto contribuirá a conocer como afectan estos residuos marinos las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas del polietileno de alta densidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbas K.A., Polymer Eng. Sci. 20,376 (1980)
- Abbas K.A, Knutsson A.B yy Berglund S.H, Chem. Tech. 502 (1978)
- Abbas A.K., Lishtman A. & Pober J. “Respuestas Inmunitarias a los Trasplantes Celulares”. Inmunología Celular y Molecular. 2ª Ed. Interamericana, Madrid, España, 379-398 (1995).
- Abraham G. A., González M. F. & Cuadrado T. R., ”La Ciencia y la Ingeniería de los Biomateriales, un Desafío Interdisciplinario”, Rev. Ciencia Hoy, Vol. 9, N°.49, Nov./Dic. (1998).
- Albano C “Reutilización de Plásticos: Estudio Térmico, Mecánico y Termodegradativo de Mezclas de PP y PEBD co PEAD degradado”, Trabajo de Ascenso, (1994).
- Albano C., Gonzalez J., Ichazo M., Rosales C., Urbina de Navarro C & Parra C. “Mechanical and Morphological Behavior of Polyolefin Blends in the Presence of CaCO₃”, Composites Structures 48, 49-58, (2000).
- Alcalá P. D, Beirana P. A & Franco C. A., “Enfermedad Injerto Contra Huésped”, Rev. Cénit. Dermatol Pascua, Vol. 9, Núm.2, 74-80, May-Ago (2000).
- Casale A y porter Rs “Polymer Stress Reactions”, Academi Press, New York (1979)
- Diaz P. B., “Influencia del Carbonato de Calcio Tratado con Agentes de Acoplamiento sobre las Propiedades Mecánicas, Térmicas y Morfológicas de las Mezclas PP/PEAD y PP/PEAD/EPR”, Universidad Central de Venezuela, Tesis de Grado (1999).

-
- Ganong W. F., "FISIOLOGIA MÉDICA", 17^o Edición, Editorial El Manual Moderno, México, D.F., Cap.21,423-438 (2000).
 - Gil J., Garrido R., Gil R. & Melgosa M. "Materiales para la Reparación y Sustitución Ósea. Factores de Crecimiento y Terapia Génica en Cirugía Ortopédica y Traumatología", Mapfre Medicina, Vol.14, N^o1, 51-65 (2003).
 - Guillemin G., Patat JL., Fournie J. & Chetail M., "The Use of Coral as a Bone Graft Substitute" Journal of Biomedical Materials Research, Vol.21 (5), 557-567, May.(1987).
 - Guillemin G., Meunier A., Dallant P., Christel P., Pouliquen JC. & Sedel L., "Comparison of Coral Resorption and Bone Apposition with Two Natural Corals of Different Porosities" Journal of Biomedical Materials Research, Vol.23 (7), 765-779, Jul.(1989).
 - Houssay B. "FISIOLOGÍA HUMANA" 3^{ra} Edición, Librería "El Ateneo" Editorial, Buenos Aires, 625 (1954).
 - Hubbard W. "Physiological Calcium Phosphates as Orthopedic Implant Material." Ph D Thesis. Marquette University. USA, (1974).
 - Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M. & Okada A., J. Polym., Part A, Polym. Chem.,31, 1755 (1993)
 - Levin MP., Getter L., Cutright DE. & Bhaskar SN., "Biodegradable Ceramic in Periodontal Defects", Oral Surg Oral Med Oral Pathol; 38(3): 344-351, Sep. (1974).
 - Liu ZH., Kwok K.W., Li R. KY. & Choy CL. "Effects of Coupling Agent and Morphology on the Impact Strength of High Density Polyethylene/CaCO₃ Composites", Polymer. Vol. 43, pp. 2501-250 (2002).

-
- Maiti, S.N, Mahapatro P.K, “Mechanical Properties of i-PP/CaCO₃ Composites”, Journal of Applied Polymer and Science, V42 (1991).
 - Mangonon.P.L, “Ciencia de Materiales: Selección y Diseño” Edt. Prentice may. Primera Edición, Pag.134, 710-721 (2001).
 - Manzo F. & Guzmán C., “Efecto de la Radiación Gamma sobre los Materiales Compuestos de PEAD con Hidroxiapatita”, Universidad Central de Venezuela, Tesis de Grado (2003).
 - Martinez P.A. y Mayz M.A. “Estudio de la Adición de Conchas de Mar con y sin Agentes de Acoplamiento al PP, PEAD y a la Mezcla PP/PEAD (80/20)”, Tesis de Grado, Dic.2003).
 - Monte S. J., “Neoalkoxi Titanate & Zirconate Coupling Agent Additives in Thermoplastics”, Kenrich Petrochemical, Inc. Polymers & Polymer Composite, Vol.10 N°.1,39 (2002).
 - Mora F. & Ouhayoun J.P “Clinical Evaluation of Natural Coral and Porous Hydroxyapatite Implants in Periodontal Bone Lesions: Results of a 1-Year Follow –up”.J. Clin. Periodontol. (1995).
 - Nery EB. & Lynch KL. “Preliminary Clinical Studies of Bioceramic in Periodontal Osseus Defects.” J Periodontol, 49 (10), 523-527, (1978).
 - Nielsen L.E, “Mechanical Properties of Polymers and Composites”, Dekker, New York (1974).
 - Okada A., Kawasumi M., Kuranchi T. & Kamigaito O., Polym. Prepr., 28, 447 (1987).
 - Papacharalambous S.K. & Anastasoff K.I “Natural Coral Skeleton Used as Onlay Graft for Contour Augmentation of the Face”, International Journal of Oral & Macillofacial Surgery. N° 22, 260-264, Munksgaard (1993).

-
- Premphet K. & Horanont P. "Improving Performance of Polypropylene Through Combined Use of Calcium Carbonate and Metallocene-produced Impact Modifier", Polymer-Plastics Technology and Engineering. Vol. 40, No. 3, pp. 235-247 (2001).
 - Pérez R. O., "Rocas Carbonatadas" <http://www.geologia.uson.mx/academicos/olivia/carbonatadas>, 17 Feb. México (2003).
 - Petraru F., Popa M. & Tudose R. "Influence of the Processing Temperature and of the Compatibilizing Agent on the Rheological Behavior of High Density Polyethylene-based Composites Charged with Calcium Carbonate.II. The Elastic Component", Polymer-Plastics Technology and Engineering. Vol. 41, No. 5, pp. 877-915 (2002).
 - Ramos V. M. "Caracterización Reológica, Térmica, Espectroscópica y Morfológica de Mezclas PP y SBS Vulcanizado Estáticamente y Sin Vulcanizar", Universidad Central de Venezuela, Tesis de Grado (2001).
 - Reverón P. H., "Curso de Ciencia de los Materiales I", Tema 1 (10), Tema 6 (1-6), <http://prof.usb.ve/hreveren/materialesuno.htm>, Universidad Simón Bolívar, Venezuela (2002).
 - Rosales, C. "Seminario Técnico: Introducción al Comportamiento Reológico de Polímeros". Universidad Simón Bolívar, Venezuela. (1994)
 - Serrano S, "II Congreso Virtual Hispanoamericano de Anatomía Patológica", Hospital del Mar. Barcelona. Junio (1998).
 - Slobodianik C. D., Sousa G. I., Ruiz S. LM. & Matheus JA., "Coral Marino como Material de Relleno en Defectos Óseos", Hospital General " Dr. Jesús Yerena " Lídice, Serv. de Cir. Plástica

Reconstructiva y Maxilofacial, Res. de Post-grado (1998),
<http://www.cirurgiaplastica.com.ve/coral.htm>.

- Sotomayor M. T. & Acosta N. ME., “Evaluación del Osteocoral como Material de Implante en Bolsas Infraóseas de Dientes Multirradiculares”, Rev. Cubana Estomatol 37(3), 181-196 (1999).
- Urrutia C. M., “Bentonita: Arcilla Aplicada en Soluciones de Sellos e Impermeabilizantes”, Rev. Bit, N°.27, 54-55, Sep. (2002).
- Usiki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y. & J. Mater Res. 8, 1174 (1993).
- Weiss J., Herman O., Wertheym E. & Shafir R., “Synthetic Skin Substitute for Superficial Paediatric Burns”, Ann. Medit. Burns Club - vol. VI - n. 2, Jun. (1993).
- Yukna RA., Mayer ET. & Brite DV., “Longitudinal Evaluation of Durapatite Ceramic as an Alloplastic Implant in Periodontal Osseous Defects after 3 years.” J Periodontol 55(11):633-637 (1984).
- Zaikov G.E., Gumargalieva K.Z., Polishchuk A. Ya., Adamyan A.A. & Vinokurova T.I., “Biodegradation of Polyolefins in Biomedical Applications”. Polym.-Plast. Technol. Eng., 38(4), 621-646 (1999).
- <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/S/ET32.HTML>.
- <http://www.sena-astin.edu.co/pics/central61.pdf>.

GLOSARIO DE PALABRAS Y ABREVIATURAS

Aponeurosis: membrana conjuntiva que recubre los músculos y cuyas prolongaciones o tendones fijan los músculos a los huesos.

Granuloma: reacción inflamatoria crónica del tejido asociada a proliferaciones de linfocitos y células histiocitarias individuales o con formación de células gigantes.

Granulomatosa: reacción de formación de granuloma.

Histiocitos Epitelioides: células características de inflamación crónica granulomatosa.

Homeostasia: tendencia de los organismos a estabilizar sus diversas constantes fisiológicas.

PEAD: Polietileno de Alta Densidad.

Periodontal: significa literalmente alrededor del diente.

ppm: partes por millón.

ppc: partes por ciento.

Osteosíntesis: proceso de regeneración ósea, a través de la remoción y reposición de células del hueso por acción de los osteoclastos y osteoblastos respectivamente.

Osteoblastos: células formadoras del tejido óseo.

Osteoclastos: células fagocitarias especializadas en remover células óseas.

RM: Residuos Marinos.

Tejido Conjuntivo: es el tejido de sostén, su función principal es la de unir otros tejidos y estructuras.

PU: Poliuretano.

APENDICE

APENDICE 1

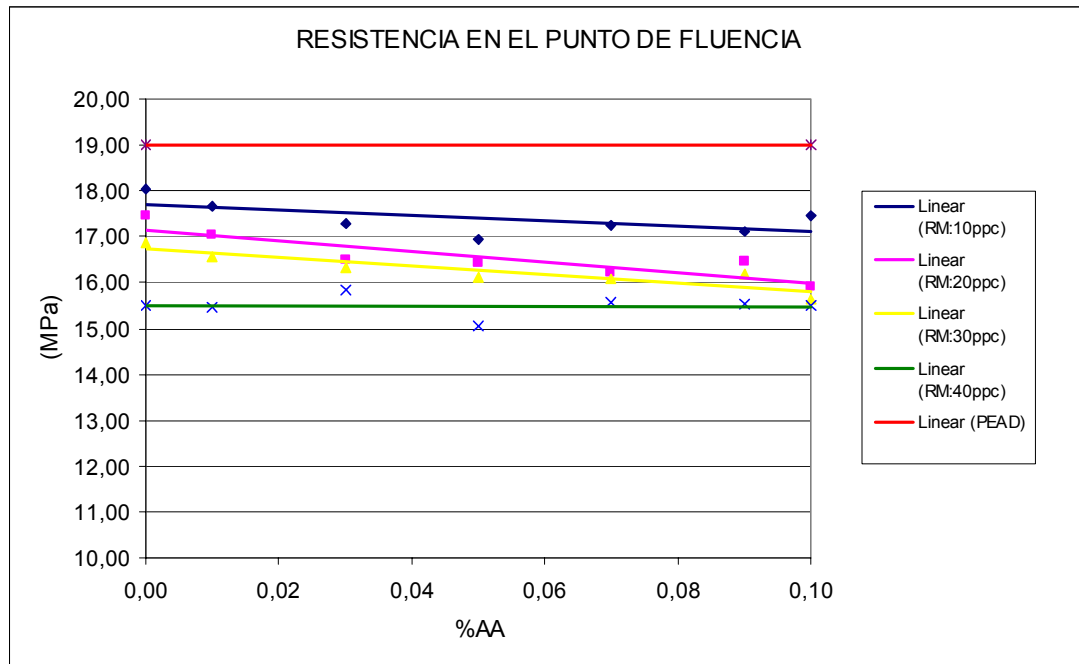


Figura N°18 Comparación de las tendencias de la resistencia a la fluencia con respecto a la variación del porcentaje del agente de acoplamiento.

APENDICE 2

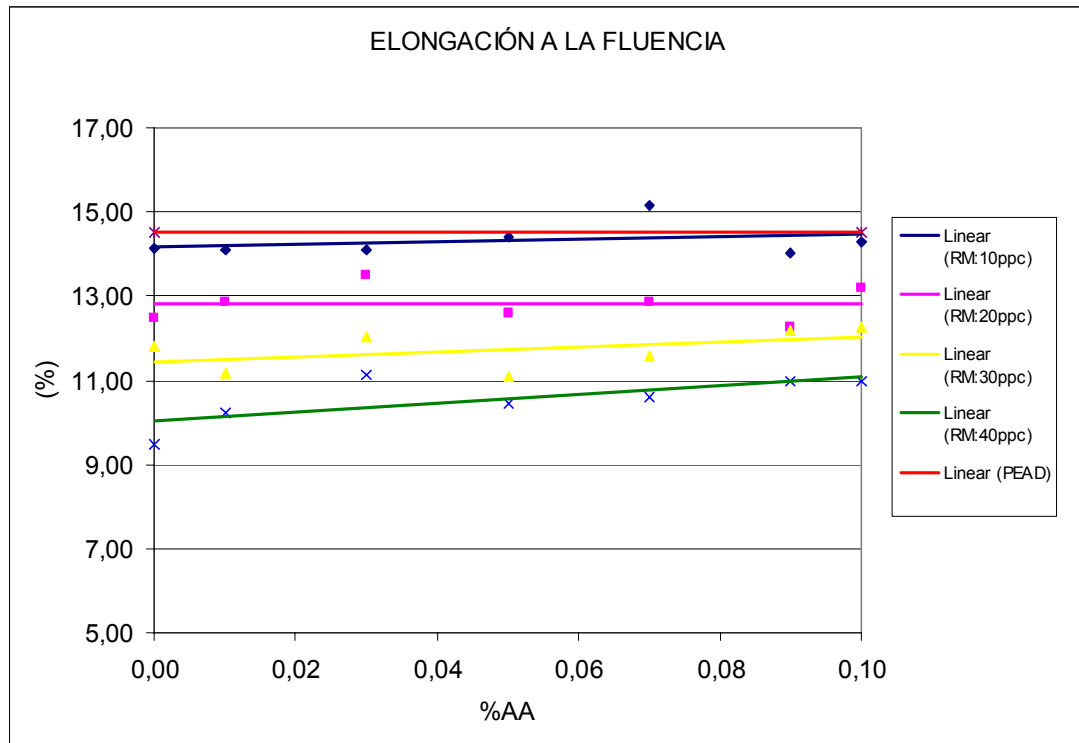


Figura N°19 Comparación de las tendencias de la elongación a la fluencia con respecto a la variación del porcentaje del agente de acoplamiento.

APENDICE 3

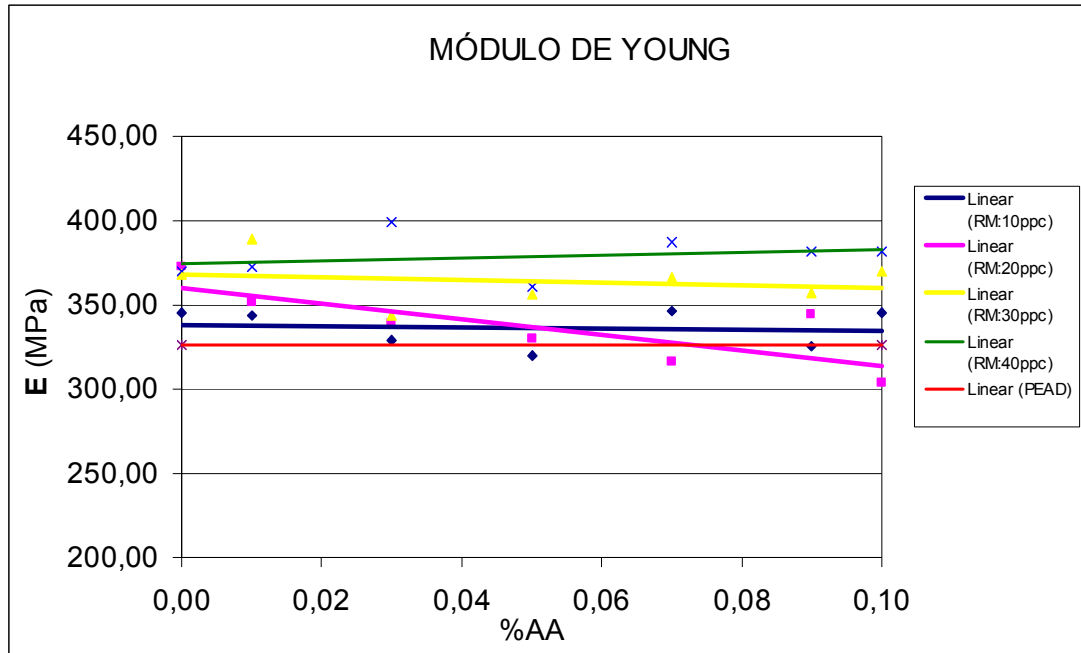


Figura N°20 Comparación de las tendencias del módulo de Young con respecto a la variación del porcentaje de agente de acoplamiento.

APENDICE 4

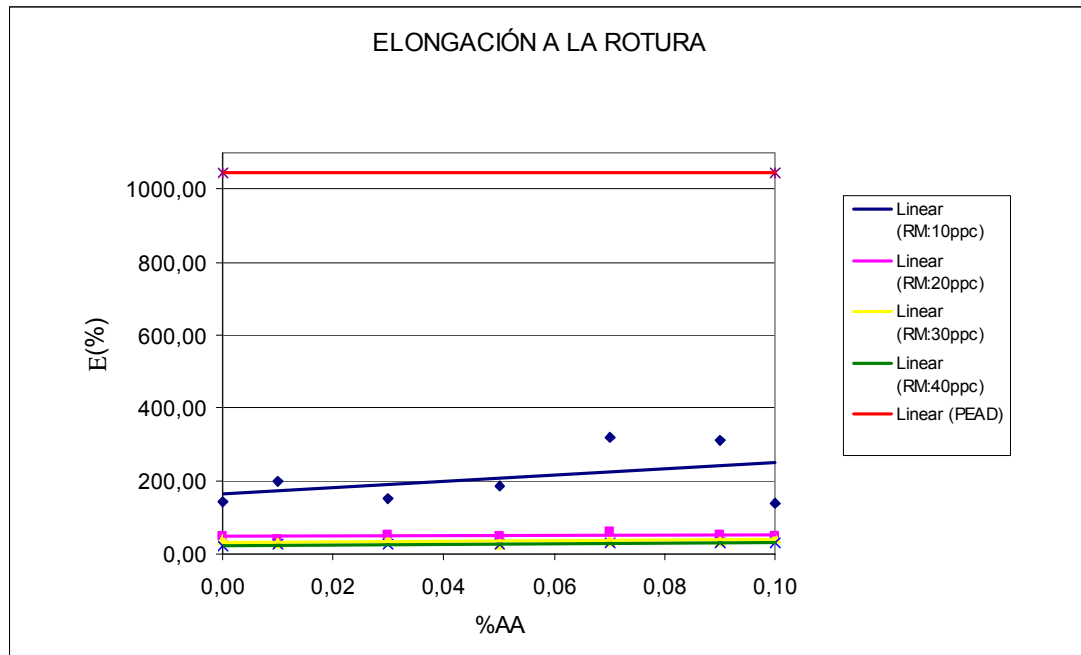


Figura N°21 Comparación de las tendencias de la elongación a la rotura con respecto a la variación del porcentaje de agente de acoplamiento.

APENDICE 5

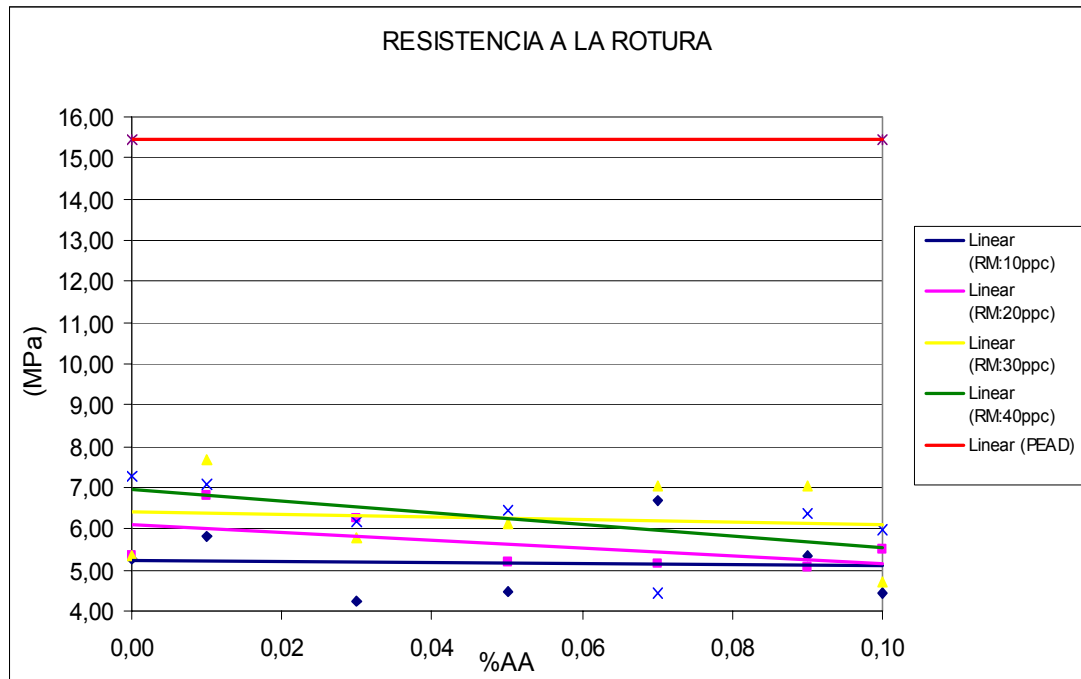


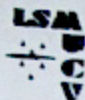
Figura N°22 Comparación de las tendencias de la resistencia a la rotura con respecto a la variación del porcentaje de agente de acoplamiento.

ANEXOS

ANEXOS 1

ANEXOS 2

ANEXOS 3



LABORATORIO DE SEPARACIONES MECANICAS UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

Reporte de Resultados

Nombre de la Muestra: Residuos... SOP usado: Fecha del análisis: 19 Nov 2003 12:38:07

Número de corrida: 1 Tipo de Muestra: Nombre del Operador: Yumali

Nombre de la partícula: Fraunhofer Nombre del dispersante: Water Ocuración: 12.22 %

RI de la Partícula: 0.000 Absorción: 0 RI del Dispersante: 1.330 Residual: 0.167 %

Rango de Tamaños: 0.020 to 2000.000 um Modelo de Análisis: General purpose Uniformidad: 1.9301

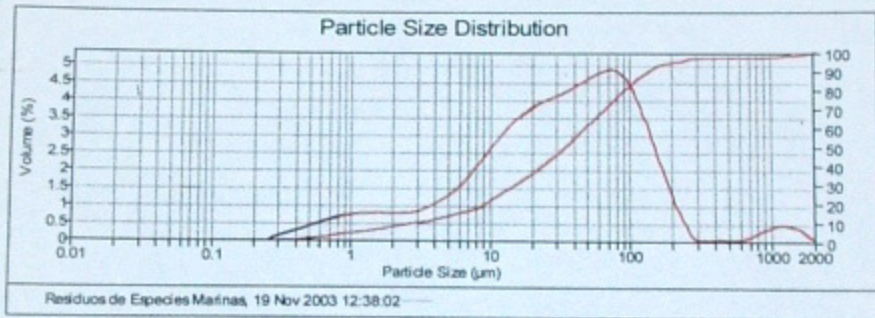
Concentración: 0.0130 %Vol Diámetro Medio de Superficie - Volumen D[3,2]: 7.003 um D(3,0): 1.50 um

Span [(D(0.9) - D(0.1))/D(0.5)]: 3.829 Superficie Específica Estimada Sm: 0.856793 m²/g

Unidades de Resultados: Volume Diámetro Medio de Volumen D[4,3]: 78.811 um D(2,0): 0.69 um

D(0.01): 0.50 um D(0.10): 3.30 um D(0.25): 12.18 um D(0.50): 33.86 um

D(0.75): 77.65 um D(0.90): 132.94 um D(0.99): 1281.96 um



Size (um)	Volume in %	Size (um)	Volume in %	Size (um)	Volume in %	Size (um)	Volume in %	Size (um)	Volume in %	Size (um)	Volume in %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.56	7.003	1.40	50.238	3.52	325.166	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.56	7.962	1.67	56.368	3.80	369.053	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.56	8.934	1.86	63.248	3.80	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.60	10.024	1.96	70.953	3.65	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.60	11.247	2.05	79.621	3.65	563.877	0.00
0.036	0.00	0.252	0.04	1.783	0.60	12.618	2.23	88.337	3.58	632.456	0.03
0.040	0.00	0.282	0.10	2.004	0.59	14.156	2.40	100.237	3.43	706.627	0.11
0.045	0.00	0.317	0.15	2.244	0.59	15.867	2.56	112.468	3.18	796.214	0.17
0.050	0.00	0.356	0.20	2.518	0.59	17.825	2.69	126.162	2.85	893.367	0.23
0.056	0.00	0.399	0.25	2.825	0.63	20.000	2.81	141.586	2.46	1002.375	0.29
0.063	0.00	0.448	0.30	3.170	0.67	22.440	2.90	158.896	2.02	1124.883	0.33
0.071	0.00	0.502	0.35	3.567	0.73	25.179	2.98	178.250	1.56	1261.915	0.35
0.080	0.00	0.564	0.40	3.990	0.81	28.251	3.04	200.000	1.15	1415.862	0.35
0.089	0.00	0.632	0.45	4.477	0.91	31.698	3.11	224.404	0.76	1588.657	0.31
0.100	0.00	0.710	0.49	5.024	1.03	35.998	3.18	251.785	0.45	1782.502	0.24
0.113	0.00	0.796	0.53	5.637	1.16	39.905	3.25	282.507	0.16	2000.000	0.15
0.126	0.00	0.889	0.56	6.325	1.32	44.774	3.34	318.679	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.56	7.066	1.40	50.238	3.43	355.696	0.00		

Notas del Operador: Hexametáfosfato de Sodio al 1% p/v

TABLAS DE VALORES CORRESPONDIENTES A LOS ENSAYOS
TÉRMICOS Y MECÁNICOS

PEAD/RM/AA	-ΔHc Cristalización (Jg ⁻¹)	ΔHf Fusión (Jg ⁻¹)	TGA (°C)	MFI (g/10min)	Desv.	Mod.Young (MPa)	Desv.	Elongación a la Rotura (%)	Desv.	Resistencia a la Rotura (MPa)	Desv.	Resistencia en el Punto de Fluencia (MPa)	Desv.	Elongación a la Fluencia (%)	Desv.
100/10/0,0	175,29	160,97	485,79	5,01	0,05	345,47	44,15	141,95	50,55	5,26	2,39	18,04	1,10	14,14	0,79
100/10/0,1	161,33	150,21	482,40	5,00	0,03	343,54	28,45	200,20	68,23	5,83	2,47	17,66	0,47	14,10	0,65
100/10/0,3	168,22	152,89	486,12	5,09	0,06	329,35	20,08	149,68	75,23	4,24	2,29	17,30	0,49	14,09	0,75
100/10/0,5	173,53	159,96	484,93	5,13	0,06	320,23	21,44	187,23	24,06	4,46	1,93	16,95	0,78	14,40	1,51
100/10/0,7	167,21	151,64	486,17	5,14	0,07	346,58	35,52	318,93	100,09	6,68	2,26	17,27	0,41	15,15	0,84
100/10/0,9	172,13	156,19	484,90	4,60	0,03	325,90	16,97	311,00	81,73	5,34	2,03	17,13	0,43	14,05	0,99
100/10/1,0	164,53	150,58	485,73	4,55	0,03	345,83	35,73	136,14	44,77	4,45	1,70	17,46	0,52	14,30	1,36

PEAD/RM/AA	-ΔHc Cristalización (Jg ⁻¹)	ΔHf Fusión (Jg ⁻¹)	TGA (°C)	MFI (g/10min)	Desv.	Mod.Young (MPa)	Desv.	Elongación a la Rotura (%)	Desv.	Resistencia a la Rotura (MPa)	Desv.	Resistencia en el Punto de Fluencia (MPa)	Desv.	Elongación a la Fluencia (%)	Desv.
100/20/0,0	179,30	164,56	482,96	4,54	0,10	373,02	35,4	49,14	9,34	5,36	3,12	17,44	0,72	12,49	1,07
100/20/0,1	168,21	160,32	482,95	4,22	0,03	351,46	24,0	38,18	7,14	6,80	1,75	17,03	0,53	12,86	0,84
100/20/0,3	180,55	172,46	482,23	4,16	0,04	338,93	29,7	49,98	10,44	6,27	1,88	16,49	0,61	13,51	1,45
100/20/0,5	164,10	154,70	482,79	4,03	0,06	330,11	18,7	49,19	6,19	5,17	2,28	16,43	0,49	12,60	0,95
100/20/0,7	178,46	169,19	481,82	4,18	0,04	316,44	14,1	62,36	14,99	5,13	2,46	16,24	0,32	12,86	1,22
100/20/0,9	173,33	163,78	479,30	4,17	0,03	344,12	23,4	50,55	16,81	5,08	1,84	16,47	0,68	12,25	1,27
100/20/1,0	179,16	169,94	482,50	4,11	0,04	303,79	37,0	48,64	17,69	5,51	1,66	15,91	0,55	13,20	1,41

PEAD/RM/AA	-ΔHc Cristalización (Jg ⁻¹)	ΔHf Fusión (Jg ⁻¹)	TGA (°C)	MFI (g/10min)	Desv.	Mod.Young (MPa)	Desv.	Elongación a la Rotura (%)	Desv.	Resistencia a la Rotura (MPa)	Desv.	Resistencia en el Punto de Fluencia (MPa)	Desv.	Elongación a la Fluencia (%)	Desv.
100/30/0,0	193,84	182,96	482,43	3,90	0,07	368,06	35,3	37,43	5,03	5,33	2,04	16,88	0,42	11,81	0,67
100/30/0,1	180,34	172,00	482,37	3,86	0,03	389,32	39,5	28,71	5,63	7,68	1,62	16,58	0,44	11,17	1,05
100/30/0,3	177,09	168,49	482,25	3,69	0,03	344,07	21,2	38,33	6,48	5,76	2,31	16,33	0,30	12,05	0,75
100/30/0,5	167,61	158,63	481,05	3,64	0,08	356,19	46,0	26,47	5,99	6,14	1,95	16,13	0,85	11,09	1,11
100/30/0,7	174,27	166,14	481,95	3,68	0,07	366,12	37,8	33,31	5,71	7,05	1,81	16,08	0,48	11,57	0,92
100/30/0,9	190,20	179,61	481,17	3,78	0,07	357,15	48,9	32,60	4,38	7,04	2,08	16,19	0,44	12,17	0,80
100/30/1,0	188,94	179,07	485,84	3,75	0,07	369,76	29,9	44,63	7,89	4,72	1,93	15,64	0,52	12,27	0,92

PEAD/RM/AA	-ΔHc Cristalización (Jg ⁻¹)	ΔHf Fusión (Jg ⁻¹)	TGA (°C)	MFI (g/10min)	Desv.	Mod.Young (MPa)	Desv.	Elongación a la Rotura (%)	Desv.	Resistencia a la Rotura (MPa)	Desv.	Resistencia en el Punto de Fluencia (MPa)	Desv.	Elongación a la Fluencia (%)	Desv.
100/40/0,0	201,95	192,40	484,69	3,57	0,28	369,56	39,72	19,84	3,33	7,26	2,48	15,50	0,54	9,48	0,97
100/40/0,1	200,95	190,05	483,47	3,59	0,07	372,37	40,35	24,18	3,56	7,09	1,95	15,46	0,52	10,24	0,92
100/40/0,3	183,57	175,05	483,66	3,58	0,11	399,37	29,78	27,88	2,37	6,19	2,68	15,84	0,47	11,13	1,40
100/40/0,5	192,30	181,68	485,07	3,49	0,02	360,85	43,65	26,58	2,44	6,47	3,45	15,05	0,44	10,47	1,11
100/40/0,7	197,30	186,88	483,20	3,65	0,10	387,24	37,99	30,37	4,35	4,42	2,88	15,56	0,60	10,61	0,80
100/40/0,9	204,00	192,75	483,62	3,90	0,23	381,72	33,22	30,11	5,72	6,36	2,79	15,54	0,55	10,97	0,93
100/40/1,0	194,80	185,92	484,83	3,79	0,10	381,83	26,88	31,15	5,79	5,96	2,18	15,49	0,57	11,00	0,49

PEAD	-ΔHc Cristalización (Jg ⁻¹)	ΔHf Fusión (Jg ⁻¹)	TGA (°C)	MFI (g/10min)	Desv.	Mod.Young (MPa)	Desv.	Elongación a la Rotura (%)	Desv.	Resistencia a la Rotura (MPa)	Desv.	Resistencia en el Punto de Fluencia (MPa)	Desv.	Elongación a la Fluencia (%)	Desv.
PEAD	166,22	157,43	484,69	4,87	0,07	326,00	24,54	1043,88	64,94	15,460	1,59	18,99	0,45	14,53	1,32