

# PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

## FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA  
**UNIVERSIDAD**  
**CATÓLICA**  
DEL PERÚ

### CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DINÁMICO - MECÁNICO DE BIOMATERIALES COMPUESTOS (ESCAMAS DE PAICHE Y EXOESQUELETO DE CARACHAMA)

Tesis para optar el Título de **Ingeniero Mecánico**, que presenta el bachiller:

**Daniel Hugo de la Torre Zevallos**

**ASESOR: Fernando Torres García**

Lima, Octubre de 2015

## RESUMEN

El presente trabajo es una investigación básica donde se busca determinar el comportamiento de la estructura jerárquica de escamas de Paiche (*Arapaima Gigas*) y exoesqueleto de Carachama (*Pterigoplichthys pardalis*). En primer lugar se desarrolla el marco inicial para la investigación; se incluye la elaboración de una metodología para el desarrollo del proyecto y el estudio necesario para la investigación. Además, se muestra la información concerniente a la estructura y composición de las escamas de Paiche: material compuesto de matriz de Colágeno reforzada con fibras de Colágeno y cristales de Hidroxiapatita (HAP), así como de las propiedades de los últimos. En segundo lugar se da a conocer el procedimiento experimental utilizado para los diversos ensayos realizados. En el caso de la escama de Carachama se realizaron ensayos de Termogravimetría (TGA), Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para determinar los componentes que lo conforman y estructura. Para el estudio del comportamiento de la estructura de las escamas se realizaron ensayos dinámico-mecánicos (DMA) con escaneo en temperatura y usando una configuración de deflexión en 3 puntos, obteniéndose curvas de módulo elástico ( $E'$ ) y factor de pérdida ( $\text{Tan}(\delta)$ ) en un rango de temperaturas entre  $-50$  a  $250^{\circ}\text{C}$ . En tercer lugar se exponen y analizan los resultados de los ensayos DMA. Se observó que en las escamas de Paiche existe un fenómeno similar a una transición vítrea a los  $0^{\circ}\text{C}$ , además, los valores de amortiguamiento ( $\text{Tan}(\delta)$ ) indican una gran capacidad de disipar energía en el punto de amortiguamiento máximo. En el caso del exoesqueleto de Carachama se encontró que posee una estructura porosa de Hidroxiapatita y Colágeno, similar a un material compuesto tipo emparedado o “sandwich”. En cuanto al comportamiento dinámico-mecánico se encontró que el exoesqueleto de Carachama tiene una mayor estabilidad térmica en comparación con las escamas de Paiche ya que sus propiedades no variaron de forma significativa durante los cambios térmicos. Finalmente se hacen proposiciones de las posibles aplicaciones que tengan las características de los materiales estudiados en la industria. En el caso de las escamas de Paiche se propone el desarrollo de materiales que puedan funcionar como aisladores de vibraciones o absorbentes de impactos gracias a su alto valor de  $\text{Tan}(\delta)$ . En el caso del exoesqueleto de Carachama se puede dar la posibilidad de usar su estructura tipo sándwich para elaborar elementos estructurales ligeros.

## AGRADECIMIENTOS

- Al laboratorio de Biopolímeros y bio-nanotecnología de la Sección Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú, por hacer posible, con sus equipos y personal, la elaboración de este documento.
- PhD Francisco Rumiche, profesor de la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú, por su apoyo en el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM).
- Licenciada Mirtha Pillaca, perteneciente al laboratorio de Física de la UNMSM, por ayudarme con la experimentación de Rayos X en las muestras de Carachama.
- Ingeniero Omar Troncoso, investigador en ciencias e ingeniería de los materiales del laboratorio de biopolímeros y nano-materiales de la sección ingeniería mecánica por brindarme su apoyo en los trabajos experimentales.
- PhD Fernando Torres, profesor de la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú por la asesoría brindada y el apoyo para lograr completar el proyecto de investigación.

## DEDICATORIA

- A mis padres, que fueron, han sido y serán un soporte y ejemplo de perseverancia y humildad.
- A mis hermanos, a quienes ante cada dificultad que tuve, pude acudir para completar mis objetivos.
- A mi abuela Margarita, que desde el cielo se encuentra guiando mis pasos.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	3
<b>CAPÍTULO 1 Estado del arte y revisión de la literatura .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Polímeros y comportamiento visco-elástico .....</b>	<b>7</b>
1.1.1 Polímeros .....	7
1.1.2 Comportamiento visco-elástico .....	12
<b>1.2 Ensayos dinámico-mecánicos con variación de temperatura.....</b>	<b>14</b>
1.2.1 Resultados y curvas típicas.....	18
1.2.2 Otros fenómenos que se presentan en las curvas de comportamiento dinámico-mecánico .....	22
<b>1.3 Características de las escamas de Peces.....</b>	<b>23</b>
1.3.1 Estructura y composición.....	23
1.3.2 Escamas de Paiche.....	24
1.3.2.1 Estructura y composición.....	24
1.3.2.2 Propiedades mecánicas.....	26
<b>1.4 Colágeno .....</b>	<b>28</b>
1.4.1 Propiedades de las fibras de Colágeno.....	29
1.4.2 Comportamiento de las fibras de colágeno .....	30
1.4.3 Influencia de fibras de Colágeno sobre las propiedades mecánicas de materiales biológicos.....	31
<b>1.5 Hidroxiapatita .....</b>	<b>32</b>
1.5.1 Propiedades de los cristales de Hidroxiapatita .....	33
1.5.2 Influencia de los cristales de Hidroxiapatita sobre las propiedades mecánicas de materiales biológicos .....	34
<b>CAPÍTULO 2. Materiales y métodos para caracterización .....</b>	<b>36</b>
<b>2.1 Caracterización previa de exoesqueleto de Carachama .....</b>	<b>38</b>
2.1.1 Microscopía electrónica de barrido .....	38
2.1.2 Termo-gravimetría .....	40
2.1.3 Difracción de rayos X .....	43
<b>2.2 Ensayos dinámico mecánicos .....</b>	<b>45</b>
2.2.1 Escama de Paiche .....	46
2.2.2 Exoesqueleto de Carachama .....	49
<b>CAPÍTULO 3. Resultados y discusión.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1 Caracterización de escamas de Paiche.....</b>	<b>52</b>
3.1.1 Comportamiento dinámico-mecánico de escamas de Paiche .....	52
<b>3.2 Caracterización del exoesqueleto de Carachama .....</b>	<b>60</b>

3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	60
3.2.2 Ensayo Termo-gravimétrico (TGA).....	65
3.2.3 Ensayo de Difracción de Rayos X (XRD).....	65
3.2.4 Comportamiento dinámico-mecánico del exoesqueleto de Carachama .....	66
<b>CAPÍTULO 4. Proposición de posibles aplicaciones de las características de los materiales estudiados .....</b>	<b>69</b>
4.1 Protección contra vibraciones .....	69
4.2 Elementos estructurales ligeros.....	73
4.3 Protección ante impactos.....	76
CONCLUSIONES.....	79
BIBLIOGRAFÍA.....	80



## INTRODUCCIÓN

La observación y estudio de las características mecánicas de materiales naturales han dado buenos resultados tales como la creación del Velcro® o los trajes de nado especializados (Speedo®), que son materiales producto de la Biomimética<sup>1</sup>. En la actualidad se están dando estudios concernientes a materiales con propiedades mecánicas sobresalientes tales como los dientes de tiburón, caparazón de artrópodos marinos, caparazón de tortugas, escamas de pescado (Cheng, 2012).

En el Perú se podrían dar avances gracias al estudio de las propiedades de las especies nativas únicas tales como la escama de Paiche y el exoesqueleto de Carachama en los cuales se tiene interés debido a que el Paiche es uno de los peces más grandes de agua dulce (Cheng, 2012) y la Carachama un pez de la familia de los Loricariidae, que se caracterizan por tener placas óseas que forman una armadura. (Armbruster, J., 1997).

### Antecedentes

Como se mencionó en los párrafos previos, el estudio de materiales biológicos ha sido la base para el desarrollo de nuevos materiales. Los estudios de las escamas de Paiche (Torres, F., // Lin, Y.S.) han permitido verificar que las escamas poseen una estructura similar a un material compuesto laminado reforzado por fibras y nanocristales. Además, múltiples estudios (Browning, A., 2013 // Meyers, M., 2012 // Garranoa, M., 2012 // Ikoma, T., 2003) han estudiado y encontrado ventajas en los sistemas de protección formados por escamas de pescado.

### Importancia y justificación del tema

El desarrollo de nuevos materiales, que implican ventajas tecnológicas en diversos ámbitos industriales, está limitado a las investigaciones que se realizan en ciencias de los materiales. Para llegar a la etapa de investigación “aplicativa”, que es donde se tiene como objetivo el desarrollo de un nuevo material, se requiere formar una base,

---

<sup>1</sup> Biomimética: Proviene de la unión del prefijo “bio” que proviene de biológico y la palabra mimética. Es la adopción de comportamientos presentes en materiales biológicos, en el contexto de este trabajo significa el estudio de biomateriales para a la elaboración de nuevos materiales basados en sus características.

la cual es llamada la investigación “básica”. El presente es un trabajo de investigación básica de dos materiales: Escamas de Paiche y exoesqueleto de Carachama, que busca determinar las ventajas otorgadas por la evolución a los dos materiales en cuanto a propiedades mecánicas y estructura.

### **Impacto**

Se espera que con este proyecto se desarrolle la base para la creación de nuevos materiales industriales basados en sistemas biológicos, los cuales tengan aplicaciones potenciales. Además, el proyecto contribuirá al desarrollo de la investigación en la Pontificia Universidad Católica del Perú, desarrollándose en el marco de un proyecto de investigación y garantizándose la publicación de las investigaciones en revistas arbitradas e indexadas.

### **Metodología de trabajo planteada**

Una forma de estudiar las propiedades y el comportamiento de los materiales es a través de ensayos dinámico-mecánicos (DMA por sus siglas en inglés). Los resultados obtenidos por estos ensayos permiten observar el comportamiento térmico, mecánico, viscoso y hasta se puede obtener una aproximación de los pesos moleculares de los compuestos presentes en el material ensayado.

Los ensayos dinámico-mecánicos son normalmente utilizados sobre polímeros (Polietileno, Polipropileno, productos alimenticios, otros) para determinar propiedades mecánicas, determinar límites de operación y observar la influencia de la adición de otros componentes (por ejemplo: plastificantes) sobre un polímero. Además, también se ensayan materiales compuestos para observar la influencia de diferentes refuerzos sobre sus características. Sin embargo, hay diferentes tipos de ensayos los cuales tienen resultados distintos, estos ensayos pueden ser: ensayos dinámico-mecánicos con variación de frecuencia, con variación de temperatura, entre otros (Menard, K., 1999).

En el presente trabajo se enfoca el uso del análisis dinámico-mecánico con variación de temperatura para el estudio del comportamiento mecánico de biomateriales compuestos (escamas de Paiche y exoesqueleto de Carachama). Los resultados que se obtengan con el análisis dinámico-mecánico, en conjunto con las investigaciones previas a los materiales que se mencionaron nos otorgarán la capacidad de proponer la



creación de nuevos materiales que posean características basadas en las propiedades de los materiales estudiados.

Como se mencionó anteriormente, se pretende hacer uso del análisis dinámico-mecánico para analizar el comportamiento mecánico (Modulo Elástico y factor de pérdida) de los materiales ante variaciones de temperatura. Sin embargo, en el caso del exoesqueleto de Carachama, es necesario realizar una caracterización previa de la estructura y composición para poder realizar un análisis adecuado de los resultados obtenidos con el análisis dinámico-mecánico. La metodología está basada en la estructura de artículos científicos, los cuales incluye: Introducción, procedimiento experimental, análisis de resultados y conclusiones. Sin embargo, en el actual trabajo se añade un capítulo de posibles aplicaciones; de acuerdo a lo mencionad, la metodología empleada es:

- a) Recolección de los biomateriales nanoestructurados (escamas de Paiche, exoesqueleto de pez Carachama).
- b) Revisión de literatura concerniente a: 1) materiales poliméricos, 2) propiedades, composición y estructura de escamas de Paiche ,3) ensayos dinámico-mecánicos ,4) modelamiento de materiales compuestos (laminados y tipo sandwich).
- c) Elaboración de muestras para la caracterización previa del exoesqueleto de Carachama; es decir, para los ensayos de Difracción de Rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y termogravimetría (TGA) teniendo como base las investigaciones realizadas sobre las escamas de Paiche.
- d) Elaboración de muestras para los ensayos dinámico-mecánicos tomando en consideración las medidas sugeridas en la norma ASTM D4065, literatura científica y el manual del equipo analizador.
- e) Realización de los ensayos de análisis dinámico-mecánico utilizando un Analizador Dinámico Mecánico – DMA 7e. Las condiciones experimentales se establecerán de acuerdo a normas internacionales ASTM y literatura científica.
- f) Caracterización mecánica de los materiales en base a la información recolectada de los ensayos.
- g) Evaluación de posibles aplicaciones de las características de los materiales ensayados en nuevos materiales.

## Alcances y limitaciones del estudio

Siendo éste un trabajo de investigación básica, se hace énfasis en el análisis de las estructuras de los materiales en base a los experimentos realizados. Sin embargo, se plantean aplicaciones potenciales de los materiales estudiados para establecer un campo de trabajo para futuras investigaciones. Las aplicaciones presentadas no son las únicas que podrían existir, sino que son las que más destacan desde el punto de vista de ingeniería mecánica, que es el marco en que se desarrolla esta investigación.

## Objetivos de la tesis

Objetivo general:

- Caracterizar las propiedades dinámico-mecánicas (cambio de módulo elástico y de factor de pérdida debido a la temperatura) de biomateriales compuestos (Escamas de Paiche y exoesqueleto de pez Carachama).

Objetivos específicos:

- Caracterización de biomateriales a estudiar (escamas de paiche, exoesqueletos de pez carachama) mediante ensayos de análisis dinámico-mecánico utilizando un equipo DMA 7e – Perkin Elmer, con condiciones experimentales que permitan la repetibilidad (basadas en ASTM D4065, literatura científica).
- Identificar los puntos de transiciones térmicas de los materiales
- Analizar el comportamiento dinámico - mecánico de los materiales ensayados
- Determinar las relaciones entre las estructuras de los materiales ensayados y sus propiedades.
- Proponer sistemas bio-inspirados, desarrollados a partir de la información obtenida.

## **CAPÍTULO 1**

### **ESTADO DEL ARTE Y REVISIÓN DE LA LITERATURA**

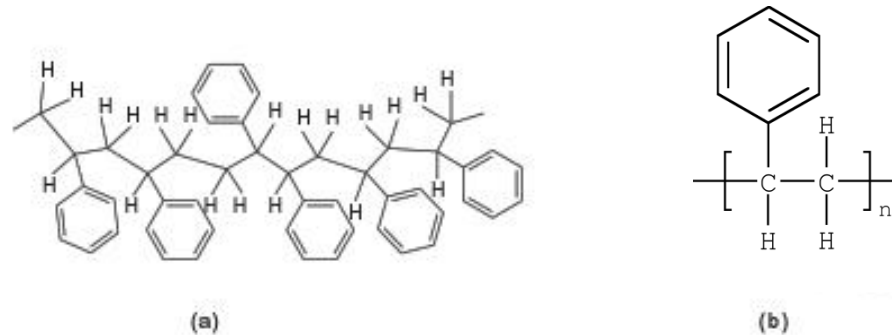
En este capítulo se exponen los fundamentos necesarios para la comprensión y análisis de los ensayos sobre polímeros, principalmente su comportamiento mecánico y estructura molecular. Luego se describen los ensayos dinámico-mecánicos, su funcionamiento en forma general, posteriormente se profundiza en el ensayo con configuración de deflexión en 3 puntos indicando características para el análisis de sus resultados (curvas de módulo con variación de temperatura). Finalmente se muestra información concerniente a las escamas de Paiche (caracterización previa, estructura, composición) así como propiedades de sus componentes principales: Hidroxiapatita (HAP) y Colágeno.

#### **1.1 Polímeros y comportamiento visco-elástico**

##### **1.1.1 Polímeros**

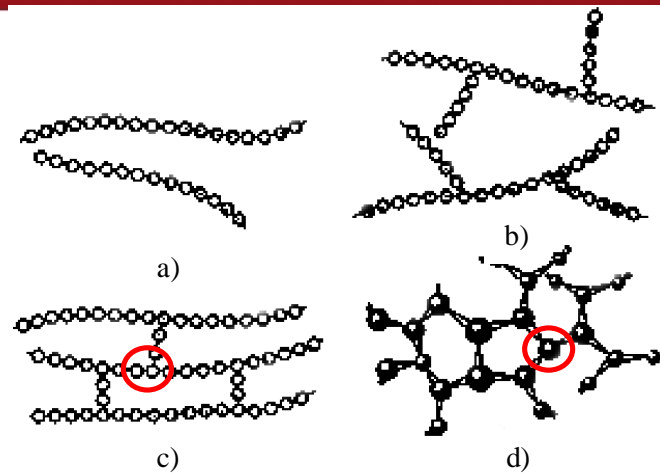
Los polímeros son materiales que, debido a que tienen propiedades que cambian en el tiempo no pueden clasificarse como cerámicos o metales. La principal característica que tienen los polímeros es que poseen un peso molecular alto en comparación con los cerámicos y metales; esto es debido a que las moléculas son significativamente más largas que en otros materiales. El nombre “Polímero” proviene de los términos “poli” y “meros” que significa muchas partes, para el caso de los polímeros las partes son los monómeros o bloques estructurales básicos. Las cadenas moleculares de los polímeros

pueden representarse como una secuencia de monómeros con grupos auxiliares (véase la figura 1.1) que en conjunto forman las cadenas moleculares (Pethrick, R., 2010).



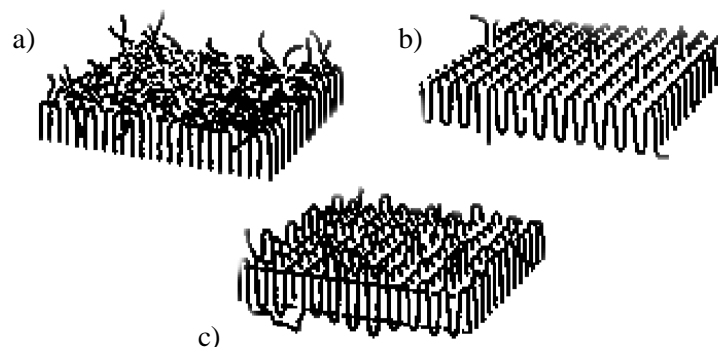
**Figura 1. 1 Representación de estructura química del Poliestireno (a) y unidad repetitiva Estireno (b). Obsérvese el grupo auxiliar Benceno que sustituye un átomo de Hidrógeno (Adaptado de Pethrick, R., 2010)**

Existen tres tipos de polímeros distinguidos por su comportamiento mecánico y la interacción entre sus moléculas.: Termoplásticos, Termoestables y Elastómeros. Los Termoplásticos pueden tener una estructura amorfa o una estructura semicristalina, dependiendo del grado de ordenamiento de sus moléculas. Estos tipos de polímeros tienden a ser frágiles y rígidos a bajas temperaturas mientras que a altas temperaturas fluyen (baja viscosidad). Es importante mencionar que los termoplásticos pueden pasar del estado sólido al líquido y viceversa, cosa que no sucede en los termoestables. Los termoestables son polímeros que poseen enlaces químicos entre las moléculas que les otorgan mejores propiedades de resistencia mecánica con respecto a los termoplásticos. Por otro lado, los termoestables presentan enlaces químicos (formados en el curado de un termoestable) tal como se muestran en la figura 1.2, que evitan que tengan una temperatura de fusión; en lugar de llegar al estado líquido los termoestables se degradan a altas temperaturas. Finalmente, los Elastómeros son polímeros que tienen la capacidad de deformarse significativamente antes de la rotura un ejemplo clásico de este tipo de material es el caucho que a través de un proceso de vulcanizado (curado) se convierte en los neumáticos usados en los automóviles (Brazel, C., 2012 / Pethrick, R., 2010).

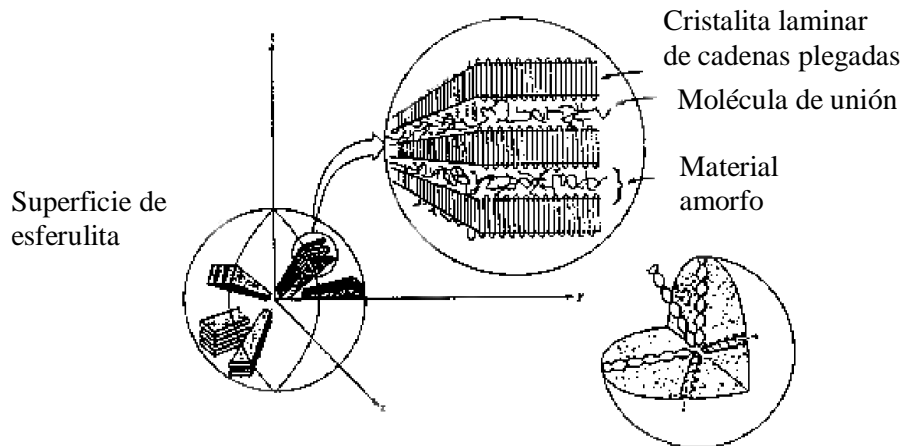


**Figura 1. 2 Representación de estructuras de polímeros (cadenas de monómeros): (a) lineal, (b) entrecruzada, (c) reticulada y (d) reticulada tridimensional. Las dos ultimas solo se observan en los termoestables y elastomeros luego del curado(se encierran en rojo los enlaces quimicos entre cadenas). (Extraído del manual Ingeniería de Materiales 2 Polimeros y Compuestos, Acosta, J.)**

Los polímeros pueden llegar a tener zonas cristalinas llamadas Lamelas o Esferulitas como se muestran en las figuras 1.3 y 1.4 respectivamente. Estas regiones cristalinas mejoran las propiedades mecánicas del polímero y su formación depende de la estructura del polímero y de sus interacciones. Un polímero con cadenas auxiliares grandes tendrá tendencia a formar regiones amorfas mientras que ocurre lo opuesto con polímeros con cadenas auxiliares largas (Pethrick, R., 2010), sin embargo ningún polímero es 100% cristalino (Brazel, C., 2012).



**Figura 1. 3 Esquema de lamelas. Nótese que son moléculas plegadas sobre un plano. (A) Plegamiento al azar, (B) plegamiento regular adyacente y (C) Modelo mixto. (Extraído del manual Ingeniería de Materiales 2 Polimeros y Compuestos, Acosta, J.)**



**Figura 1. 4 Esquema de estructura de una Esferulita (formada por lamelas). (Extraído del manual Ingeniería de Materiales 2 Polímeros y Compuestos, Acosta, J.)**

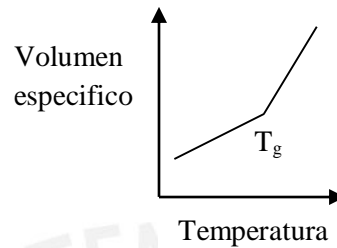
Debido a su estructura, los polímeros presentan algunas transiciones térmicas que no se presentan en otros materiales, estas transiciones son provocadas por un tipo de fenómeno a nivel molecular como movimiento de grupos auxiliares o deslizamiento entre moléculas. Las transiciones térmicas más notorias son la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión cristalina, las cuales se desarrollarán en este subcapítulo mientras que las características de todas las transiciones se expondrán en el subcapítulo de análisis dinámico-mecánico.

a) Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

Es la temperatura a la que un polímero experimenta un cambio sustancial en sus propiedades físicas y mecánicas, por ejemplo la variación del volumen específico mostrada en la figura 1.5. Ambos, los polímeros amorfos y semicristalinos presentan esta temperatura de transición. Por debajo de la  $T_g$  el polímero es rígido y frágil, como corresponde a un material vítreo<sup>2</sup>, mientras que a temperaturas superiores a  $T_g$  se transforma en un material flexible, tenaz y deformable. Así, el punto  $T_g$  es importante para determinar el uso de los materiales, por ejemplo, los polímeros como el poli(estireno) o el poli(metacrilato de metilo) con un  $T_g$  de 125°C se utilizan como

<sup>2</sup> Según la Real Academia Española un material es vítreo cuando está hecho de vidrio, es parecido al vidrio o tiene sus propiedades.

materiales rígidos a temperatura ambiente (Brazel, C., 2012) mientras que pueden existir materiales con  $T_g$  muy baja para los cuales el punto de operación sería menor a la temperatura ambiente.

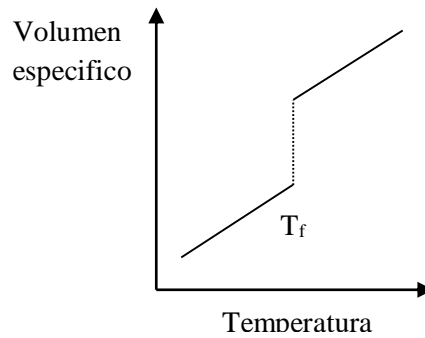


**Figura 1. 5 Variación del volumen específico debido a la variación de la temperatura en un material amorfo**

Desde el punto de vista molecular la transición vítrea corresponde a la temperatura a la cual las cadenas poliméricas experimentan movimientos de átomos o grupos auxiliares de las cadenas principales y vibraciones de átomos. (Brazel, C., 2012).

b) Temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ )

Es la temperatura en la cual las cadenas poliméricas que presentan una conformación estable y empaquetamiento tridimensional (polímeros semicristalinos) pasan a un estado líquido desordenado y móvil que puede fluir macroscópicamente. La temperatura de fusión cristalina  $T_m$  define el límite de aplicación así como la temperatura de procesado de un polímero semicristalino (Garrido, L., 2004).



**Figura 1. 6 Variación del volumen específico en función de la temperatura para un polímero semi-cristalino**

El proceso de fusión no es un proceso agudo sino que ocurre en un intervalo de temperatura como se ve en la figura 1.6. El intervalo de fusión depende de la polidispersidad<sup>3</sup> y de la existencia de irregularidades estructurales y morfológicas en los cristales poliméricos (Garrido, L., 2004).

### 1.1.2 Comportamiento visco-elástico

La respuesta de los materiales ante la aplicación de una fuerza se puede dividir en elástica o viscosa, aunque en realidad todos los materiales tienen un comportamiento viscoso que muchas veces es despreciable (Menard, K., 1999).

La respuesta elástica se rige por la ley de Hooke y ocurre cuando un material presenta una deformación linealmente proporcional a la fuerza que se aplica. Por otro lado, una respuesta viscosa presenta una deformación proporcional a la velocidad de deformación del material, que para propósitos del modelamiento viscoelástico se considera una relación lineal (fluido newtoniano) (Menard, K., 1999)

Ley de Hooke (comportamiento elástico):

$$\sigma = E * \gamma \dots\dots\dots(1.1)$$

<sup>3</sup> La polidispersidad es un índice de la variación de pesos moleculares en una distribución. Un material con polidispersión cercana a 1 tendrá una baja varianza de pesos moleculares.



- $\sigma$ : Esfuerzo aplicado ( $N/m^2$ )
- $k$ : Constante de elasticidad ( $N/ m^2$ )
- $\gamma$ : Deformación

Los materiales con comportamiento viscoso pueden presentar diversos tipos de relación esfuerzo-deformación tal como se muestra en la figura 1.7. Un material totalmente viscoso no recupera la energía como un material elástico, al contrario, disipa la energía (Menard, K., 1999).

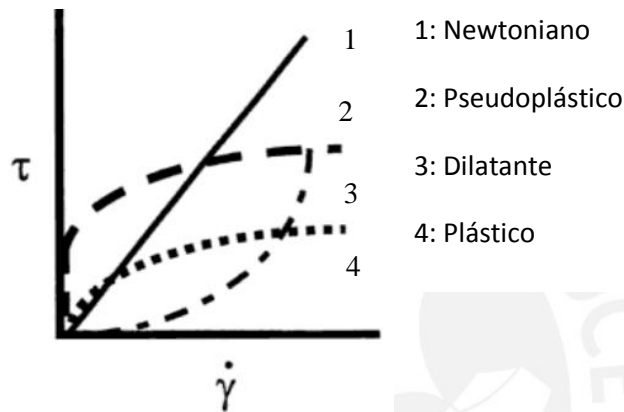


Figura 1. 7 Tipos de comportamientos viscosos (Menard, K., 1999)

El modelo Newtoniano presenta una relación proporcional entre la velocidad de deformación y el esfuerzo aplicado, mientras que el comportamiento de los materiales no-newtonianos se puede representar con diversos modelos (Ley de Potencia, relación de Vinogradov) que no se trabajarán en este documento.

Comportamiento Newtoniano:

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \dots\dots\dots(1.2)$$

- $\tau$ : Esfuerzo aplicado ( $N/m^2$ )
- $\dot{\gamma}$ : Velocidad de deformación (1/s)
- $\eta$ : Viscosidad ( $N.s/m^2$ )

El comportamiento viscoelástico de los materiales se ha representado utilizando diversos modelos como el modelo de Maxwell y el de Voigt que se muestran en la

figura 1.9. Estos modelos utilizan unidades de representación de elasticidad y viscosidad. La respuesta elástica se representa con un resorte y la respuesta viscosa como un amortiguador (fluido Newtoniano), tal como se muestran en la figura 1.8 (Barnes, H.A., 1989).

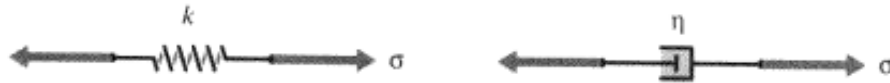


Figura 1. 8 Representaciones de respuestas mecánicas ante un esfuerzo (a la izquierda el comportamiento elástico y a la derecha el viscoso). Imagen extraída de: Engineering Viscoelasticity, Roylance, D., 2001)

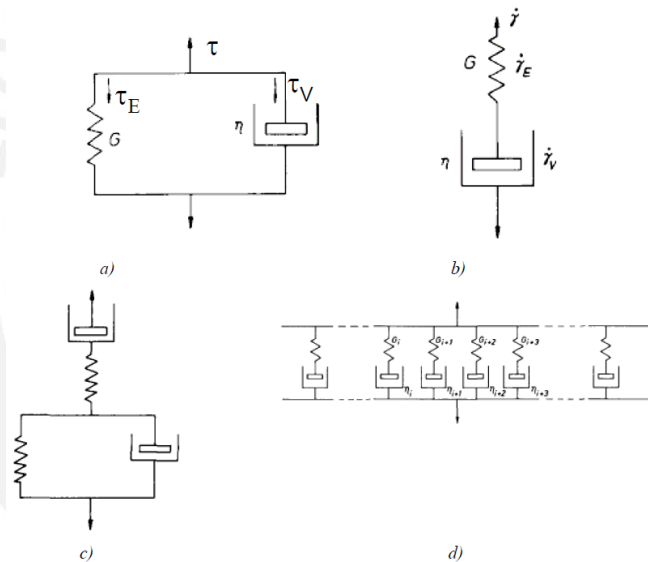


Figura 1. 9 Modelos representativos de comportamiento viscoelástico. a) Kelvin-Voigt, b) Maxwell, c) Burgers y d) Maxwell generalizado (Barnes, H.A., 1989)

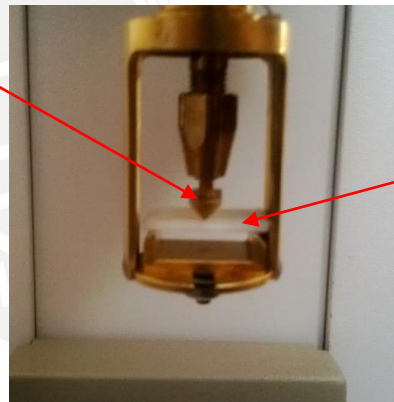
## 1.2 Ensayos dinámico-mecánicos con variación de temperatura

Los materiales biológicos son polímeros o en ocasiones estructuras compuestas con matriz polimérica. Como en todo polímero los materiales biológicos presentan un comportamiento tanto elástico como viscoso y los ensayos convencionales de materiales proveen información incompleta acerca del comportamiento mecánico del material o no es práctico el uso de estas técnicas. Una forma de hallar las propiedades

mecánicas de los materiales con comportamiento viscoelástico es a través de un análisis dinámico-mecánico.

El análisis dinámico-mecánico consiste en la aplicación de una fuerza oscilante (aplicada por una probeta como la mostrada en la figura 1.10) sobre el material ensayado; esta fuerza variable permite la obtención de la relación esfuerzo deformación en cada oscilación. El análisis permite diferenciar las respuestas elásticas y las viscosas de los materiales. Un material totalmente elástico tendrá una respuesta sinusoidal desfasada  $0^\circ$  con respecto al esfuerzo sinusoidal, por otro lado, un material completamente viscoso tendrá una respuesta sinusoidal desfasada  $90^\circ$  con respecto al esfuerzo sinusoidal aplicado. En general todos los materiales poseen un comportamiento viscoelástico por lo que el desfase de la respuesta ante un esfuerzo aplicado estará entre los  $0-90^\circ$  (Menard, K., 1999). En la figura 1.11 se muestran las relaciones esfuerzo-deformación presentes en los ensayos Dinámico-Mecánicos que Kevin Menard presenta en su libro “Dynamic mechanical analysis a practical introduction”.

Probeta



Muestra

**Figura 1. 10** Plataforma de prueba para ensayo dinámico-mecánico 3-Point Bending (3 puntos de contacto para la flexión). La probeta mostrada es la encargada de generar los esfuerzos variables sobre la muestra.

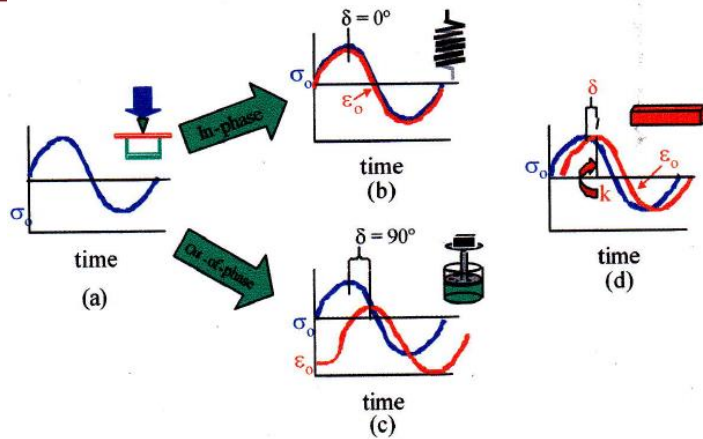


Figura 1. 11 Comportamiento viscoelástico de los materiales y el modelamiento (resorte, amortiguador) de los polímeros. Se observan las curvas de deformación en rojo y las curvas de esfuerzo en azul. (Extraído de Notas aplicativas de DMA 7e - Perkin Elmer – Kevin Menard)

El esfuerzo oscilatorio al que se somete una muestra puede ser representado por la siguiente relación:

$$\sigma = \sigma_o * \sin(\omega * t) \dots \dots \dots (1.3)$$

Donde:

- $\sigma$ : Esfuerzo en el tiempo t (Pa)
- $\sigma_o$ : Esfuerzo máximo (Pa)
- $\omega$ : Frecuencia (rad/s)
- t: Tiempo (s)

La curva de deformación elástica será proporcional a la curva del esfuerzo aplicado. La ley de Hooke se rige para este comportamiento, obteniéndose la expresión para la deformación oscilatoria:

$$\epsilon(t) = \epsilon_o \sin(\omega * t) \dots \dots \dots (1.4)$$

Donde:

- $\epsilon$ : Deformación en el tiempo
- $\epsilon_o$ : Deformación máxima
- $\omega$ : Frecuencia (rad/s)
- t: Tiempo (s)

El comportamiento viscoso es representado con la siguiente relación, que debido a que contiene un término  $\dot{\epsilon}$  se debe integrar y finalmente tiene un desfase de  $90^\circ$ , con respecto a la respuesta elástica, como se mencionó anteriormente:

$$\epsilon(t) = \omega\sigma_0\sin(\omega * t + \frac{\pi}{2})\dots\dots\dots(1.5)$$

Donde:

- $\epsilon$ : Deformación en el tiempo
- $\sigma_0$ : Esfuerzo máximo (Pa)
- $\omega$ : Frecuencia (rad/s)
- t: Tiempo (s)

La respuesta visco-elástica del material será una combinación de ambos comportamientos.

$$\epsilon(t) = \epsilon_0\sin(\omega t + \delta)\dots\dots\dots(1.6)$$

Reescribiendo esta ecuación:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0(\sin(\omega t) * \cos(\delta) + \cos(\omega t) * \sin(\delta))\dots\dots\dots(1.7)$$

Separando los términos se pueden obtener términos de deformaciones elástica y viscosa de forma separada.

$$\epsilon' = \epsilon_0\sin(\delta)\dots\dots\dots(1.8)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_0\cos(\delta)\dots\dots\dots(1.9)$$

A partir de estas relaciones se puede obtener una variable adicional,  $\tan(\delta)$ . Esta representa la relación entre el modulo viscoso y el elástico, y es importante ya que observando la variación de este se pueden determinar puntos característicos de un material tales como la temperatura de transición vítrea.

En estos ensayos se hace un barrido de datos usando la temperatura o frecuencia como variable. En este trabajo se utiliza el barrido en temperatura ya que otorga más

información, como las transiciones térmicas de los materiales (Menard, K., 1999). Relacionando las transiciones con los cambios de propiedades que ocurren en el material se puede comprender el comportamiento a nivel molecular.

### 1.2.1 Resultados y curvas típicas

Los equipos analizadores Dinámico-Mecánicos tienen integrado un sistema que les permite calcular y trazar la curva de Módulo de Rigidez y Módulo de pérdida de forma automática. Para adoptar la configuración geométrica adecuada para los ensayos es necesario conocer a partir de que parámetros se calculan los módulos. De acuerdo a Kevin Menard los Módulos Elástico e Imaginario (o Módulo de Pérdida) se calculan con las siguientes relaciones:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) * \cos \delta = \left(\frac{f_0}{b*k}\right) * \cos \delta \dots\dots\dots(1.10)$$

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) * \sin \delta = \left(\frac{f_0}{b*k}\right) * \sin \delta \dots\dots\dots(1.11)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \dots\dots\dots(1.12)$$

Donde:

$E'$ : Módulo elástico o real (Pa)

$E''$ : Módulo imaginario, viscoso o de pérdida (Pa)

$\delta$ : Angulo de fase( $^{\circ}$ )

$f_0$ : Fuerza aplicada en el pico de la onda senoidal (N)

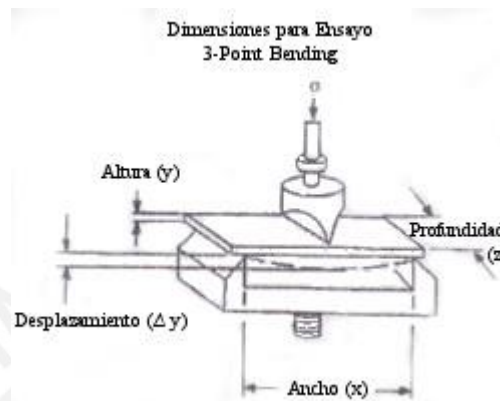
$b$ : El término geométrico de la muestra ensayada

$k$ : Es el desplazamiento máximo durante el ensayo. (mm)

En nuestro caso la geometría a usar será una barra para el ensayo 3 Point Bending para el cual según Menard (pag 73, 1999) se tiene un factor  $b$  de:

$$b = \frac{x^3}{4 * z * y^3} \dots \dots \dots (1.13)$$

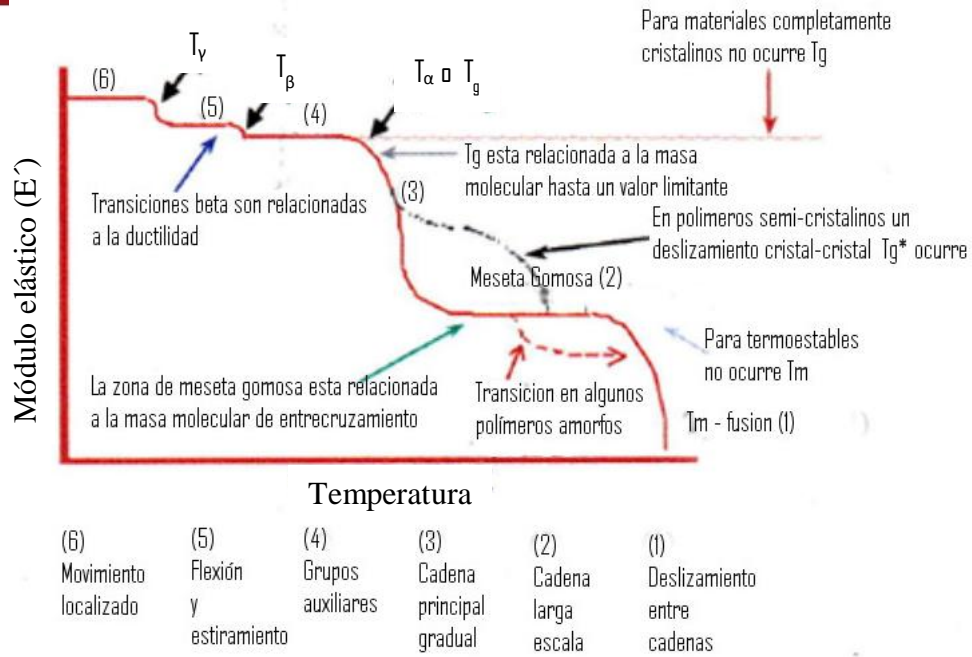
Donde las variables x,y,z son el ancho, alto y la profundidad de la muestra (véase la figura 1.12).



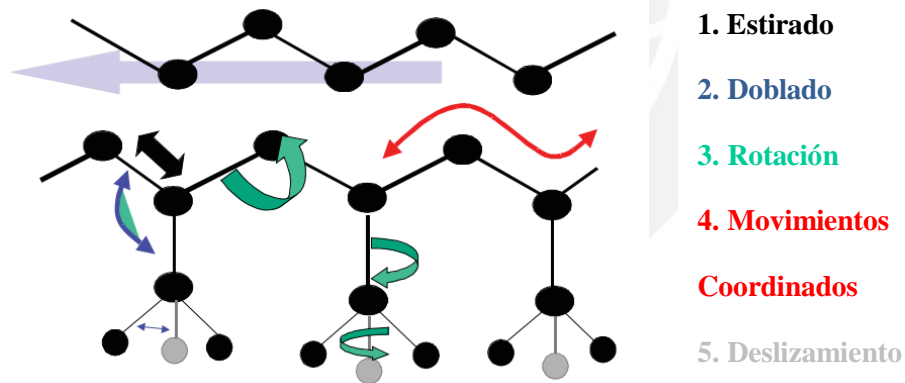
**Figura 1. 12 Geometría de una muestra en barra para 3 Point Bending. (Menard, K., 1999)**

Usando las ecuaciones 1.10 a 1.12 y las mediciones de los sensores de desplazamiento y fuerza en cada ensayo se pueden trazar las curvas de  $E'$ ,  $E''$  y  $\text{Tan}(\delta)$  con respecto a la temperatura, las cuales son las básicas para realizar un análisis de material. Por otro lado también se pueden tomar curvas de las propiedades mencionadas en escala logarítmica, lo que elimina patrones de ruido.

En resumen, los ensayos dinámico-mecánicos con temperatura variable permiten determinar diferentes propiedades, sin embargo el ensayo está orientado a analizar los movimientos moleculares mostrados en la figura 1.14 y que producen cambios de propiedades. En general se presentan 6 sectores de comportamiento en los polímeros, los cuales se muestran en la figura 1.13 y son: Zona de movimientos localizados, de doblado o estirado de moléculas, de movimiento de grupos auxiliares, de movimiento gradual de cadenas principales, luego se presenta un gran movimiento de cadenas principales y finalmente un deslizamiento entre cadenas.



**Figura 1. 13** Transiciones ideales que se pueden apreciar en un gráfico de resultados de Dynamical Mechanical Analysis – DMA (adaptado de Notas aplicativas de DMA 7e - Perkin Elmer – Kevin P. Menard)

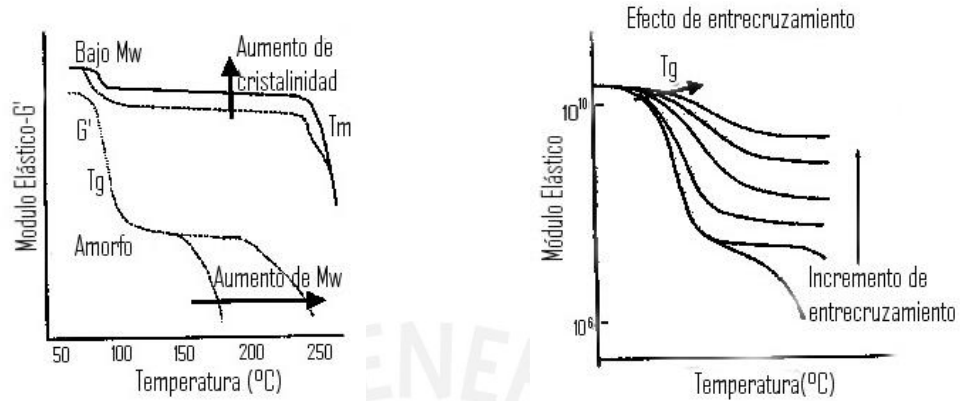


**Figura 1. 14** Mecanismos moleculares presentes en polímeros. Adaptado de: Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2 Thermoplastic Transitions and Properties – Perkin Elmer DMA 8000.

Las curvas y temperaturas de transición mostradas en la figura 1.13 son características comunes que se pueden apreciar en los resultados de ensayos dinámicos mecánicos. A su vez, otras características de los materiales tienen una gran influencia sobre el comportamiento dinámico y sobre todo en respuesta a la temperatura. Algunas de éstas



son las mostradas en la figura 1.15: El grado de entrecruzamiento y el grado de cristalinidad (Menard, K., 1999).



**Figura 1. 15 Izquierda: Efecto del nivel de cristalinidad sobre el comportamiento viscoelástico de un material. Derecha: Efecto del nivel de entrecruzamiento de moléculas sobre el comportamiento viscoelástico de un material (Menard, K., 1999)**

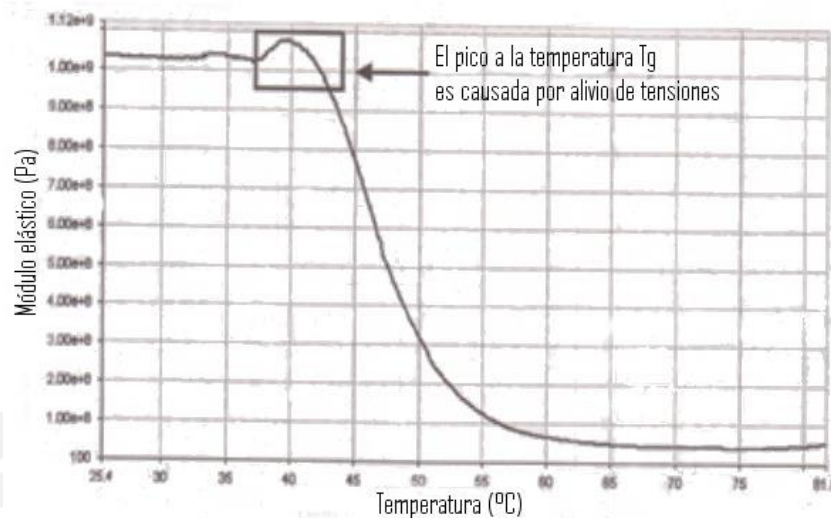
En resumen, las diferentes variables y comportamientos que se pueden determinar con ensayos dinámico-mecánicos con variación de temperatura se muestran en la tabla 1.1.

**Tabla 1. 1 Resultados que se pueden obtener con ensayos dinámico-mecánicos con temperatura variable (Adaptado de Menard, K., Dynamic mechanical analysis: A practical introduction)**

Resultado	Permite determinar
Módulo elástico y viscoso	Cambio en rigidez, mapeo de modulo
Viscosidad compleja	Cambio en flujo
Tan( $\delta$ )	Disipación de energía, amortiguación
Transiciones térmicas como caídas o picos	Tg, Tm, etc.
Módulo de zona de comportamiento gomoso	Peso molecular en los entrecruzamientos
Cruce entre módulo elástico y viscoso en el curado	Punto de comportamiento como gel
Forma de curva de viscosidad en curado	Punto de vitrificación

### 1.2.2 Otros fenómenos que se presentan en las curvas de comportamiento dinámico-mecánico

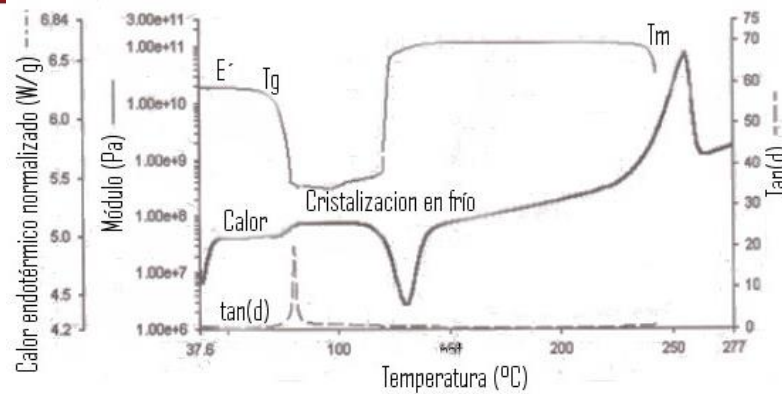
Algunos fenómenos especiales pueden ocurrir cuando por ejemplo se congela una muestra y durante el ensayo ocurre la fusión del agua. Esto provoca una variación en la curva característica de Modulo Elástico como se muestra en la figura 1.16 (Menard, K., 1999).



**Figura 1. 16 Relajación de esfuerzos antes de temperatura de transición vítrea (Tg). (Imagen extraída de Dynamic Mechanical Analysis: A practical introduction, Menard, K., 2011)**

Por otro lado existe lo que se llama la cristalización en frío cuyo comportamiento se muestra en la figura 1.17. El fenómeno puede apreciarse tanto en un ensayo de dinámico mecánico como en un ensayo de DSC (calorímetro diferencial de barrido). La cristalización en frío consiste en la caída y subida del módulo de Elasticidad sin un cambio de  $\tan(\delta)$  que ocurre cuando se da el siguiente proceso:

- 1) Un material se enfría rápidamente en una posición de alto desorden molecular.
- 2) Durante el calentamiento propio del ensayo se pierde la rigidez durante un periodo.
- 3) Ocurre un incremento de rigidez por la formación de Cristalitas por parte de las moléculas anteriormente desordenadas (Menard, K., 1999).



**Figura 1. 17** Cristalización en frío. En la curva  $E'$  se muestra un incremento después de  $T_g$ , en la curva de DSC se aprecia como un pico endotérmico. (Imagen extraída de Dynamic Mechanical Analysis: A practical introduction, Menard, K., 2011).

### 1.3 Características de las escamas de peces

#### 1.3.1 Estructura y composición

Las escamas de peces son estructuras que pueden tener un alto o un bajo porcentaje de mineralización; normalmente contienen ciertos tipos de Colágeno (Tipo I, II y III), Fosfato de Calcio, Hidroxiapatita y Agua (Torres, 2008 / Currey, 2010 / Ikoma, 2003).

Diversos estudios sobre las escamas de pescado (Torres, 2008 / Ikoma, 2003 / Garranoa, 2012) indican que las escamas de pescados generalmente presentan fibras de Colágeno en una matriz mineralizada. Las moléculas de Colágeno forman una estructura en forma de hélice como se muestra en la figura 1.18, ésta hélice se presenta en diversas configuraciones dependiendo del tipo de Colágeno. Por ejemplo, las moléculas de Colágeno tipo I presentan una hélice compuesta por 3 polipéptidos idénticos mientras que las moléculas de Colágeno tipo II presentan 2 polipéptidos iguales y uno distinto (Currey, 2010).

Cabe mencionar que las características de las escamas pueden variar tal como en las escamas de *Cyprinus Carpio* (Garrano, 2012), en el cual las escamas de la cabeza tienen mayor módulo de elasticidad que las escamas de la cola.

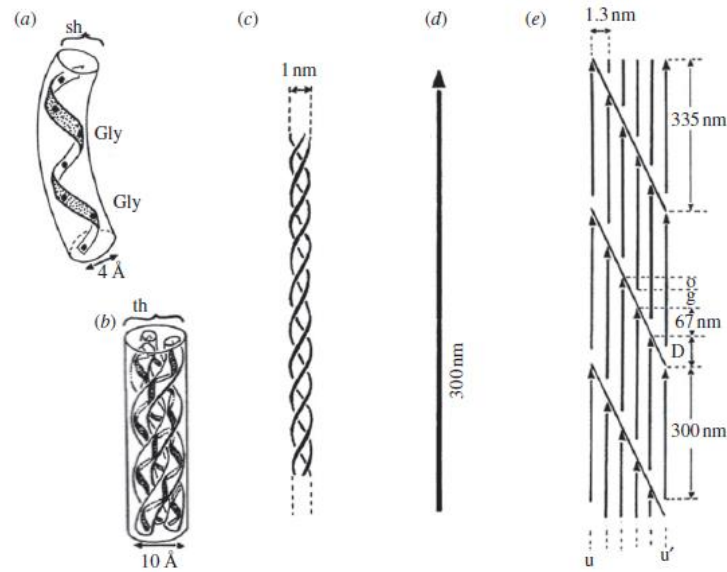


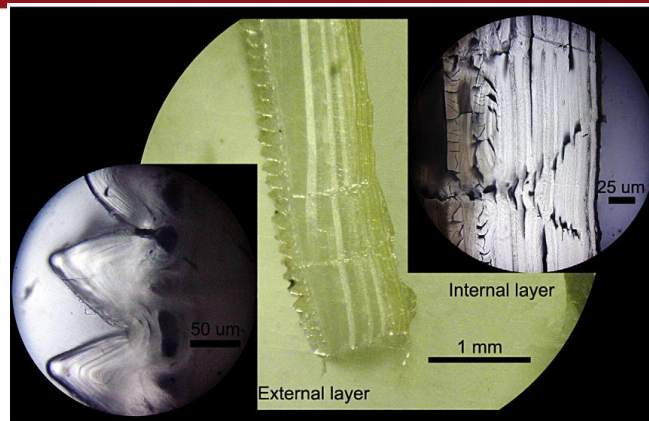
Figura 1. 18 Estructura de hélice de las moléculas de Colágeno (Charvolin, J., 2012)

### 1.3.2 Escamas de Paiche

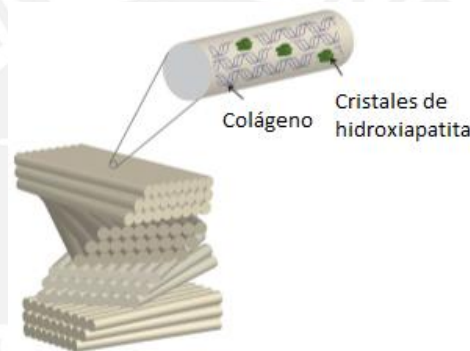
#### 1.3.2.1 Estructura y composición

Las escamas de Paiche están compuestas por Hidroxiapatita y Colágeno cristalizado (Torres, F., 2008), elementos comunes en los tejidos duros presentes en la naturaleza. Múltiples láminas formadas por fibras de colágeno se superponen para dar forma a la escama, tal como se muestra en la figura 1.19; además, las capas adyacentes de la estructura laminar tienen orientaciones distintas como se muestra en la figura 1.20, es decir, las fibras de colágeno de una capa estarán orientadas en un ángulo distinto a las fibras de las capas adyacentes. Adicionalmente, cada lámina posee propiedades mecánicas distintas, siendo la capa exterior la más dura y la interior la más flexible (Torres, F., 2008).

Las fibras de Colágeno que conforman las láminas de las escamas tienen una estructura en triple hélice y en el caso de las escamas de Paiche se confirmó la presencia de Colágeno tipo I debido a la presencia de grupos Amida I, II y III en un ensayo de Difracción de Rayos X realizado por Lin, Y.S.(2011). La presencia de Colágeno tipo I implica la presencia de polipéptidos homogéneos, que son los que tienen mejores propiedades mecánicas.



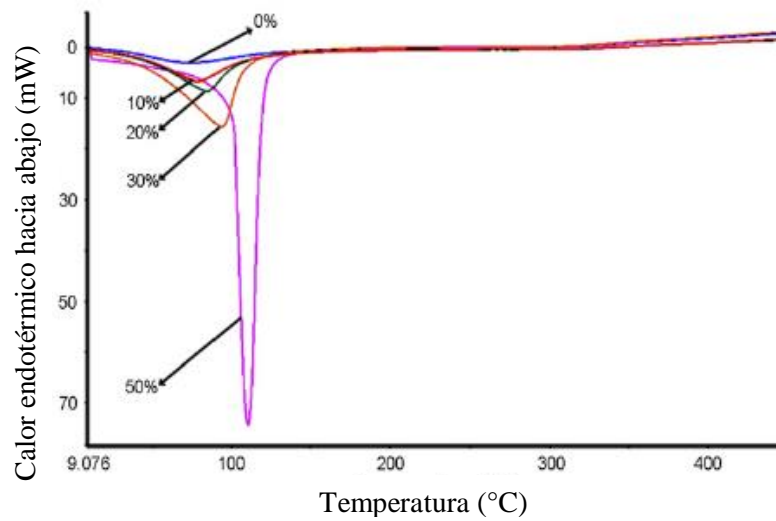
**Figura 1. 19** Capas de colágeno en la estructura forman la estructura de las escamas de Paiche (Extraído de Torres, F.G., Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas)



**Figura 1. 20** Estructura de las escamas de Paiche. (Adaptado de E. A. Zimmermann et al, Mechanical adaptability of the Bouligand-type structure in natural dermal armour)

Las escamas son biomateriales que se presentan en ambientes con alta humedad. Al retirar estos materiales de su estado natural se presenta un cambio de propiedades debido al cambio de atmosfera. De igual manera las propiedades mecánicas de las escamas se verán afectadas al incrementar la temperatura a la cual se encuentran. Actualmente no se poseen datos acerca de la variación de las propiedades mecánicas, sin embargo estudios realizados sobre las escamas de Paiche (The effect of water on the thermal transitions of fish scales from Arapaima Gigas, Torres, F., 2012) encontraron relaciones entre la temperatura y el comportamiento de los compuestos que forman la escama. Por ejemplo, en la figura 1.21 se puede observar la temperatura

de desnaturalización<sup>4</sup> de la escama, esto puede darnos una idea acerca de los compuestos y su comportamiento con la temperatura.

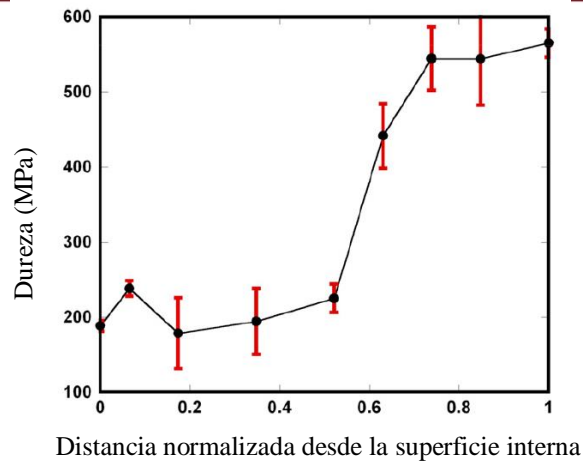


**Figura 1. 21** Curva de calor endotérmico vs temperatura para diferentes niveles de humedad de escama de Paiche (Análisis en calorímetro de barrido diferencial) (Adaptado de Torres, F. G. et al, The effect of water on the thermal transitions of fish scales from *Arapaima Gigas*)

### 1.3.2.2 Propiedades mecánicas

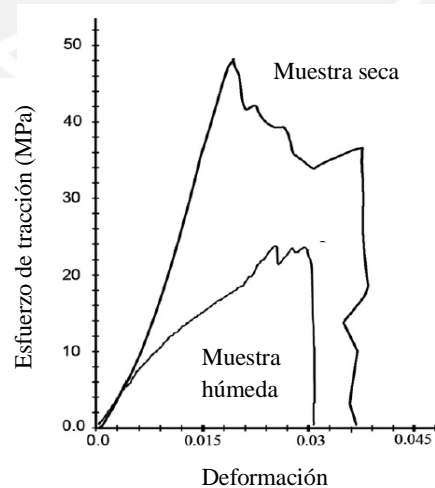
En cuanto a las características mecánicas, es importante mencionar que las escamas de Paiche presentan múltiples capas, las cuales poseen diferentes propiedades mecánicas tal como halló Lin et al (2011) utilizando la micro-indentación y nano-indentación (veáse la figura 1.22).

<sup>4</sup> La desnaturalización es el proceso en el cual una fibrilla de colágeno pierde su estructura en triple hélice.



**Figura 1. 22 Variación de la dureza con respecto a la distancia (la capa externa está a una distancia 1 y la interna a una distancia 0) (Imagen adaptada de: Y.S. Lin et al, Mechanical properties and the laminate structure of Arapaima gigas scales)**

Por otro lado, se vió anteriormente que las escamas presentan un comportamiento dependiente de la humedad tal como en el caso del cambio en la temperatura de desnaturalización. La humedad también provoca cambios en las propiedades mecánicas de las escamas, de acuerdo a los ensayos realizados por Lin, Y.S. et al (2011) la presencia de agua en las escamas de Paiche disminuye sus propiedades de esfuerzo máximo y módulo elástico (ver Tabla 1.2) y a su vez incrementa la ductilidad y el límite máximo de deformación de las escamas como se aprecia en la figura 1.23.



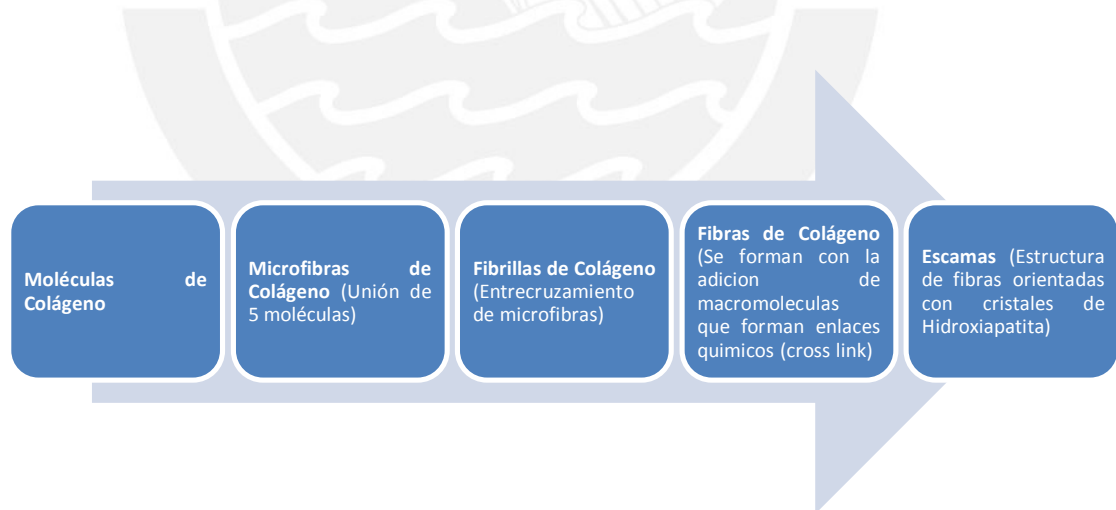
**Figura 1. 23 Curvas de esfuerzo-deformación para escamas secas(a) y húmedas (b). (Extraído de Torres, F.G. et al, Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas)**

**Tabla 1. 2 Propiedades mecánicas de las escamas de Paiche (Información extraída de Torres, F.G. et al, Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas)**

	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo Elástico (GPa)
Escama seca	53,86 ± 836	1,38 ± 0,21
Escama húmeda	22,26 ± 3,94	0,83 ± 0,12

#### 1.4 Colágeno

En general, los tejidos compuestos por Colágeno tienen como componentes esenciales las moléculas de Colágeno, las cuales forman fibrillas; a su vez, las fibrillas en conjunto forman una fibra (Gautieri, A., 2011). La última mencionada es el componente con el que se analizan las características macromoleculares, sin embargo es importante estudiar el comportamiento de las estructuras de menor jerarquía. En la figura 1.24 presentada a continuación se aprecia la conformación de las diferentes estructuras de las escamas que se estudian.



**Figura 1. 24 Jerarquía estructural de tejidos en base a Colágeno. (Adaptado de: Gautieri, A., 2011)**



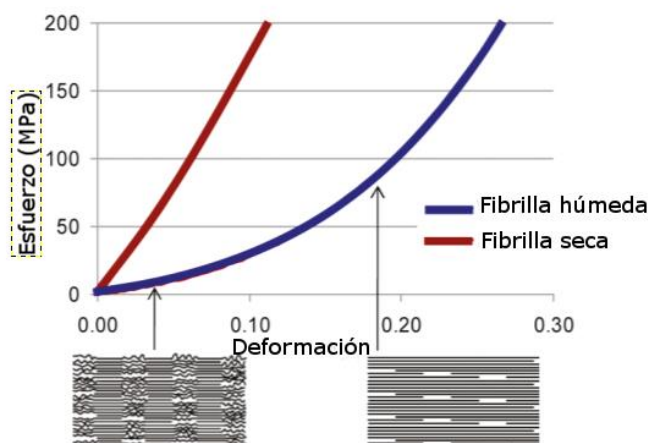
### 1.4.1 Propiedades de las fibras de Colágeno

Estudios realizados sobre las fibrillas de Colágeno (Gautieri, A., 2011; Wenger, M., 2007) muestran que las propiedades mecánicas dependen del origen de estas fibrillas. Para eliminar las incertidumbres acerca del origen del Colágeno se pueden tomar en cuenta las características mecánicas obtenidas a partir de un modelo atomístico obtenido por Gautieri, A. et al (2011), cuyos resultados se muestran en la tabla 1.3.

**Tabla 1. 3 Módulos de elasticidad para diferentes niveles jerárquicos de estructuras con Colágeno (Información extraída de: Hierarchical Structure and Nanomechanics of Collagen Microfibrils from the Atomistic Scale Up, Gautieri, A., 2011).**

Nivel Jerárquico	Módulo Elástico
Molécula de Colágeno	$4,8 \pm 2,0$ GPa
Micro-fibrilla de Colágeno (húmeda)	300 MPa (Baja deformación – hasta 10%) 1,2 GPa (alta deformación – mayor a 10%)
Micro-fibrilla de Colágeno (seca)	1,8 a 2,25 GPa (el modulo aumenta con la deformación)

La variación del Módulo de Elasticidad con respecto a la deformación se puede ver en la figura 1.25 donde se aprecian las pendientes de las curvas de esfuerzo-deformación para fibrillas húmedas y seca.



**Figura 1. 25 Efecto de la humedad sobre una microfibrilla de Colágeno (curvas esfuerzo-deformación). Se indica el grado de deformación en la parte inferior. (Gautieri, A., 2011)**

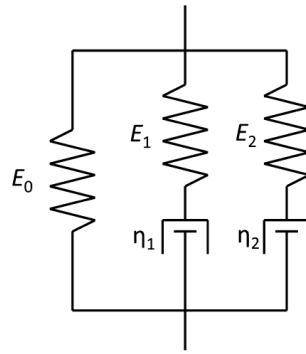
En adición a estos valores se recuerda que el origen de las fibrillas de Colágeno es importante. Sin embargo se han encontrado valores entre 0,2 GPa hasta 21 GPa que varían dependiendo del grado de humedad y el tipo de ensayo realizado (Wenger, M., 2007). Estos valores nos pueden orientar en los análisis de estructuras con Colágeno.

#### 1.4.2 Comportamiento de las fibras de colágeno

La presencia de agua en las estructuras con Colágeno ha mostrado tener gran influencia sobre las propiedades mecánicas de éstas. El agua es importante en parte debido a que las moléculas de Colágeno la requieren para mantener la configuración de microfibras, y por lo tanto mantener la estructura de las fibras. Por otro lado, un análisis realizado por Gautieri, A. (2011) sugiere que se presentan dos tipos de comportamiento para las fibrilla húmedas y secas. Cuando las fibrillas húmedas se someten a tensión su Módulo de Rigidez se incrementa por dos razones: las moléculas de Colágeno se desenredan hasta la deformación de aproximada de 10% de la fibrilla y partir de este punto las propias moléculas se estiran, proporcionando un incremento significativo de rigidez. En cuanto a las fibrillas secas; cuando se someten a tensión se presenta un “empaquetamiento” (compactación) de las moléculas de Colágeno hasta una deformación de 10% pero luego no existe un estiramiento de las propias moléculas, por lo tanto no se exhibe un aumento de rigidez pronunciada.

Una consideración importante que menciona Gautieri(2011) es que el entrecruzamiento (crosslink) entre moléculas y el deslizamiento entre moléculas en triple hélice solo son de importancia en rangos de deformación del 20-30%.

Las fibrillas de Colágeno poseen un comportamiento viscoelástico que ha sido modelado por Shen, Z. L. (2011) a través de ensayos creep y de relajación. El modelo consiste en 3 ramas en paralelo, un resorte en una rama y dos conjuntos resorte-amortiguador (modelo de Maxwell) en serie en las otras ramas, como se muestra en la figura 1.26.



**Figura 1. 26 Modelo del comportamiento viscoelástico de fibras de Colágeno. (Extraído de: Shen, Z.L. et al, Viscoelastic Properties of Isolated Collagen Fibrils, 2011)**

Las constantes<sup>5</sup> halladas del modelo son:

$$E_0 = 123 \pm 46 \text{ MPa} , E_1 = 13 \pm 6 \text{ MPa} , E_2 = 16 \pm 7 \text{ MPa}$$

$$n_1 = 7 \pm 2 \text{ s} , n_2 = 102 \pm 5 \text{ s}$$

Es muy posible que los mecanismos de comportamiento viscoelástico sean a partir de reordenamientos de las moléculas de Colágeno y las moléculas de agua. En el caso del Colágeno, las moleculares de éste podrían desenredarse y estirarse o deslizarse una con respecto a la otra. En el caso de las moléculas de agua, estas podrían rotar, trasladarse dentro de la fibra de Colágeno o ser expulsadas de la fibra de Colágeno (Shen, Z. L., 2011).

### 1.4.3 Influencia de fibras de Colágeno sobre las propiedades mecánicas de materiales biológicos

Las propiedades viscoelásticas de las escamas tendrán una relación con el comportamiento de sus componentes. Es por esto que para analizar el comportamiento que experimentan las escamas ante variaciones de temperatura sería de utilidad conocer la manera en que influyen las fibras de Colágeno. Debido a la falta de estudios acerca del comportamiento termo-mecánico de las escamas de pescado se relacionará la influencia que el Colágeno tiene sobre otros tejidos duros. Yamashita (2002) estudió

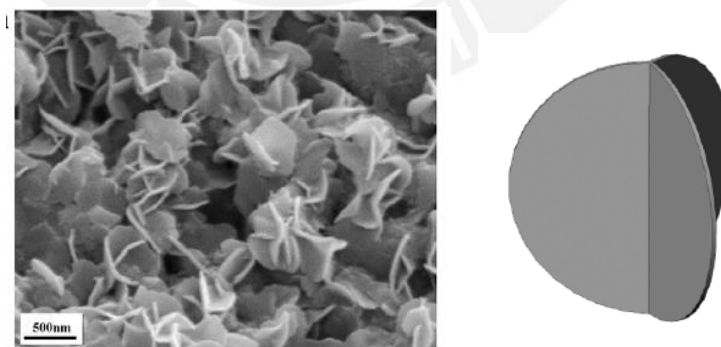
<sup>5</sup> Los valores de  $n_1$  y  $n_2$  son los tiempos de relajación mínimo y máximo en el modelo Maxwell-Weichert.

el efecto de la desnaturalización de las fibras de Colágeno en estructuras óseas, teniendo como resultado lo siguiente:

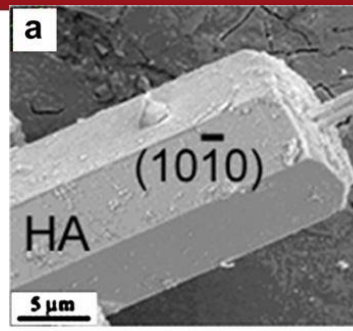
- El efecto de la desnaturalización del Colágeno tuvo poco o nulo efecto sobre el comportamiento viscoso ( $\tan(\delta)$ ).
- Se observaron mayores valores de  $\tan(\delta)$  en muestras húmedas en comparación con muestras secas.
- El módulo elástico no fue influenciado significativamente por ninguno de los parámetros antes mencionados (humedad y desnaturalización de Colágeno)
- A frecuencias constantes la desnaturalización de las moléculas de Colágeno en triple hélice tiene poco efecto sobre la visco-elasticidad del hueso, pero la humedad puede tener un rol importante.

### 1.5 Hidroxiapatita (HAP)

La Hidroxiapatita es un elemento importante en los tejidos duros como los huesos, caparazones, escamas de peces y en general otorgan rigidez a los tejidos. Los cristales presentes en las escamas de Paiche están en forma de disco (Lin, Y.S., 2011) como se muestra en la figura 1.27, mientras que se presentan en forma de prisma hexagonal en los huesos (Viswanath., B., 2010) (véase la figura 1.28).



**Figura 1. 27** Cristales presentes en escamas de Paiche (Extraído de Mechanical properties and the laminate structure of Arapaima gigas scales, Lin et al, 2011)



**Figura 1. 28** Cristal de Hidroxiapatita presentes en huesos (Extraído de: Effect of calcium deficiency on the mechanical properties of Hydroxyapatite crystals, Viswanath, B.)

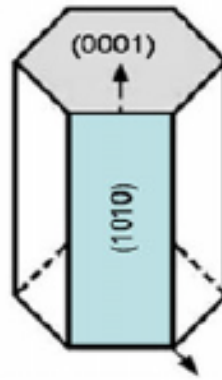
Debido a su geometría los cristales de Hidroxiapatita en forma de prisma hexagonal presentan anisotropía (Viswanath, B., 2010), lo cual indica que este comportamiento también podría presentarse en los cristales en forma de disco, ya que 3 discos forman una estructura con un eje principal.

### 1.5.1 Propiedades de los cristales de Hidroxiapatita

Saber-Samandari y Gross estudiaron las propiedades mecánicas de cristales de Hidroxiapatita encontrando que se presenta una rigidez mayor a lo largo de la dirección axial en comparación con la dirección transversal. La variación del módulo de rigidez debido a la anisotropía se muestra con valores en la tabla 1.4, las direcciones de interés se esquematizan con la figura 1.29.

**Tabla 1. 4** Modulo de rigidez en cristales de Hidroxiapatita (Adaptado de: Mechanical properties of hydroxyapatite single crystals from nanoindentation data, Zamiri, A., 2011)

Dirección de prueba	Módulo elástico E (GPa)
Axial (0001)	150,38
Transversal (1010)	143,56



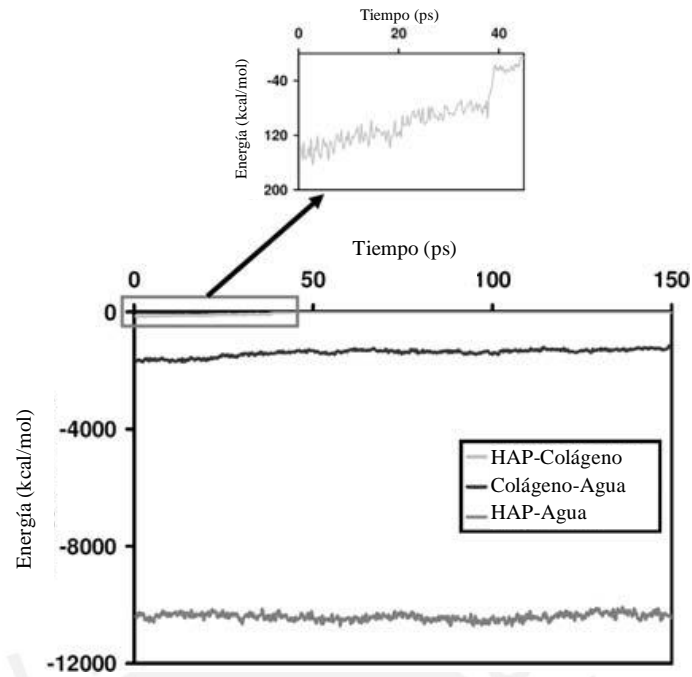
**Figura 1. 29 Geometría de cristales de Hidroxiapatita (Adaptado de: Mechanical properties of hydroxyapatite single crystals from nanoindentation data, Zamiri, A., 2011)**

### **1.5.2 Influencia de los cristales de Hidroxiapatita sobre las propiedades mecánicas de materiales biológicos**

Como se ha visto en la sección 1.5.1 la Hidroxiapatita tiene un alto Módulo de elasticidad (E) en comparación con las fibras de Colágeno. Esto convierte a los cristales de Hidroxiapatita en componentes que son los que otorgan las características de resistencia y rigidez a los tejidos como huesos, escamas y otros tejidos duros (Nyman, J., 2006).

En esta sección se tratarán los efectos de la Hidroxiapatita en los tejidos que conforma a través de un análisis de la interacción entre los cristales de Hidroxiapatita y otros elementos como el agua y las fibras de Colágeno.

Bhowmik et al (2007) estudiaron la mecánica de los cristales de Hidroxiapatita en los extremos de las fibrillas de Colágeno (sin estructura en hélice) a partir de lo cual se pudo deducir que las interacciones entre los cristales de Hidroxiapatita y las fibrillas de Colágeno se dan a través del agua presente. Esta información se obtuvo a partir de la relación entre las energías de interacción entre cristales de HAP - Agua, cristales de HAP - Colágeno y Agua - Colágeno tal como se presenta en la figura 1.30.



**Figura 1. 30 Energía de interacción entre: Cristales de HAP, Colágeno y agua. (Extraído de: Mechanics of molecular collagen is influenced by hydroxyapatite in natural bone, Bhowmik, R., 2007)**

El hecho de que la energía necesaria para romper las uniones entre Colágeno e Hidroxiapatita es mayor cuando hay presencia de agua indica el mecanismo de aumento de ductilidad de los tejidos de Colágeno-HAP debido al aumento de humedad.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS PARA CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se desarrolla un procedimiento de ensayo para poder determinar y luego estudiar el comportamiento dinámico-mecánico de la escama de Paiche, y el exoesqueleto de Carachama, lo cual también otorga a los lectores la capacidad de confirmar los resultados obtenidos, compararlos, o establecer diferencias con resultados de otros tipos de procedimientos. Sin embargo, para poder estudiar los resultados obtenidos de un ensayo dinámico-mecánico es necesario conocer la estructura y composición del material en cuestión, esto debido a que los componentes (microscópicos) tienen un alto grado de influencia en el comportamiento macroscópico de los materiales.

En el caso de las escamas de Paiche existen estudios previos de la morfología y composición por lo no fueron necesarios ensayos de caracterización. En el caso del exoesqueleto de Carachama se necesitaron realizar ensayos de termo-gravimetría, microscopía y difracción de rayos X para determinar su estructura y composición. La caracterización y procedimiento experimental para la caracterización del exoesqueleto de Carachama se desarrolla en la sección 2.1. En el caso de los ensayos dinámico-mecánicos, a pesar de que los materiales puedan parecer similares y el procedimiento también, se debe tener en cuenta que la geometría de la muestra, entre otros factores, dependen del módulo del material estudiado. Por ejemplo, en el caso del analizador DMA usado en este trabajo la tabla 2.1 muestra los parámetros recomendados para los diferentes tamaños de muestra.



**Tabla 2. 1 Parámetros preferidos para un tamaño de muestra dado. (Adaptado de Perkin Elmer – A Beginner's guide)**

Mejor opción	Módulo de material (Pa)	Configuración preferida	Espesor de muestra(mm)	Longitud libre (mm)	Velocidad de calentamiento ideal (°C/min)
	$10^{10}$ a $10^6$	Tracción	<0,02	2	5
X	$10^{10}$ a $10^5$	Tracción	0,02 a 1	2 a 10	5
X	$10^{10}$ a $10^6$	Solo Voladizo	1 a 2	5 a 10	3
X	$10^{10}$ a $10^6$	Solo Voladizo	2 a 4	10 a 15	2
	$10^{10}$ a $10^6$	Solo Voladizo	>4	15 a 20	1
X*	$10^{10}$ a $10^6$	Doble voladizo	2 a 4	10 a 15	2
X	$10^{12}$ a $10^8$	Deflexión en 3 puntos	1 a 3	10 a 20	3
	$10^{11}$ a $10^7$	Deflexión en 3 puntos	>4	15 a 20	2
X	$10^7$ a $10^2$	Corte simple	0,5 a 2	5 a 10 (diámetro)	$\leq 2$
	$10^7$ a $10^2$	Compresión	0,5 a 10 (altura o espesor)	5 a 10 (diámetro)	$\leq 2$

**ANCHO** Generalmente el ancho no es crítico y un ancho de 5 mm es recomendado (una muestra más ancha talvez no se sostenga de forma uniforme en las abrazaderas). Un valor menor debería usarse para una muestra rígida en tracción (1 a 2 mm)

## 2.1 Caracterización previa de exoesqueleto de Carachama

Las placas de Carachama poseen dos zonas diferenciadas, una de color claro que cumple la función de protección contra predadores y otra oscura que cumple la función de unir la placa a la epidermis del pez. La zona de la escama que será evaluada en los diversos ensayos será la parte que cumple la función de protección en la escama (se muestra en la figura 2.1).



**Figura 2. 1 Zonas de extracción de muestras para microscopía. Una línea separa las zonas de protección y unión de la placa de Carachama.**

### 2.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Se requiere conocer la organización estructural de las escamas para analizar de manera más acertada el comportamiento interno. En el caso de las escamas de Paiche, como se ha visto en el capítulo 1, la principal característica evaluada con microscopía es la sección transversal de la escama, y a través de la observación de la sección se visualizan características distintas para las capas externa e interna. Teniendo como base el estudio de escamas de Paiche, en el caso del exoesqueleto de Carachama se toman en cuenta como zonas de interés: La capa externa, la capa interna y la sección transversal de las placas de Carachama.

#### Equipo

Microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 650 con detector EDS bajo vacío 5 kV.

#### Preparación de muestras

Las superficies que se observan en el microscopio deben mantener la forma del material, esto no es problema en el caso de las muestras de capa externa e interna ya que están expuestas, sin embargo, en el caso de la superficie de sección transversal se requiere una forma especial para la obtención de tal forma que permanezca leal a la estructura inicial. El procedimiento usado para obtener una superficie de sección transversal adecuada para observar es usando una fractura en frío.

Para obtener una superficie de fractura en frío se siguieron los siguientes pasos:

- A. Sumergir la placa de Carachama en Nitrógeno líquido (en la figura 2.2 se muestra el contenedor en el cual se sumergió la muestra).

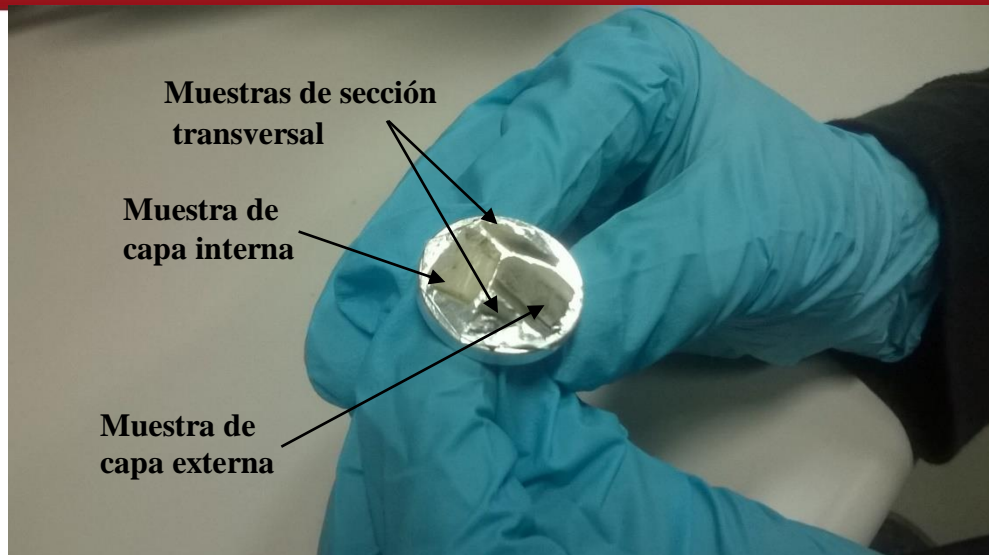


**Figura 2. 2 Envase con nitrógeno líquido.**

- B. Usar una herramienta para fracturar la placa.
- C. Cortar las placas para que cada muestra tenga una altura entre 1-2 mm (distancia de superficie a observar hasta la superficie de apoyo) para colocar todas dentro del microscopio de forma simultánea.

### **Procedimiento de ensayo**

Se usaron 4 muestras en total: 2 de la sección transversal, 1 de la capa externa y 1 de la capa interna. Cada una de las muestras se pegó a una base como se ve en la figura 2.3. Las superficies superiores (no pegadas a la base) de las muestras se ubicaron lo más paralelas posible a la superficie base. El uso de la computadora (software especial), la manipulación de las muestras y el enfoque del microscopio estuvieron a cargo del personal capacitado del laboratorio de materiales PUCP.



**Figura 2. 3** Muestras pegadas en la base, la superficie expuesta es la de interés para observar en el microscopio.

### 2.1.2 Termo-gravimetría

Como se sabe, en las ciencias de los materiales existen 3 tipos de materiales básicos: metales, cerámicos y polímeros. Los puntos de fusión de cada tipo de material son distintos, siendo los polímeros los materiales con los puntos de fusión (y evaporación) más bajos. Además, los cerámicos y los metales presentan, en general, mejores propiedades mecánicas. En un material compuesto es necesario saber el porcentaje de cada tipo de material ya que esto influye en las propiedades mecánicas, para esto se usan los ensayos termo-gravimétricos.

La termo-gravimetría es un ensayo que consiste en la medición del peso de una muestra mientras ésta es calentada. En el caso de materiales compuestos como los que se estudian en este documento; que están compuestos por biopolímeros (dado su origen biológico) y por cerámicos (debido a que son estructuras óseas) este ensayo iniciará con una muestra de material cerámico y polimérico; pero, al calentarse, la parte polimérica se evaporará, quedando solamente la porción cerámica. El peso final de la muestra nos indicará el peso, y por lo tanto también el porcentaje, de porción cerámica en el material.

## Equipo

El equipo usado fue un TGA – Perkin Elmer, mostrado en la figura 2.4, que usa el software Pyris. Este equipo fue usado para la caracterización de propiedades térmicas de las escamas de Paiche (Torres, F., 2012) y por lo tanto tiene un rango de operación adecuado para la caracterización del exoesqueleto de Carachama.



Figura 2. 4 Equipo TGA-Perkin Elmer usado, se identifica la ubicación del horno del equipo.

## Preparación de muestra

La muestra en polvo para el ensayo se elaboró con una lima fina de acero reforzado nueva para evitar que la muestra se mezcle con partículas remanentes de una herramienta usada. El procedimiento de obtención de la muestra fue el siguiente:

- A. Se pesó una lámina de aluminio sobre la cual se depositaría la muestra, el peso fue de 0,072 g.
- B. Se limó la parte externa de una escama dorsal de Carachama depositando el polvo sobre la lámina de aluminio pesada.
- C. Se pesó la lámina de aluminio junto con la muestra en polvo (mostrada en la figura 2.5) y se obtuvo un peso de 0,089 g, es decir, 17 mg de muestra.

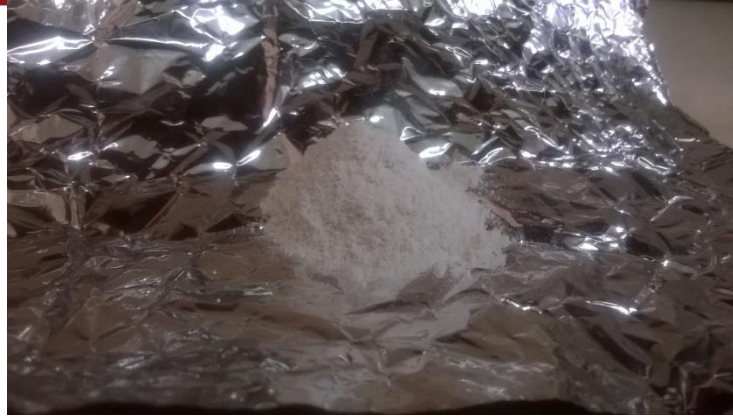


Figura 2. 5 Muestra en polvo para el ensayo Termo-gravimétrico

### Procedimiento de ensayo

El ensayo es automático ya que el equipo realiza las acciones enteramente con software, sin embargo, es necesario realizar pasos previos y establecer los parámetros de ensayo.

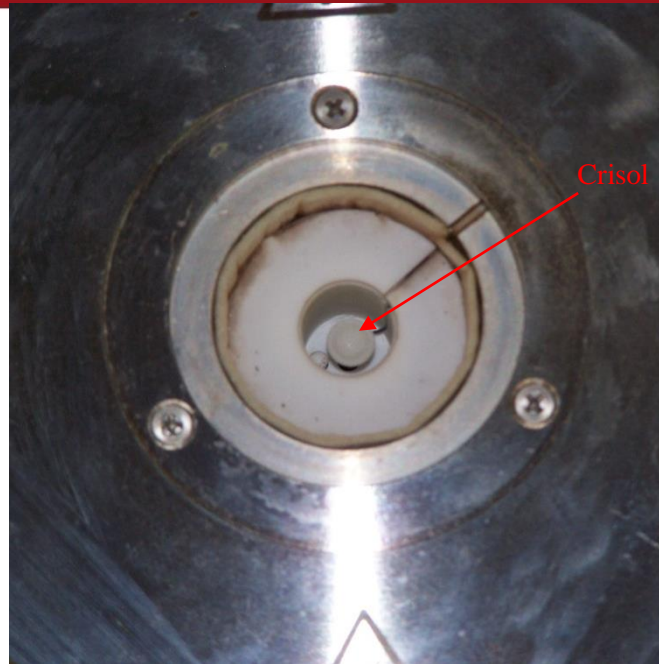
La obtención de los parámetros de ensayo se basaron en los indicados en el manual del equipo y los ensayos realizados por Uskokovic (2003) sobre materiales compuestos por HAP y Colágeno. Los parámetros de ensayo fueron:

- Rango de temperaturas: 30-900°C.
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min (sugerencia de equipo Perkin Elmer – TGA<sup>6</sup>)
- Muestra entre 2-50 mg, (sugerencia de equipo Perkin Elmer – TGA).

Los pasos previos al inicio del ensayo fueron los siguientes:

- A. Se encendió la balanza termogravimétrica y dispuso una temperatura de crisol (se muestra en la figura 2.6) de 20°C. Esto se realiza ya que el horno normalmente permanece cerrado, pero debe tener una temperatura de 20°C al momento en que se deposita la muestra o se puede descalibrar el control de temperatura.
- B. Se limpió el crisol de la balanza termogravimétrica (TGA), de las muestras remanentes en el horno producto de otros ensayos.

<sup>6</sup> TGA: Thermo-gravimetric analysis.



**Figura 2. 6 Ubicación de crisol que contiene las muestras durante el ensayo termo-gravimétrico.**

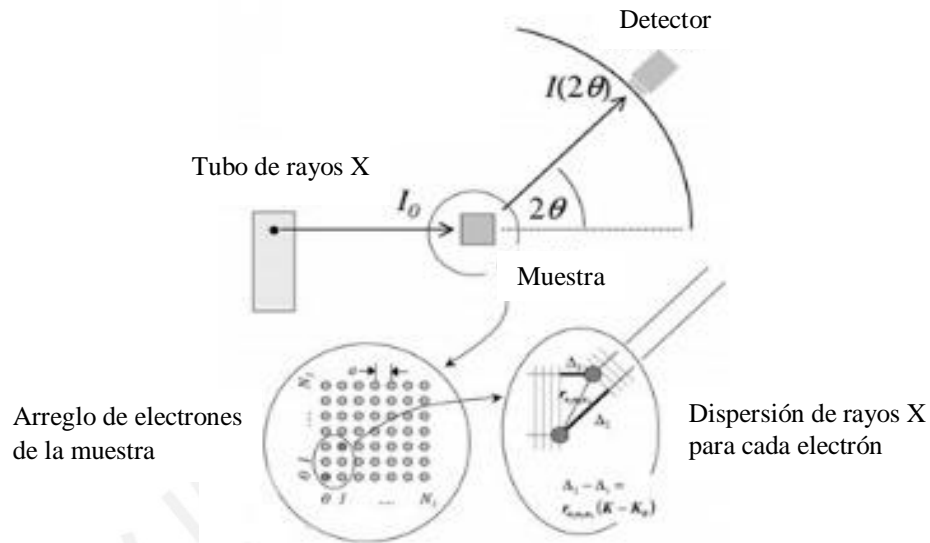
- C. Se colocó el crisol dentro del TGA y luego de 10 minutos se taró el peso, con esto la balanza del equipo puede calcular el peso adicional que representa la muestra (cuando se introduzca).
- D. Se colocó la muestra en el crisol y luego de 10 minutos (para que los sensores se estabilicen) se pesó la muestra, obteniéndose un peso de 12 mg de muestra que es adecuada para el equipo (entre 2-50 mg).
- E. Se abre el suministro de Nitrógeno de ultra alta pureza, el cual genera una atmósfera protectora para la muestra en el crisol.

Una vez realizados estos pasos se introducen los parámetros de ensayo en el software Pyris y se realiza el ensayo automáticamente.

### **2.1.3 Difracción de rayos X**

Los ensayos de Difracción de rayos X (XRD) se usan para determinar la composición de una muestra, la estructura cristalina, el tamaño de cristales, entre otros. El XRD somete las muestras a rayos X, los cuales son dispersados por los electrones de la muestra; los rayos dispersados producen un patrón 'difractado' que es detectado por los sensores de la máquina de ensayo. El patrón difractado es el que otorga la

información de la estructura cristalina de la muestra. En la figura 2.7 se muestra un esquema del ensayo.



**Figura 2. 7** Se muestra la difracción de rayos X provocada por los electrones de la muestra. En este caso la muestra es cristalina como se puede observar en la ampliación del arreglo de electrones. Además se muestra una magnificación de la dispersión de los rayos X por parte de los electrones.

### Preparación de muestras

Para el ensayo se usaron 3 gramos de exoesqueleto de Carachama en polvo que se obtuvo con el uso de una lima al igual que la muestra obtenida para la termogravimetría. La muestra se pesó de forma similar al procedimiento descrito en la sección 2.1.2 y se almacenó, como se observa en la figura 2.8, para su posterior uso.



**Figura 2. 8** Muestra en polvo para el ensayo de Difracción de Rayos X



### Procedimiento de ensayo

El ensayo se realizó en el pabellón de Física de la U.N.M.S.M. por parte del personal del laboratorio. El equipo usado para la difracción de rayos X fue un Difractómetro de Bruker, modelo D8-Focus con las siguientes especificaciones:

- Tubo de Cu con longitud de onda correspondiente a  $K_{\alpha 1}$ -Cu de  $\lambda=1,5406\text{\AA}$ .
- Rango angular de análisis ( $2\theta$ ):  $10^\circ$  a  $80^\circ$  con paso de  $0,02^\circ$  y tiempo de paso de 12 s.
- Voltaje de salida del tubo de 40 kV.
- Corriente de salida del tubo: 40 mA.
- El tipo de detector fue un contador de centelleo.

### 2.2 Ensayos dinámico mecánicos

Para medir las propiedades viscoelásticas de las muestras se utilizó un Analizador dinámico-mecánico – DMA 7e marca Perkin Elmer mostrado en la figura 2.9. El equipo funciona con el software Pyris y un suministro de gas Nitrógeno de ultra alta pureza. Como ya se ha mencionado anteriormente en el documento, los ensayos dinámico-mecánicos pueden realizarse en distintas configuraciones, en este caso el equipo se usará para realizar ensayos de tipo deflexión en la configuración de deflexión en 3 puntos (3 Point Bending) con variación de temperatura. Se escogió la configuración de ensayo en base a las limitaciones del equipo (no puede realizar variaciones en frecuencia) y debido a que el ensayo con variación de temperatura provee información para la determinación de comportamientos estructurales en el material.



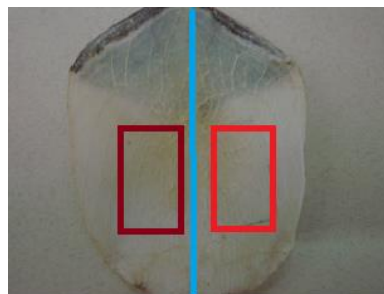
**Figura 2. 9 Analizador Dinámico-Mecánico**

En los apartados 2.2.1 y 2.2.2 se indica la preparación de muestras y procedimiento de ensayo para las muestras de escamas de Paiche y exoesqueleto de Carachama respectivamente. Se recomienda la lectura de la sección 1.2 para la mejor comprensión del funcionamiento de los ensayos dinámico-mecánicos con variación de temperatura.

### 2.2.1 Escama de Paiche

- **Preparación de muestras**

En el presente trabajo se utilizaron las zonas de las escamas indicadas en la figura 2.10. Dentro de estas zonas, se extraerán muestras rectangulares con el lado mayor paralelo al eje de simetría de las escamas. Se evitará que las muestras contengan trazas de la zona oscura (zona de traslape de escamas en Paiche) debido a que tiene una mineralización distinta y no es el material que se estudia en este documento.

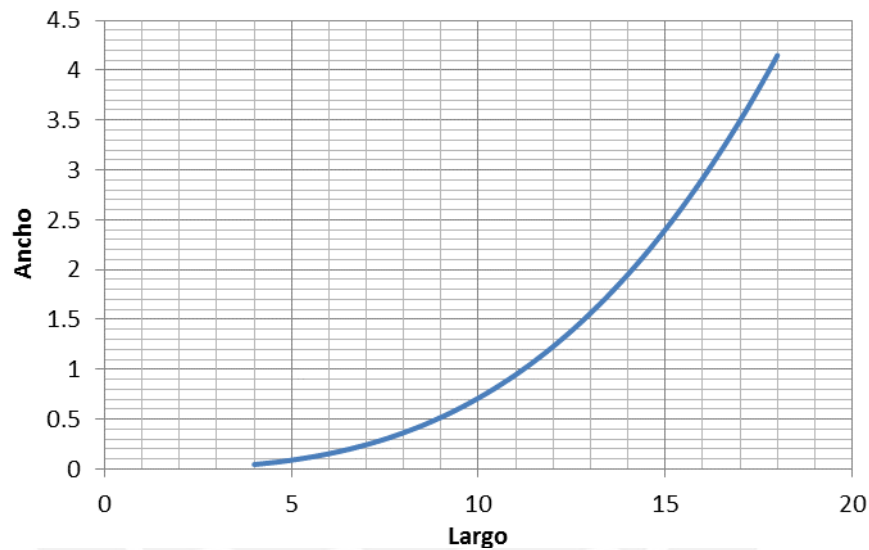


**Figura 2. 10 Escama de Paiche, se muestran las zonas que se usarán de muestra (rojo) y el eje de simetría (celeste)**

En principio, la geometría de la muestra se determinó usando la norma ASTM para la cual las medidas de muestra son 18x4x1 mm, sin embargo, para evitar deformaciones

térmicas excesivas, las cuales pueden provocar resultados erróneos, se prefirieron geometrías menores que presenten también menores deformaciones térmicas.

Sabiendo que los valores obtenidos de modulo elástico y  $\tan(\delta)$  dependen de un factor geométrico 'b', como se ve en las ecuaciones 1.10 y 1.12, se ajustó la geometría para tener una muestra de menores dimensiones, pero que aún mantengan el mismo factor 'b'. Para calcular las nuevas dimensiones se usó la ecuación 1.13 y se tomó en cuenta que las escamas tienen un espesor de 1 mm que debe permanecer constante, así, los valores de ancho y largo que pueden tener las muestras se grafican en la figura 2.11.



**Figura 2. 11 Posibles valores de ancho y largo para las muestras de escama de Paiche.**

Debido a que el equipo cuenta con una plataforma de ensayo de 10 mm de largo se escogió un largo de 13 mm para tener un sobredimensionamiento mayor a 10% en cada extremo de la muestra. El ancho de muestra para el largo de 13 mm es de 1,6 mm, con lo cual se tienen las dimensiones totales de las muestras.

En la tabla 2.2 se puede apreciar la geometría de muestras usadas en estudios previos sobre biomateriales con estructuras de Colágeno e Hidroxiapatita (Mardas, M. et al / Yamashita, J. et al), las cuales son similares a las obtenidas usando el factor geométrico y las normas ASTM; esto confirma la validez de las dimensiones usadas.

**Tabla 2. 2 Medidas usadas en ensayos DMA de biomateriales compuestos por HAP-Colágeno, medidas recomendadas por ASTM y dimensiones finales de las muestras para los ensayos DMA.**

	DMA de hueso humano (Yamashita, 2001)	Medidas según norma ASTM D5023	DMA de escamas de Paiche (factor geométrico b)
Espesor t (mm)	1,5	1	1
Ancho b (mm)	2,5	4	1,6
Largo (mm)	12	18	13

Conociendo el tamaño de las muestras se procede a elaborar las muestras siguiendo los siguientes pasos:

- A. Usar una tijera para cortar una porción con medidas ligeramente superiores a las requeridas.
- B. Ajustar las medidas con una herramienta motorizada acoplada a un disco cerámico para el desbaste, conjunto mostrado en la figura 2.12.



**Figura 2. 12 Herramienta motorizada manual usada para obtener las medidas apropiadas de las muestras.**

- **Procedimiento de ensayo**

Siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D5023 para ensayos dinámico-mecánicos 3-Point Bending en polímeros:

- A. Medir el largo y ancho de la muestra lo más cerca posible a los ejes centrales.
- B. Centrar la muestra en la plataforma de ensayo, con el eje mayor perpendicular a la punta de la probeta del equipo analizador y a los apoyos.

- C. Precargar la muestra para evitar movimiento, el equipo debe mostrar una carga positiva.
- D. Seleccionar la frecuencia de ensayo apropiada, en este caso la norma propone un rango de frecuencias de entre 0,01 – 500 Hz, la frecuencia tendrá un efecto sobre el comportamiento mecánico de las muestras, se ha visto que las altas frecuencias generan un incremento del módulo de rigidez de un material viscoelástico (Menard, K., 1999). En nuestro caso usaremos un ensayo con temperatura variable y frecuencia constante, por lo que evitaremos que la frecuencia influya en los resultados. Por lo tanto la frecuencia debe mantenerse en valores mínimos, se seleccionará una frecuencia de ensayo de 1 Hz que también concuerda con los ensayos realizados sobre huesos (Yamashita, 2001 / Mardas, 2009).
- E. Seleccionar la amplitud dentro de la zona de comportamiento elástico del material. Realizar un ensayo de deformación si es que no se conoce la región elástica del material. En base al conocimiento del Módulo de elasticidad a través de indentación se calculó que las cargas: Estática = 300 mN y Dinámica = 100 mN provocarán una deflexión menor a 1  $\mu\text{m}$ , la cual es la deflexión máxima que la fuerza debe provocar sobre las muestras según el manual de Perkin Elmer.
- F. Seleccionar la variación de temperatura adecuada. En nuestro caso la empresa Perkin Elmer indica que para el ensayo 3-Point Bending en el equipo DMA 7e, la variación adecuada para ensayar materiales duros es de 3°C/min para muestras con un espesor de 1-3 mm. Debido a que el material estudiado es poco homogéneo debido a ser de origen biológico se usará una velocidad de calentamiento de 2°C/min para evitar inestabilidades en los ensayos.

Se realizarán como mínimo 3 repeticiones de ensayo para determinar los patrones de comportamiento promedio.

### 2.2.2 Exoesqueleto de Carachama

- **Preparación de muestras**

Las dimensiones de las placas de Carachama son menores en comparación a las escamas de Paiche. Se observan dos tipos de placas: las dorsales y las laterales. Debido a que las placas dorsales tienen geometrías que no se adaptan al ensayo dinámico-

mecánico (curvatura excesiva), en los ensayos se utilizarán las placas laterales señaladas en la figura 2.13.

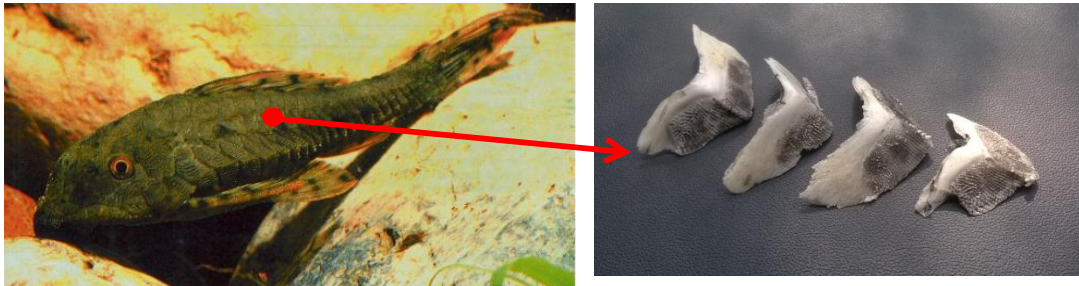


Figura 2. 13 Placas dorsales de Carachama y posición de donde se extraen.

Se usarán muestras de las mismas dimensiones que las usadas para ensayos con escamas de Paiche, las cuales son mostradas en la tabla 2.3. Una ventaja de usar muestras con las mismas dimensiones es que disminuirá la incertidumbre al comparar los ensayos realizados a las dos materiales. Por lo dicho anteriormente las escamas de Carachama tendrán la siguiente geometría.

Tabla 2. 3 Medidas de muestras de exoesqueleto de Carachama para los ensayos dinámico-mecánicos.

Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
13	1,6	1

- **Procedimiento de ensayo**

Los parámetros de ensayo serán similares a los aplicados a los ensayos en escamas de Paiche comparar las características de ambas muestras, sin necesidad de realizar cálculos (por ejemplo en el factor de forma). Sin embargo debido a que las muestras son de estructura ósea se tomará un rango de temperatura de 0 a 250 °C, que incluye el rango de 20-200°C usado en muestras de huesos (Mardas, “The influence of low temperatures on dynamic mechanical properties of animal bone”,2009). Así, los parámetros de ensayo serán:

- Fuerza estática = 300 mN
- Fuerza dinámica = 100 mN
- Frecuencia de oscilación = 1 Hz

- Velocidad de calentamiento =  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Rango de temperaturas = 0 a  $250^{\circ}\text{C}$

El procedimiento de ensayo será similar al realizado en escamas de Paiche (ver sección 2.1) y se harán 3 repeticiones como mínimo.



## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de los ensayos realizados, así como la interpretación de los mismos. Los ensayos de termo-gravimetría, difracción de rayos X y microscopía del exoesqueleto de Carachama se explican de forma general ya que el documento se enfatiza en el estudio mediante ensayos dinámico-mecánicos.

#### 3.1 Caracterización de escamas de Paiche

##### 3.1.1. Comportamiento dinámico-mecánico de escamas de Paiche

###### Resultados de ensayos

Las curvas del módulo elástico ( $E'$ ) y factores de pérdida ( $\text{Tan}(\delta)$ ) obtenidas de los 4 ensayos se muestran en la figura 3.1. Para observar mejor el comportamiento del material, es decir, la variación de  $E'$  y  $\text{Tan}(\delta)$  con respecto a la temperatura, se presentan las curvas en escala logarítmica en la figura 3.2.

En las curvas de la figura 3.1 se observa que el valor del factor de pérdida ( $\text{Tan}(\delta)$ ) oscila entre 0,1 y 0,25 (sin tomar en cuenta la el incremento sustancial que ocurre a altas temperaturas), mientras que la magnitud de los módulos elásticos a flexión varían entre 1,8 y 7,2 GPa. Además, el valor del módulo elástico a temperatura ambiente está en el rango de 1,6 a 3,4 GPa; estos valores están en el rango aproximado del módulo elástico de las fibrillas de Colágeno y el de la escama de Paiche que son de 1,2 GPa



(Lin, Y.S., 2011) y 1,83 GPa (Gautieri, A., 2011) respectivamente. Es posible que las variaciones entre las magnitudes de los módulos elásticos (hallados en este documento y en otros artículos) sea debido a las diferentes formas de ensayo usadas, en nuestro caso determinamos el módulo elástico a partir de una deflexión, sin embargo, los valores de módulo fibrillas y escamas de Paiche extraídos de bibliografías utilizaron simulaciones y nano-indentación para la determinación del módulo elástico.

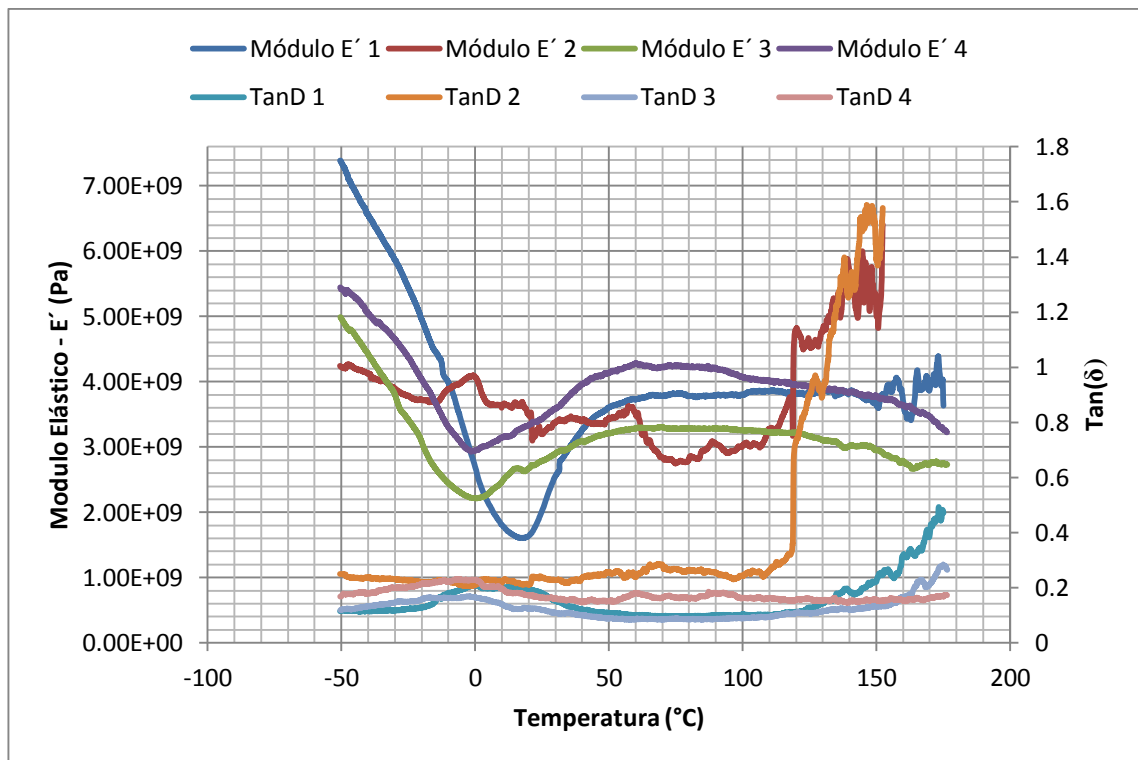
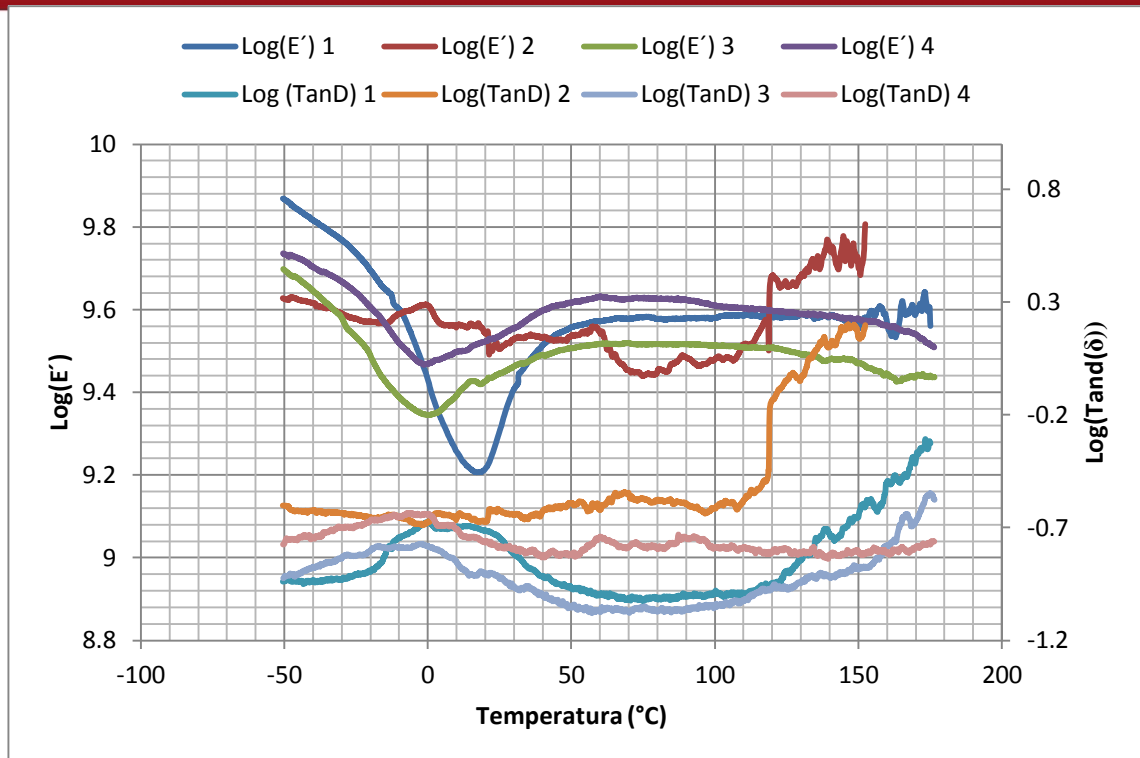


Figura 3. 1 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en escamas de Paiche.

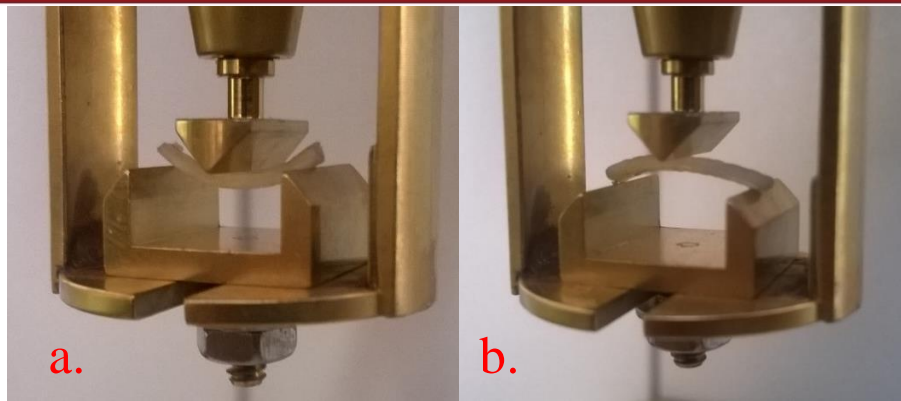


**Figura 3. 2 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en escamas de Paiche, mostrados en escala logarítmica.**

En cuanto a las muestras, se aprecia el estado inicial de éstas en la figura 3.3, también se observan las deformaciones térmicas al final de los ensayo en las figuras 3.4.a y 3.4.b. No se observó cambios en la coloración, lo cual indica que el Nitrógeno suministrado aisló adecuadamente la muestra y no hubo cambios en la composición química debido al incremento de temperatura.



**Figura 3. 3 Muestra antes de iniciar el ensayo dinámico-mecánico.**



**Figura 3. 4 Deformaciones de las muestras luego de los ensayos dinámico-mecánicos. La deformación de la imagen 'a.' se observó en los ensayos 1, 3 y 4 mientras que la deformación de la imagen 'b.' se observó en el ensayo 2.**

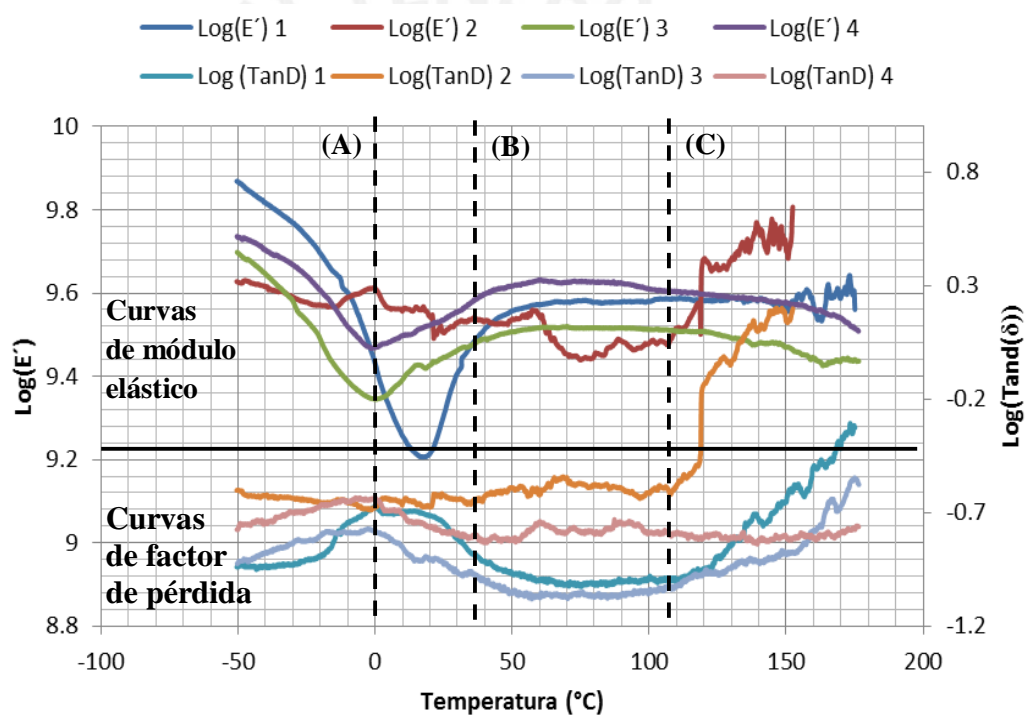
Las deformaciones son producidas por una carga (momento o fuerza) sobre la muestra; se conoce que la fuerza aplicada a la muestra durante los ensayos fue de 400 mN en total, que es un valor bajo para haber producido la deformación. La otra alternativa probable es que, debido a que las escamas son un material compuesto laminado, la temperatura produjera esfuerzos térmicos que deformaron el material.

### Análisis de curvas

En las curvas de los ensayos 1,3 y 4 se pueden apreciar comportamientos similares, mientras que en las curvas del ensayo 2 hubo una variación muy considerable del comportamiento con respecto a los demás ensayos. Primero se analizará el comportamiento presentado en los ensayos 1,3 y 4 y en segundo lugar se explicará el motivo del comportamiento anómalo del ensayo 2.

Los ensayos 1,3 y 4 presentan 2 puntos de interés: Una temperatura de transición que ocurre a los 0°C y una variación de  $\text{Tan}(\delta)$  a los 110°C. La temperatura de transición vítrea es notoria debido a que a los 0°C se presentan dos factores: Una disminución del módulo elástico en la zona a la izquierda de la línea (A) en la figura 3.5, y el otro factor es el pico en la curva de  $\text{Tan}(\delta)$ , esta última observada en la línea (A) de la figura 3.5 . Se puede observar también que después de la temperatura de transición vítrea (que ocurre a los 0°C) el módulo elástico tiende a mantenerse constante, lo cual es llamada la zona “rubbery plateu” o meseta gomosa presente entre la líneas (B) y (C) de la figura 3.5, cabe destacar que la meseta gomosa es la zona que normalmente sigue a la  $T_g$ , como se mostró en la figura 1.13.

El fenómeno a los  $0^{\circ}\text{C}$  también puede estar relacionado a la influencia del agua en las muestras, como se sabe, la temperatura de fusión del agua es de  $0^{\circ}\text{C}$ . Si tenemos en cuenta que por debajo de los  $0^{\circ}\text{C}$  existen cristales de hielo dentro de las muestras, estos cristales incrementarían la rigidez de las muestras y a partir de los  $0^{\circ}\text{C}$  la rigidez se reduciría por la desaparición de los cristales de hielo. Además, como se ha presentado en el capítulo 1, el agua tiene un rol importante entre los componentes de la escama de Paiche (Hidroxiapatita, Colágeno); cuando la temperatura aumente desde los  $0^{\circ}\text{C}$  el agua reducirá el módulo elástico aún más ya que, como se vio en la figura 1.23, las muestras húmedas son menos rígidas que las muestras secas.



**Figura 3. 5 Zonas de interés en las curvas obtenidas con los ensayos dinámico-mecánicos. Las líneas (A), (B) y (C) son usados para referenciar los fenómenos.**

El segundo fenómeno que se presenta en los ensayos 1,3 y 4 es el incremento de  $\text{Tan}(\delta)$  a partir de aproximadamente  $110^{\circ}\text{C}$ , el cual puede ser debido a la desnaturalización de las fibras de Colágeno. Como se explicó en el capítulo 1, las cadenas moleculares de Colágeno tienen una estructura en hélice (véase la figura 1.18) que forman las fibras de Colágeno, ésta estructura le otorga propiedades mecánicas superiores a las fibras de Colágeno en comparación con otros tejidos (formados por Colágeno) que carecen de una estructura compleja. La desnaturalización del Colágeno es la pérdida de la

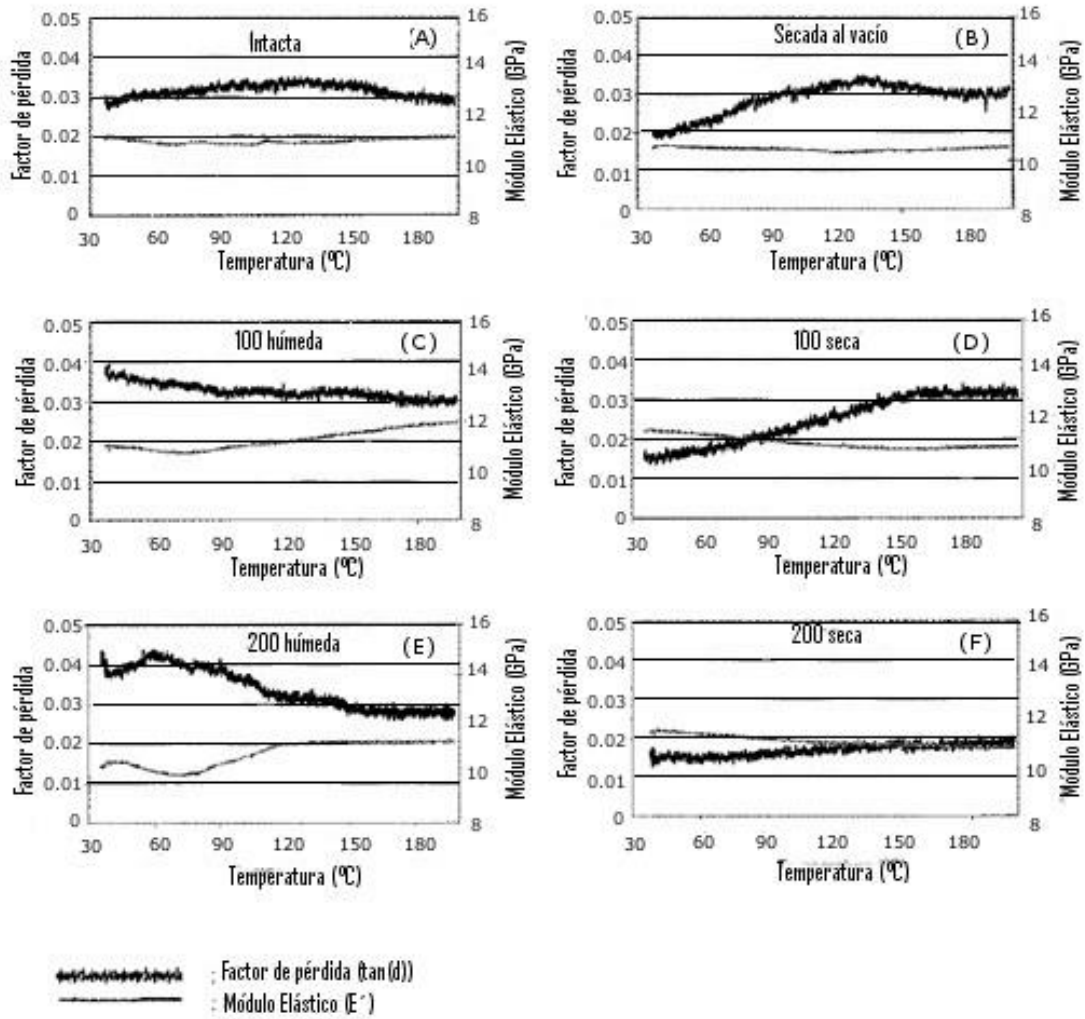
estructura en hélice, la cual es provocada por la temperatura y, en éste caso, la desnaturalización provoca un incremento del módulo de pérdida<sup>7</sup>. Éste último representa el comportamiento viscoso del material, su incremento indica un incremento de la movilidad molecular dentro del material, que en éste caso es la movilidad de la moléculas de Colágeno; la desnaturalización del Colágeno implica una pérdida de enlaces químicos sin los cuales las moléculas tienen mayor movilidad o más “grados de libertad<sup>8</sup>”.

La desnaturalización del Colágeno afecta el módulo de pérdida y por lo tanto también el factor de pérdida (véase la ecuación 1.12), sin embargo no afecta el módulo elástico, el cual, en general no cambia a los 110°C. El hecho de que la desnaturalización no afecte el módulo elástico nos indica que la Hidroxiapatita es el componente que otorga rigidez a las escama. Resultados similares con respecto a la de naturalización del Colágeno fueron observados por Yamashita (2002) en huesos, materiales también conformados por Hidroxiapatita y Colágeno; tal como se observa en la figura 3.6. En estos ensayos a los 110°C no se observa una disminución o aumento drástico del módulo elástico en huesos.

---

<sup>7</sup> Como se explicó en el capítulo 1, los materiales visco-elásticos como las escamas pueden ser representados por un conjunto resorte-amortiguador. El resorte representa el módulo elástico mientras que el amortiguador representa el módulo de pérdida.

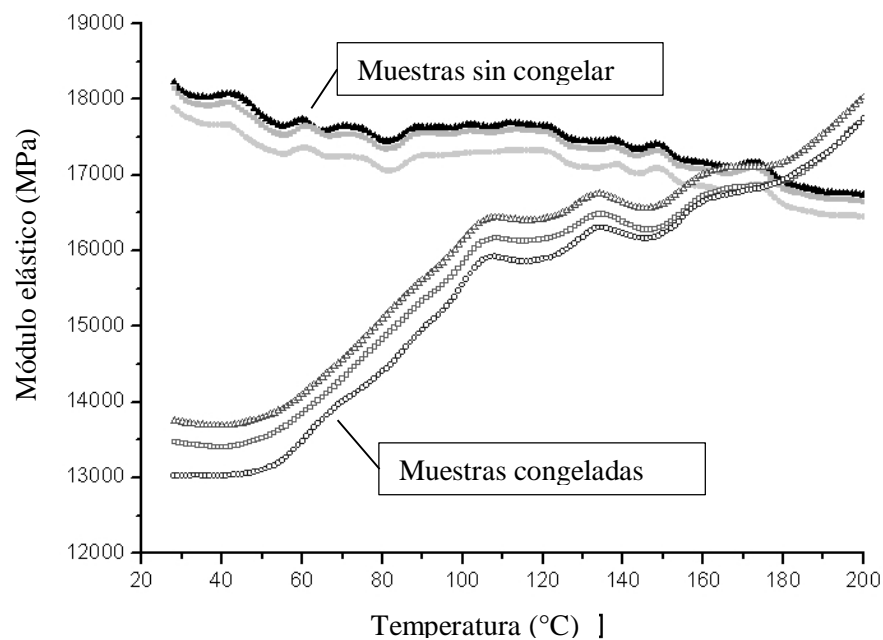
<sup>8</sup> El número de grados de libertad indica la cantidad de posibles movimientos de un cuerpo. En éste caso el término grado de libertad indicaría una mayor movilidad de moléculas de acuerdo a los movimientos planteados en la figura 1.14.



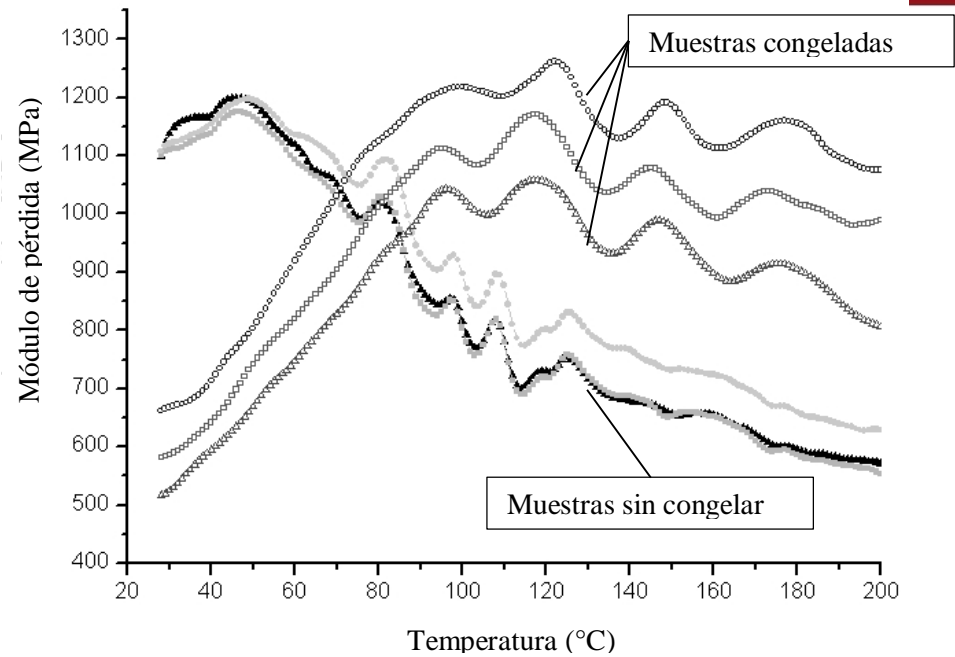
**Figura 3. 6 Resultados de ensayos dinámico-mecánicos de muestras de huesos, realizados por Yamashita. (Adaptado de: "Collagen and bone viscoelasticity: a dynamic mechanical analysis", 2002). El módulo elástico no varía debido a la desnaturalización de Colágeno.**

En segundo lugar, en las curvas obtenidas del ensayo 2 se observa un comportamiento distinto a los demás ensayos, no hay puntos claros en las transiciones. Sin embargo, al igual que en el primer ensayo se puede observar que también se presenta un incremento del factor de pérdida  $Tan(\delta)$  alrededor de los  $120^{\circ}C$ , que debería tratarse de la desnaturalización del Colágeno. La notoria diferencia en los resultados del ensayo 2 puede ser debido a la deformación que tuvo la muestra durante el ensayo, a diferencia de los demás ensayos, la muestra del ensayo 2 presentó una deformación en dirección opuesta a la fuerza aplicada por la probeta, tal como se muestra en la figura 3.4. Esta deformación introdujo una rigidez adicional, por esto el módulo elástico se mantuvo constante y no cayó a los  $0^{\circ}C$  como sí ocurrió en los demás ensayos.

Finalmente, siendo las escamas estructuras compuestas por Colágeno e Hidroxiapatita es razonable comparar su comportamiento con huesos, los cuales tienen la misma composición. En los ensayos dinámico-mecánicos de huesos de animales mostrados en las figuras 3.7 y 3.8 se observa que el congelamiento deteriora sus propiedades mecánicas, plasmado en la disminución de módulo elástico y módulo de pérdida. El posible deterioro de la escama de Paiche por el congelamiento puede ser la causa del pico mínimo de módulo elástico encontrado en el intervalo de 0-10°C en los ensayos 1,3 y 4.



**Figura 3. 7 Pérdida de módulo elástico en huesos congelados. (Adaptado de: The influence of low temperatures on dynamic mechanical properties of animal bone, Mardas, 2009)**



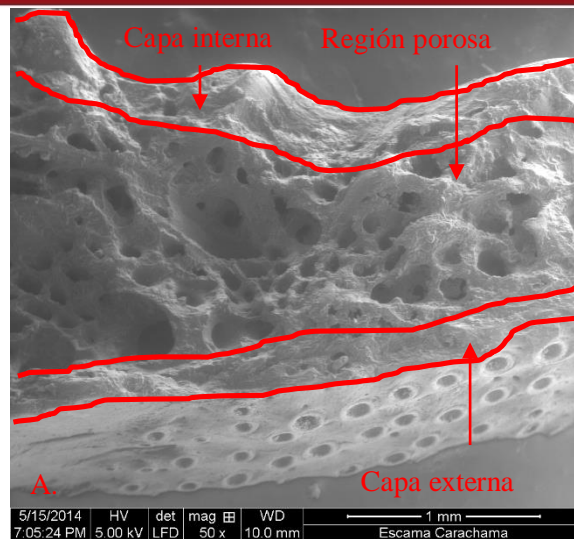
**Figura 3. 8 Reducción de módulo de pérdida (capacidad de disipar energía) en hueso debido a congelamiento (Adaptado de: The influence of low temperatures on dynamic mechanical properties of animal bone, Mardas, 2009)**

## 3.2 Caracterización del exoesqueleto de Carachama

### 3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

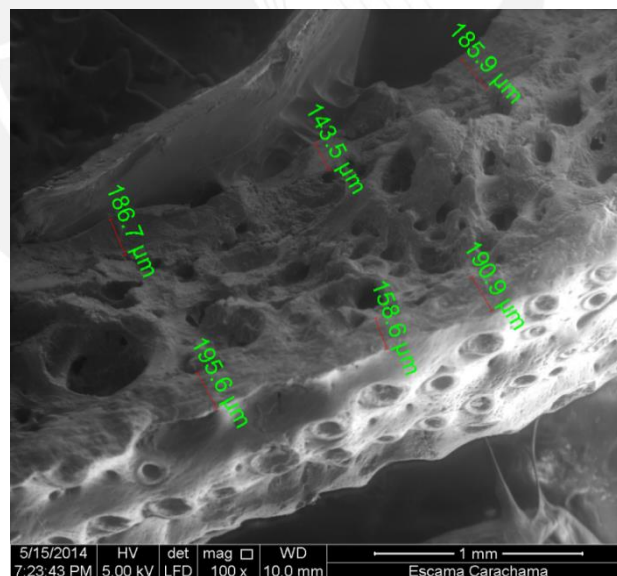
Las imágenes obtenidas con microscopia electrónica de barrido muestran que la sección transversal de la escama presenta una estructura en forma de emparedado con dos capas (capa interna y capa externa) que envuelven la capa central porosa de la placa, como se puede apreciar en la figura 3.9.



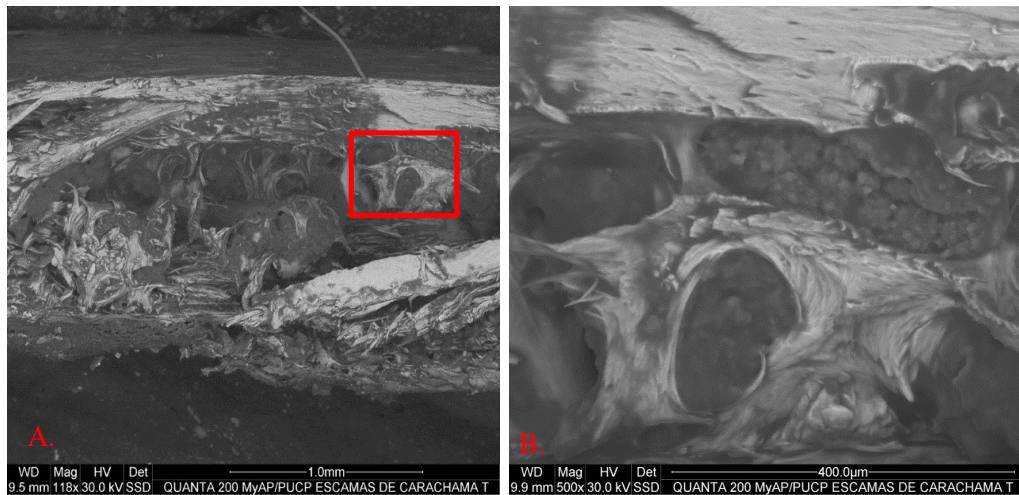


**Figura 3. 9** Se muestra una sección de una muestra de placa de Carachama que fue sometida a 100°C (A) y una sección de muestra que no fue sometida a ningún tratamiento previo (B). En la figura B se observa la fase orgánica (color oscuro) dentro de la región porosa.

El espesor de la capa externa varía entre 158,6 y 195,6  $\mu\text{m}$  mientras que el espesor de la capa interna oscila entre los valores de 143,5 y 186,7  $\mu\text{m}$  como se aprecia en la figura 3.10. Además, se observó que las porosidades contienen una fase de materia sin estructura aparente (véase la figura 3.11).



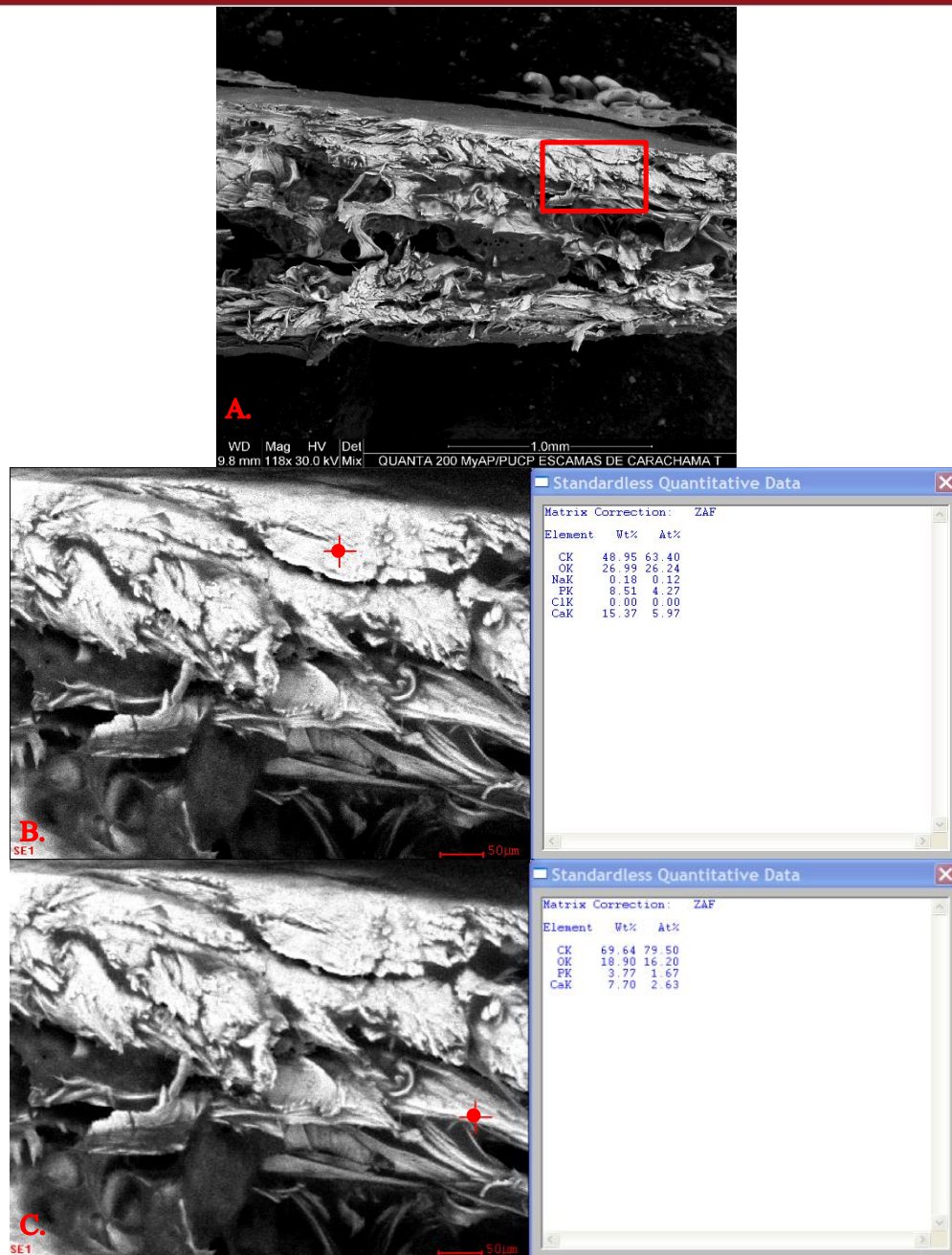
**Figura 3. 10** Sección de la escama de Carachama hervida a 100°C (sin Colágeno). Se muestran las dimensiones aproximadas de los espesores de capa interna (143,5 a 186,7  $\mu\text{m}$ ) y capa externa (158,6 a 195,6  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 3. 11** En la imagen A. se muestra la sección transversal de la placa de Carachama (sin tratamiento previo). La imagen B. es una ampliación de la zona marcada en la imagen A., donde se destaca la materia orgánica presente en las porosidades de la placa (Colágeno en color negro).

Finalmente se analizaron las composiciones de las diversas fases presentes dentro de la placa de Carachama, las cuales fueron 3. En primer lugar se analizó la composición de una de las capas que encierran la zona porosa (capa externa). De acuerdo al análisis EDS<sup>9</sup> realizado, la capa externa tiene una composición de 48,95 % de Carbono, 26,99 % de Oxígeno, 15,37 % de Calcio y un 9,69 % de Fósforo, Cloro y Potasio, tal como se muestra en la figura 3.12.B. Por otro lado, se observó una segunda fase, la cual funciona como una transición entre la capa externa mineralizada y el interior. Se la denomina transición ya que tiene una composición de 69,64 % de Carbono, 18,9 % de Oxígeno, 7,7 % de Calcio y 3,77 % de Fósforo, tal como se muestra en la figura 3.12.C; ésta composición muestra un aumento en el contenido de Carbono y una reducción del contenido de Calcio, lo cual indica una mayor presencia de materia orgánica (el Carbono es componente de materia orgánica mientras el Calcio es un metal).

<sup>9</sup> EDS: Energy dispersive X-ray spectroscopy. El EDS es una técnica que puede determinar la composición química de un sector o punto de una muestra.



**Figura 3. 12** En "A" se muestra la zona de análisis de la capa externa encerrada en un cuadro. En "B" y "C" se muestra los puntos de análisis y la composición de la fase 1 y fase 2 respectivamente.

En la figura 3.13.A se muestra la composición del material que forma poros, ésta es de 62,86 % de Carbono, 16,87 % de Oxígeno, 13,69 % de Calcio y 6,58 % de Fósforo. La composición mencionada es similar a la de la fase 2 con lo cual se comprueba las capas externas tienen una mayor mineralización que la fase interna que forma poros. La última fase es la contenida por los poros, la cual es mostrada en la figura 3.13.B y tiene una composición de 81,14 % de Carbono, 13,15 % de Oxígeno, 4,78 % de Calcio

y 0,93 % de Fósforo. Las composiciones de las diversas fases indican que la escama muestra una mineralización de las zonas externas, mientras que el material orgánico es contenido en las zonas porosas y sus zonas adyacentes. La variación de la composición se muestra en la tabla 3.1.



Figura 3. 13 En la figura "A" se observa la composición de un punto del material que forma los poros, el cual tiene una composición que coincide con la de la fase 2. En la figura "B" se muestra la composición de la materia encerrada en el cuadro rojo.

Tabla 3. 1 Composición de las diversas fases encontradas en la estructura de la placa de Carachama.

Elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
% Carbono	48,95	69,64 / 62,86	81,14
% Oxígeno	26,99	18,9 / 16,87	13,15
% Calcio	15,37	7,7 / 13,69	4,78
% Otros	9,69	3,77 / 6,58	0,93

### 3.2.2 Ensayo Termo-gravimétrico (TGA)

El termo-grama obtenido se muestra en la figura 3.14. Se observa que el contenido mineral de la placa de Carachama fue de 31,62% (% peso al final de la prueba). Adicionalmente, alrededor de los 300°C se observa un aumento en la velocidad de disminución de peso, lo cual se atribuye a la degradación de Colágeno, tal como ocurre en el caso de las escamas de Paiche (Torres. F., 2012).

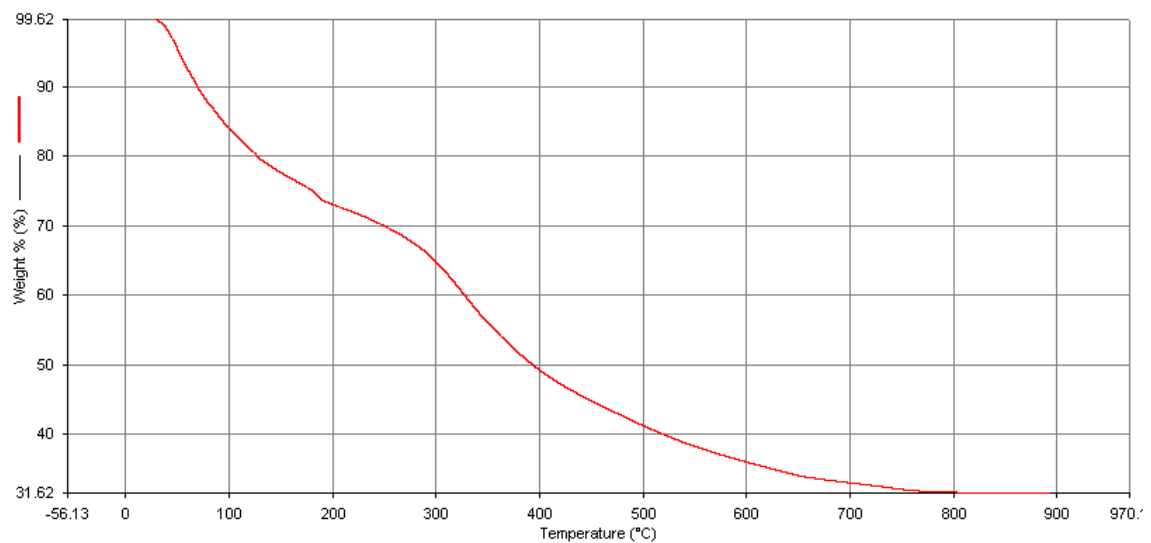
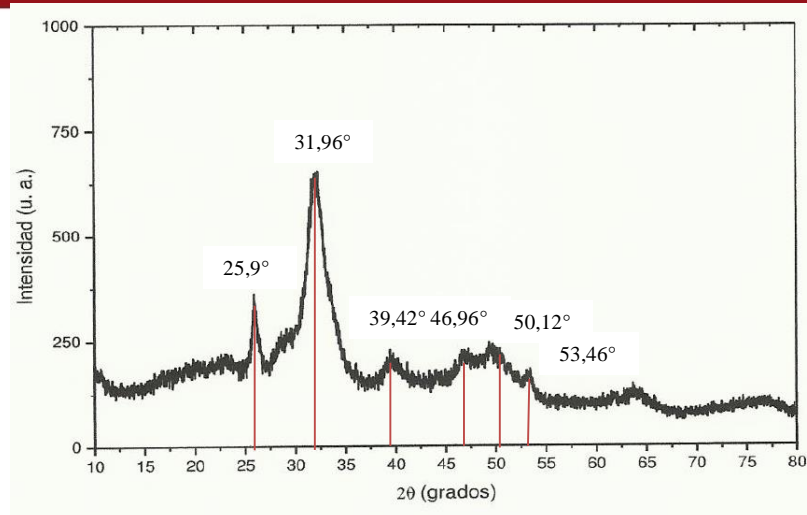


Figura 3. 14 Variación del porcentaje de peso entre 30 – 900°C obtenido con TGA.

### 3.2.3 Ensayo de Difracción de Rayos X (XRD)

El Difractograma obtenido se muestra en la figura 3.15. Se pueden observar picos en  $2\theta = 25,9^\circ$ ,  $31,96^\circ$ ,  $39,42^\circ$ ,  $46,96^\circ$ ,  $50,12^\circ$  y  $53,46^\circ$  correspondientes a la fase Hidroxiapatita (Hidróxido de Fosfato de Calcio) de red atómica hexagonal. Los resultados fueron similares a estudios de escamas de Paiche realizados por Torres et al (Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from *Arapaima Gigas*).



**Figura 3. 15** Difractograma de escama de Carachama

### 3.2.4 Comportamiento dinámico-mecánico del exoesqueleto de Carachama

#### Resultados de ensayos

Las curvas del módulo elástico ( $E'$ ) y del factor de pérdida ( $\text{Tan}(\delta)$ ) obtenidas de los 4 ensayos se muestran en la figura 3.16. Al igual que en los resultados de los ensayos dinámico-mecánicos en escamas de Paiche, se presentan las curvas en escala logarítmica en la figura 3.17.

En las curvas se observa que el factor de pérdida oscila entre los valores 0,06 y 0,2. La magnitud de los módulos elásticos a flexión varían entre 2,4 y 18 GPa, siendo estos valores obtenidos de las curvas de los ensayos 3 y 1 respectivamente (ver figura 3.16). Además, el valor del módulo elástico a temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ) está en el rango de 2,4 a 12,6 GPa.

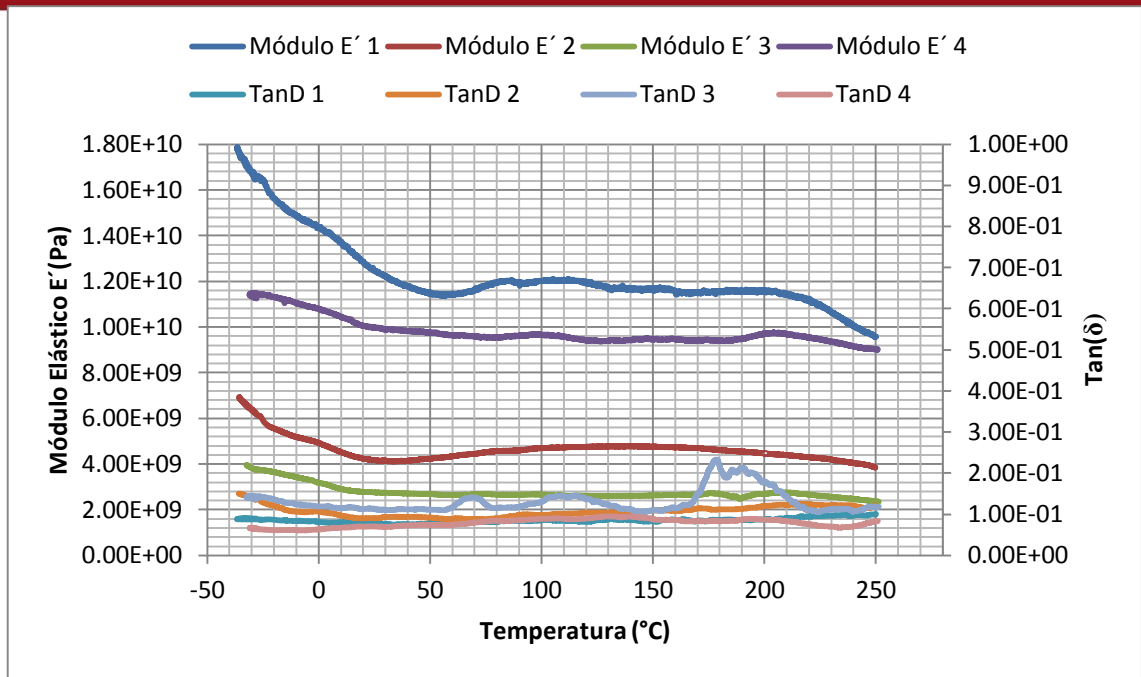


Figura 3. 16 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en placas de Carachama.

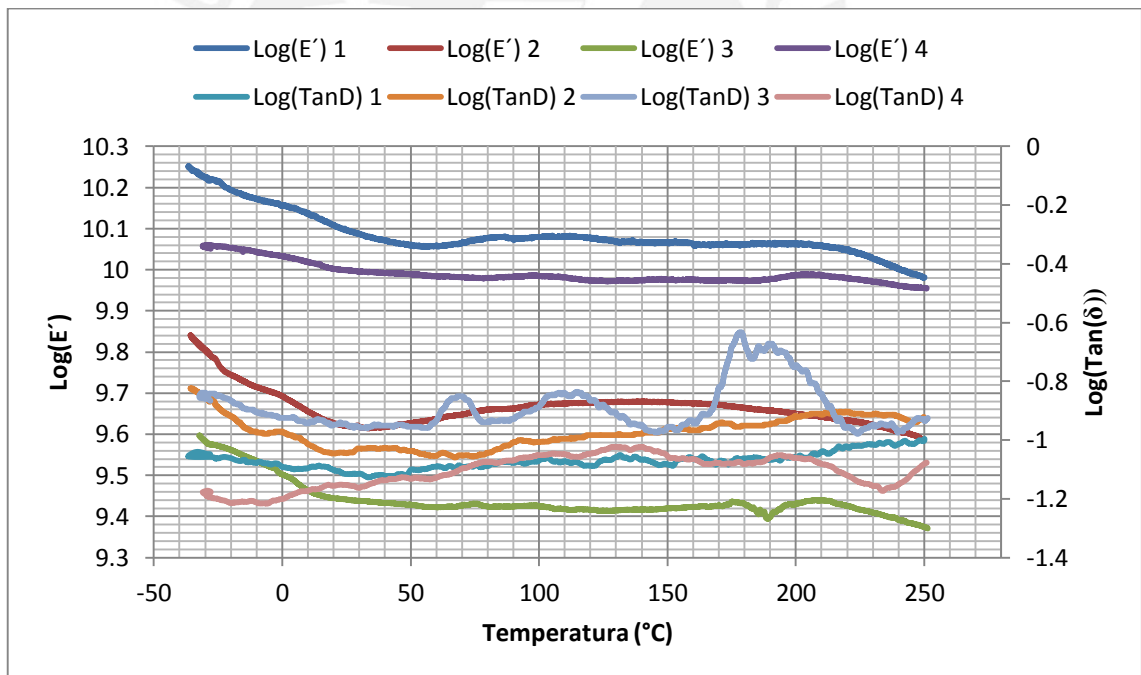


Figura 3. 17 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en escamas de Paiche, mostrados en escala logarítmica.

En cuanto a las muestras, no se observó una significativa variación geométrica como en el caso de las escamas de Paiche, esto se muestra en la figura 3.18.

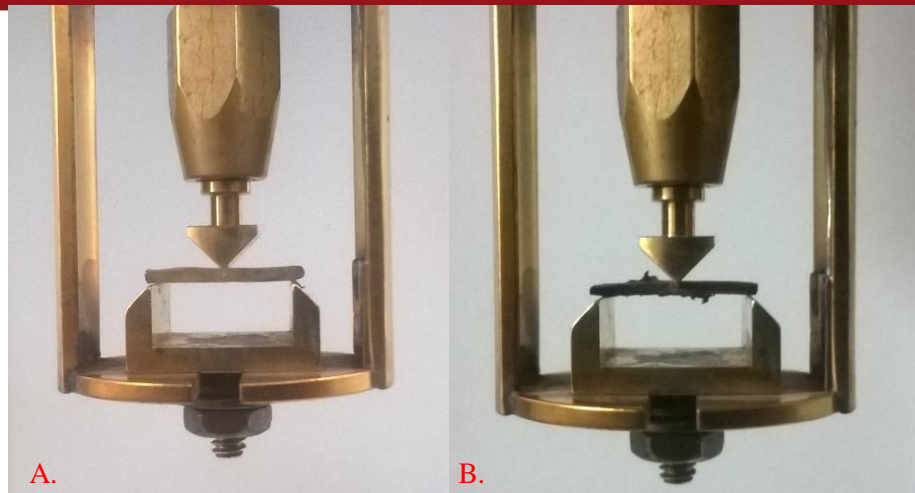


Figura 3. 18 Estado de una muestra al antes (A.) y luego del ensayo (B.).

### Análisis de curvas

El módulo elástico a flexión presenta una disminución en su magnitud, la cual inicia a  $-30^{\circ}\text{C}$  y finaliza en el intervalo de temperaturas de  $15-40^{\circ}\text{C}$ . En el mismo intervalo mencionado no se presenta ninguna variación significativa de la curva del factor de pérdida  $\text{Tan}(\delta)$ ; por lo que, a diferencia de lo observado en las escamas de Paiche no representa una transición vítrea. La estabilidad del factor de pérdida en el intervalo  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $40^{\circ}\text{C}$  puede ser debido a la poca presencia de material polimérico (Colágeno) y mayor porcentaje de material cerámico (HAP) con lo cual las transiciones del material polimérico no son aparentes. En 3 de los 4 ensayos, tanto el módulo a flexión ( $E'$ ) como el factor de pérdida permanecieron constantes a partir de los  $40^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, en el ensayo 3 el factor de pérdida tuvo picos a los  $70$ ,  $110$  y  $180^{\circ}\text{C}$ ; esto se atribuye a una mayor concentración de Colágeno, causada por las variaciones de composición propia de un biomaterial como las placas de Carachama. No obstante, es lógico que los picos denotan aumentos de movilidad de las moléculas de Colágeno, y en el caso del pico a  $110^{\circ}\text{C}$ , la desnaturalización del Colágeno (Como se ha visto en los ensayos de escamas de Paiche).



## CAPÍTULO 4

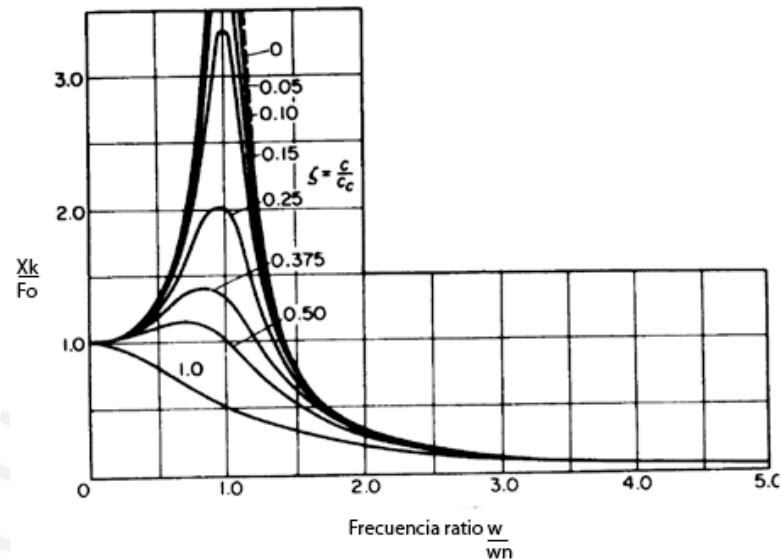
### PROPOSICIÓN DE POSIBLES APLICACIONES DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

En este capítulo se comparan las características de los materiales estudiados con materiales comúnmente usados en ciertas aplicaciones como: El aislamiento de vibraciones, protección contra impactos, elementos estructurales ligeros. Se proponen estas aplicaciones teniendo en cuenta las propiedades más resaltantes de la escama de Paiche y el exoesqueleto de Carachama ( $\tan(\delta)$  y módulo de rigidez respectivamente). En cada caso se realiza la comparación cuantitativa de la propiedad que rige en cada aplicación. Debido a que no se realizaron los ensayos para los materiales comúnmente usados en la industria, se calculó un parámetro (factor de pérdida por espesor, resiliencia, módulo de rigidez por unidad de ancho) con el cual se pueda realizar una comparación adecuada.

#### 4.1 Protección contra vibraciones

Las vibraciones ocurren en todos los materiales cuando son sometidos a una fuerza externa. En ciertos casos, maquinarias o estructuras pueden fallar debido a la aplicación continua de una fuerza que tenga una frecuencia cercana a la frecuencia natural ( $\omega_0$ ) de la maquina o estructura (Resonancia). Para evitar fallas se usan aislamiento mediante amortiguadores que evitan deformaciones excesivas por el efecto de resonancia. El efecto del uso de amortiguadores se muestra en la figura 4.1, donde una fuerza oscilante  $F_0 \cdot \text{Sen}(\omega t)$  genera vibraciones forzadas. Como se puede

ver, la amplitud de la deformación ( $X_k$ ) es máxima en la resonancia y es menor para elementos amortiguados. Un elemento con factor de amortiguamiento ( $\xi$ ) igual a 0 tiene la máxima deformación en resonancia mientras que el elemento con factor de amortiguamiento ( $\xi$ ) igual a 1 tiene la mínima deformación en la resonancia (W. Thomson, 1981).



**Figura 4. 1 Amplitud de vibraciones vs relación de frecuencias angulares de un elemento sometido a vibraciones forzadas (Adaptado de “Theory of vibration with applications”, W.Thomson, 1981)**

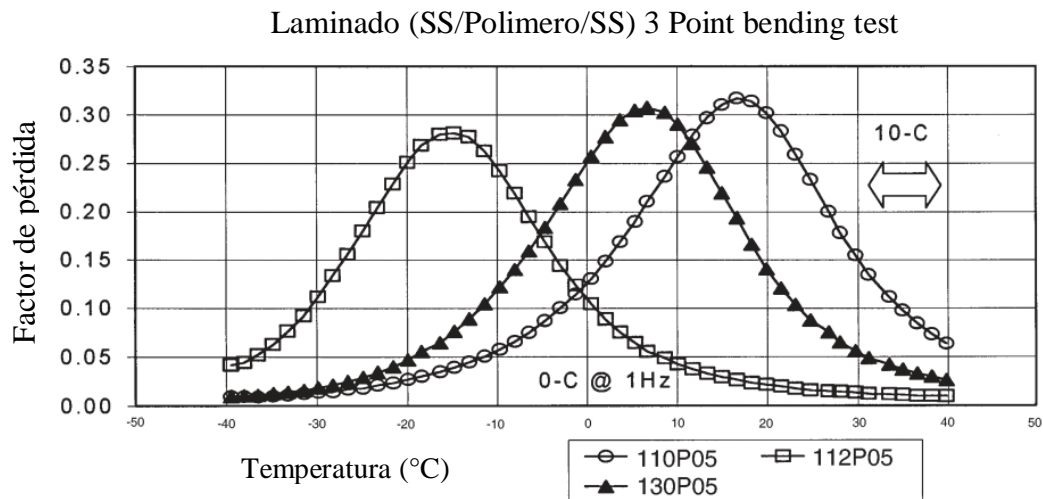
Existen diversos tipos de amortiguadores; cada uno funciona bajo un principio físico distinto, a continuación se mencionan algunos:

- Amortiguamiento interno (viscoso e histérico)
- Amortiguamiento estructural
- Amortiguamiento producido por fluido

De entre los amortiguadores mencionados podría considerarse la escama de Paiche como un amortiguador interno, ya que se produce una disipación de energía a través de movimientos moleculares del material.

En este trabajo se ha podido cuantificar el valor de  $\tan(\delta)$ , el cual está directamente relacionado a la disipación de energía (proporcionalidad directa), se usará este valor como guía para la comparación de amortiguadores internos. Recordemos que el factor de pérdida (ver ecuación 1.12) es la relación entre el módulo de pérdida ( $E''$ ), el cual representa la energía disipada por un material; y el módulo elástico ( $E'$ ), que representa la energía elástica o energía que acumula un material.

En la actualidad se tienen materiales tales como los desarrollados por la empresa 3M que tienen la función de disipar vibraciones e impactos. En la figura 4.2 se muestran las curvas de comportamiento de los materiales poliméricos 110P05 112P05 y 130P05 basados en acrílico en forma laminar desarrollados por la empresa 3M.



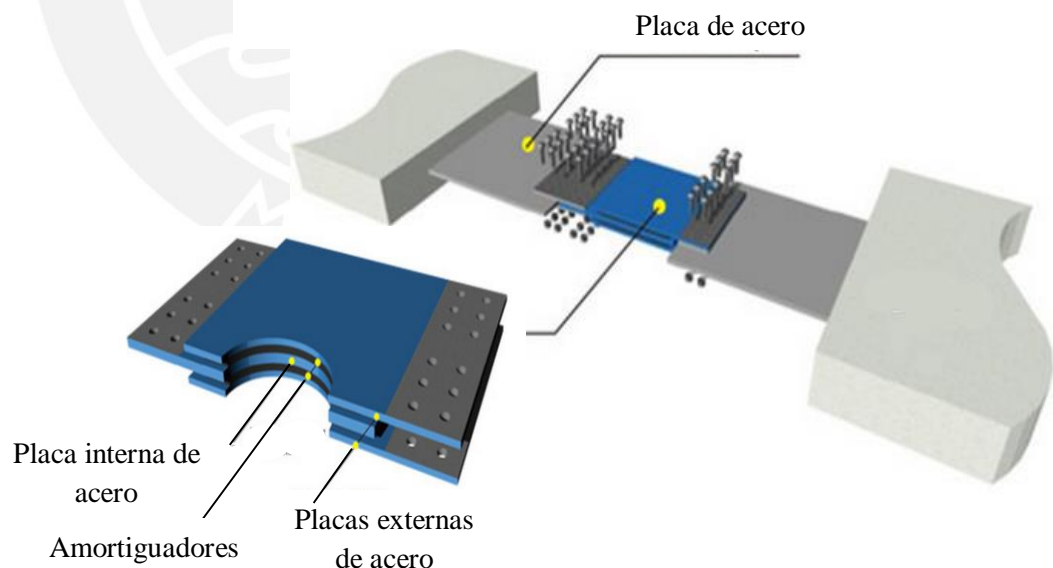
**Figura 4. 2** Curvas de comportamiento obtenidas por ensayos 3 Point Bending de polímeros para amortiguamiento desarrollados por la empresa 3M.(Imagen adaptada de Hoja de datos técnicos de 112P05-130P05)

Estos materiales laminares poseen un factor de pérdida(también llamado  $\tan(\delta)$ ) mayor a los que se obtuvieron en los ensayos con escamas de Paiche; sin embargo tienen un espesores de 2, 5 y 2 mm respetivamente para 110P05 ,112P05 y 130P05. Entonces, para realizar una comparación adecuada se usará como medida la relación “factor de pérdida / espesor”. Los valores para cada material y ensayo se muestran en la tabla 4.1, donde se aprecia que en el ensayo 4 se obtuvo la mejor relación “factor de pérdida / espesor”

**Tabla 4. 1** Factor de pérdida por espesor máximo para cada ensayo en escamas de Paiche y para 110P05, 112P05 y 130P05.

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	110P05	112P05	130P05
Perdida por mm	0,18	Sin pico visible	0,142	0,19	0,16	0,056	0,15

Otro aspecto importante en las escamas es que debido a su estructura poseen una disipación de energía mínima ( $\tan(\delta) = 0,08$  para el ensayo 3), mayor a los materiales desarrollado por 3M, es decir, no en el pico sino en un rango amplio de temperatura su valor de  $\tan(\delta)$  se mantiene en valores mayores a los del material aislante de vibraciones mostrado ( $\tan(\delta) < 0,05$  a  $-40^{\circ}\text{C}$  para materiales de la figura 4.2), esto puede ser beneficioso si es que se usan como disipadores de vibraciones o impactos en zonas donde haya cambios de temperatura, como por ejemplo minas, plantas industriales. En el caso de vehículos de transporte se tendría que tener un aislamiento que evite que los pasajeros estén sometidos a oscilaciones por razones de confort y en el caso de maquinaria industrial se debería usar un aislamiento que evite que las vibraciones del motor influyan sobre otras máquinas, por ejemplo en el caso de grupos electrógenos. En general se puede considerar la estructura de las escamas de Paiche para el aislamiento de vibraciones por su capacidad de disipación de energía superior a materiales actualmente comerciales. El aislamiento de vibraciones se puede aplicar en edificios, plantas industriales, entre otros. Un ejemplo concreto es el mostrado en la figura 4.3, donde la unión entre 2 elementos estructurales es mediante amortiguadores para evitar transmisión de vibraciones.



**Figura 4. 3** Uso de materiales en estructuras para la absorción de vibraciones.

## 4.2 Elementos estructurales ligeros

El desarrollo de los materiales compuestos se debe a que se pueden combinar características de diversos materiales para formar uno solo, que aproveche mejor las propiedades de sus componentes. En el caso de los sectores de transporte y construcción, el peso es una característica que se busca reducir, por ejemplo: para aumentar la velocidad de un vehículo o para reducir el peso de una cúpula de grandes dimensiones.

La estructura de las placas del exoesqueleto de Carachama tienen una rigidez a flexión de 7,4 GPa promedio y por ser un material compuesto tipo emparedado o “sándwich” tiene una densidad de 1633.28 kg/m<sup>3</sup>, la cual es menor a la de materiales de construcción comunes (cemento 2400 kg/m<sup>3</sup>). En la ecuación 4.1 (A.Kaw, 2006) se calcula la densidad de la placa de Carachama.

$$\rho_{compuesto} = \left( \frac{\%m_C}{\rho_C} + \frac{\%m_{HAP}}{\rho_{HAP}} \right)^{-1} \dots\dots\dots(4.1)$$

$$\rho_{compuesto} = \left( \frac{0,68}{1330} + \frac{0,32}{3170} \right)^{-1} = 1633,28 \frac{kg}{m^3}$$

Donde:

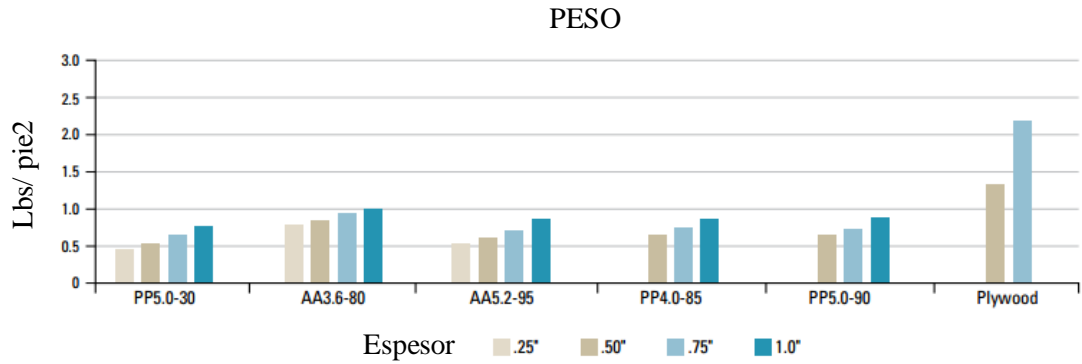
$\rho_C$ : Densidad del Colágeno de  $1,33 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> (F.Torres,2008)

$\rho_{HAP}$ : Densidad de la Hidroxiapatita de  $3,17 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> (F.Torres,2008)

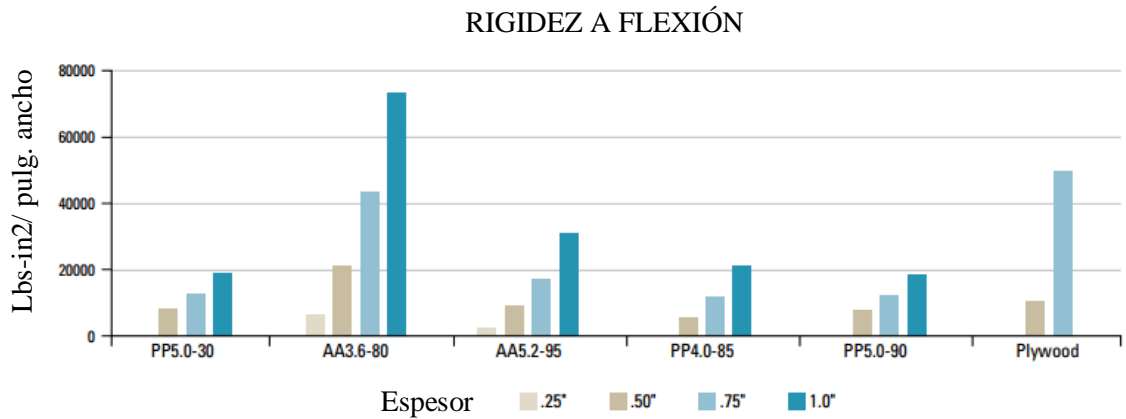
$\%m_C$ : Fracción másica de Colágeno de 0,68 en base a ensayo termogravimétrico (ver sección 3.2.2).

$\%m_{HAP}$ : Fracción másica de Hidroxiapatita de 0,32 en base a ensayo termogravimétrico (ver sección 3.2.2).

Actualmente existen elementos estructurales como los comercializados por la empresa “Plascore”, que son materiales compuestos tipo sándwich con un núcleo en forma de panel. Las propiedades de estos materiales se presentan en las figuras 4.4 y 4.5.

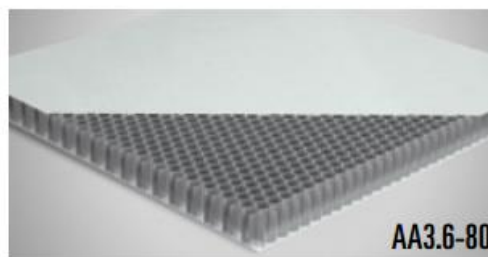


**Figura 4. 4** Peso por pie cuadrado de los materiales estructurales tipo sándwich Plascore Board™. Adaptado de la hoja de técnica de los paneles Plascore Board™.



**Figura 4. 5** Rigidez a flexión de los materiales estructurales tipo sándwich Plascore Board™. Adaptado de la hoja de técnica de los paneles Plascore Board™.

Como se puede apreciar en las figuras 4.4 y 4.5, el material con mejor relación rigidez-peso es el AA3.6-80, por tener la mayor rigidez y un peso similar a los demás materiales de la tabla. La estructura que tiene este material se presenta en la figura 4.6.



**Figura 4. 6** Estructura tipo sándwich con núcleo tipo panal del material AA3.6-80. Extraído de la hoja de técnica de los paneles Plascore Board™.

El peso por área de la muestra de exoesqueleto de Carachama se puede calcular con su volumen y la densidad del mismo, tal como se realiza en la ecuación 4.2.

$$M_m = \rho_m * h_m \dots\dots\dots(4.2)$$

$$M_m = 1633,28 * 0,001 = 1,63 \frac{kg}{m^2} = 0,326 \frac{lb}{pie^2}$$

Donde:

$M_m$ : Masa por área de la muestra de exoesqueleto de Carachama (kg/m<sup>2</sup>).

$\rho_m$ : Densidad de la muestra de exoesqueleto de Carachama (kg/m<sup>3</sup>), de acuerdo a la ecuación 4.1.

$h_m$ : Espesor de la muestra de exoesqueleto de Carachama (mm)

Por otro lado, el módulo de rigidez por unidad de ancho se calcula en la ecuación 4.3.

$$E_{f-a} = \frac{E_f}{a_m} \dots\dots\dots(4.3)$$

$$E_{f-a} = \frac{7,2}{0,0016} = 4500 \frac{GPa}{m} = 1,66 * 10^7 \frac{psi}{pulgada}$$

Donde:

$E_{f-a}$ : Módulo por unidad de ancho de la muestra de exoesqueleto de Carachama (GPa/m).

$E_f$ : Módulo a flexión de la muestra de exoesqueleto de Carachama (GPa).

$a_m$ : Ancho de la muestra de exoesqueleto de Carachama (m).

El exoesqueleto de Carachama tiene una mejor relación rigidez-peso, tal como se observa en los valores de la tabla 4.2. Sin embargo, las propiedades de un material tipo sándwich pueden mejorar si es que se usan placas externas de altas propiedades mecánicas (p.e el acero, o un material compuesto reforzado), y un núcleo o capa central de material ligero y rígido (polimero).

**Tabla 4. 2 Comparación de características de exoesqueleto de Carachama y panel Plascore tipo panel.**

Material	Módulo a flexión (psi/pulgada)	Peso (lb/pie <sup>2</sup> )	Relación rigidez-peso
Exoesqueleto de Carachama	1,66*10 <sup>7</sup>	0,326	5,09*10 <sup>7</sup>
Panel Plascore AA3.6-80	7,7*10 <sup>4</sup>	1	7,7*10 <sup>4</sup>

### 4.3 Protección ante impactos

Como ya se vió en la sección 4.1, las escamas de Paiche poseen una estructura que a temperatura ambiente les confiere una capacidad de disipación de energía que podría ser usada para el desarrollo de materiales de protección. Para comparar la capacidad de protección que podría otorgar una material con una estructura similar a la escama usaremos la disminución de la velocidad producto de un impacto con el material mencionado. Para esto hacemos uso de la resiliencia de las escamas, que se puede hallar con la siguiente relación para un ensayo de rebote (R. Lakes, Viscoelastic materials, 2009):

$$f = 1 - pi * \tan(\delta) \dots\dots\dots(4.4)$$

Donde:

f: Resiliencia (100% para material totalmente elástico y 0 para un impacto sin rebote)

tan(δ): Relación entre módulo de pérdida (E'') y modulo elástico (E').

Para la temperatura 20°C se tiene un valor aproximado de tan(δ) de 0,19 el cual reemplazamos en la fórmula de resiliencia y obtenemos un valor de 0,4 o 40%.

$$f = 1 - pi * \tan(0,19) \dots\dots\dots(4.5)$$

$$f = 1 - 3,1415 * 0,1923 = 1 - 0,6041$$

$$f = 0,395 \approx 0,4$$

Ahora comparamos este valor con la resiliencia de 4 capas de Kevlar® (Lee, The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with colloidal



shear thickening fluid, 2003), sobre las cuales se han realizado ensayos balísticos y sus resultados se muestran en la tabla 4.3.

**Tabla 4. 3 Resultados de ensayos de impacto en muestras de Kevlar® impregnado con fluido.**  
(Adaptado de: The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with colloidal shear thickening fluid, Lee, 2003)

Objetivo	Descripción	Peso de muestra (gramos)	Velocidad de impacto (m/s)	Profundidad de penetración (cm)	Energía disipada (Joule)
G	4 capas de Kevlar	1,9	244	2,12	25,1
H	2ml de STF impregnado en 4 capas de Kevlar	4,8	243	1,23	28,6
I	4ml de STF impregnado en 4 capas de Kevlar	7,9	244	0,886	29,9
F	8ml de STF impregnado en 4 capas de Kevlar	13,9	253	0,673	32,9

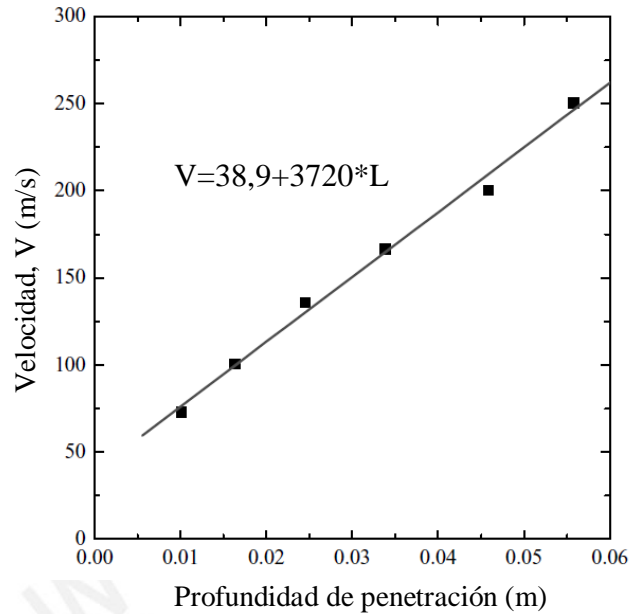
Sin embargo no se tienen los valores de resiliencia como resultado de los ensayos, sino solamente la velocidad de impacto y la profundidad de penetración. Por ello, para calcular la resiliencia del Kevlar estudiado por Lee (2003), hallamos la variación de velocidad de impacto a velocidad residual, lo cual nos indica la energía absorbida por el Kevlar. Para hallar la velocidad residual se usan la figura 4.7 y la correspondiente ecuación 4.6 (que relaciona el valor conocido de profundidad de penetración con la velocidad residual). Los resultados se muestran en la tabla 4.4.

$$Vr = 38,9 + 3720 * L.....(4.6)$$

Donde:

Vr: Velocidad residual (m/s)

L: Profundidad de penetración (m)



**Figura 4. 7 Variación de velocidad residual con respecto a la profundidad de penetración en ensayos de impacto sobre muestras de Kevlar® (Adaptado de: The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with colloidal shear thickening fluid, Lee, 2003)**

Los valores de resiliencia nos indican la disipación de energía cinética en el impacto. Una menor resiliencia indica menor velocidad residual y por lo tanto mayor disipación.

**Tabla 4. 4 Valores de resiliencia calculada para los resultados obtenidos por Lee en ensayos de impacto sobre Kevlar®.**

Contenido de fluido en 4 capas de Kevlar®	Velocidad impacto(m/s)	Penetración (m)	Velocidad residual (m/s)	Resiliencia
0 ml	244	0.0212	117.764	0.483
2ml	243	0.0123	84.656	0.348
4ml	244	0.00886	71.8592	0.295
8ml	253	0.00673	63.9356	0.253

Como se puede ver en el cuadro la resiliencia de las 4 capas de Kevlar tienen una resiliencia similar a la de las escamas (0,4), por lo que se podría estudiar las propiedades de materiales fibrosos laminados con un aditivo (agua en el caso de las escamas) que podrían ser útiles para protección contra impactos.

## CONCLUSIONES

- De acuerdo a ensayos dinámico-mecánicos 3-point bending, la escama de Paiche presenta una estructura interna que le otorga una gran capacidad de disipar energía a temperatura ambiente.
- La desnaturalización del Colágeno afecta el módulo de pérdida o capacidad de disipación de energía de la escama de Paiche como puede verse en las gráficas de DMA donde se da un incremento de  $\tan(\delta)$  a partir de los 110°C.
- La rigidez de las escamas de Paiche depende principalmente de la Hidroxiapatita, ya que la desnaturalización no afecta de forma notable el módulo elástico.
- El exoesqueleto de Carachama posee una estructura conformada por Colágeno e Hidroxiapatita de acuerdo a las imágenes SEM y el difractograma XRD que muestra picos en los ángulos  $2\theta=25,9^\circ$   $31,96^\circ$   $39,42^\circ$   $46,96^\circ$   $50,12^\circ$  y  $53,46^\circ$ .
- La estructura en forma de emparedado o sándwich del exoesqueleto de Carachama posee una relación rigidez-peso alta, por lo que es adecuada para ser un elemento estructural ligero.
- La capacidad de disipación de energía de las escamas de Paiche indican que su estructura podría ser usada para desarrollar materiales que sean usados para absorción de fuerzas (vibraciones e impactos).
- Siendo la escama de Paiche un material compuesto por múltiples láminas se tiene una deformación térmica distinta para cada capa. Esto se puede ver en la deformación que se obtuvo al final del ensayo 2 de DMA, donde la muestra se colocó en forma invertida con respecto a los demás ensayos.
- En la curva DSC de la escama de Paiche (figura 1.21) no se aprecia ninguna variación en el calor endotérmico entre 0-20°C. Esto indica que el fenómeno presentado de elevación del módulo elástico en las escamas de Paiche no es por una cristalización en frío.

## BIBLIOGRAFÍA

- **Artículos científicos:**

1. Browning, A., Ortiz, C. y Boyce, M. C., Mechanics of composite elasmoid fish scale assemblies and their bioinspired analogues, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 19(2013), pp. 75-86.
2. Bony tissues, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 3(2010), pp. 357 – 372.
3. Zimmermann, A., B. Gludovatz, E. Schaible, N.K.N. Dave, W. Yang, M. A. Meyers y R. O. Ritchie, Mechanical adaptability of the Bouligand-type Structure in natural dermal armour, *Nature Communication*, 4, pp. 2634.
4. Torres, F., O. P. Troncoso, E. Amaya, The effect of water on the thermal transitions of fish scales from *Arapaima Gigas*, *Materials Science and Engineering C.32* (2012). pp. 2212-2214.
5. Torres, F., Le Bourhis, E., O. P. Troncoso y J. Llamaza, Structure-Property Relationships in *Arapaima Gigas* Scales Revealed by Nanoindentation Tests, In Press.
6. Torres, F.G., O.P. Troncoso, J. Nakamatsu, C.J. Grande y C.M. Gómez, Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from *Arapaima Gigas*, *Materials Science and Engineering C. 28* (2008). pp. 1276–1283.
7. Charvolin, J. y Sadoc, J.F., About collagen, a tribute to Yves Bouligand, *Interface Focus*, 2(5), pp. 567-574.
8. Currey, J.D, Mechanical properties and adaptations of some less familiar bony tissues, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 3 (2010) , pp. 357–372.
9. Cheng, L., Thomas, A., Glancey, J.L. y Karlsson, A.M., Mechanical behavior of bio-inspired laminated composites, *Composites: Part A*. 42(2011). pp. 211–220.
10. Meyers, M. A., Lin, Y. S., Olevsky, E. A. y Chen, P.-Y., Battle in the Amazon: *Arapaima* versus Piranha, *Advanced Biomaterials*. 14(2012). pp.B279-B288.
11. M. C. Garranoa, G. La Rosaa, D. Zhangb, L.-N. Niuc, F.R. Tayc, H. Majdd y D. Arolad, On the mechanical behavior of scales from *Cyprinus carpio*, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 7 (2012), pp. 17-29.
12. M. C. Garranoa, G. La Rosaa, D. Zhangb, L.-N. Niuc, F.R. Tayc, H. Majdd y M.J. Forrest, *Analysis of Plastics*, Smithers Rapra ,Gran Bretaña , 2002 , pp. 158.

13. P.-Y. Chen, J. Schirer, A. Simpson, R. Nay, Y. Lin, W. Yang, M. I. Lopez, J. Li, E. A. Olevsky y M. A. Meyers, Predation versus protection: Fish teeth and scales evaluated by nanoindentation, *Journal of Materials Research*. 27(2012). pp. 100-112.
14. P.-Y. Cheng, J. McKittrick y M.A. Meyers, Biological Materials: Functional adaptations and bioinspired design, *Progress in Materials Science*, 57(2012), pp. 1482-1704.
15. T. Ikoma, H. Kobayashi, J. Tanaka, D. Walsh y S. Mann, Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*, *Journal of Structural Biology*, 142 (2003), pp. 327–333.
16. W. Yang, I. H. Chen, B. Gludovatz, E. A. Zimmermann, R. O. Ritchie y M. A. Meyers, Natural Flexible Dermal Armor, *Advanced Materials*. 25(2013). pp. 31–48.
17. Y.S. Lin, C.T. Wei, E.A. Olevsky, M. A. Meyers, Mechanical properties and the laminate structure of *Arapaima gigas* scales, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 4(2011). pp. 1145-1156.
18. Yamashita, J., Li, X., Furman, B.R., Rawls, H.R., Wang, X. y Agrawal, C.M., Collagen and bone viscoelasticity: a dynamic mechanical analysis, *J. Biomed. Mater. Res.*, 63(2002), pp. 31-6.
19. Shen, Z.L., Kahn, H., Ballarini, R. y Eppell, S. J., Viscoelastic Properties of Isolated Collagen Fibrils, *Biophysical Journal*, 100(2011), pp. 3008–3015.
20. Gautieri, A., Vesentini, S., Redaelli, A. y Buehler, M., Hierarchical Structure and Nanomechanics of Collagen Microfibrils from the Atomistic Scale Up, *Nano Letters*, 11(2011), pp. 757–766.
21. Wenger, M., Bozec, L., Horton, M. y Mesquida, P., Mechanical Properties of Collagen Fibrils, *Biophysical Journal*, 93(2007), pp. 1255–1263.
22. Nymana, J., Royce, A., Shen, X., Acuna, R., Tyler, J. y Wang, X., The influence of water removal on the strength and toughness of cortical bone, *Journal of Biomechanics*, 39(2006), pp. 931–938.
23. Bhowmik, R., Katti, K. y Katti, D., Mechanics of molecular collagen is influenced by hydroxyapatite in natural bone, *J. Mater. Sci.*, 42(2007), pp. 8795–8803.
24. Zamiri, A. y De, S., Mechanical properties of hydroxyapatite single crystals from nanoindentation data, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 4 (2011), pp. 146 – 152.

25. Viswanath, B., Shastry, V., Ramamurty, U. y Ravishankar, N., Effect of calcium deficiency on the mechanical properties of hydroxyapatite crystals, *Acta Materialia*, 58(2010), pp. 4841-4848.
26. Yamashita, J. Furman, B. R., Rawls, H. R., Wang, X. y Agrawal, C. M., The Use of Dynamic Mechanical Analysis to Assess the Viscoelastic Properties of Human Cortical Bone, *J. Biomed Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, 58 (2001), pp. 47–53.
27. Mardas, M., Kubisz, L., Mielcarek, S. y Biskupski, P., The influence of low temperatures on dynamic mechanical properties of animal bone, *Pol. J. Med. Phys. Eng.*, 15(2009), pp. 153-159.
28. Uskokovic, V., Ignjatovic, N. y Petranovic, N., Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Collagen Biocomposite Materials, *Materials Science Forum*, 413 (2003), pp. 269-274.
29. Armbruster, J. y Page, L., Generic reassignment of the Loricariid Species *Monistancistrus Carachama* Fowler 1940, *Plecostomus lacerta* Nichols 1919, and *Rhinelepis levis* Pearson 1924 (Teleostei: Siluriformes), *Copeia*, (1997), pp. 227-232.
30. Lee, Y., Wetzell, E. y Wagner, N., The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid, *Journal of materials science*, 38(2003), pp. 2825-2833.
31. Zhu, X., Kim, B-J., Wang, Q. y Wu, Q., Recent advances in the sound insulation properties of bio-based materials, *BioResources*, 9(2014), pp. 1764-1786.

- **Libros:**

32. K. P. Menard, *Dynamic mechanical analysis a practical introduction*, CRC press, 1999, pp 208.
33. J.M.G., Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2da Edición, Blackie academic & Professional, Chapman & Hall Bishop briggs, Glasgow, 1991.
34. Barnes, H.A., Hutton, J.F. y Walters, K., *An introduction to Rheology*, Ed. Elsevier 1989.
35. Pethrick, R., *Polymer Science and Technology for Engineers and Scientists*, Whittles Publishing, Dunbeath, 2010.
36. Brazel, C.S. y Rosen, S.L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials - 3rd Edition*, 2012, Wiley, Somerset, NJ, USA, pp. 427.

37. Garrido, L., Ibarra, L. y Marco, C., Ciencia y tecnología de materiales poliméricos.(2004), Volumen I.
  38. Thomson, W., Theory of vibration with applications, 2da Edicion, Prentice-Hall, Estados Unidos, 1981.
  39. Lakes, R., Viscoelastic Materials, Cambridge University press, Nueva York, 2009.
  40. Kothari, C.R., Research Methodology: Methods and Techniques, 2da Edición, New Age International, India, 2004.
  41. Behari,J., Biophysical Bone Behavior: Principles and applications, Wiley and Sons (Asia), Singapore, 2009.
  42. Ashby,M.y Jones,D., Engineering materials: An introduction to their properties and applications, 2<sup>da</sup> edición, MPG Books, Gran Bretaña, 1980.
  43. R.M.Jones, Mechanics of composite materials,2da edición, Taylor & Francis, 1999.
  44. Kaw, A., Mechanics of composite materials, 2da edición, Taylor & Francis Group, USA 2006.
  45. Callister, W., Fundamentals of materials science and engineering, 5ta edición, John Wiley & Sons, 2001.
- **Normas y manuales:**
46. ASTM 618, Standard practice for Conditioning Plastics for Testing
  47. ASTM D5023, Standard test method for plastics: Dynamic Mechanical Properties: In flexure (Three Point Bending)
  48. Notas aplicativas de DMA 7e - Perkin Elmer – Kevin P. Menard
  49. Perkin Elmer, Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2 Themoplastic Transitions and Properties, notas técnicas de DMA 8000.
  50. Perkin Elmer, A Begineers Guide, Folleto de preguntas frecuentes
  51. K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 3-Frequency Effects in Materials, Perkin Elmer (nota aplicativa).
  52. Acosta, J., Ingeniería de Materiales 2: Polímeros y Compuestos, PUCP, 2012.
  53. Roylance, D., Engineering Viscoelasticity, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2001.

54. Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide, Perkin Elmer, Waltham, USA.
55. Compañía 3M, 3M™ Viscoelastic Damping Polymers 112- • 130, Hoja técnica, Octubre, 2012.





## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

Figura 1.1 Representación de estructura química del Poliestireno (a) y unidad repetitiva Estireno (b). Obsérvese el grupo auxiliar Benceno que sustituye un átomo de Hidrógeno (Adaptado de Pethrick, R., 2010).....	8
Figura 1.2 Representación de estructuras de polímeros (cadenas de monómeros): (a) lineal, (b) entrecruzada, (c) reticulada y (d) reticulada tridimensional. Las dos ultimas solo se observan en los termoestables y elastomeros luego del curado(se encierran en rojo los enlaces quimicos entre cadenas). (Extraído del manual Ingenieria de Materiales 2 Polimeros y Compuestos, Acosta, J.).....	9
Figura 1.3 Esquema de lamelas. Nótese que son moléculas plegadas sobre un plano. (A) Plegamiento al azar, (B) plegamiento regular adyacente y (C) Modelo mixto. (Extraído del manual Ingeniería de Materiales 2 Polímeros y Compuestos, Acosta, J.).....	9
Figura 1.4 Esquema de estructura de una Esferulita (formada por lamelas). (Extraído del manual Ingeniería de Materiales 2 Polímeros y Compuestos, Acosta, J.).....	10
Figura 1.5 Variación del volumen específico debido a la variación de la temperatura en un material amorfo.....	11
Figura 1.6 Variación del volumen específico en función de la temperatura para un polímero semi-cristalino.....	12
Figura 1.7 Tipos de comportamientos viscosos (Menard, K., 1999).....	13
Figura 1.8 Representaciones de respuestas mecánicas ante un esfuerzo (a la izquierda el comportamiento elástico y a la derecha el viscoso). Imagen extraída de: Engineering Viscoelasticity, Roylance, D., 2001).....	14
Figura 1.9 Modelos representativos de comportamiento viscoelástico. a) Kelvin-Voigt, b) Maxwell, c) Burgers y d) Maxwell generalizado (Barnes, H.A., 1989).....	14

Figura 1.10 Plataforma de prueba para ensayo dinámico-mecánico 3-Point Bending (3 puntos de contacto para la flexión). La probeta mostrada es la encargada de generar los esfuerzos variables sobre la muestra. ....15

Figura 1.11 Comportamiento viscoelástico de los materiales y el modelamiento (resorte, amortiguador) de los polímeros. Se observan las curvas de deformación en rojo y las curvas de esfuerzo en azul. (Extraído de Notas aplicativas de DMA 7e - Perkin Elmer – Kevin Menard).....16

Figura 1.12 Geometría de una muestra en barra para 3 Point Bending. (Menard, K., 1999).....19

Figura 1.13 Transiciones ideales que se pueden apreciar en un gráfico de resultados de Dynamical Mechanical Analysis – DMA (adaptado de Notas aplicativas de DMA 7e - Perkin Elmer – Kevin P. Menard).....20

Figura 1.14 Mecanismos moleculares presentes en polímeros. Adaptado de: Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2 Thermoplastic Transitions and Properties – Perkin Elmer DMA 8000.....20

Figura 1.15 Izquierda: Efecto del nivel de cristalinidad sobre el comportamiento viscoelástico de un material. Derecha: Efecto del nivel de entrecruzamiento de moléculas sobre el comportamiento viscoelástico de un material (Menard, K., 1999).....21

Figura 1.16 Relajación de esfuerzos antes de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). (Imagen extraída de Dynamic Mechanical Analysis: A practical introduction, Menard, K., 2011).....22

Figura 1.17 Cristalización en frío. En la curva  $E'$  se muestra un incremento después de  $T_g$ , en la curva de DSC se aprecia como un pico endotérmico. (Imagen extraída de Dynamic Mechanical Analysis: A practical introduction, Menard, K., 2011).....23

Figura 1.18 Estructura de hélice de las moléculas de Colágeno (Charvolin, J., 2012)..24

Figura 1.19 Capas de colágeno en la estructura forman la estructura de las escamas de Paiche (Extraído de Torres, F.G., Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas).....25

Figura 1.20 Estructura de las escamas de Paiche. (Adaptado de E. A. Zimmermann et al, Mechanical adaptability of the Bouligand-type structure in natural dermal armour).....	25
Figura 1.21 Curva de calor endotérmico vs temperatura para diferentes niveles de humedad de escama de Paiche (Análisis en calorímetro de barrido diferencial) (Adaptado de Torres, F. G. et al, The effect of water on the thermal transitions of fish scales from Arapaima Gigas).....	26
Figura 1.22 Variación de la dureza con respecto a la distancia (la capa externa está a una distancia 1 y la interna a una distancia 0) (Imagen adaptada de: Y.S. Lin et al, Mechanical properties and the laminate structure of Arapaima gigas scales).....	27
Figura 1.23 Curvas de esfuerzo-deformación para escamas secas(a) y húmedas (b). (Extraído de Torres, F.G. et al, Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas).....	27
Figura 1.24 Jerarquía estructural de tejidos en base a Colágeno. (Adaptado de: Gautieri, A., 2011).....	28
Figura 1.25 Efecto de la humedad sobre una microfibrilla de Colágeno (curvas esfuerzo-deformación). Se indica el grado de deformación en la parte inferior. (Gautieri, A., 2011).....	29
Figura 1.26 Modelo del comportamiento viscoelástico de fibras de Colágeno. (Extraído de: Shen, Z.L. et al, Viscoelastic Properties of Isolated Collagen Fibrils, 2011).....	31
Figura 1.27 Cristales presentes en escamas de Paiche (Extraído de Mechanical properties and the laminate structure of Arapaima gigas scales, Lin et al, 2011).....	32
Figura 1.28 Cristal de Hidroxiapatita presentes en huesos (Extraído de: Effect of calcium deficiency on the mechanical properties of Hydroxyapatite crystals, Viswanath, B.).....	33

Figura 1.29 Geometría de cristales de Hidroxiapatita (Adaptado de: Mechanical properties of hydroxyapatite single crystals from nanoindentation data, Zamiri, A., 2011).....	34
Figura 1.30 Energía de interacción entre: Cristales de HAP, Colágeno y agua. (Extraído de: Mechanics of molecular collagen is influenced by hydroxyapatite in natural bone, Bhowmik, R., 2007).....	35
<b>CAPÍTULO 2</b>	
Figura 2.1 Zonas de extracción de muestras para microscopía. Una línea separa las zonas de protección y unión de la placa de Carachama.....	38
Figura 2.2 Envase con nitrógeno líquido.....	39
Figura 2.3 Muestras pegadas en la base, la superficie expuesta es la de interés para observar en el microscopio.....	40
Figura 2.4 Equipo TGA-Perkin Elmer usado, se identifica la ubicación del horno del equipo.....	41
Figura 2.5 Muestra en polvo para el ensayo Termo-gravimétrico.....	42
Figura 2.6 Ubicación de crisol que contiene las muestras durante el ensayo termo-gravimétrico.....	43
Figura 2.7 Se muestra la difracción de rayos X provocada por los electrones de la muestra. En este caso la muestra es cristalina como se puede observar en la amplificación del arreglo de electrones. Además se muestra una magnificación de la dispersión de los rayos X por parte de los electrones.....	44
Figura 2.8 Muestra en polvo para el ensayo de Difracción de Rayos X.....	44
Figura 2.9 Analizador Dinámico-Mecánico.....	46
Figura 2.10 Escama de Paiche, se muestran las zonas que se usarán de muestra (rojo) y el eje de simetría (celestes).....	46
Figura 2.11 Posibles valores de ancho y largo para las muestras de escama de Paiche.....	47

Figura 2.12 Herramienta motorizada manual usada para obtener las medidas apropiadas de las muestras.....48

Figura 2.13 Placas dorsales de Carachama y posición de donde se extraen.....50

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en escamas de Paiche.....53

Figura 3.2 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en escamas de Paiche, mostrados en escala logarítmica.....54

Figura 3.3 Muestra antes de iniciar el ensayo dinámico-mecánico.....54

Figura 3.4 Deformaciones de las muestras luego de los ensayos dinámico-mecánicos. La deformación de la imagen 'a.' se observó en los ensayos 1, 3 y 4 mientras que la deformación de la imagen 'b.' se observó en el ensayo 2.....55

Figura 3.5 Zonas de interés en las curvas obtenidas con los ensayos dinámico-mecánicos. Las líneas (A), (B) y (C) son usados para referenciar los fenómenos.....56

Figura 3.6 Resultados de ensayos dinámico-mecánicos de muestras de huesos, realizados por Yamashita. (Adaptado de: "Collagen and bone viscoelasticity: a dynamic mechanical analysis", 2002). El módulo elástico no varía debido a la desnaturalización de Colágeno.....58

Figura 3.7 Pérdida de módulo elástico en huesos congelados. (Adaptado de: The influence of low temperatures on dynamic mechanical properties of animal bone, Mardas, 2009).....59

Figura 3.8 Reducción de módulo de pérdida (capacidad de disipar energía) en hueso debido a congelamiento (Adaptado de: The influence of low temperatures on dynamic mechanical properties of animal bone, Mardas, 2009).....60

Figura 3.9 Se muestra una sección de una muestra de placa de Carachama que fue sometida a 100°C (A) y una sección de muestra que no fue sometida a ningún tratamiento previo (B). En la figura B se observa la fase orgánica (color oscuro) dentro de la región porosa.....61

Figura 3.10 Sección de la escama de Carachama hervida a 100°C (sin Colágeno). Se muestran las dimensiones aproximadas de los espesores de capa interna (143,5 a 186,7 um) y capa externa (158,6 a 195,6 um).....	61
Figura 3.11 En la imagen A. se muestra la sección transversal de la placa de Carachama (sin tratamiento previo). La imagen B. es una ampliación de la zona marcada en la imagen A., donde se destaca la materia orgánica presente en las porosidades de la placa (Colágeno en color negro).....	62
Figura 3.12 En "A" se muestra la zona de análisis de la capa externa encerrada en un cuadro. En "B" y "C" se muestra los puntos de análisis y la composición de la fase 1 y fase 2 respectivamente. ....	63
Figura 3.13 En la figura "A" se observa la composición de un punto del material que forma los poros, el cual tiene una composición que coincide con la de la fase 2. En la figura "B" se muestra la composición de la materia encerrada en el cuadro rojo. ....	64
Figura 3.14 Variación del porcentaje de peso entre 30 – 900°C obtenido con TGA...	65
Figura 3.15 Difractograma de escama de Carachama.....	66
Figura 3.16 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en placas de Carachama.....	67
Figura 3.17 Resultados obtenidos de los ensayos dinámico-mecánicos en escamas de Paiche, mostrados en escala logarítmica.....	67
Figura 3.18 Estado de una muestra al antes (A.) y luego del ensayo (B.). ....	68

#### **CAPÍTULO 4**

Figura 4. 1 Amplitud de vibraciones vs relación de frecuencias angulares de un elemento sometido a vibraciones forzadas (Adaptado de "Theory of vibration with applications", W.Thomson, 1981).....	70
Figura 4. 2 Curvas de comportamiento obtenidas por ensayos 3 Point Bending de polímeros para amortiguamiento desarrollados por la empresa 3M.(Imagen adaptada de Hoja de datos técnicos de 112P05-130P05) .....	71
Figura 4. 3 Uso de materiales en estructuras para la absorción de vibraciones. ....	72

Figura 4. 4 Peso por pie cuadrado de los materiales estructurales tipo sándwich Plascore Board™. Adaptado de la hoja de técnica de los paneles Plascore Board™.....74

Figura 4. 5 Rigidez a flexión de los materiales estructurales tipo sándwich Plascore Board™. Adaptado de la hoja de técnica de los paneles Plascore Board™.....74

Figura 4. 6 Estructura tipo sándwich con núcleo tipo panal del material AA3.6-80. Extraído de la hoja de técnica de los paneles Plascore Board™.....74

Figura 4. 7 Variación de velocidad residual con respecto a la profundidad de penetración en ensayos de impacto sobre muestras de Kevlar® (Adaptado de: The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with colloidal shear thickening fluid, Lee, 2003).....78

