

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**ESTUDIO DE LAS FALLAS MECÁNICAS DE LAS PÚAS DEL
ERIZO DE MAR USANDO UN ENFOQUE ESTRUCTURAL**

Tesis para optar el título de Ingeniero Mecánico, que presenta la
bachillera

MÓNICA MARGOTH MERINO YANA

ASESOR: Fernando G. Torres

Lima, junio de 2016

RESUMEN

El interés por el desarrollo de nuevos materiales más livianos y con mayor resistencia mecánica ha ido aumentando considerablemente. Esto fomenta la investigación en materiales biológicos y naturales, dado que estos han existido por cientos de años y han ido evolucionando de acuerdo a sus requerimientos y necesidades. Por lo tanto, el enfoque de las investigaciones se centra en el estudio de la estructura interna de diversos materiales y la relación con las propiedades mecánicas que posee.

El objetivo del presente trabajo es investigar la estructura y las propiedades mecánicas de las púas del erizo de mar. Se realizó un análisis de falla frente al colapso de las púas sometidas a compresión para diferentes condiciones, conociendo la relación que existe entre la estructura interna de estas y las propiedades mecánicas que presentan. Asimismo, se analizó el efecto que tiene la degradación natural y la degradación por rayos ultravioleta en las púas en las propiedades mecánicas y estructura interna.

Las muestras utilizadas para este trabajo fueron obtenidas del erizo *Loxechinus albus*, retirando cuidadosamente las púas. Estas fueron medidas y limpiadas de cualquier impureza. Más aún, se realizó una microscopía de barrido y un análisis de difracción de rayos X para observar la microestructura de la púa y su composición química.

Las púas fueron sometidas a distintas condiciones de degradación. Por lo tanto, se tenía un grupo de púas frescas, púas con degradación natural de 5, 10 y 15 días, que estaban en contacto con el medio ambiente, y púas con degradación ultravioleta por 1, 3 y 6 horas, que estaban expuestas a la luz UV directa de una lámpara. Los ensayos de compresión se realizaron para 5 púas de cada condición de degradación, obteniendo su curva de esfuerzo-deformación junto con la resistencia a la compresión máxima. Asimismo, se realizó una microscopía de barrido a las púas, observando la falla a nivel microestructural.

Las púas del erizo *Loxechinus albus* tienen una resistencia a la compresión de $139,57 \text{ MPa} \pm 44,34 \text{ MPa}$ en su estado fresco. Esta resistencia se debe a la estructura interna, que presenta una organización radial y concéntrica con diferentes concentraciones de porosidades. La resistencia de la púa se reduce hasta $97,84 \text{ MPa} \pm 20,14 \text{ MPa}$ debido a la degradación natural de 15 días y hasta $78,16 \text{ MPa} \pm 34,10 \text{ MPa}$ debido a la degradación ultravioleta por 6 horas de exposición.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
REVISIÓN DE LA LITERATURA	3
1.1. Materiales bioinspirados.....	3
1.2. Carbonato de calcio	4
1.3. El erizo de mar	5
1.4. Características de las púas del erizo de mar.....	6
1.5. Estructura interna de las púas del erizo de mar.....	8
1.6. Degradación ambiental.....	11
1.6.1. Degradación por radiación ultra violeta.....	12
1.7. Antecedentes	13
1.8. Importancia	14
CAPÍTULO 2	19
EXPERIMENTACIÓN	19
2.1. Descripción de las muestras	19
2.2. Preparación de las muestras.....	21
2.2.1. Preparación de las muestras para la degradación natural y por rayos UV.....	21
2.2.2. Preparación de las muestras para los ensayos de compresión.....	24
2.3. Caracterización de las muestras.....	25
2.3.1. Caracterización mecánica.....	25
2.3.2. Caracterización morfológica	28
CAPÍTULO 3	31
ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1. Caracterización morfológica	31
3.1.1. Composición química.....	37
3.1.2. Análisis de difracción de rayos x (XRD).....	39
3.2. Comportamiento a compresión.....	39

3.2.1. Comportamiento a compresión para condición de degradación natural.....	41
3.2.2. Comportamiento a compresión para condición de degradación por rayos UV	45
3.3. Análisis de falla.....	48
3.3.1. Análisis de falla por degradación natural.....	48
3.3.2. Análisis de falla por degradación por rayos ultravioleta.....	52
3.4. Propuesta de posibles materiales bioinspirados en la púa del erizo de mar	56
CONCLUSIONES	60
BIBLIOGRAFÍA	63
ANEXOS	



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición mineral de carbonato de calcio en diferentes organismos marinos.....	4
Tabla 2: Parámetros de cada radiación constituyente de la radiación solar	12
Tabla 3: Dimensiones de 5 de las púas del erizo de mar a ensayar	21
Tabla 4: Resumen del número de púas a ensayar dependiendo de su condición	27
Tabla 5: Porcentaje de peso y porcentaje atómico de los elementos en el corte longitudinal de la púa de erizo de mar.....	38
Tabla 6: Esfuerzos máximos para la condición de degradación natural	42
Tabla 7: Esfuerzos máximos según la condición de degradación por rayos ultravioleta	46



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Erizo de mar. Fuente: Kirt L. Onthank	6
Figura 2: Diferentes tipos de púas. A. Echinometra mathaei. B. Plococidaris verticillata. C. Heterocentrotus mammillatus. D. Phyllacanthus imperialis.	7
Figura 3: Conexión de la púa con la concha del erizo de mar. En rojo se muestra el anillo muscular y en verde se muestra el ligamento circunferencial de colágeno. Adaptado de Rich Mooi	8
Figura 4: Diferentes tipos de <i>stereom</i> de erizos de mar	9
Figura 5: En el apartado A - Sección transversal de una púa en el SEM. En el apartado B – superficie exterior de la púa	10
Figura 6: a) Punta de la púa b) Región porosa de la púa c) corte transversal.	11
Figura 7: Erizos verde en Mercado Monterrico, Lima	20
Figura 8: Púas retiradas de los erizos obtenidos	20
Figura 9: Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux 300W	22
Figura 10: Cámara para la exposición de rayos UV con la lámpara acoplada en la parte superior.	23
Figura 11: Compartimiento de base cortado para los ensayos de compresión. a. Púa con compartimiento de base b. Púa sin compartimiento de base.	24
Figura 12: Muestra de la púa con soporte metálico en la parte inferior para las pruebas de compresión.....	25
Figura 13: Equipo de microensayos MARK-10 - Series 4	26
Figura 14: Disposición de la púa en compresión.....	27
Figura 15: Equipo de Microscopía electrónica de barrido Quanta 650-FEI	28
Figura 16: Posición de la púa y sus respectivos cortes en el SEM. Las púas están adheridas al soporte utilizando cinta adhesiva doble contacto.....	29
Figura 17: Superficie externa de la púa del erizo de mar, mostrando una alineación de zonas sólidas	32
Figura 18: Superficie de corte transversal de la púa del erizo mostrando áreas sólidas y porosas.	33
Figura 19: Ilustración de la sección transversal de una púa mostrando los distintos ciclos de crecimiento de calcita.....	35

Figura 20: Superficie de corte longitudinal de la púa del erizo, mostrando áreas porosas y áreas solidas alrededor.	36
Figura 21: Punta de la púa del erizo de mar, mostrando superficie porosa y crecimiento de partes sólidas.	37
Figura 22: Concentración de elementos químicos en el corte longitudinal de la púa del erizo de mar	38
Figura 23: Difractograma XRD del polvo de la púa del erizo de mar.	39
Figura 24: Gráfica de esfuerzo – deformación para la púa del erizo de mar	40
Figura 25: Gráfica esfuerzo-deformación de la púa con degradación natural para 5, 10 y 15 días.....	41
Figura 26: Rangos de esfuerzos de compresión máximos para las condiciones de degradación natural	43
Figura 27: Púas falladas debido a la degradación natural. a. Falla por aplastamiento en la parte de menor diámetro b. Falla por aplastamiento con desprendimiento de capas exteriores.....	44
Figura 28: Gráfica esfuerzo-deformación de la púa con degradación por rayos UV para 1 hora, 3 horas y 6 horas.	45
Figura 29: Rangos de esfuerzos de compresión máximos para las condiciones de degradación natural	47
Figura 30: Modo de falla de la púa con degradación por rayos ultravioleta	48
Figura 31: Vista transversal de la púa que ha fallado en condición de degradación natural de 5 días. Las líneas amarillas separan las diferentes planos de fractura.....	49
Figura 32: Desviación de las capas sólidas externas de la púa debida a fractura (rojo) y superposición de bloques sólidos en la capa exterior (amarillo).....	50
Figura 33: Bloque sólido exterior fracturado mostrando fractura de tipo concoidal frágil. Las líneas amarillas fueron agregadas para señalar las marcas de fractura concoidal.	51
Figura 34: Efecto de decoloración en púas debido a la exposición a rayos UV. a. Púa fresca b. Púa con exposición a rayos UV.	52
Figura 35: Vista transversal de púa fracturada en condiciones de degradación por rayos ultravioleta por 1 hora	53
Figura 36: Bloques sólidos exteriores fracturados completamente mostrando un tipo de fractura frágil	54

Figura 37: Vista longitudinal que muestra el desgarramiento de capas externas de la púa expuesta a 6 horas de radiación ultravioleta 55

Figura 38: Zona de fractura en la púa expuesta a 6 horas de radiación ultravioleta. La parte exterior presenta mayor desorden (celeste) y la parte interior de la púa muestra su organización intacta (verde). 56



INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se han incrementado los estudios que se realizan en materiales biológicos y naturales, debido a que estos presentan propiedades mecánicas mayores a las de sus materiales constituyentes. La relación entre estas propiedades y la microestructura de materiales biológicos son motivo para el desarrollo e investigación de nuevos materiales artificiales bioinspirados.

Se han realizado estudios en diferentes tipos de organismos biológicos como es el caso del martillo de las mantis marinas, la esponja de mar, el nácar, entre otros. El estudio de estos materiales biológicos ha permitido el diseño de nuevos materiales de propiedades muy superiores a las de sus materiales constituyentes. Asimismo, se han realizado estudios a materiales esbeltos biológicos, en los cuales se ha observado que existe una relación de sus modos de falla con las fallas en componentes mecánicos y estructurales. En este caso, el material biológico en investigación es la púa del erizo de mar, dado que es una estructura esbelta que posee la capacidad de protección ante sus depredadores.

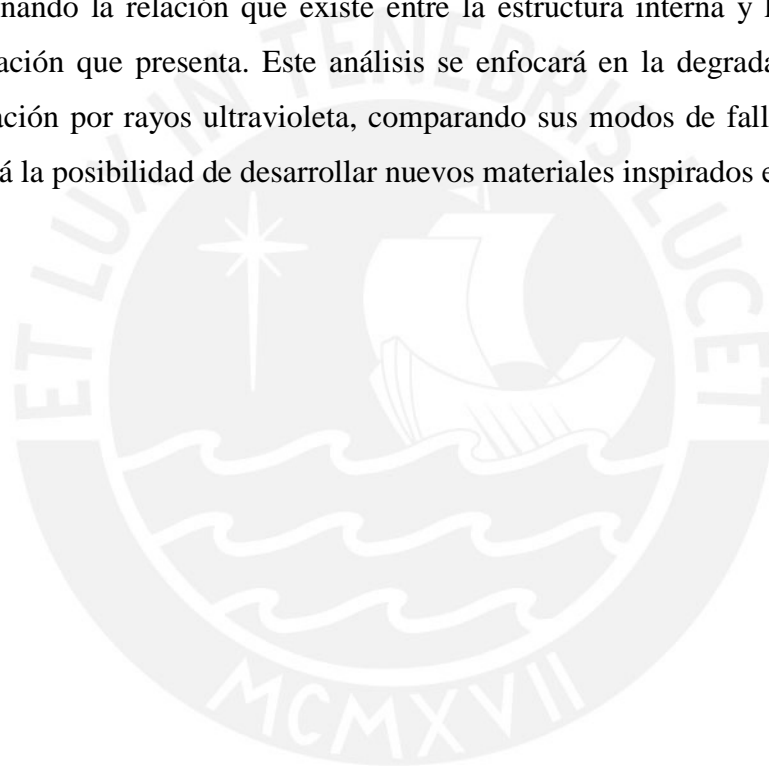
Por lo tanto, con el presente trabajo se buscará determinar las propiedades mecánicas y la estructura interna de las púas del erizo de mar. Más aún, se determinará la variación de las propiedades mecánicas y estructura interna frente a una degradación causada por rayos ultra violeta y exposición al aire. Asimismo, se realizará un análisis de la relación entre las propiedades mecánicas y la estructura interna de la púa, así como un análisis de falla del impacto frente al colapso de esta estructura.

El desarrollo de la tesis será el siguiente:

En el capítulo 1, se realizará una revisión de la literatura acerca de la púa de mar, incluyendo los estudios realizados acerca de la estructura interna en las púas de diferentes especies de erizos. Asimismo, se explicarán los diferentes efectos en las propiedades mecánicas de los materiales debido a la degradación causada por las condiciones ambientales. Por otro lado, se mostrará el estudio en otros biomateriales y la importancia en la línea de investigación en ingeniería mecánica.

En el capítulo 2, se describirá el procedimiento experimental a seguir para la realización de esta investigación. Se iniciará describiendo las muestras obtenidas del erizo *Loxechinus albus* y su consiguiente preparación para los ensayos a realizar. Se continuará describiendo los ensayos y pruebas realizadas para realizar una caracterización mecánica y morfológica de las muestras.

En el capítulo 3, se mostrará la estructura interna de la púa del erizo *Loxechinus albus* y se analizará y comparará con la de otras especies de erizo. Por otro lado, se mostrarán las curvas esfuerzo-deformación y se comparará el comportamiento dependiendo de la condición ambiental. Más aún, se realizará el análisis de falla en las púas fracturadas determinando la relación que existe entre la estructura interna y la resistencia a la deformación que presenta. Este análisis se enfocará en la degradación natural y la degradación por rayos ultravioleta, comparando sus modos de falla. Por último, se discutirá la posibilidad de desarrollar nuevos materiales inspirados en esta estructura.



CAPÍTULO 1

REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1. Materiales bioinspirados

Los materiales bioinspirados son aquellos materiales artificiales creados a partir de la inspiración de estructuras u organismos de la naturaleza. Los materiales naturales presentan propiedades y características diferentes a las obtenidas con materiales hechos por el hombre, y esto es debido a la estructura jerarquizada de sus componentes. Los organismos de la naturaleza han ido evolucionando perfeccionando sus características para poder afrontar diferentes problemáticas para sus funciones.

La mayoría de estos organismos están compuestos por estructuras no-mineralizadas usualmente de colágeno, queratina, entre otros biopolímeros. Por otro lado, otros organismos están compuestos por estructuras mineralizadas, usualmente de hidroxiapatita, carbonato de calcio, entre otros.

En otros estudios se han clasificado los tipos de propiedades de interés que se encuentran en organismos de la naturaleza [1]. Algunos organismos presentan propiedades de autolimpieza, como es el caso de las hojas de loto y las plumas del pato. Por otro lado, otros presentan interesantes propiedades mecánicas, como es el caso de la alta adhesividad de las patas del gecko. Otra propiedad que presentan estos organismos es el color estructurado como es el caso de las alas de la mariposa o las plumas del pavo real.

Más aún, se tiene las propiedades ópticas como la anti-reflectividad de los ojos de la polilla. Por último, existen otras propiedades presentes en organismos como la autocuración, multifuncionalidad, entre otras [2].

Las propiedades mecánicas en estos organismos son las de mayor interés en el desarrollo de materiales bioinspirados para uso en la ingeniería. En diferentes organismos de la naturaleza es posible observar una alta resistencia a la tracción, una alta dureza, tenacidad y una resistencia a la flexión en estructuras livianas [2]. Por lo tanto primero se debe entender la estructura y jerarquía de los componentes de estos organismos y como esta se relaciona a la función que tienen, para finalmente desarrollar el material bioinspirado.

1.2. Carbonato de calcio

El carbonato de calcio (CaCO_3) es un compuesto polimorfo que se presenta en distintas estructuras cristalinas: vaterita, aragonito y calcita [3]. La calcita es la estructura cristalina más estable de carbonato de calcio.

Tabla 1: Composición mineral de carbonato de calcio en diferentes organismos marinos. [3]

Organismos	Aragonito	Calcita con poco magnesio	Calcita con mucho magnesio	Calcita y Aragonito
Moluscos	+		o	o
Corales	+	+	+	
Espojas	+	+	+	
Equinodermos			+	
Foraminíferos	o	+		
Algas	+	+	+	
+ = Mineral usual o = Mineral ocasional				

Asimismo, la calcita es el principal componente de conchas y organismos marinos, como se puede observar en la Tabla 1. Más aún, es posible observar que los equinodermos (filo de los erizos de mar) presentan calcita con una mayor cantidad de magnesio. Es posible observar que los diferentes organismos marinos generalmente están formados por carbonato de calcio, pero difieren en la estructura cristalina y en la cantidad de magnesio presente.

1.3. El erizo de mar

El erizo de mar (Figura 1), conocido también como equinoideo, es un animal de caparazón duro con espinas que vive en el fondo de mar. Estos animales invertebrados de forma esférica, miden entre 5 a 10cm de diámetro, dependiendo de su especie [4]. Los primeros equinoideos aparecieron hace aproximadamente 460 millones de años [5], lo cual muestra que este organismo ha atravesado una evolución de millones de años, perfeccionando su estructura para cumplir más eficientemente sus funciones.

En su caparazón se encuentran las púas (o espinas) y los pedicilios, que son pequeños órganos entre las espinas que pueden poseer una glándula venenosa [4]. Las púas del erizo sirven para la protección ante depredadores, pero también para moverse y para capturar sus alimentos. Los erizos tienen como depredadores a peces [6], estrellas de mar [7], moluscos [8], entre otros animales. Estas púas pueden medir hasta 30cm de longitud y tener un espesor de 1cm [9], dependiendo de la especie del erizo.



Figura 1: Erizo de mar. Fuente: Kirt L. Onthank

1.4. Características de las púas del erizo de mar

Las púas del erizo de mar consisten principalmente de carbonato de calcio en forma de calcita, con una cantidad de magnesio y otras sustancias orgánicas [10]. La forma de las púas varía de especie en especie, algunas tienen una apariencia con punta filada, mientras que otras presentan una púa más cilíndrica. Por otro lado, la apariencia exterior también varía, desde una superficie plana hasta una superficie con espinas.



Figura 2: Diferentes tipos de púas. **A.** *Echinometra mathaei*. **B.** *Plococidaris verticillata*. **C.** *Heterocentrotus mammillatus*. **D.** *Phyllacanthus imperialis*. [11]

Las púas están sujetadas a la concha del erizo de mar mediante un tipo de articulación de rótula, como se observa en la Figura 3. En la concha existe un pequeño tubérculo que permite la unión con la base de la púa. A través del ligamento circunferencial hecho de colágeno, referido como “catch apparatus”, el erizo es capaz de controlar la rigidez de la púa en una posición específica, permitiendo variar entre estados de relajación y estados de mayor rigidez ante un ataque [11]. Aparte, se tiene un anillo muscular alrededor de la base de la púa que en su interior tiene fibras de colágeno. Este permite el movimiento de la púa con el fin de apuntar hacia distintas direcciones en caso de ataque de depredadores.

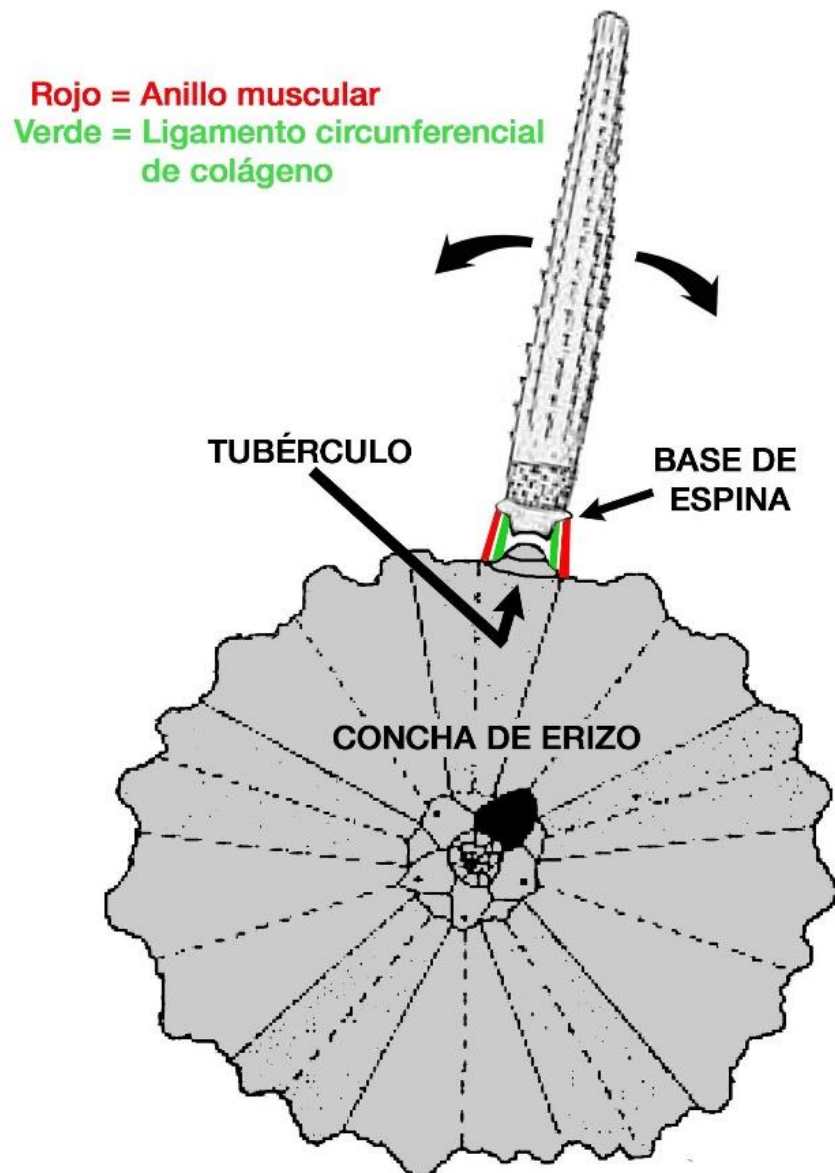
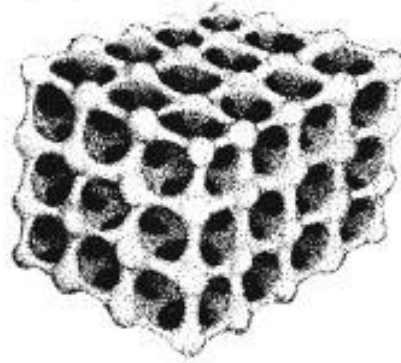


Figura 3: Conexión de la púa con la concha del erizo de mar. En rojo se muestra el anillo muscular y en verde se muestra el ligamento circunferencial de colágeno. Adaptado de Rich Mooi [12]

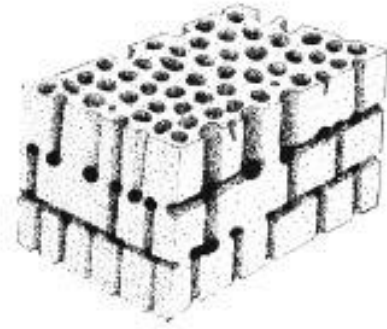
1.5. Estructura interna de las púas del erizo de mar

En general, las púas presentan una estructura interna compuesta de una zona sólida y una región porosa. Esta última es más conocida como *stereom*, que puede presentarse en distintos tipos, como se muestran en la Figura 4. La estructura y el tipo de *stereom* de estas zonas dependerán de la especie del erizo estudiado.

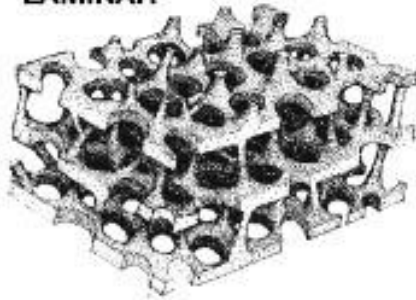
RECTILÍNEO



MICROPERFORADO



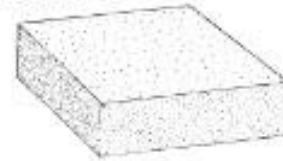
LAMINAR



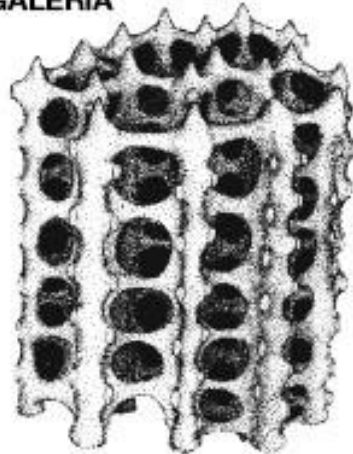
RED



IMPERFORADO



GALERÍA



FASCICULADO



LABERÍNTICO



PERFORADO IRREGULAR



PERFORADO SIMPLE

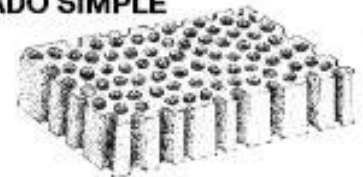


Figura 4: Diferentes tipos de *stereom* de erizos de mar [13]

El *stereom* de tipo rectilíneo se caracteriza por su estructura de red cúbica con una alineación de poros perpendiculares entre sí en tres direcciones. El *stereom* microperforado presenta diferentes capas perforadas por canales que atraviesan tres direcciones perpendiculares entre sí. El *stereom* de tipo galería se caracteriza por presentar varillas trabeculares paralelas que son interconectadas creando pasajes cilíndricos paralelos. El *stereom* laminar es construido en base a delgadas capas de *stereom* separadas por uniones trabeculares. El *stereom* fasciculado se distingue por su alta densidad e irregularidad, compuesto por varillas trabeculares que se alinean más o menos paralelamente. El *stereom* de tipo laberíntico presenta una malla desorganizada de tejido trabecular. Por otro lado existen los siguientes *stereoms* de una sola capa: red de *stereom* (retiform), *stereom* perforado, *stereom* imperforado.

En la Figura 5, se observa la estructura interna del erizo *Centrostephanus rodgersii*. Es posible observar estas púas tienen un interior hueco rodeado por una pared porosa. Asimismo, la superficie exterior de la púa presenta una especie de capa con pequeñas púas en dirección a la punta.

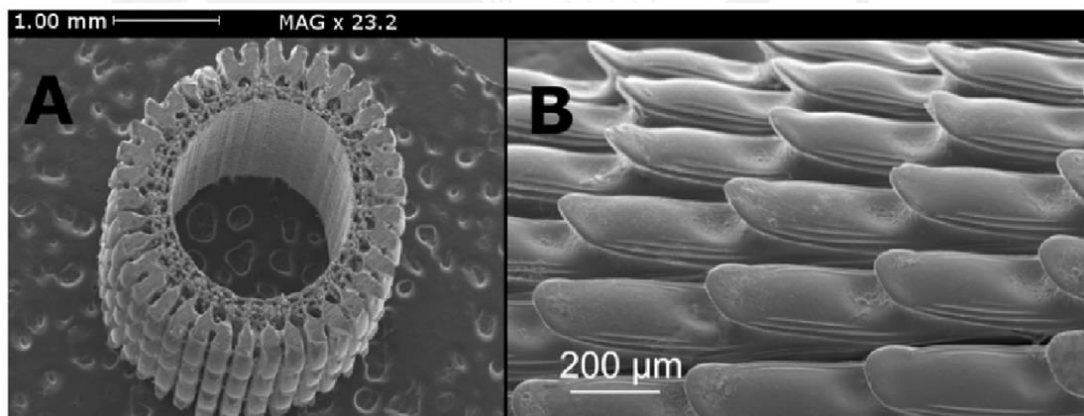


Figura 5: En el apartado A - Sección transversal de una púa en el SEM. En el apartado B – superficie exterior de la púa [14]

Por otro lado, en otras investigaciones se ha hallado que las púas, pertenecientes al erizo *Amblypneustes pachistus*, presentan un interior poroso rodeado de una corteza de calcita policristalina [15], como se observa en la Figura 6.

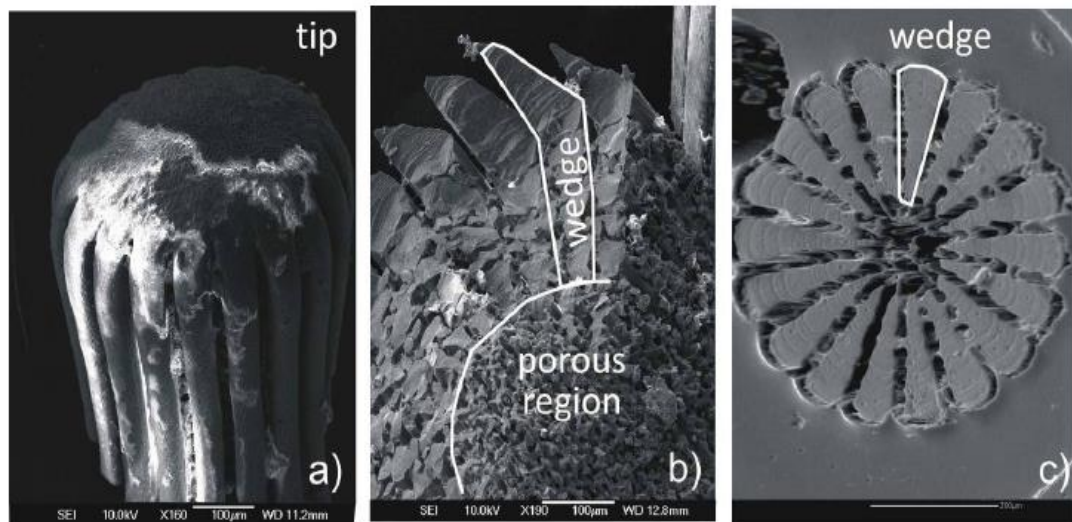


Figura 6: a) Punta de la púa b) Región porosa de la púa c) corte transversal.[15]

Las púas del erizo de mar se comportan como un monocristal [9]. Sin embargo, se ha estudiado que el tipo de fractura que ocurre en las púas no corresponde al comportamiento de un monocristal [16]. Se ha investigado que al sufrir la rotura, las púas presentan una fractura concoidea, a diferencia de la fractura plana y lisa en cristales inorgánicos individuales de calcita [17]. Esto puede deberse a la presencia de proteínas dispersadas dentro de la red cristalina, lo cual modifica las propiedades en la fractura [17]. Por lo tanto, se podría estar considerando a la púa como un material compuesto que tiene glicoproteínas en un 0,02 % incrustadas en un monocristal [18].

Por otro lado, se considera también a la púa del erizo de mar como un mesocristal [19], es decir está compuesta por pequeños nanocristales que se comportan como monocristales y como nanopartículas. Se ha analizado que la púa está compuesta en un 92 % de monocristales de calcita y en un 8 % de una matriz amorfa de carbonato de calcio [20]. Esto explicaría la dureza de las púas por parte de la estructura de monocristal, y su resistencia a la fractura por parte de la matriz amorfa.

1.6. Degradación ambiental

En muchas ocasiones, los materiales sufren un deterioro debido al ambiente o situación de servicio en la que se encuentran. Algunas de las fallas o el deterioro en los materiales en la industria son debido a la temperatura, calor, humedad, ráfagas de aire, sustancias químicas, lluvia ácida, sales, luz, entre otras.

Estos factores del medio ambiente muchas veces afectan el correcto funcionamiento de los materiales, ya sean metales o polímeros. En el caso de los metales, estos sufren de formación de grietas, deformación, cavidades, corrosión, entre otras. En el caso de los polímeros, estos sufren cambios físicos como decoloración, formación de grietas, pérdida de propiedades de resistencia a la deformación, entre otros; y cambios químicos como rotura de cadenas, modificación de la estructura, entre otros.

1.6.1. Degradación por radiación ultra violeta

La mayoría de materiales utilizados en la industria están expuestos al exterior. Esto implica humedad, lluvia, cambios de temperatura y radiación ultravioleta. La degradación por rayos ultra violeta en los materiales es cada vez más importante, debido a que la capa de ozono está permitiendo cada vez más ingreso a la radiación proveniente del sol.

Los rayos ultravioleta (UV) tienen una longitud de onda entre 295-400 nm (Tabla 2) y la energía irradiada es capaz de destruir los enlaces de las moléculas en los materiales. Esto ocasiona que los materiales sufran una degradación, que podría resultar en pérdidas de sus propiedades mecánicas o simplemente pérdida de atributos físicos como su coloración exterior [21].

Tabla 2: Parámetros de cada radiación constituyente de la radiación solar [22]

Radiación	Longitud de onda	% de Radiación solar
Ultravioleta (UV)	295 – 400 nm	6,8
Visible (VIS)	400 – 800 nm	55,4
Infrarroja (IR)	800 -2450 nm	37,8

La cantidad de energía absorbida por el material influirá en los efectos de degradación. Específicamente, la energía absorbida deberá superar la energía de enlace entre moléculas [23]. Esto causará una alteración en los enlaces, lo cual produce la degradación. Los rayos ultravioleta son los que poseen la menor longitud de onda

dentro de la radiación solar, por lo cual son los que poseen la mayor cantidad de la energía. Esto ocasiona que los rayos ultravioleta sean considerados la parte más importante y dañina de la radiación solar. Por otro lado, es importante mencionar que la radiación con rayos ultravioleta viene con una elevación de la temperatura que podría causar también cambios en la estructura interna de estos materiales.

Dentro del espectro de radiación ultravioleta existe el componente UV-A, UV-B y UV-C. El 95 % de la radiación en la Tierra está compuesta por el componente UV-A [24], el cual es capaz de penetrar en los materiales. El componente UV-B, el cual tiene una longitud de onda entre 280-315 nm, posee un gran potencial para degradar materiales sintéticos y naturales, particularmente plásticos, jebes y madera, los cuales son usados en las industrias de construcción y agricultura [25]. Por último, el componente UV-C es el tipo de radiación más dañina, por lo cual es utilizada para desinfectar artefactos debido que logra destruir cualquier microorganismo.

Durante los últimos años, se ha enfocado en el estudio del efecto que tiene esta radiación en diferentes materiales como polímeros, estructuras laminadas, entre otros. Se ha estudiado el efecto de la radiación ultravioleta en las propiedades de compuestos laminados de vidrio y poliéster, hallando que luego de 40 horas de exposición las propiedades mecánicas a tracción y cizallamiento se reducen notablemente [26]. Por otro lado, también se ha analizado el efecto de la exposición de rayos UV en las propiedades de polímeros obtenidos a partir de espumas sintéticas. Se encontró que la radiación aumenta la decoloración en el material junto con la creación de grietas en la dirección a la compresión. Más aún, se halló que la resistencia mecánica y ductilidad es reducida, debido a las grietas creadas [21].

Asimismo, la investigación se ha enfocado en los aditivos que tienen como función absorber la radiación ultravioleta y así reducir los daños que esta tiene sobre los materiales. El estudio de la degradación en materiales naturales permite conocer cómo estos materiales expuestos al medio ambiente por años mantienen sus propiedades mecánicas.

1.7. Antecedentes

En los últimos años, se ha enfocado mucho el estudio e investigación en los organismos de la naturaleza, dado que estos brindan nuevas formas de estructuras

internas acompañadas de propiedades mecánicas superiores. La relación entre estas propiedades y la microestructura de materiales biológicos son motivo para el desarrollo e investigación de nuevos materiales artificiales bioinspirados.

El enfoque de muchas de estas investigaciones está en los organismos marinos, dado que estos a pesar del contacto con el agua poseen propiedades mecánicas superiores a la de sus constituyentes. Se han hecho estudios en la estructura del martillo de las mantis marinas, usado para aplastar a sus presas, el cual posee un incremento de dureza hacia el exterior, debido a su alto contenido de mineralización [27]. Asimismo, se ha estudiado el esqueleto de la esponja de mar que demuestra una tenacidad increíble a las corrientes de mar, debido a su estructura de capas orgánicas y proteínicas que brindan una mayor absorción de la energía y deflexión al impacto [27]. Por otro lado, también se ha estudiado en gran cantidad al nácar en las conchas de los moluscos, usadas para protegerse de depredadores. La estructura de placas de carbonato cálcico unida por una matriz proteínica es la que brinda la gran tenacidad a las conchas de moluscos, mayor que la de otras cerámicas estructurales y que sus materiales constituyentes [28].

Asimismo, se han realizado investigaciones en las púas del erizo de mar de distintas especies. Uno de los estudios más discutidos es la estructura de estos organismos, dado que se plantea por un lado la existencia de un monocristal de calcita [9], mientras que otros estudios plantean nanocristales de calcita ordenados [19].

1.8. Importancia

La investigación acerca de la púa del erizo de mar brinda información acerca de las propiedades mecánicas de esta estructura, su estructura interna y sus modos de falla. Esta información es útil en la ingeniería con el fin de recrear estructuras con mejores propiedades mecánicas.

En el caso de las púas, se tiene una estructura esbelta que es utilizada por el erizo como medio de defensa ante ataques de depredadores. Naturalmente, estas púas están dotadas de las propiedades de resistencia necesarias para amortiguar los ataques. Por lo tanto, la estructura porosa con partes sólidas será clave para obtener estas propiedades.

En la ingeniería entonces, será posible aplicar este conocimiento en áreas como la industria aeroespacial, mecánica y civil en donde se utilicen estructuras esbeltas que requieran una alta resistencia y un bajo peso. Más aún, el estudio de esta estructura brinda nuevas formas de visualizar las fallas que ocurren en otros elementos mecánicos que son sometidos a compresión.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Xia, F., & Jiang, L. (2008). Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials. *Adv. Mater*, 20(15), 2842-2858.
- [2] Meyers, M. A., McKittrick, J., & Chen, P. Y. (2013). Structural biological materials: critical mechanics-materials connections. *Science*, 339(6121), 773-779.
- [3] Tegethoff, F. W., Rohleder, J., & Kroker, E. (Eds.). (2001). Calcium carbonate: from the Cretaceous period into the 21st century. Springer Science & Business Media.
- [4] Nogué, S., Sanz-Gallén, P., Garrido, M., & Gili, J. M. (2001). Lesiones por picadura o contacto con los animales de nuestro litoral marítimo. *Med Integral*, 38, 140-148.
- [5] Lawrence, J. M. (Ed.). (2013). Sea urchins: biology and ecology (Vol. 38). Academic Press.
- [6] Sala, E., & Zabala, M. (1996). Fish predation and the structure of the sea urchin *Paracentrotus lividus* populations in the NW Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*, 140(1), 71-81.
- [7] Nishizaki, M. T., & Ackerman, J. D. (2007). Juvenile–adult associations in sea urchins (*Strongylocentrotus franciscanus* and *S. droebachiensis*): protection from predation and hydrodynamics in *S. franciscanus*. *Marine Biology*, 151(1), 135-145.
- [8] Guidetti, P., Fraschetti, S., Terlizzi, A., & Boero, F. (2003). Distribution patterns of sea urchins and barrens in shallow Mediterranean rocky reefs impacted by the illegal fishery of the rock-boring mollusc *Lithophaga lithophaga*. *Marine Biology*, 143(6), 1135-1142.
- [9] Su, X., Kamat, S., & Heuer, A. H. (2000). The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite. *Journal of materials science*, 35(22), 5545-5551.
- [10] Moreno, E., & Fernández-Palacios, H. (1980). Estudio morfológico de las púas de ocho especies de equinoideos de las Islas Canarias. *Vieraea: Folia scientiarum biologiarum canariensium*, (10), 39-52.

- [11] Großmann, J. N. (2010). *Stereom differentiation in sea urchin spines under special consideration as a model for a new impact protective system* (Doctoral dissertation, Universität Tübingen).
- [12] Mooi, Rich. (2011). When it comes to echinoderm collagen, there is always a catch. California Academy of Sciences. Consulta: 21 de octubre de 2015.
<<https://www.calacademy.org/blogs/2011-philippine-biodiversity-expedition/when-it-comes-to-echinoderm-collagen-there-is-always-a>>
- [13] Smith, A. B. (1980). Stereom microstructure of the echinoid test (No. 25). Palaeontological Association.
- [14] Tsafnat, N., Gerald, J. D. F., Le, H. N., & Stachurski, Z. H. (2012). Micromechanics of sea urchin spines. PloS one, 7(9), e44140.
- [15] Goetz, A., Griesshaber, E., & Schmahl, W. W. (2010, March). An Easy Approach to Increase the Precision of EBSD Analysis—Examples from a Sea Urchin Calcite Study. In *Solid State Phenomena* (Vol. 160, pp. 229-234).
- [16] Cölfen, H., & Antonietti, M. (2005). Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(35), 5576-5591.
- [17] Berman, A., Hanson, J., Leiserowitz, L., Koetzle, T. F., Weiner, S., & Addadi, L. (1993). Biological control of crystal texture: a widespread strategy for adapting crystal properties to function. *Science*, 259(5096), 776-779.
- [18] Stupp, S. I., & Braun, P. V. (1997). Molecular manipulation of microstructures: biomaterials, ceramics, and semiconductors. *Science*, 277(5330), 1242-1248.
- [19] Seto, J., Ma, Y., Davis, S. A., Meldrum, F., Gourrier, A., Kim, Y. Y., ... & Cölfen, H. (2012). Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(10), 3699-3704.
- [20] X-rays reveal why sea urchins are no easy prey. PhysOrg. Consulta: 30 de mayo de 2015. <<http://phys.org/news/2012-02-x-rays-reveal-sea-urchins-easy.html>>
- [21] Xu, T., Li, G., & Pang, S. S. (2011). Effects of ultraviolet radiation on morphology and thermo-mechanical properties of shape memory polymer based

syntactic foam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(10), 1525-1533.

[22] CIE (1989) Solar spectral irradiance CIE085-1989. ISBN 978 3 900734 22 0.

[23] McGreer, Matthew (2001). *Weathering Testing Guidebook*. Atlas Material Testing Technology LLC.

[24] WHO (2015) UV Radiation – Ultraviolet radiation and the INTERSUN Programme. Consulta: 03 de noviembre de 2015

<<http://www.who.int/uv/faq/whatisuv/en/index2.html>>

[25] Andrady, A. L., Hamid, H. S., & Torikai, A. (2003). Effects of climate change and UV-B on materials. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2(1), 68-72.

[26] Shokrieh, M. M., & Bayat, A. (2007). Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites. *Journal of Composite materials*, 41(20), 2443-2455.

[27] Meyers, M. A., Chen, P. Y., Lin, A. Y. M., & Seki, Y. (2008). Biological materials: structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*, 53(1), 1-206.

[28] Pérez, J. (1997) Resistencia mecánica de los materiales biológicos. *Anales de mecánica de la fractura*, 14, 491-496.

CAPÍTULO 2 EXPERIMENTACIÓN

2.1. Descripción de las muestras

Las púas del erizo de mar utilizadas para las muestras son del *Loxechinus albus*, más conocido como erizo verde o rojo. Este erizo habita en las costas de Chile y Perú. En este caso, se obtuvieron los especímenes de un mercado que captura estos erizos en Pisco para la gastronomía peruana, mostrados en la Figura 7. Se debe tomar en cuenta que los erizos capturados deben seguir la talla mínima de captura, que es de una longitud de 7cm según la Resolución Minterial N° 209-2001-PE.

Las púas de estos erizos (Figura 8) fueron retiradas desde su base utilizando pinzas. La longitud de estas púas varía, pero está entre aproximadamente 9,75 mm y 16,5 mm, con un diámetro de base máximo de aproximadamente 1,5 mm y un diámetro en la punta mínimo de 0,5 mm. Estas muestras se asemejan a la estructura de un tronco de cono, dado que tienen diámetro variable con respecto a su longitud.



Figura 7: Erizos verde en Mercado Monterrico, Lima



Figura 8: Púas retiradas de los erizos obtenidos

En la Tabla 3 se muestra las mediciones realizadas a 5 de las muestras de las púas utilizando un vernier digital. Para todas las muestras, se ha tomado el diámetro mayor que se encuentra en la base de la púa y un diámetro menor que se encuentra en la punta de la púa. Asimismo, se ha tomado la longitud de la púa partiendo de la base hasta la punta, sin incluir el comportamiento de base.

Tabla 3: Dimensiones de 5 de las púas del erizo de mar a ensayar

Código	Longitud (mm)	Diámetro máximo (mm)	Diámetro mínimo (mm)
PUA11	13,65	1,29	1,00
PUA12	15,70	1,34	0,82
PUA13	15,56	1,14	0,70
PUA14	15,03	1,39	1,01
PUA15	13,93	1,43	0,92
Promedio	$14,77 \pm 0,94$	$1,32 \pm 0,11$	$0,89 \pm 0,13$

2.2. Preparación de las muestras

Los ejemplares se lavaron en conjunto con agua corriente previo a retirar las púas. Luego de retirar las púas, estas fueron lavadas nuevamente con agua corriente y remojadas para retirar cualquier elemento que se haya adherido a las púas. Por último, las púas fueron enjuagadas con agua destilada y se dejaron secar en una cámara de flujo laminar de aire.

2.2.1. Preparación de las muestras para la degradación natural y por rayos UV

Con el fin de hacer una comparación del impacto que tiene la degradación en las propiedades mecánicas de las púas, se realizó una degradación a través de rayos ultravioleta y a través del aire del ambiente, es decir su degradación natural.

En el caso de la degradación por rayos ultra violeta, se hizo uso de una lámpara Ultra Vitalux de 300 W. El espectro de esta lámpara de rayos ultravioleta se muestra en la Figura 9. Según el fabricante, se conoce que la radiación de 16 lámparas por metro

cuadrado a una distancia de 50 cm del objeto obtiene una irradiancia similar a la de un día soleado, la cual es de 1 kW/m^2 [1]. Es posible obtener del catálogo [1] las siguientes especificaciones:

- Radiación UV-A (315 nm – 400 nm): 13,6 W
- Radiación UV-B (280 nm – 315 nm): 3,0 W
- Irradiancia: $62,5 \text{ W/m}^2$ a 50 cm del objeto.

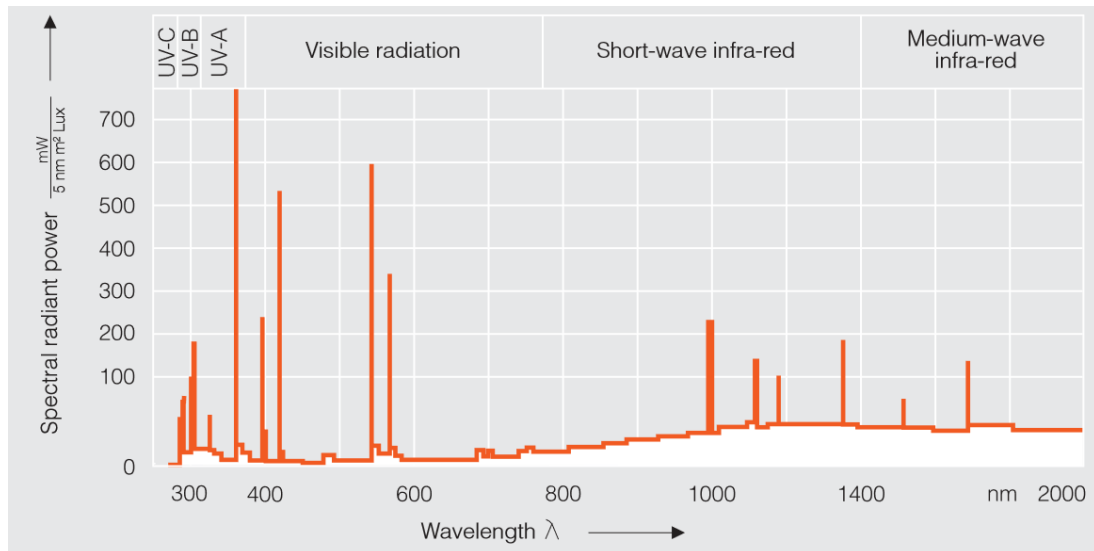


Figura 9: Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux 300W [1]

Es posible observar que el espectro contiene una cantidad razonable de radiación infrarroja. Esto representa que se genera calor a través del uso de esta lámpara. Debido a su espectro, esta lámpara ultravioleta tiene como aplicación la simulación de la luz del sol y el envejecimiento de material artificial.

La lámpara fue acoplada a una caja usada como cámara para dirigir sus rayos hacia las púas a ensayar. Se tomaron 5 muestras de púas para cada rango de tiempo de exposición. Se realizaron pruebas preliminares del efecto de la radiación ultravioleta, observando que luego de 30 minutos la púa presentaba decoloración. Por lo tanto, partiendo de un mínimo de 30 minutos, las púas fueron expuestas a rayos ultravioleta por diferentes rangos de tiempo: 1 hora, 3 horas y 6 horas. Las muestras se situaron a una distancia de 200 mm de la lámpara.

La cámara para realizar esta exposición a rayos UV se muestra en la Figura 10. Se fabricó a través del doblado de plancha de acero LAF de 1,0 mm. El ancho de la caja

fue de 300 mm, su longitud de 505 mm y su altura de 300 mm. Asimismo, se ubicó un agujero en el centro de la pared superior para colocar la lámpara. Este agujero fue de 45 mm y fue forrado con material aislante para evitar el contacto de la lámpara caliente con el metal. Más aún, la cámara tiene una puerta que permite la colocación de las púas que también posee un borde de material aislante.



Figura 10: Cámara para la exposición de rayos UV con la lámpara acoplada en la parte superior.

En el caso de la degradación al aire, las púas se encontraron en contacto con el medio ambiente dentro de una placa de Petri en un ambiente cerrado, donde no había incidencia de rayos ultravioleta directos ni ráfagas de aire directo. La temperatura de ambiente del cuarto era de aproximadamente 23 °C y la humedad relativa de 67 %. Se tomaron 5 muestras de púas para cada rango de tiempo. El rango de tiempo que se tomó para esta degradación fue primero de la púa recién fresca, y luego de 5, 10 y 15 días de haber sido retirada del erizo.

2.2.2. Preparación de las muestras para los ensayos de compresión

Las púas presentan un pequeño compartimiento en su base que les permite adherirse a la concha. Este compartimiento fue cortado para realizar los ensayos de compresión con el fin de obtener una base plana y que sea netamente la estructura de la púa. La presencia de este compartimiento y su consiguiente ausencia es observada en la Figura 11.

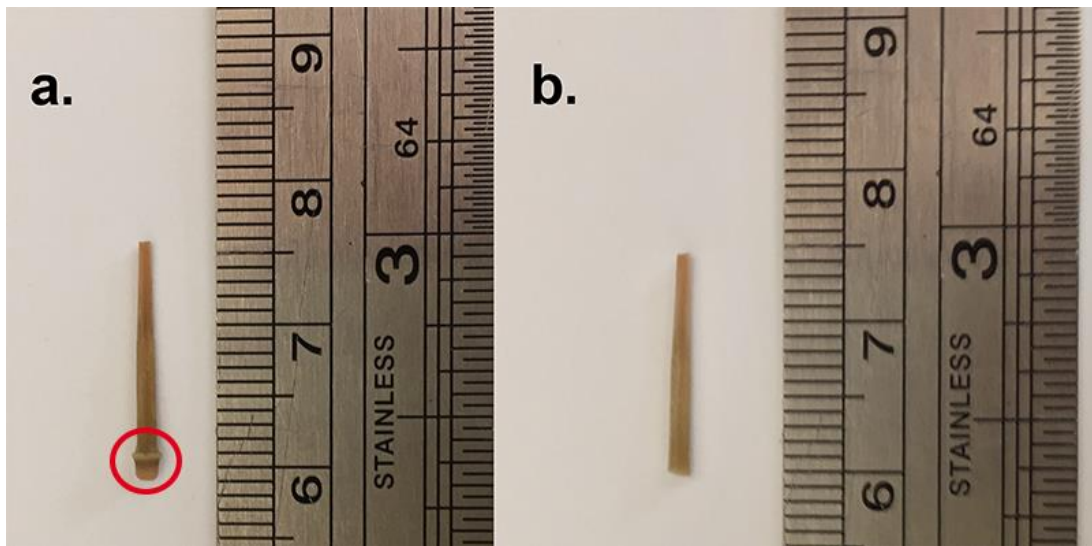


Figura 11: Compartimiento de base cortado para los ensayos de compresión.
a. Púa con compartimiento de base **b.** Púa sin compartimiento de base.

A continuación, se colocó una placa de metal en el extremo de diámetro menor de la púa. Esto se realizó para poder tener una compresión axial uniforme y así evitar el movimiento de este extremo. Se realizó una pequeña incisión en la placa metálica para colocar la púa y pegarla a través del uso de Super Glue-3 Chemmer. La disposición final de la muestra se observa en la Figura 12.



Figura 12: Muestra de la púa con soporte metálico en la parte inferior para las pruebas de compresión.

2.3. Caracterización de las muestras

La caracterización de las muestras se realizó mediante análisis mecánico y morfológico. Más aún, el análisis mecánico se realizará para las diferentes condiciones explicadas anteriormente para poder comparar la influencia de los rayos ultra violeta y el medio ambiente. En el caso del análisis morfológico, también se realizó para cada condición de degradación explicada anteriormente.

2.3.1. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se realizó únicamente a través de ensayos de compresión. Estos se realizaron en un equipo de microensayos mecánicos con el lector de fuerza MARK-10 Series 4 que se muestra en la Figura 13.



Figura 13: Equipo de microensayos MARK-10 - Series 4 [2]

Se utilizó un soporte o mordaza superior de duraluminio con una incisión al centro para poder colocar un extremo de la púa. El otro extremo pegado a la placa metálica se colocó sobre un soporte de acero inferior, centrando la púa para poder comprimirla axialmente. Ambos soportes estaban sujetos al equipo de microensayos por medio un perno. Esta disposición se puede observar en la Figura 14.

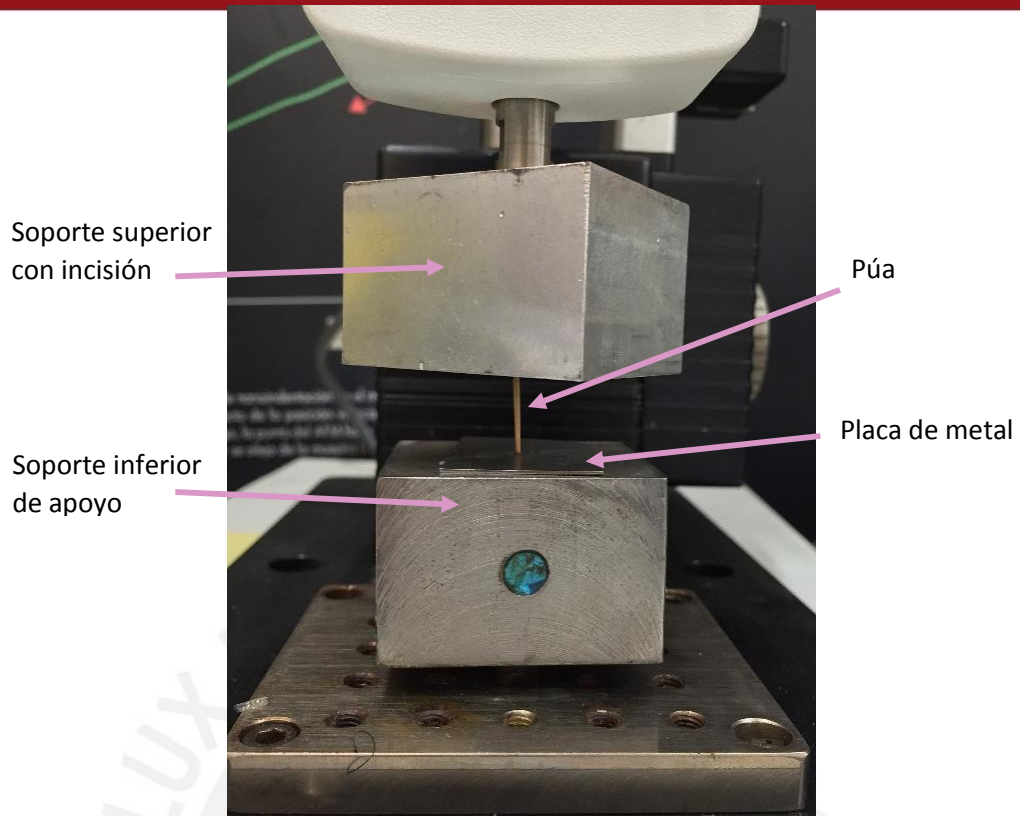


Figura 14: Disposición de la púa en compresión.

Los ensayos de compresión se realizaron con una velocidad de avance en dirección axial de 10 mm/min.

En resumen, se realizaron las siguientes pruebas de compresión:

Tabla 4: Resumen del número de púas a ensayar dependiendo de su condición

Número de púas	Condición de las púas	
5	Frescas	
5	UV por 1 hora	Expuestas a la radiación ultravioleta
5	UV por 3 horas	
5	UV por 6 horas	
5	5 días	Expuestas al medio ambiente
5	10 días	
5	15 días	

2.3.2. Caracterización morfológica

2.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en la aplicación de un haz de electrones hacia la superficie de la muestra para crear una imagen. Estos electrones interactúan con la muestra, produciendo señales las cuales son usadas para obtener información acerca de la topografía y la composición de la muestra [3].

El equipo utilizado para obtener las imágenes de la estructura interna y exterior fue el microscopio electrónico Quanta 650-FEI que contiene un detector para conocer la composición química de las muestras.

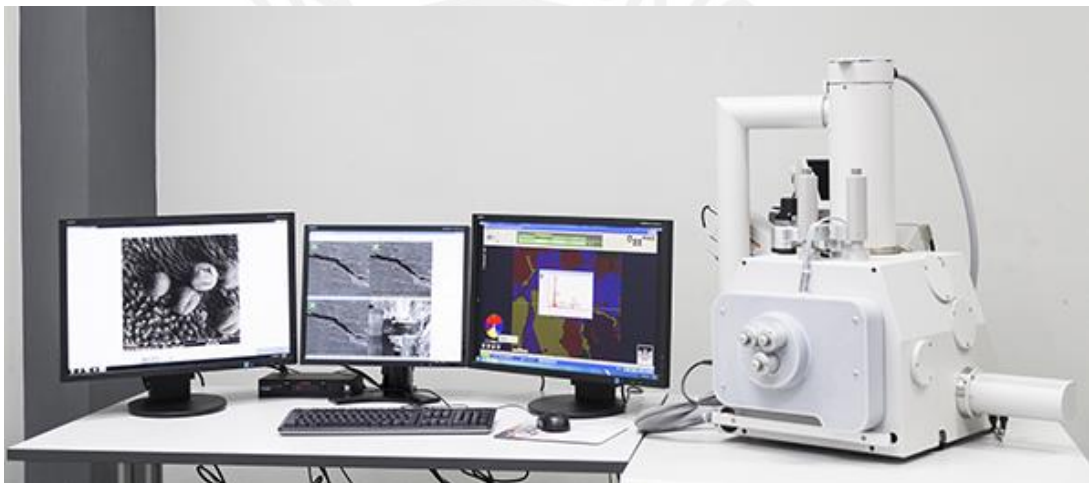


Figura 15: Equipo de Microscopía electrónica de barrido Quanta 650-FEI [4]

En primer lugar, se obtuvo imágenes de la púa en su estado natural sin falla. Estas imágenes serán utilizadas como referencia para comparar los cambios que ocurren en las púas al fallar.

En el caso de la estructura interna de la púa, se realizó un corte longitudinal en una de las muestras y un corte transversal en otra de las muestras. Asimismo, se obtuvieron imágenes de la estructura exterior de la púa.

Por otro lado, se obtuvieron imágenes de la falla después de la prueba de compresión, para diferentes púas por cada condición ambiental. En este caso, se tomaron imágenes de los cortes transversales en donde ocurrió la falla y también cortes longitudinales donde se observan efectos de la falla.

La caracterización morfológica se realizó en las púas luego de ser limpiadas de cualquier impureza. Se tomaron las imágenes de la morfología con un voltaje de 20 kV a una distancia de trabajo de 10 mm. En la Figura 16 se muestra la posición de las púas y los cortes respectivos dentro del SEM para el análisis morfológico. Se utilizaron diferentes soportes para colocar las púas, y fueron adheridas utilizando cinta adhesiva de doble contacto.

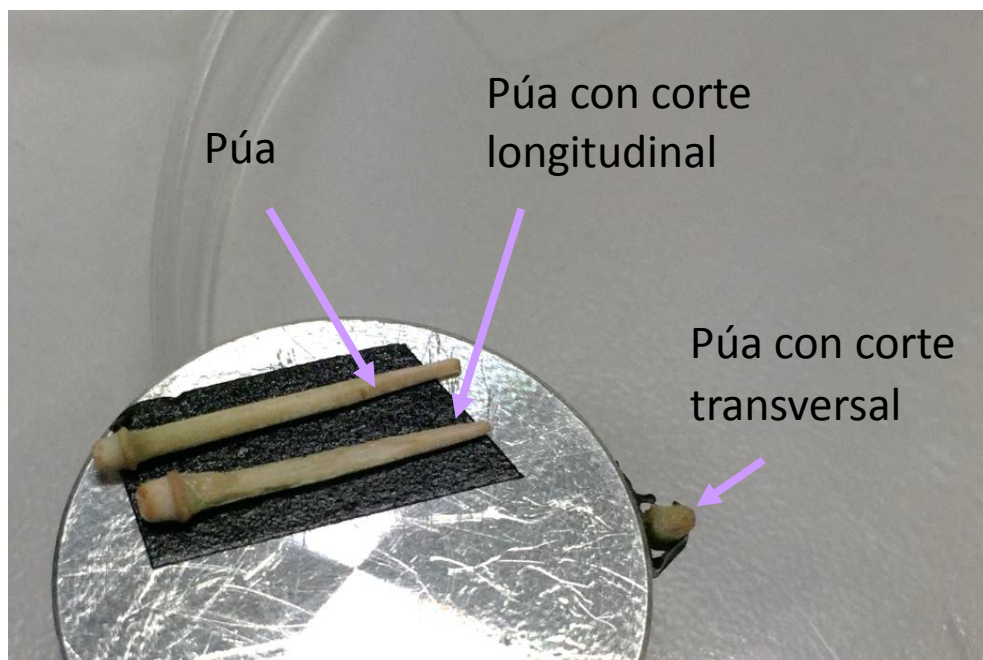


Figura 16: Posición de la púa y sus respectivos cortes en el SEM. Las púas están adheridas al soporte utilizando cinta adhesiva doble contacto.

2.3.2.2. Análisis de difracción de rayos X (XRD)

El análisis de difracción de rayos X es un método para identificar la fase o composición de la muestra. Asimismo, es posible conocer el sistema cristalino de la muestra. Este análisis es importante debido a la naturaleza de monocristal de las púas del erizo de mar. Por esta razón, también es posible conocer las fases minerales que le dan mayor tenacidad a la estructura.

Se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance, con láser de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,1546 \text{ nm}$). El detector empleado fue un VANTEC-1. Se utilizó un voltaje de 40 kW y una intensidad de 40 mA, con una velocidad de 0,2 segundos por paso. La condición de incremento de paso fue de 0,02385, es decir 42 pasos por grado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OSRAM Lamp Technology - Special Lamps. Consulta: 27 de noviembre de 2015. <<https://www.sillamps.com/datasheets/OSSPEC-ULTRAMED.pdf>>
- [2] Motorized Test Stand Model ESM. Consulta: 18 de agosto de 2015 <<http://www.mark-10.com/pdf/DataSheetESM.pdf>>
- [3] Scanning Electron Microscopy. NanoScience Instruments. Consulta: 30 de mayo de 2015. <<http://www.nanoscience.com/products/sem/technology-overview/>>
- [4] Infraestructura del Laboratorio de Materiales – PUCP. Consulta: 18 de agosto de 2015 <<http://innovapucp.pucp.edu.pe/infraestructura-de-laboratorios/laboratorio-de-materiales/>>



CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se realizará una caracterización morfológica de la púa del erizo de mar. Asimismo, se realizará un análisis de las propiedades mecánicas en función a la degradación natural y la degradación por rayos ultravioleta. Esto se acompañará de un análisis de falla, enfocándose en el modo de falla dependiendo de la condición ambiental.

3.1. Caracterización morfológica

En la Figura 17 se puede observar la superficie externa de la púa del erizo de mar que muestra una alineación de zonas sólidas en todo el largo de la púa. Es posible notar, a una mayor escala, que entre estas placas longitudinales se encuentra el interior poroso de la púa. Esta organización de placas sólidas exteriores con un interior poroso ha probado ser útil y ventajoso para la eficiencia mecánica de la estructura y para obtener mayor resistencia a pesar del peso liviano [1].

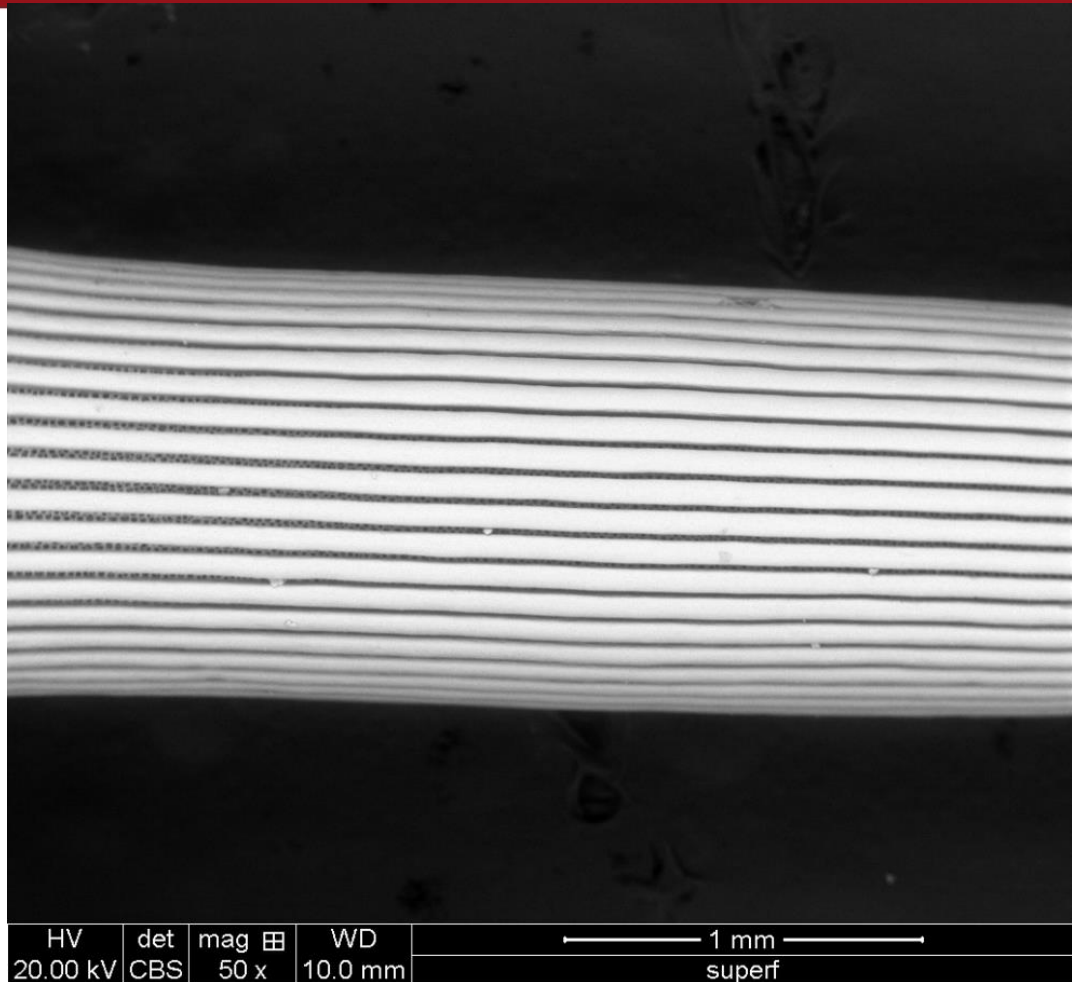


Figura 17: Superficie externa de la púa del erizo de mar, mostrando una alineación de zonas sólidas

Más aún, en la Figura 18 es posible observar que el interior de la púa presenta una estructura organizada por aros de zonas sólidas y aros de zonas porosas. En el centro de la púa, conocido como la medula, se puede apreciar la porosidad más claramente, en donde se observan los poros de mayor tamaño. En la siguiente capa se tiene la parte más compacta y sólida que aún tiene un poco de porosidad. Siguiendo a esa capa, se tiene otra capa de porosidad pero con poros de menor tamaño. Esta organización se repite hasta llegar a la superficie exterior o corteza que presenta pequeños bloques sobresalientes que tienen la longitud de la púa. Estas están alineadas alrededor de toda la púa de forma ordenada.

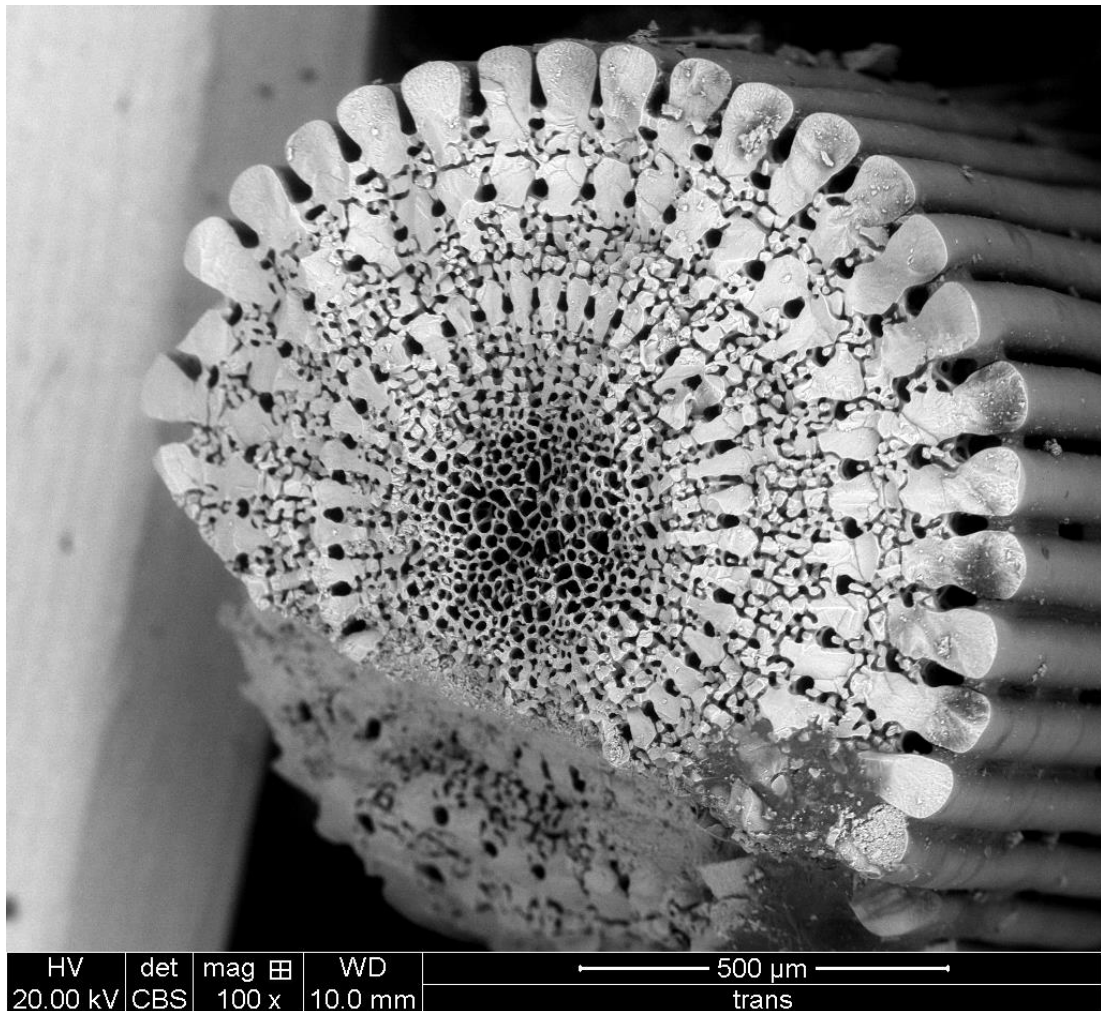


Figura 18: Superficie de corte transversal de la púa del erizo mostrando áreas sólidas y porosas.

En otras investigaciones, se ha observado que la púa se regenera en formaciones concéntricas y densas de calcita, las cuales terminan en una punta redondeada [2]. Esto concuerda con la forma de las partes sólidas exteriores que se observan en las muestras. Asimismo, el área porosa que interconecta estas formaciones entre si se le llama malla de “*stereom*”. Existe otro tipo de estructura interna en púas de erizo, dependiendo de la especie, la cual presenta un centro hueco [3].

En el centro de la sección de la púa se muestra un *stereom* que aparenta ser de tipo laminar, el cual muestra diferentes tamaños y formas de porosidades. El tamaño de los poros varía desde 6 μm hasta 32 μm . Asimismo, el resto del *stereom* al alejarnos del centro, se presenta más denso, mostrando mayor cantidad de bloques sólidos con porosidades más irregulares y en menor cantidad. Esta zona se puede identificar como

stereom de tipo galería. Los aros de crecimiento, explicados a continuación, y la superficie externa se compone por un *stereom* denso del tipo imperforado.

En la literatura, se han estudiado el *stereom* de las púas de distintas especies de erizos de mar. La mayoría de estas, incluyendo algunos perteneciente a la misma familia del *Loxechinus albus*, presentan una médula de *stereom* laminar, las capas radiales del tipo laberíntica o del tipo galería y la corteza del tipo microperforada [4]. Esto se debe a que esta organización provee del menor peso al utilizar una menor cantidad de material denso. Asimismo, la púa consta con una gran cantidad de espacio vacío debido a la porosidad del *stereom*, lo cual convierte a esta estructura en una muy rígida y resistente a las fracturas.

La morfología de la estructura interna de la púa se caracteriza por la identificación de ciclos, que hace referencia a las formaciones concéntricas de calcita. En este caso, en la Figura 19, se observan los tres ciclos de crecimiento en distintos colores de esta determinada púa. Asimismo, a cada formación se le conoce como bloque, el cual consiste de un monocristal de calcita. Cada formación sólida está interconectada a la otra a través de una malla de porosidad. Este crecimiento es dependiente de cada erizo, por lo cual diferentes púas presentan diferentes tamaños o número de bloques.

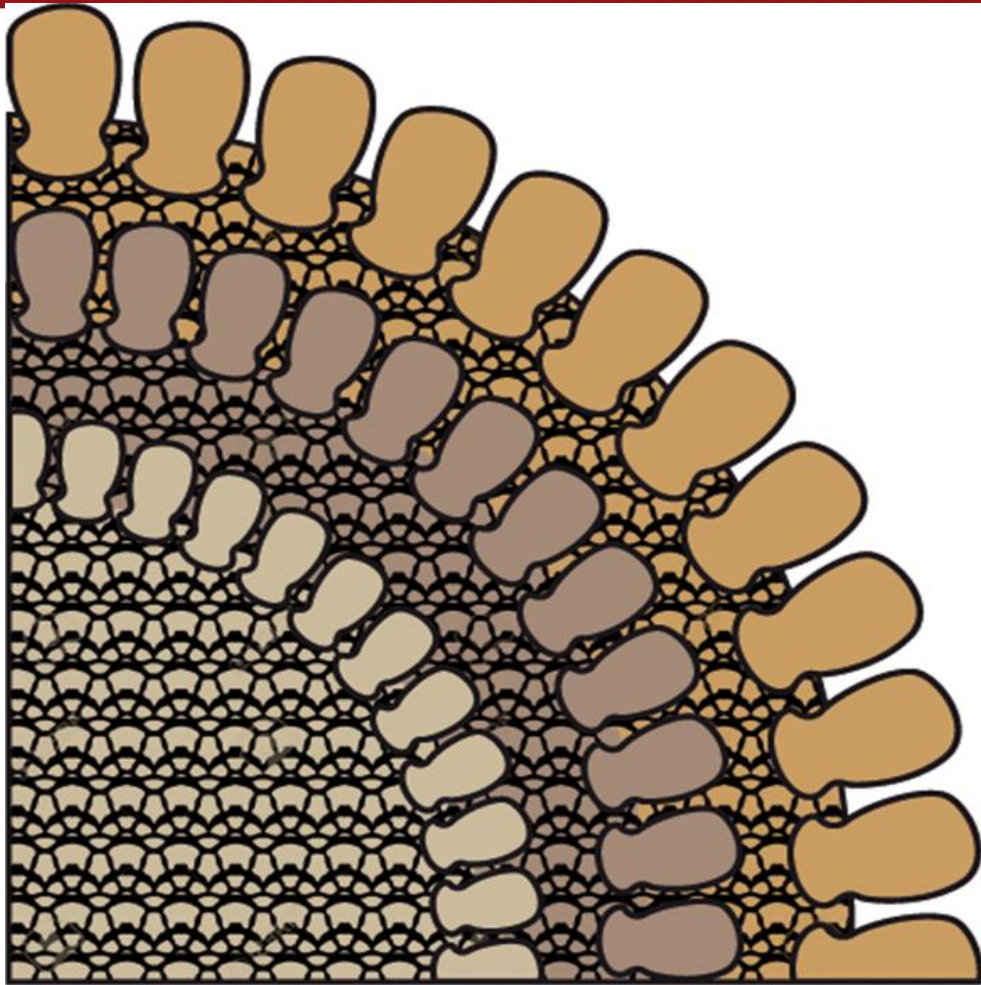


Figura 19: Ilustración de la sección transversal de una púa mostrando los distintos ciclos de crecimiento de calcita.

Por otro lado, en el corte longitudinal realizado en la púa, mostrado en la Figura 20, es posible notar la porosidad (*stereom*) presente en toda la sección de la púa. La presencia de esta malla porosa tiene el propósito de prevenir la propagación de la fractura a través de la estructura [5]. Sin embargo, en los extremos se observan las placas sólidas exteriores presentadas anteriormente, que muestran la ausencia de poros. Se observa que en este corte, los poros en el centro tienen forma de óvalo pero son de diferentes tamaños. Es posible notar que al alejarse del centro, la malla se vuelve más densa mostrando menor cantidad de porosidad.

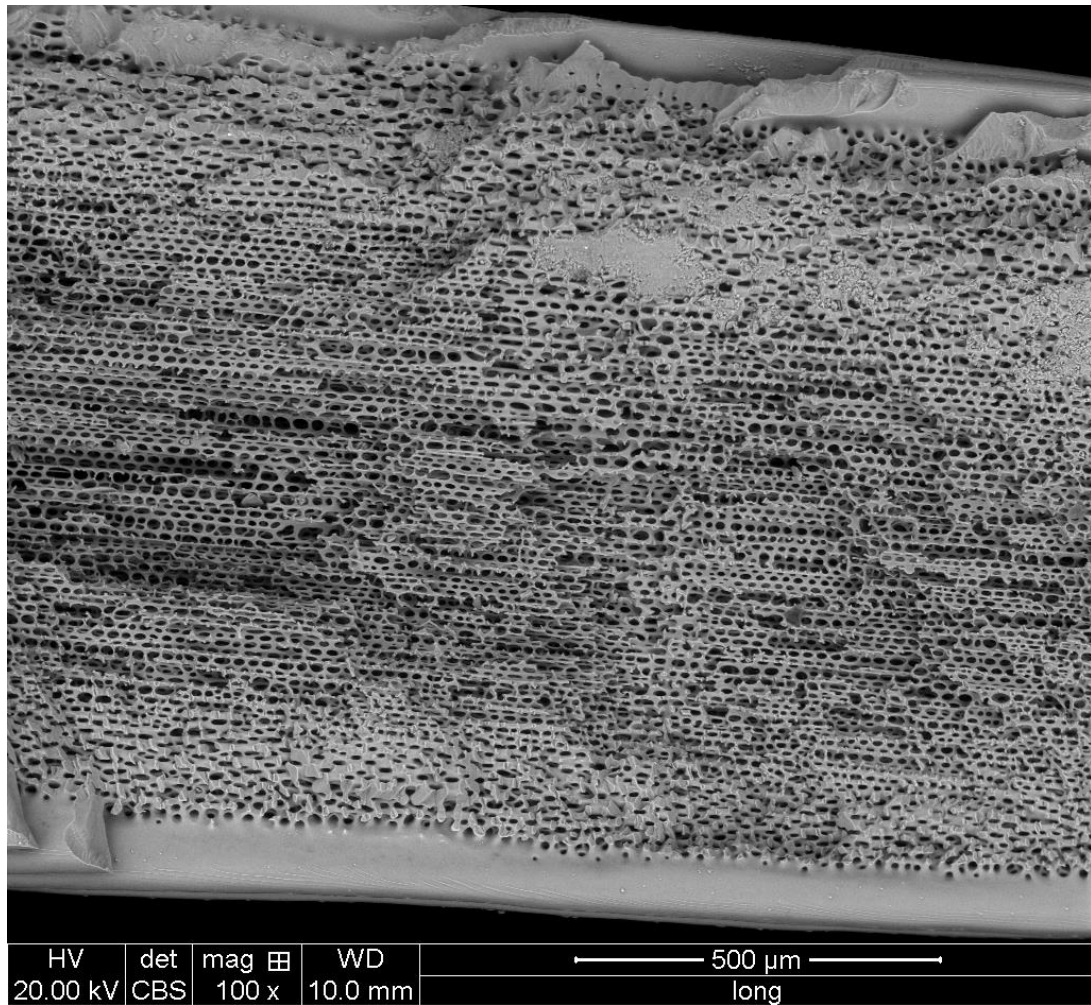


Figura 20: Superficie de corte longitudinal de la púa del erizo, mostrando áreas porosas y áreas solidas alrededor.

En la Figura 21, se observa que la punta de la púa consiste de una zona porosa, rodeada de placas sólidas en crecimiento que buscan regenerarse para cubrir el área expuesta. Más aún, esta parte de la púa es la más expuesta a los depredadores y superficies de mar, por lo que la exposición del *stereom* puede deberse a un impacto ocurrido anteriormente y que no necesariamente represente la punta de una púa en su totalidad. Por otro lado, se puede notar que entre las placas sólidas exteriores se encuentran pequeñas incrustaciones que pueden provenir del ambiente de los erizos, o quizás son trozos de la misma púa destrozada que se han acumulado.

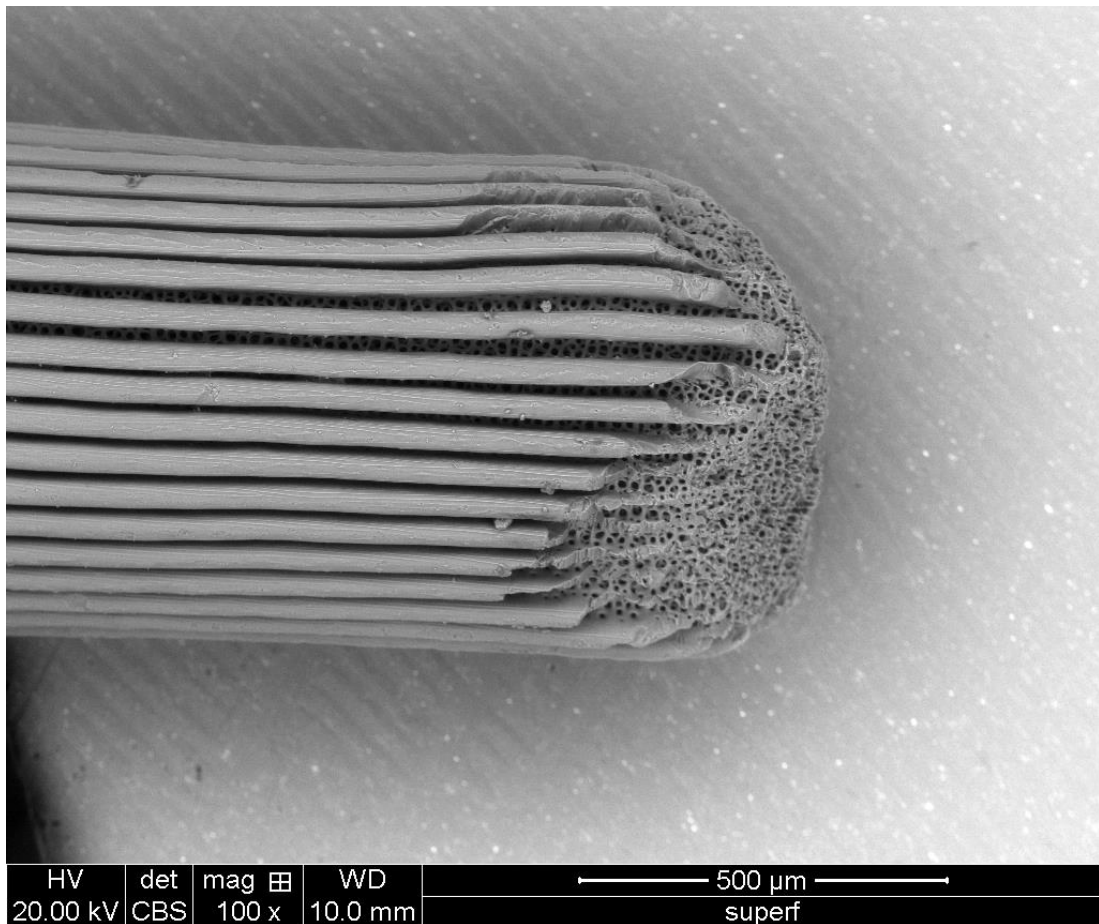


Figura 21: Punta de la púa del erizo de mar, mostrando superficie porosa y crecimiento de partes sólidas.

3.1.1. Composición química

A través de la microscopía de barrido con detector, se obtuvo la concentración de elementos químicos presentes en las muestras. En la Figura 22 se muestra que los elementos con las mayores concentraciones son calcio, oxígeno y carbono.

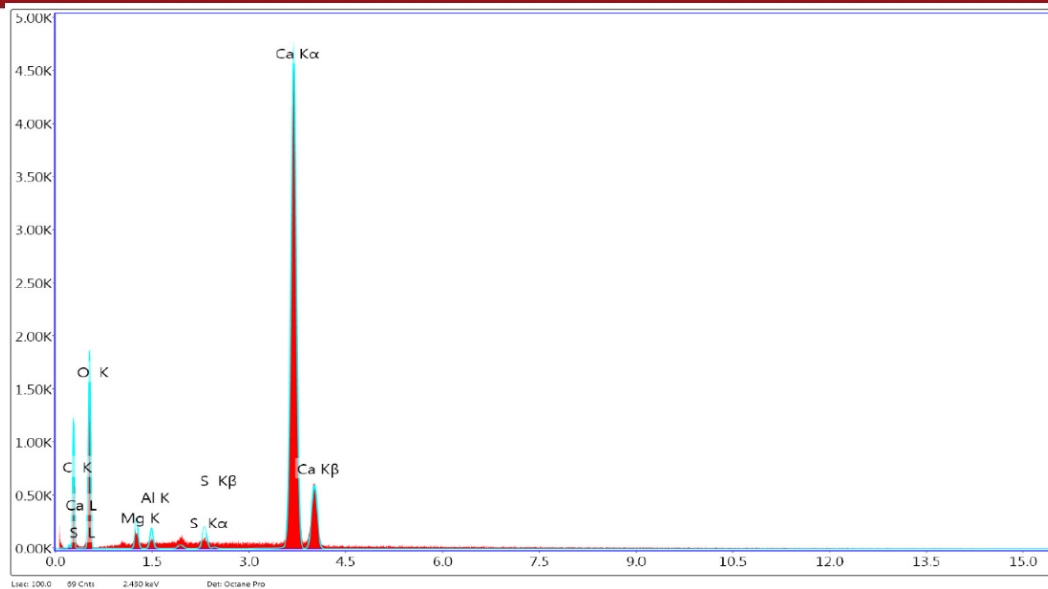


Figura 22: Concentración de elementos químicos en el corte longitudinal de la púa del erizo de mar

Se puede observar en la Tabla 5 que se tiene 60,15 % atómico de oxígeno, 40,70 % atómico de calcio y 10,61 % atómico de carbono. Esto se debe a que la estructura de las púas está compuesta de calcita, es decir carbonato cálcico. Asimismo, se puede observar que se tiene incrustaciones de elementos como sodio, aluminio, magnesio y sulfuro en cantidades menores a 0,6 % atómico.

Tabla 5: Porcentaje de peso y porcentaje atómico de los elementos en el corte longitudinal de la púa de erizo de mar.

Elemento	% wt	% Atómico	% Error
O	47,25	60,15	10,45
Ca	40,70	20,68	1,55
C	10,61	18,00	8,07
Na	0,64	0,57	18,36
Al	0,29	0,22	21,09
Mg	0,27	0,22	22,91
S	0,24	0,15	24,05

La presencia de O, C, Ca y Mg concuerda con los análisis de composición química realizados por Moureaux et al. [3]. Sin embargo, se señala la presencia de 4 mol % de magnesio en las púas [6], mientras que en el análisis realizado se encontró solo un 0,22 % atómico. Esto puede deberse a que la muestra que se tomó fue en el centro de

la púa en donde se encuentra la mayor cantidad de porosidad. Asimismo, también es posible que influya la edad del erizo, dado que existe un crecimiento continuo de las púas junto con una mineralización.

3.1.2. Análisis de difracción de rayos x (XRD)

Es posible observar en la Figura 23 que existe un pico alrededor de 36° . Asimismo, se notan pequeños picos en $29,5^\circ$ y $57,5^\circ$. Según la literatura [6], el pico que se encuentra entre $10,62^\circ$ a $57,94^\circ$ es perteneciente a calcita. Por lo tanto, esto es correspondiente con la naturaleza de calcita que presenta la púa.

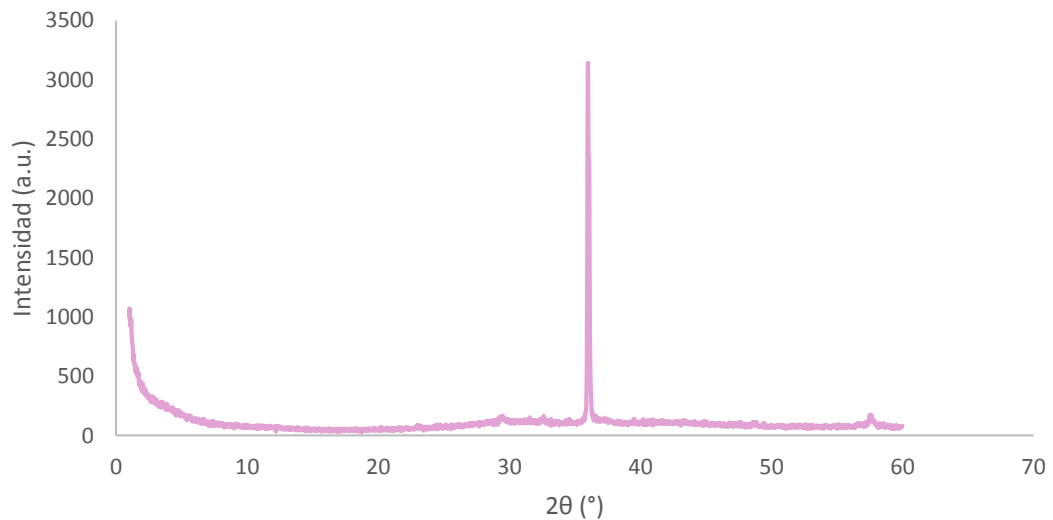


Figura 23: Difractograma XRD del polvo de la púa del erizo de mar.

3.2. Comportamiento a compresión

A través del software MESUR Lite, se recolectaron los datos correspondientes al tiempo y fuerza ejercida sobre la muestra por el lector de fuerza MARK-10 Series 4. Asimismo, se estableció una velocidad de 10 mm/min para la aplicación de la fuerza. Utilizando esta información y las dimensiones de la púa, se logró obtener la deformación unitaria y el esfuerzo ejercido. Es necesario indicar que el área de la púa es variable a lo largo de su longitud, sin embargo se utilizó el área de menor dimensión para obtener el caso crítico. Esta área fue calculada usando el diámetro sólido exterior.

La naturaleza de la púa cuando es sometida a compresión es mostrada en la Figura 24. Este comportamiento se asemeja al comportamiento de las púas del erizo *Heterocentrotus mammillatus* sometidas a compresión, el cual muestra una respuesta elástica al iniciar la prueba de compresión para luego mostrar variaciones de fuerza a lo largo de la compresión debido a las fallas internas de la púa [7].

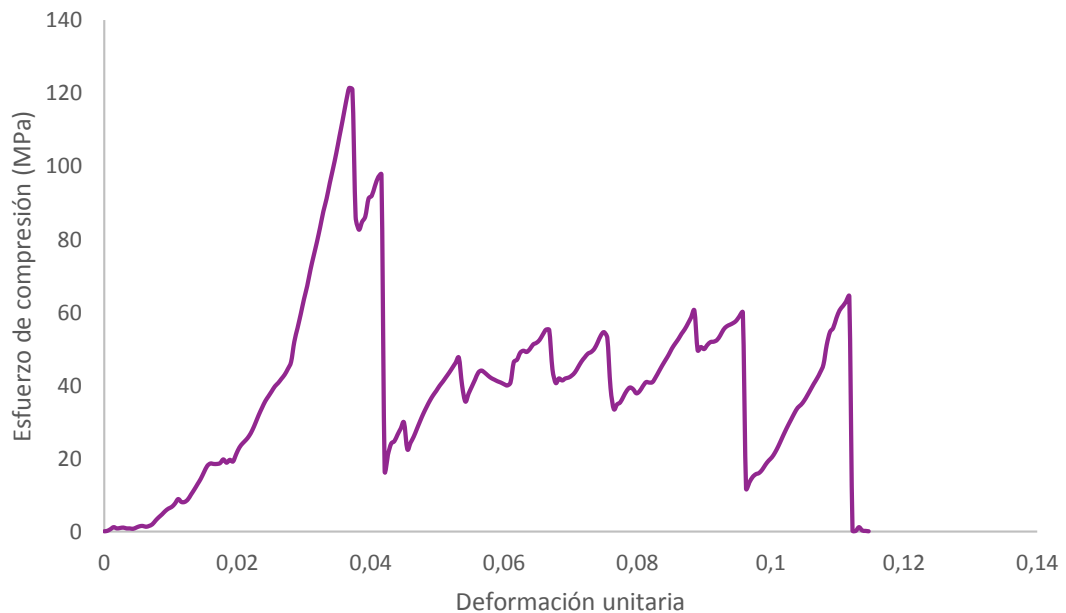


Figura 24: Gráfica de esfuerzo – deformación para la púa del erizo de mar

En el caso de las púas de *Loxechinus albus* estudiadas, se puede observar claramente que inicialmente el esfuerzo aumenta con respecto al aumento de la deformación unitaria llegando hasta el pico de mayor esfuerzo. En ese momento es donde ocurre la formación de una grieta, por lo cual el esfuerzo se reduce al proseguir con la compresión. Sin embargo, el resto de la púa luego de la primera formación de grieta sigue resistiendo la compresión, pero mostrando menores esfuerzos en la mayoría de los casos. Se muestran variaciones en los esfuerzos debido al aumento y bajada de carga a través del tiempo. Esto se debe a que la púa absorbe la compresión a través del aplastamiento de la propia púa lo cual permite evitar la falla abrupta que ocurre en la mayoría de materiales.

Por esta razón, se enfocará el estudio y las gráficas en la primera parte del comportamiento a compresión, es decir el primer indicio de formación de grietas. Esto

se representa como el primer aumento del esfuerzo seguido por un inmediato declive. Las gráficas representadas a continuación solo mostrarán este primer momento para poder analizar el comportamiento del primer indicio de falla con mayor claridad, aun cuando no se produce la falla total del componente. Sin embargo, existieron casos en los cuales la falla total del componente se dio en el primer pico de mayor esfuerzo.

3.2.1. Comportamiento a compresión para condición de degradación natural

En la Figura 25, se muestra la curva esfuerzo-deformación para las condiciones de púa fresca, junto con el comportamiento de las púas luego de 5, 10 y 15 días de haber sido degradada al aire libre o medio ambiente. Las curvas mostradas son de las púas que representan el promedio del comportamiento obtenido en cada condición.

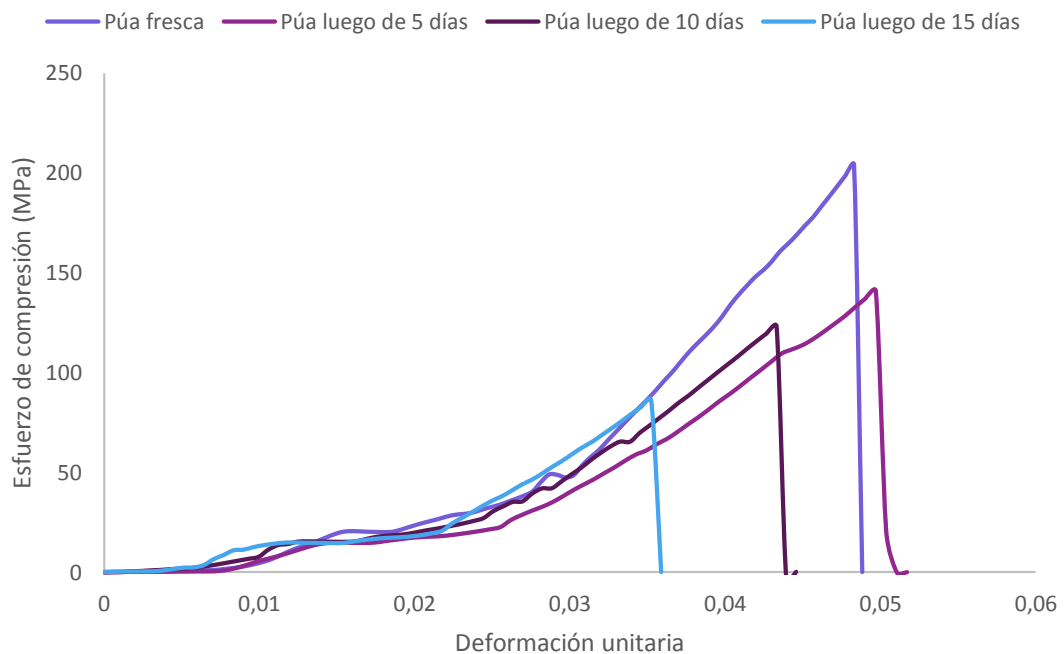


Figura 25: Gráfica esfuerzo-deformación de la púa con degradación natural para 5, 10 y 15 días

En vista general, las púas frescas presentaron un mayor esfuerzo a la compresión con una deformación unitaria de aproximadamente 0,05. Por otro lado, las púas luego de 5 días de degradación natural presentaron un menor esfuerzo a la compresión. En el caso de la condición de 10 días de degradación natural, se notó otra reducción con respecto a la de 5 días. De la misma manera, en el caso de la condición de 5 días se observa un esfuerzo aún menor. Más aún, la deformación unitaria se ha reducido al ir aumentando

la degradación natural, mostrando que la púa es propensa a fallar con una menor deformación axial, resaltando la pérdida de ductilidad en la púa.

En la Tabla 6 se muestran los promedios del esfuerzo máximo para cada condición junto con la desviación de estos valores.

Tabla 6: Esfuerzos máximos para la condición de degradación natural

Condición	Esfuerzo Máximo (MPa)
Fresca	139,57 ± 44,34
5 días	128,98 ± 25,17
10 días	104,96 ± 27,35
15 días	97,84 ± 20,14

La alta desviación se debe a la variedad de dimensiones en las púas y los defectos que presentaban algunas púas. Estos defectos provocan un menor esfuerzo debido a la creación de concentradores de esfuerzo. En las púas analizadas, se observaron fracturas especialmente en el extremo de diámetro mínimo, que podrían debilitar al componente. Esta zona es la más expuesta a cargas externas en la naturaleza. Asimismo, en algunas púas se observaron pequeñas fisuras en la parte exterior de las púas, lo cual podría tener efecto en el comportamiento a compresión. Más aún, otras púas presentaban pequeñas incrustaciones entre las zonas sólidas en la capa externa, que se han visto anteriormente en la Figura 21. Estas incrustaciones pudieron haber generado concentradores de esfuerzos en esas zonas, provocando un colapso prematuro en la púa.

Es posible observar que la púa fresca presenta un esfuerzo de compresión máximo de 139,57 MPa ± 44,34 MPa. Esto puede ser comparado con estudios realizados en púas de diferentes especies de erizos de mar. En el caso de las púas del erizo *Phyllacanthus imperialis* se observa un esfuerzo de compresión promedio de 61 MPa ± 14 MPa [7]. Por otro lado, las púas del erizo *Heterocentrotus mammillatus* muestran un esfuerzo

máximo de $47 \text{ MPa} \pm 14 \text{ MPa}$ [7]. Ambas púas son más robustas que las púas del erizo *Loxechinus albus* y presentan diferentes estructuras internas.

Más aún, en la literatura se han realizado ensayos de compresión en cilindros hechos de las púas de distintas especies de erizos. Esto difiere con las pruebas de compresión que se ha realizado en el erizo estudiado, dado que no se realizó ensayos en cilindros sino en la púa completa. Se ha realizado un estudio en cilindros de las púas de *Stylocidaris affinis* y *Echinometra mathaei*, encontrando esfuerzos máximos de 72 MPa y 66 MPa respectivamente [8]. La mayoría de estas púas presentan diámetros entre 6 mm hasta 13 mm [7], mientras que las púas analizadas en este caso solo tienen un diámetro máximo de aproximadamente 1,5 mm. Es posible afirmar que las púas del erizo estudiado (*Loxechinus albus*) presentan una mayor resistencia a la compresión aún con su estructura delgada y área mucho menor que las especies estudiadas en la literatura.

En la Figura 26 se muestra la tendencia del promedio de los esfuerzos máximos de compresión para las condiciones de degradación natural. Asimismo, se observa que el área sombreada representa la desviación para cada valor.

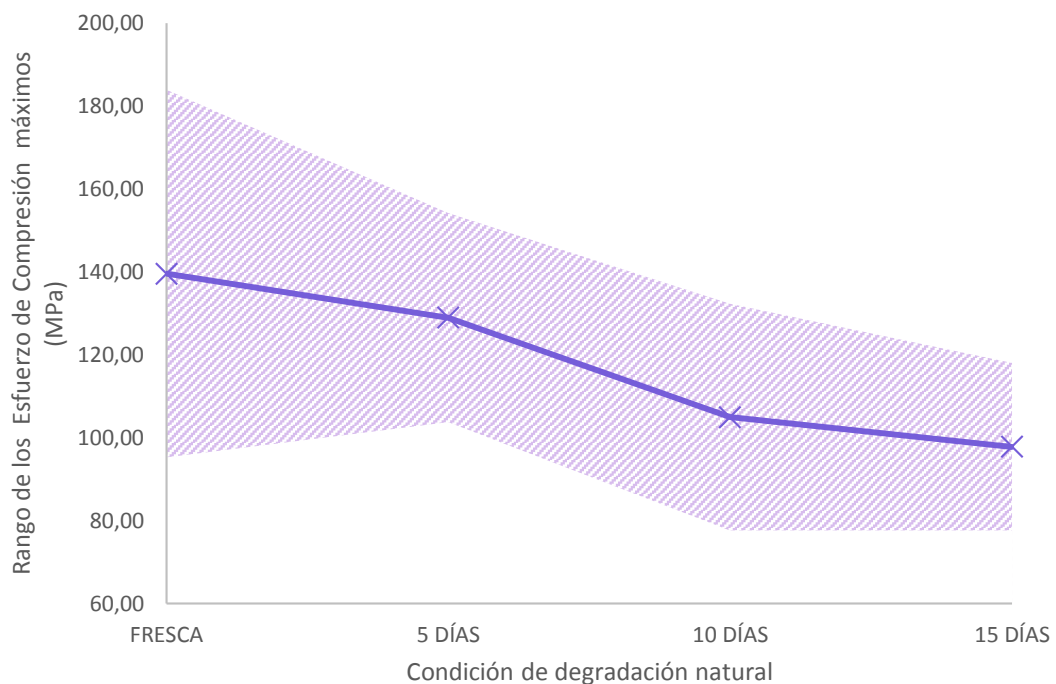


Figura 26: Rangos de esfuerzos de compresión máximos para las condiciones de degradación natural

Las púas luego de 5 días de degradación natural presentaron una reducción en su esfuerzo máximo de aproximadamente 8 % con respecto a las púas frescas. En la condición de 10 días de degradación natural, se observa que el esfuerzo máximo se ha reducido en un 25 % con respecto a las púas frescas. En la condición de 15 días de degradación natural, se muestra que se ha reducido el esfuerzo máximo en un 30 % con respecto a las púas frescas. Esto afirma que la degradación natural reduce las propiedades mecánicas, por debajo del rango de esfuerzos de la púa fresca, desde el día 5 de haber sido retiradas.

La mayoría de las púas fallaron cerca al extremo con el menor diámetro, el cual se encontraba pegado al refuerzo metálico, como se observa en la Figura 27. Esto coincide con el hecho de que existe un mayor esfuerzo ejercido en las zonas de menor área. En algunas ocasiones, la púa falla por aplastamiento de la sección de mayor diámetro en contra de la sección de menor diámetro, provocando que esta última quede completamente destrozada. Es posible observar que la falla por degradación natural ocurre en otras instancias mediante el desprendimiento de capas externas de la púa, dejando a la vista la sección interior.

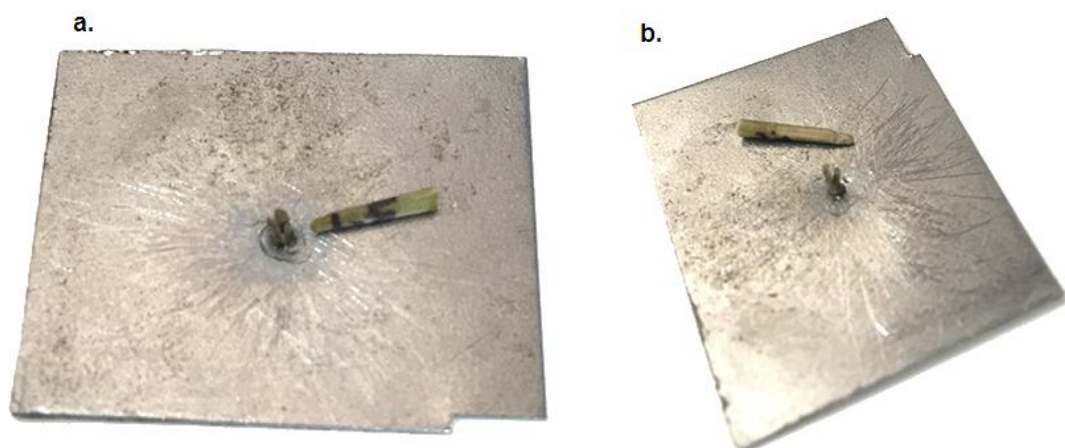


Figura 27: Púas falladas debido a la degradación natural. **a.** Falla por aplastamiento en la parte de menor diámetro **b.** Falla por aplastamiento con desprendimiento de capas exteriores.

Asimismo, es necesario indicar que la parte de menor diámetro es la que está en contacto directo con el ambiente y con depredadores del erizo, por lo que es congruente que debe fallar en primer lugar sin afectar el resto de la estructura de la púa.

3.2.2. Comportamiento a compresión para condición de degradación por rayos UV

En la Figura 28, se muestra la curva esfuerzo-deformación para las púas con diferentes rangos de tiempo de exposición a rayos ultravioleta. Las curvas mostradas son de las púas que representan el promedio del comportamiento obtenido en cada condición.

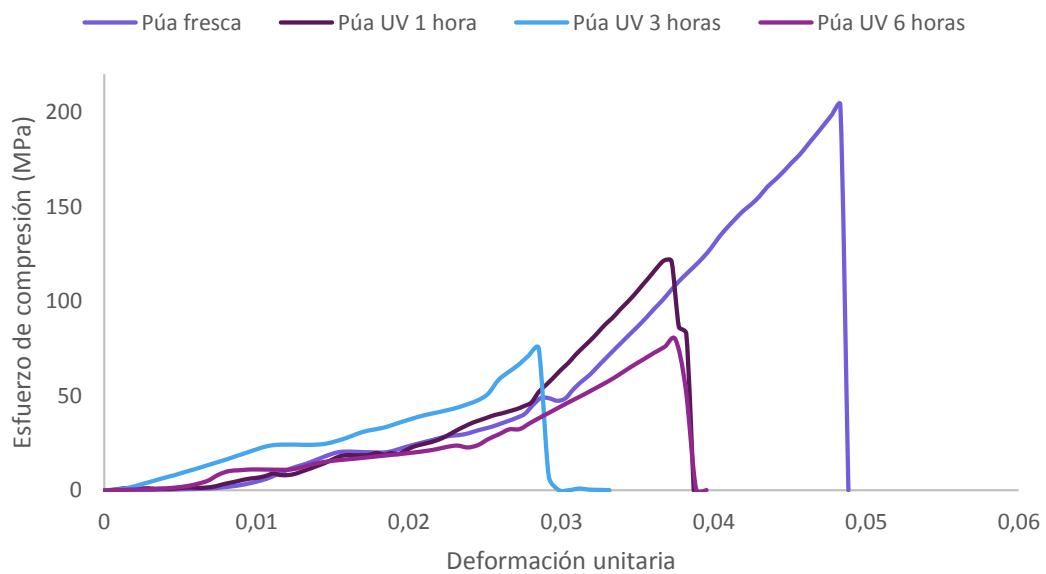


Figura 28: Gráfica esfuerzo-deformación de la púa con degradación por rayos UV para 1 hora, 3 horas y 6 horas.

Se puede observar que las púas con exposición a rayos ultravioleta presentan un menor esfuerzo a la compresión. Asimismo, se puede notar que existe una tendencia en la cual la deformación unitaria se disminuye al aumentar la exposición a los rayos ultravioleta. Esto enfatiza la pérdida de ductilidad en la púa al ser expuesta a la radiación ultravioleta.

En la Tabla 7 se muestran los promedios del esfuerzo máximo para cada condición junto con la desviación de estos valores.

Tabla 7: Esfuerzos máximos según la condición de degradación por rayos ultravioleta

Condición	Esfuerzo Máximo (MPa)
Fresca	139,57 ± 44,34
UV por 1 hora	121,67 ± 30,97
UV por 3 horas	88,11 ± 32,29
UV por 6 horas	78,16 ± 34,10

Al igual que en el caso de las púas con degradación natural, los esfuerzos máximos obtenidos presentan una desviación de hasta el 40 % en el caso de mayor exposición a rayos ultravioleta. Un factor que podría impactar en gran medida es el hecho de que las púas presentan diferentes ángulos de generatriz del sólido interpretado como un tronco de cono. Se tiene que todas las púas analizadas en promedio presentan un diámetro menor que es aproximadamente 60 % del diámetro mayor, teniendo un límite máximo de 80 % y un mínimo de 40 %. Esta diferencia ocasionará que la sección de mayor diámetro sea mayor en algunos casos lo cual provocará una carga adicional por peso propio que no es insignificante dado el tamaño del área menor. De la misma manera, la desviación de los valores obtenidos podría deberse a los defectos presentes en las púas inicialmente que fueron explicados anteriormente.

En la Figura 29 se muestra la tendencia del promedio de los esfuerzos máximos de compresión para las condiciones de degradación por rayos ultravioleta. Asimismo, se observa que el área sombreada representa la desviación para cada valor.

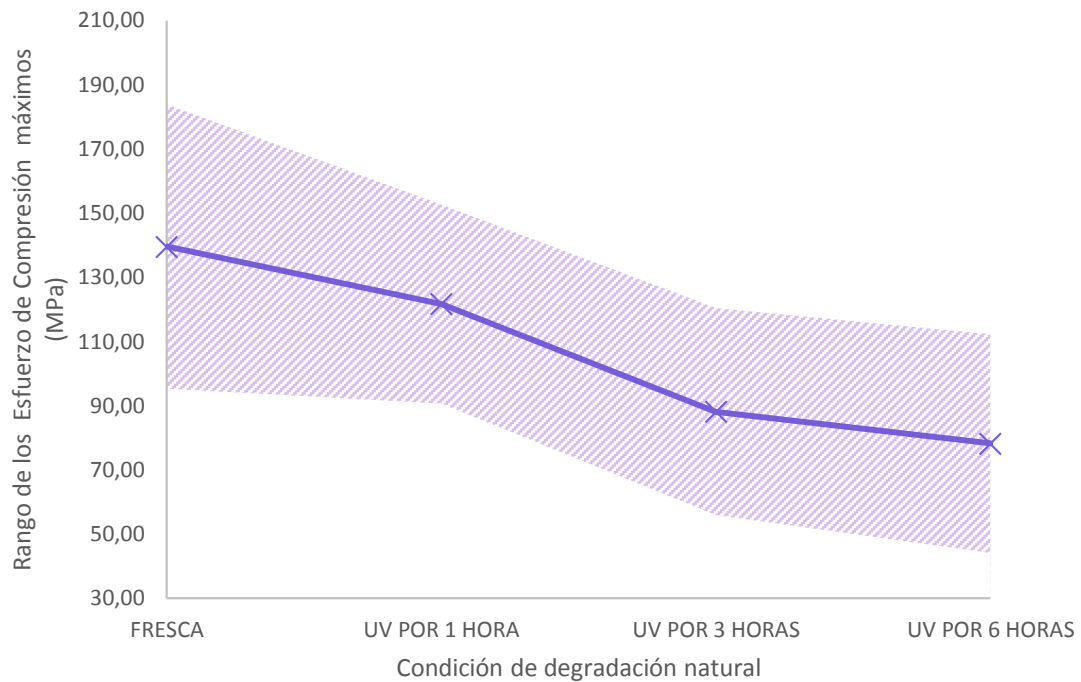


Figura 29: Rangos de esfuerzos de compresión máximos para las condiciones de degradación natural

Es posible observar que la púa luego de una exposición directa de rayos ultravioleta por 1 hora presenta una reducción en su esfuerzo máximo promedio del 13 %. Sin embargo, es necesario enfatizar que, como se muestra en la desviación, algunas púas expuestas a rayos ultravioleta presentan un esfuerzo máximo dentro del rango de las púas frescas. En general, es posible afirmar que la radiación ultravioleta por 1 hora no hizo efecto concreto en la resistencia a la compresión de la púa, dado que todos los valores están dentro del rango obtenido para la púa fresca.

Por otro lado, en las púas con radiación ultravioleta de 3 horas se observa una disminución del rango de valores obtenidos para el esfuerzo máximo de compresión. De la misma manera ocurre para las púas con radiación ultravioleta de 6 horas. Sin embargo, aún en estas dos condiciones existe un número de muestras que presentaron esfuerzos máximos dentro del rango obtenido para las púas frescas. En este caso, se podría enfatizar que existe una ligera disminución de la resistencia a compresión al aumentar la radiación ultravioleta directa mayor a 3 horas.

Es posible notar que la falla también se ubicó en la parte inferior de la púa, mostrada en la Figura 30. Esto es coherente con el hecho que esta es la sección con menor área, por lo cual es más propensa a la falla. Sin embargo, en algunos casos la púa falló en la

mitad, lo cual puede ser explicado por la incidencia de la radiación ultravioleta en las muestras. Al igual que en el caso de degradación natural, se presentaron desgarramientos de las capas exteriores al sufrir la compresión.



Figura 30: Modo de falla de la púa con degradación por rayos ultravioleta

3.3. Análisis de falla

A continuación se realizará el análisis de falla correspondiente a cada condición de degradación. Esto se realizará por medio de las imágenes obtenidas por la microscopia electrónica de barrido para las púas que han sufrido la falla.

3.3.1. Análisis de falla por degradación natural

En la Figura 31, se observa la zona transversal fracturada de la púa debido a una degradación natural. En primer lugar se observan 3 planos de fractura separados mediante las líneas amarillas. Esto indica que hubo desprendimiento de las partes exteriores de la púa pero en diferentes magnitudes. Sin embargo, es posible afirmar que la fractura se desarrolló en planos perpendiculares a la longitud de la púa. La reducción del esfuerzo de compresión máximo hasta 128,98 MPa es de un 8 %, en el caso de una degradación natural de 5 días con respecto al esfuerzo de la púa fresca, y

se observa que las partes sólidas de calcita exteriores fueron las que soportaron la falla, dado que posiblemente la parte interna se ha debilitado.

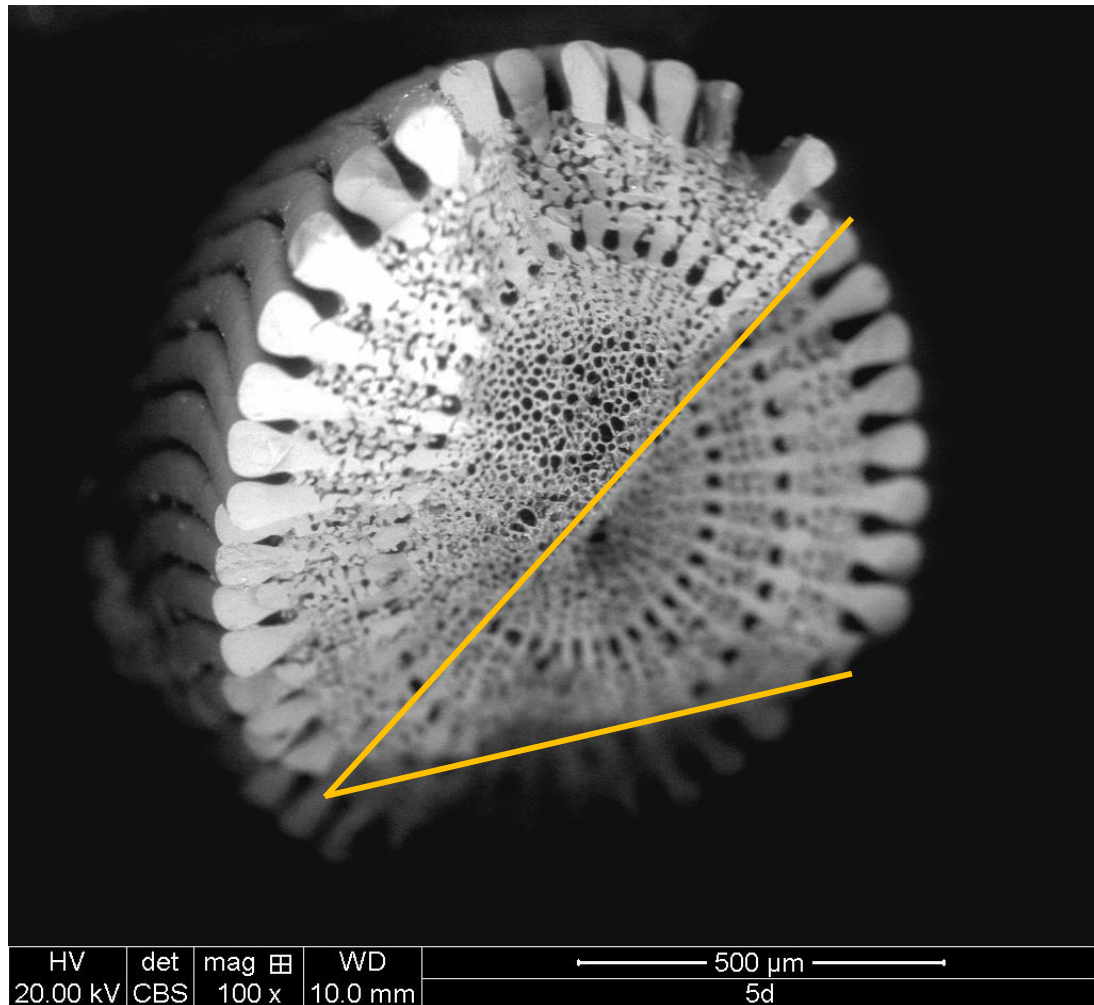


Figura 31: Vista transversal de la púa que ha fallado en condición de degradación natural de 5 días. Las líneas amarillas separan las diferentes planos de fractura.

Asimismo, en la Figura 32 se observa a una mayor magnitud la zona exterior de la púa fracturada. En el recuadro rojo se observa una desalineación de los bloques sólidos externos de la púa, que muestra el pandeo individual de cada uno de estos bloques sólidos longitudinales. Esto puede deberse a la carga ejercida sobre esta zona, la cual absorbió la energía de deformación (en el caso de mecanismo de defensa real para un erizo, se absorbería la energía de impacto) y presentó una curvatura antes de ser fracturada. En el resto del exterior, estos bloques sólidos siguen en su dirección recta a lo largo de la púa. Por otro lado, en el recuadro amarillo se observa una superposición de uno de los bloques sobre otro. Este es el efecto de la curvatura que se creó, lo cual

ha forzado la desorganización de los bloques sólidos. Esto podrá haber sido fuente de un concentrador de esfuerzos y así provocando la falla en este lugar.

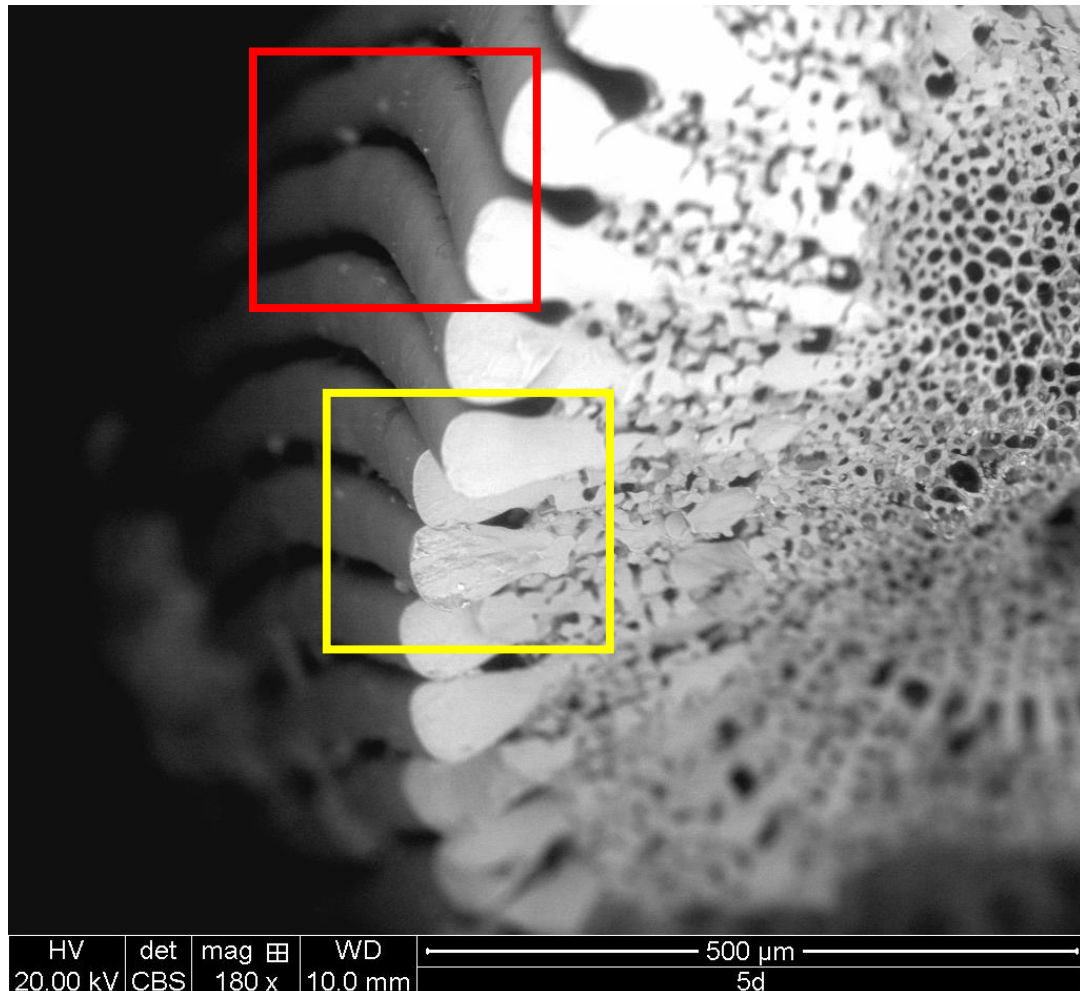


Figura 32: Desviación de las capas sólidas externas de la púa debida a fractura (rojo) y superposición de bloques sólidos en la capa exterior (amarillo).

Más aún, en la Figura 33, se observa el bloque sólido exterior fracturado. Es posible observar que existe una fractura de tipo frágil. Estos bloques de calcita presentan una fractura de tipo concoidal, la cual se caracteriza por la presencia de marcas como ondas concéntricas. Este es un tipo de fractura característico del vidrio o de algunos otros materiales.

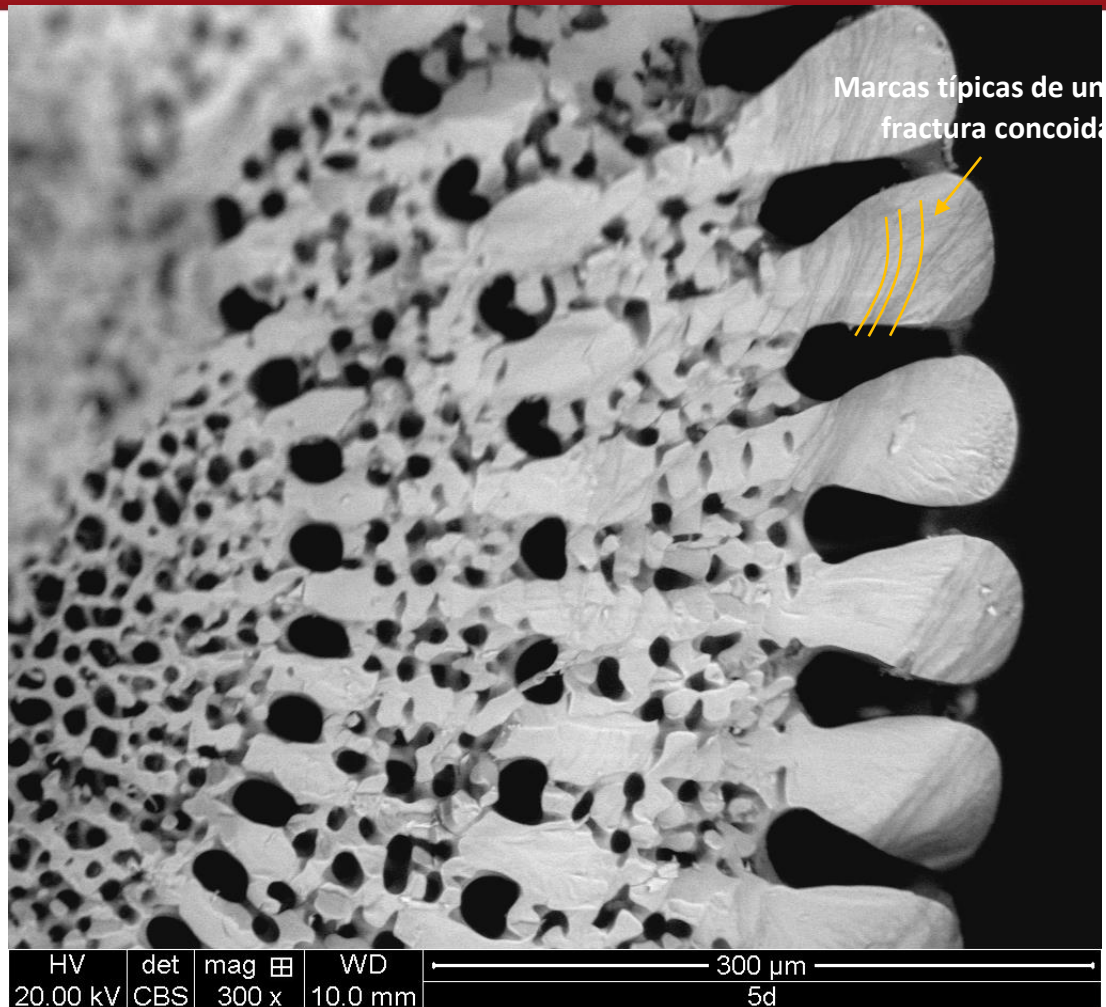


Figura 33: Bloque sólido exterior fracturado mostrando fractura de tipo concoidal frágil. Las líneas amarillas fueron agregadas para señalar las marcas de fractura concoidal.

Las púas analizadas, aún con degradación natural, presentan una alta resistencia a la compresión. Esto se debe al contenido de magnesio en las púas y las incrustaciones de proteínas [9], que proveen una manera de impedir la propagación de la fractura inicial. Asimismo, la forma de estos bloques de calcita proporciona a la púa una manera de disipar la propagación de la fractura en el sentido longitudinal, lo cual afectaría la totalidad de la púa. La resistencia a la compresión sufrió una reducción del 30 % luego de 15 días de degradación natural, resaltando la capacidad de la púa de resistir la compresión aún sin el soporte de los ligamentos que une a la concha del erizo.

3.3.2. Análisis de falla por degradación por rayos ultravioleta

El efecto más común de la exposición a rayos UV es la decoloración de los materiales. En la Figura 34, se puede observar que la púa presenta inicialmente un color verde oscuro, mientras que luego de la exposición a radiación UV presenta un color ocre claro.

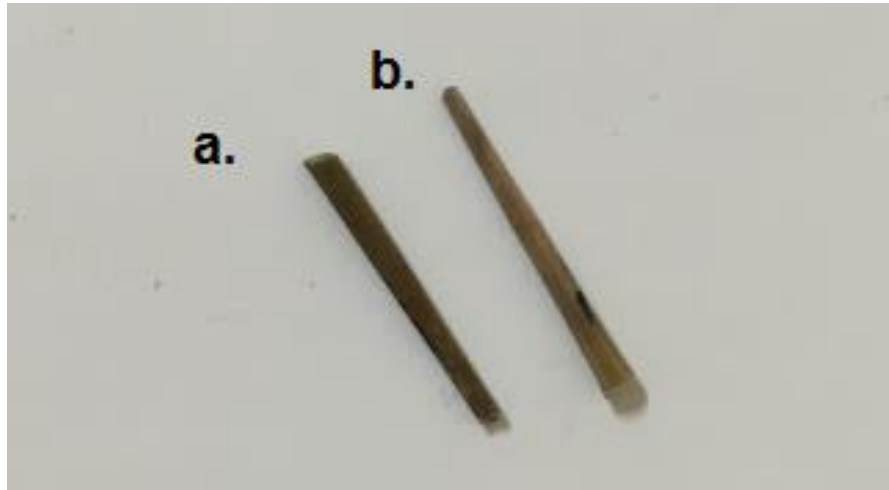


Figura 34: Efecto de decoloración en púas debido a la exposición a rayos UV.
a. Púa fresca b. Púa con exposición a rayos UV.

Es la Figura 35 se observa la sección fracturada de la púa con degradación UV. Esta muestra diferentes planos de fractura pero a diferencia de la púa con degradación natural, esta no presenta una fractura totalmente perpendicular a la longitud de la púa, al contrario, presenta zonas de rotura irregular. Por otro lado, como fue visto en el análisis mecánico, las púas con degradación por radiación ultravioleta presentan menores esfuerzos de compresión, lo cual puede deberse a la presencia de materia orgánica en la estructura de la púa. La materia orgánica en la mayoría de plásticos y otros materiales es la zona que es más afectada por la radiación ultravioleta. Al degradarse los componentes orgánicos, la estructura de la púa se debilita internamente, lo cual ocasiona la falla general.

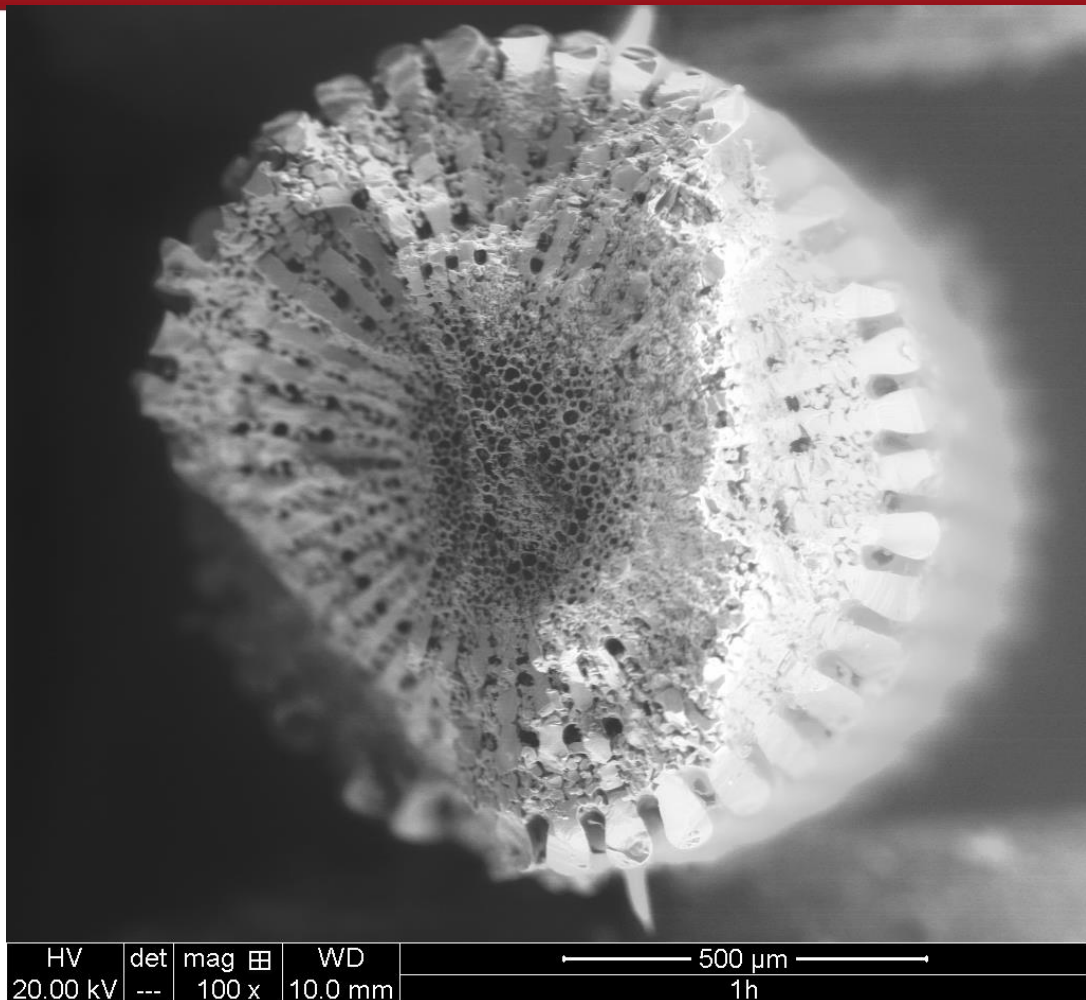


Figura 35: Vista transversal de púa fracturada en condiciones de degradación por rayos ultravioleta por 1 hora

Por otro lado, los bloques sólidos longitudinales no presentaron ningún tipo de deflexión. Esto puede deberse a que la radiación ultravioleta disminuyó la elasticidad de estos componentes. La ausencia de esta deflexión redujo la energía absorbida de la compresión, por lo cual se presentó una fractura a un menor esfuerzo de compresión. Esta reducción de la elasticidad también se observa en las gráficas de esfuerzo – deformación unitaria, en las cuales se muestra una reducción de la deformación unitaria al aumentar las horas de exposición a radiación ultravioleta.

En la Figura 36, se observa que los bloques sólidos exteriores han sufrido una fractura frágil. En comparación con la degradación natural, se observan mayor cantidad de bloques que han sufrido este tipo de fractura. Esto se debe a que la radiación ultravioleta es direccionada directamente hacia la púa, por lo cual la capa externa de la púa recibe y absorbe la mayor cantidad de radiación. Asimismo, la zona más cerca

a los bloques exteriores presenta un *stereom* de mayor concentración, esto puede deberse a que esta zona del *stereom* pudo haberse expandido debido a las altas temperaturas de la cámara de rayos ultravioleta.

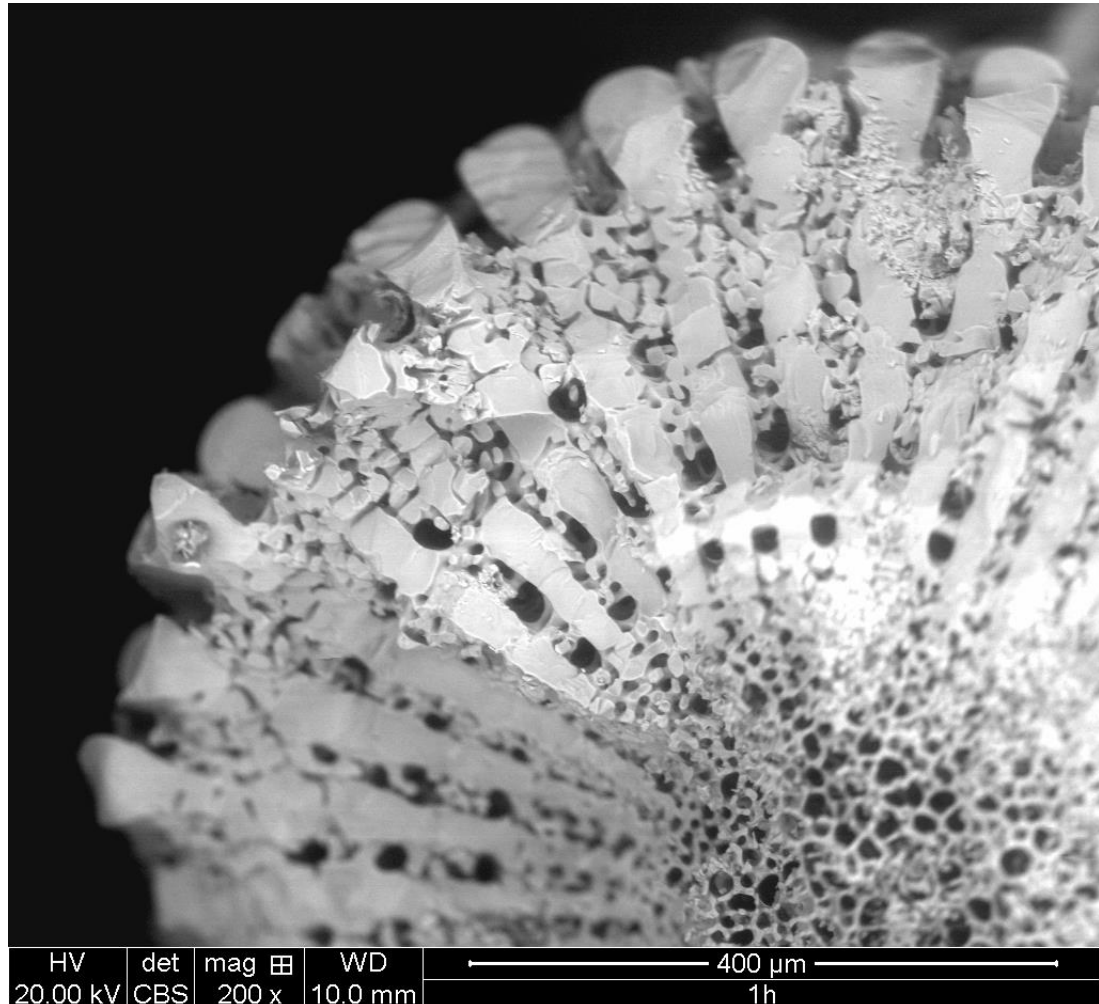


Figura 36: Bloques sólidos exteriores fracturados completamente mostrando un tipo de fractura frágil

En la Figura 37 se observan los bloques sólidos de calcita interiores. Estos muestran también la fractura de tipo concoidal explicada anteriormente, en la cual se presentan las líneas concéntricas en toda la longitud. Asimismo, es posible observar que el interior poroso ha quedado intacto, con la excepción del *stereom* en el plano de fractura que se ha fracturado frágilmente.

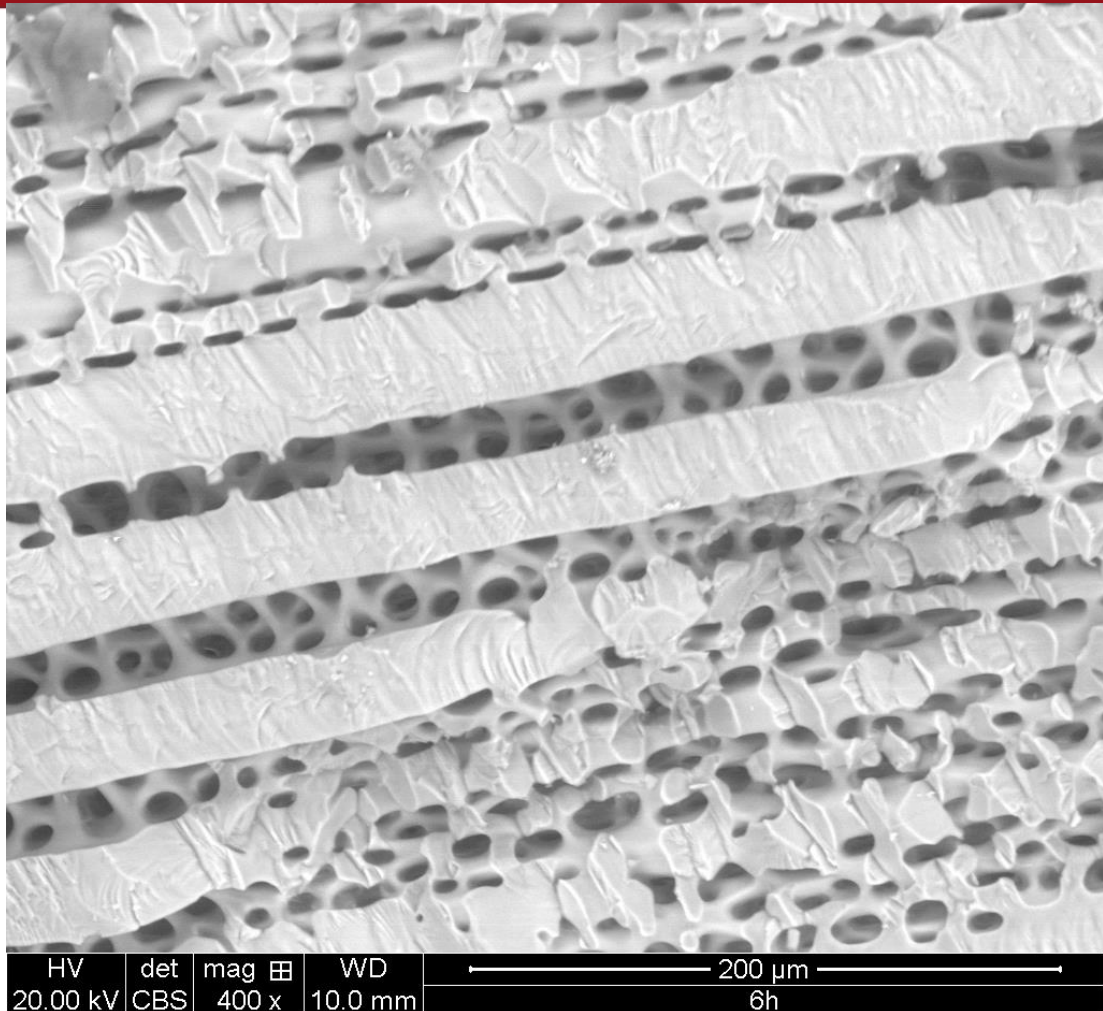


Figura 37: Vista longitudinal que muestra el desgarramiento de capas externas de la púa expuesta a 6 horas de radiación ultravioleta

Es importante resaltar que la presencia de bloques densos de calcita en dirección radial y longitudinal dependerá del estado de crecimiento de las púas. En púas todavía no maduras se presencia una estructura con mayor cantidad de *stereom* (Figura 20), mientras que en púas maduras se presenta mayor cantidad de secciones densas de calcita, como es el caso de la púa analizada en las Figura 37 y Figura 38.

En la Figura 38 se observa la punta que la zona de fractura de una púa expuesta a radiación ultravioleta. Se aprecia que el tipo de fractura es irregular, a diferencia de la fractura ocasionada por la degradación natural. En la parte exterior (rectángulo celeste), la cual es la más afectada por radiación ultravioleta, se observa una mayor irregularidad en su microestructura. Sin embargo, en la parte interior de la púa (rectángulo verde) se muestra la organización longitudinal del *stereom* casi intacta, con la fractura frágil de sus partes densas de calcita.

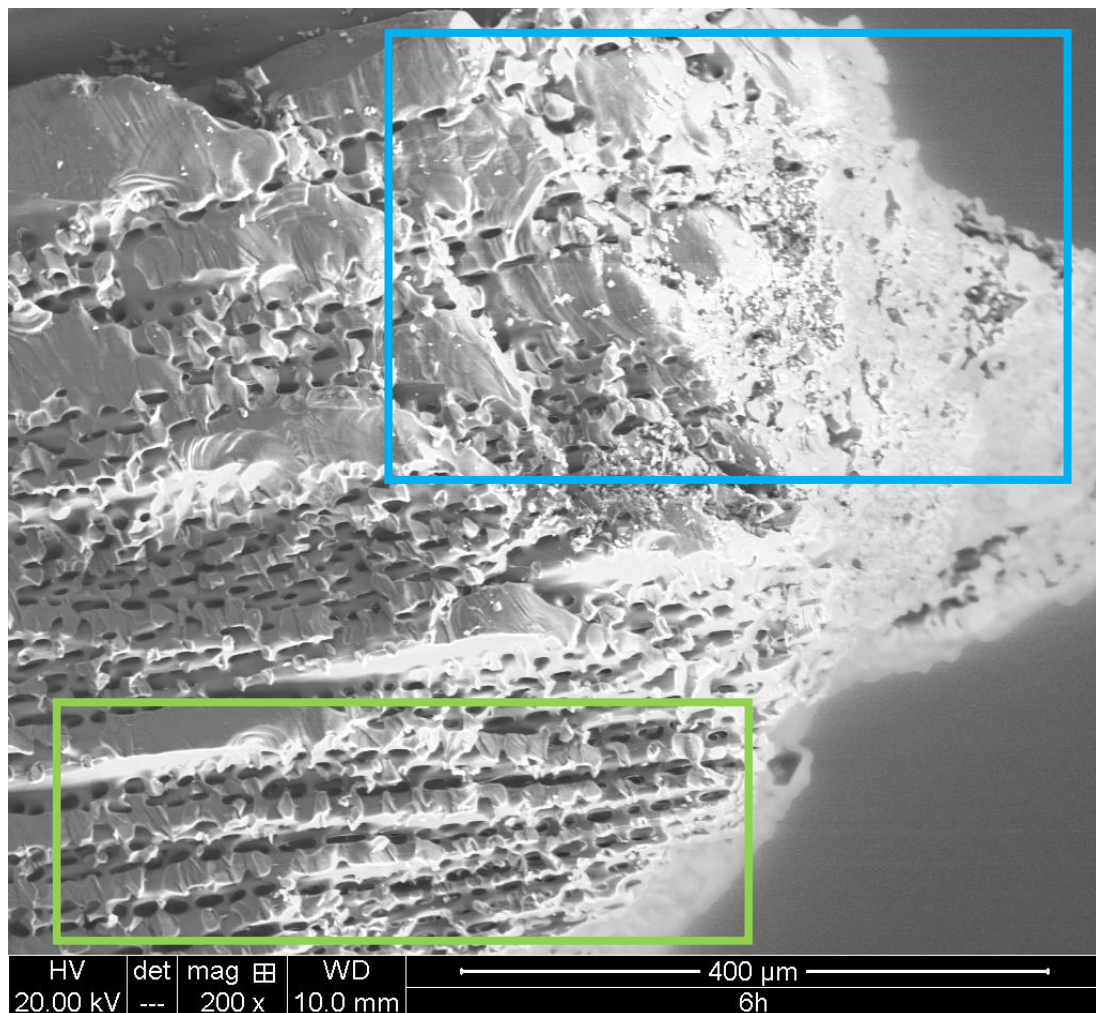


Figura 38: Zona de fractura en la púa expuesta a 6 horas de radiación ultravioleta. La parte exterior presenta mayor desorden (celeste) y la parte interior de la púa muestra su organización intacta (verde).

Las púas estudiadas que sufrieron degradación por rayos ultravioleta tienen una mayor resistencia a la compresión que las púas de otras especies en estado fresco. Sin embargo, se observa una reducción hasta 78,16 MPa luego de 6 horas de exposición a radiación ultravioleta, dado que la parte orgánica de la púa comienza a degradarse primero, debilitando la adhesión en la estructura interna.

3.4. Propuesta de posibles materiales bioinspirados en la púa del erizo de mar

Los posibles materiales bioinspirados en la púa del erizo de mar son los que compartan las siguientes propiedades: elementos estructurales ligeros y resistencia a la compresión.

Una de las posibles propuestas de materiales bioinspirados en la púa del erizo de mar son los materiales cerámicos porosos. Estos materiales tienen diferentes tipos de aplicaciones como filtración, material de construcción, biomateriales, entre otros [10]. Se ha venido investigando las diferentes posibles combinaciones de tamaños y formas de las porosidades para obtener las propiedades mecánicas más favorables para cada aplicación. En el caso de la púa del erizo se tiene diferentes tipos de porosidades o *stereom* desde el centro hacia la parte exterior de esta. Actualmente, se han venido realizando estudios que utilizan capas de diferentes concentraciones de porosidades para obtener una fractura menos catastrófica pero aun presentando propiedades mecánicas altas [11].

Asimismo, también se ha tomado como inspiración el *stereom* de la púa y cuerpo del erizo para fabricar réplicas hechas de polímero donde luego se depositó cobre, creando un material compuesto de cobre poroso. Según pruebas de compresión, las réplicas tuvieron propiedades mecánicas superiores que muestra de cobre con similar porosidad [12].

De esta manera, se puede estudiar las variaciones de *stereom* presentes a lo largo de la púa para poder ser aplicados en distintos materiales compuestos para distintas aplicaciones. Asimismo, será necesario evaluar la estructura interna de púas de diferentes especies de erizos para poder analizar profundamente el efecto que tienen la porosidad y las partes densas de la calcita en las propiedades mecánicas presentes.

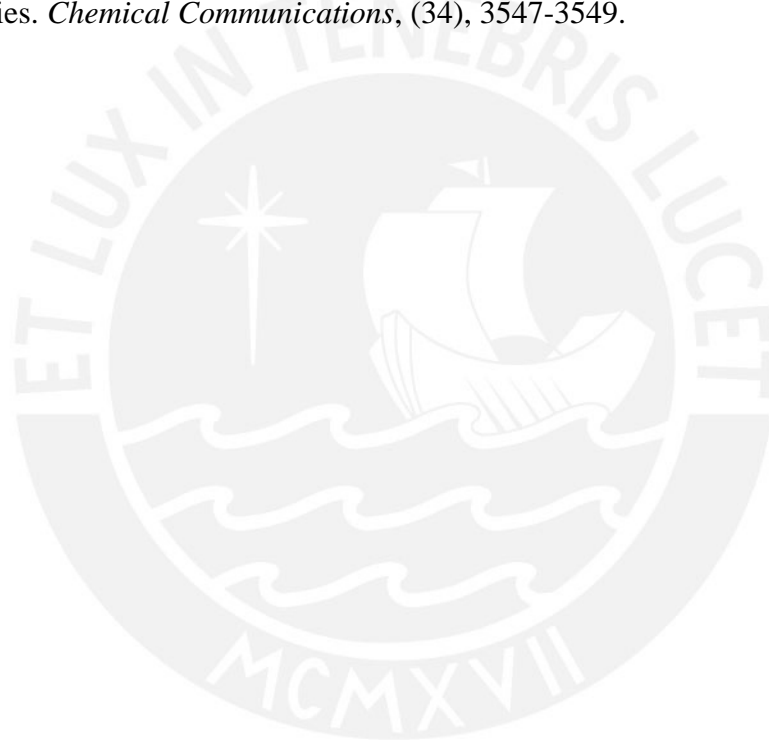
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tsafnat, N., Gerald, J. D. F., Le, H. N., & Stachurski, Z. H. (2012). Micromechanics of sea urchin spines. *PloS one*, 7(9), e44140.
- [2] Heatfield, B. M. (1971). Growth of the calcareous skeleton during regeneration of spines of the sea urchin, *Strongylocentrotus purpuratus* (Stimpson): a light and scanning electron microscopic study. *Journal of Morphology*, 134(1), 57-89.
- [3] Moureaux, C., Pérez-Huerta, A., Compère, P., Zhu, W., Leloup, T., Cusack, M., & Dubois, P. (2010). Structure, composition and mechanical relations to function in sea urchin spine. *Journal of structural biology*, 170(1), 41-49.
- [4] Großmann, J. N. (2010). *Stereom differentiation in sea urchin spines under special consideration as a model for a new impact protective system* (Doctoral dissertation, Universität Tübingen).
- [5] Smith, A. B. (1980). Stereom microstructure of the echinoid test (No. 25). *Palaeontological Association*.
- [6] Seto, J., Ma, Y., Davis, S. A., Meldrum, F., Gourrier, A., Kim, Y. Y., ... & Cölfen, H. (2012). Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(10), 3699-3704.
- [7] Presser, V., Schultheiß, S., Berthold, C., & Nickel, K. G. (2009). Sea urchin spines as a model-system for permeable, light-weight ceramics with graceful failure behavior. Part I. Mechanical behavior of sea urchin spines under compression. *Journal of Bionic Engineering*, 6(3), 203-213.
- [8] Weber, J., Greer, R., Voight, B., White, E., & Roy, R. (1969). Unusual strength properties of echinoderm calcite related to structure. *Journal of ultrastructure research*, 26(5), 355-366.
- [9] Herman, A., Addadi, L., & Weiner, S. (1988). Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals—a study of intracrystalline proteins.
- [10] Meille, S., Lombardi, M., Chevalier, J., & Montanaro, L. (2012). Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic,

brittle, and cellular behavior. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(15), 3959-3967.

[11] Presser, V., Kohler, C., Živcová, Z., Berthold, C., Nickel, K. G., Schultheiß, S., ... & Pabst, W. (2009). Sea urchin spines as a model-system for permeable, light-weight ceramics with graceful failure behavior. Part II. Mechanical behavior of sea urchin spine inspired porous aluminum oxide ceramics under compression. *Journal of Bionic Engineering*, 6(4), 357-364.

[12] Lai, M., Kulak, A. N., Law, D., Zhang, Z., Meldrum, F. C., & Riley, D. J. (2007). Profiting from nature: macroporous copper with superior mechanical properties. *Chemical Communications*, (34), 3547-3549.



CONCLUSIONES

En la presente investigación, ha sido posible determinar la estructura interna de la púa del erizo *Loxechinus albus* y la resistencia a la compresión que presenta. La estructura interna de la púa tiene una organización radial y concéntrica. En el exterior, presenta bloques de calcita que recorren toda la longitud de la púa. Más aún, se tiene un interior llamado *stereom*, que se caracteriza por poros de diámetro de 6 μm hasta 32 μm . En el centro de la púa se encuentra un *stereom* de tipo laminar, mientras que el resto presenta un *stereom* de tipo galería. Asimismo, se observan aros de crecimiento de calcita dependiendo de la madurez de la púa, los cuales se caracterizan por un *stereom* denso de tipo imperforado.

La púa tiene una resistencia a la compresión de 139,57 MPa \pm 44,34 MPa en su estado fresco. Este esfuerzo es afectado por la degradación por rayos ultravioleta y la degradación por medio ambiente. En el caso de la degradación por medio ambiente, se tiene que la resistencia se reduce hasta 97,84 MPa \pm 20,14 MPa al cabo de 15 días. El efecto de la degradación natural en las propiedades mecánicas de la púa se comienza a observar entre los 5 y 10 días de haber sido retirada de la concha del erizo.

En el caso de la degradación por rayos ultravioleta, se tiene que esta resistencia se reduce hasta 78,16 MPa \pm 34,10 MPa al cabo de 6 horas de exposición directa. Es necesario indicar que los esfuerzos hallados para cada púa presentaban una gran variación para cada tiempo de exposición a los rayos ultravioleta, por lo cual no se puede concluir con total determinación el efecto de esta radiación.

Es posible concluir que estas propiedades mecánicas son debido a la microestructura hallada. La presencia de *stereom* del tipo laminar y de galería provee a la púa de gran cantidad de espacios vacíos debido a la porosidad, con lo cual se obtiene una mayor rigidez en la estructura. Asimismo, se obtiene una mayor resistencia debido a la interconexión de partes densas de calcita radiales y concéntricas junto con estas porosidades.

El modo de falla de la púa es por aplastamiento de la misma estructura al ser comprimida. Se registra el mayor esfuerzo en un primer momento, y luego este esfuerzo comienza a fluctuar conforme se va aplastando la púa. El colapso de esta estructura debido a la compresión se caracteriza por una fractura frágil de tipo concoidal en las zonas de calcita densa. La presencia de magnesio e incrustaciones de proteínas impide la propagación de las fracturas originadas en el primer momento. En el caso de la degradación natural, se observó una fractura perpendicular al crecimiento de la púa pero en diferentes planos. Más aún, se observó deformación en los bloques de calcita exteriores. En el caso de la degradación por radiación ultravioleta, la sección de fractura se vuelve más irregular, debido a la degradación de las partes orgánicas de la púa, específicamente las glicoproteínas. Esto genera un leve desorden en la organización, y una fragilidad en los bloques de calcita exteriores.

Recomendaciones:

La presente investigación cubre la información básica acerca de la falla en la púa del erizo de mar *Loxechinus albus* debido a las fuerzas de compresión. Las propiedades mecánicas de las púas están ligadas a las condiciones en las cuales se encuentra el erizo, es decir temperatura del mar, profundidad de ubicación, ubicación geográfica, alimentación, entre otras. Asimismo, las púas obtenidas de erizos de mar presentan de por sí defectos debido a impactos anteriores, diferencias de diámetros y longitudes. Todas estas características influyen en la capacidad de la púa de resistir las fuerzas de compresión. Por esta razón, se recomienda que si se desea realizar futuras investigaciones, lo ideal sería la creación de un hábitat en el cual se pueda controlar estos parámetros y condiciones.

Por otro lado, si se desea investigar el esfuerzo de compresión del material de las púas, sería más indicado recrear cilindros hechos del material de la púa para obtener un área

constante en toda la longitud y así obtener un esfuerzo axial que no sea afectado por concentradores de esfuerzos por el cambio de áreas. Asimismo, es necesario realizar mayor cantidad de pruebas de compresión para poder realizar una evaluación de sus propiedades más precisa.

Por último, se recomienda realizar degradaciones por rayos ultravioleta con tiempos de exposición mayores, alrededor de las 20 o 40 horas para poder observar con mayor precisión los posibles cambios en el tipo de falla y en la microestructura de la púa.



BIBLIOGRAFÍA

- ANDRADY, A. L., HAMID, H. S. y TORIKAI, A.
2003 Effects of climate change and UV-B on materials. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2(1), 68-72.
- BERMAN, A. et al
1993 Biological control of crystal texture: a widespread strategy for adapting crystal properties to function. *Science*, 259(5096), 776-779.
- CIE
1989 Solar spectral irradiance CIE085-1989. ISBN 978 3 900734 22 0.
- CÖLFEN, H. y ANTONIETTI, M.
2005 Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(35), 5576-5591.
- GOETZ, A., GRIESSHABER, E. y SCHMAHL, W. W.
2010 An Easy Approach to Increase the Precision of EBSD Analysis—Examples from a Sea Urchin Calcite Study. In *Solid State Phenomena* (Vol. 160, pp. 229-234).
- GROßMANN, J. N.
2010 Stereom differentiation in sea urchin spines under special consideration as a model for a new impact protective system (Doctoral dissertation, Universität Tübingen).
- GUIDETTI, P. et al.
2003 Distribution patterns of sea urchins and barrens in shallow Mediterranean rocky reefs impacted by the illegal fishery of the rock-boring mollusc *Lithophaga lithophaga*. *Marine Biology*, 143(6), 1135-1142.
- HEATFIELD, B. M.
1971 Growth of the calcareous skeleton during regeneration of spines of the sea urchin, *Strongylocentrotus purpuratus* (Stimpson): a light and scanning electron microscopic study. *Journal of Morphology*, 134(1), 57-89.

HERMAN, A., Addadi, L. y WEINER, S.

1988 Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals—a study of intracrystalline proteins.

INNOVA PUCP

Infraestructura del Laboratorio de Materiales – PUCP. Consulta: 18 de agosto de 2015.
<http://innovapucp.pucp.edu.pe/infraestructura-de-laboratorios/laboratorio-de-materiales/>

LAI, M. et al.

2007 Profiting from nature: macroporous copper with superior mechanical properties. *Chemical Communications*, (34), 3547-3549.

LAWRENCE, J. M.

2013 Sea urchins: biology and ecology (Vol. 38). Academic Press.

MCGREER, Matthew

2001 Weathering Testing Guidebook. Atlas Material Testing Technology LLC.

MEILLE, S. et al.

2012 Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(15), 3959-3967.

MEYERS, M. A., CHEN, P. Y., LIN, A. Y. M. y SEKI, Y.

2008 Biological materials: structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*, 53(1), 1-206.

MEYERS, M. A., MCKITTRICK, J. y CHEN, P. Y.

2013 Structural biological materials: critical mechanics-materials connections. *Science*, 339(6121), 773-779.

MOOI, Rich.

2011 “When it comes to echinoderm collagen, there is always a catch.” En California Academy of Sciences. Consulta: 21 de octubre de 2015.

<https://www.calacademy.org/blogs/2011-philippine-biodiversity-expedition/when-it-comes-to-echinoderm-collagen-there-is-always-a>

MORENO, E. y FERNÁNDEZ-PALACIOS, H.

1980 Estudio morfológico de las púas de ocho especies de equinoideos de las Islas Canarias. *Vieraea: Folia scientiarum biologiarum canariensium*, (10), 39-52.

MARK-10

Motorized Test Stand Model ESM. Consulta: 18 de agosto de 2015

<http://www.mark-10.com/pdf/DataSheetESM.pdf>

MOUREAUX, C. et al.

2010 Structure, composition and mechanical relations to function in sea urchin spine. *Journal of structural biology*, 170(1), 41-49.

NANO SCIENCE INSTRUMENTS

Scanning Electron Microscopy. Consulta: 30 de mayo de 2015.

<http://www.nanoscience.com/products/sem/technology-overview/>

NISHIZAKI, M. T. y ACKERMAN, J. D.

2007 Juvenile–adult associations in sea urchins (*Strongylocentrotus franciscanus* and *S. droebachiensis*): protection from predation and hydrodynamics in *S. franciscanus*. *Marine Biology*, 151(1), 135-145.

NOGUÉ, S., SANZ-GALLÉN, P., GARRIDO, M. y GILI, J. M.

2001 Lesiones por picadura o contacto con los animales de nuestro litoral marítimo. *Med Integral*, 38, 140-148.

PÉREZ, J.

1997 Resistencia mecánica de los materiales biológicos. *Anales de mecánica de la fractura*, 14, 491-496.

PHYSORG

X-rays reveal why sea urchins are no easy prey. Consulta: 30 de mayo de 2015.

<http://phys.org/news/2012-02-x-rays-reveal-sea-urchins-easy.html>

PRESSER, V., SCHULTHEIß, S., BERTHOLD, C. y NICKEL, K. G.

2009 Sea urchin spines as a model-system for permeable, light-weight ceramics with graceful failure behavior. Part I. Mechanical behavior of sea urchin spines under compression. *Journal of Bionic Engineering*, 6(3), 203-213.

PRESSER, V. et al.

2009 Sea urchin spines as a model-system for permeable, light-weight ceramics with graceful failure behavior. Part II. Mechanical behavior of sea urchin spine inspired porous aluminum oxide ceramics under compression. *Journal of Bionic Engineering*, 6(4), 357-364.

SALA, E. y ZABALA, M.

1996 Fish predation and the structure of the sea urchin *Paracentrotus lividus* populations in the NW Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*, 140(1), 71-81.

SETO, J. et al.

2012 Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(10), 3699-3704.

SHOKRIEH, M. M. y BAYAT, A.

2007 Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites. *Journal of Composite materials*, 41(20), 2443-2455.

SMITH, A. B.

1980 Stereom microstructure of the echinoid test (No. 25). *Palaeontological Association*.

SPECIAL INDUSTRY LIGHTING

OSRAM Lamp Technology - Special Lamps. Consulta: 27 de noviembre de 2015.

<https://www.sillamps.com/datasheets/OSSPEC-ULTRAMED.pdf>

STUPP, S. I. y BRAUN, P. V.

1997 Molecular manipulation of microstructures: biomaterials, ceramics, and semiconductors. *Science*, 277(5330), 1242-1248.

SU, X., KAMAT, S. y HEUER, A. H.

2000 The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite. *Journal of materials science*, 35(22), 5545-5551.

TEGETHOFF, F. W., ROHLEDER, J. y KROKER, E.

2001 Calcium carbonate: from the Cretaceous period into the 21st century. Springer Science & Business Media.

TSAFNAT, N., GERALD, J. D., LE, H. N. y STACHURSKI, Z. H.

2012 Micromechanics of sea urchin spines. *PloS one*, 7(9), e44140.

WEBER, J., GREER, R., VOIGHT, B., WHITE, E. y ROY, R.

1969 Unusual strength properties of echinoderm calcite related to structure. *Journal of ultrastructure research*, 26(5), 355-366.

WHO

2015 UV Radiation – Ultraviolet radiation and the INTERSUN Programme.

Consulta: 03 de noviembre de 2015

<http://www.who.int/uv/faq/whatisuv/en/index2.html>

XIA, F. y JIANG, L.

2008. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials. *Adv. Mater*, 20(15), 2842-2858.

XU, T., LI, G. y PANG, S. S.

2011 Effects of ultraviolet radiation on morphology and thermo-mechanical properties of shape memory polymer based syntactic foam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(10), 1525-1533.