

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE
POLIMETIL METACRILATO CON CARGAS DE TRIHIDRÓXIDO DE ALUMINIO
Y MINERALES NO METÁLICOS DE ORIGEN NACIONAL**

**Tesis para optar el grado académico de:
Magister en Ingeniería y Ciencia de los Materiales**

**Presentado por:
Luis Enrique Palomino Reyna**

**Asesor:
Dr. Ing. Julio Arnaldo Acosta Sullcahuamán**

**Jurado:
Dr. Ing. Juan Carlos Rueda Sánchez
Dr. Ing. Julio Arnaldo Acosta Sullcahuamán
Dr. Ing. Omar Paúl Troncoso Heros**

**Lima – Perú
Diciembre del 2017**

Resumen

El uso de los materiales compuestos, entre ellos los conocidos comercialmente como materiales de superficies sólidas (en inglés: solid surface materials) se ha intensificado en diversas áreas de la industria, debido a sus cualidades estéticas, sus propiedades mecánicas y moldeabilidad que hacen posible fabricar piezas con geometría complicada y buena apariencia. Estos materiales se presentan como una alternativa versátil frente a los materiales naturales tales como granito, mármol, cuarzo, entre otros. Sin embargo la obtención de cada producto y por tanto sus características son diferentes, dado que las superficies sólidas provienen de un proceso industrial y las piedras naturales son el resultado de la creación de la naturaleza. Es así que intentando obtener un producto innovador con características propias de las superficies sólidas y resaltando la belleza de la textura, color y propiedades mecánicas de las piedras naturales, se planteó la fabricación de un material compuesto de superficie sólida, al cual se le incorpore como relleno cargas minerales no metálicas oriundas del Perú.

En esta perspectiva, el objetivo del presente trabajo es fabricar y caracterizar materiales compuestos, de matriz polimérica reforzado con partículas, a partir de un jarabe parcialmente polimerizado de polimetil metacrilato, trihidróxido de aluminio y cargas minerales no metálicas de origen nacional.

El procedimiento experimental propuesto para la fabricación de estos materiales consta de cuatro etapas. Inicialmente se caracterizó el producto comercial Krion® como referencia para evaluar las principales propiedades mecánicas, químicas y térmicas de los materiales fabricados, así mismo se seleccionaron las cargas minerales no metálicas de origen nacional en función a su fácil acceso para su obtención, su abundancia en distintas canteras de la región peruana, su bajo costo a nivel local y su apariencia estética, para luego caracterizarlas. En la segunda etapa se elaboró el jarabe parcialmente polimerizado de polimetil metacrilato (PMMA) disuelto en su monómero (MMA). En una tercera etapa, se fabricaron materiales compuestos, variando los siguientes parámetros: iniciador, entrecruzador y proporción en peso de trihidróxido de aluminio (ATH). En la última etapa, habiéndose definido las mejores condiciones de trabajo para la fabricación del material compuesto de mejores propiedades obtenido en la etapa anterior, se adicionaron a éste las cargas minerales no metálicas de origen nacional; los que finalmente se caracterizaron mediante ensayos normalizados de dureza, resistencia a la flexión, al desgaste y al fuego; adicionalmente se realizaron pruebas cualitativas para evaluar su apariencia estética.

Se demostró que es posible fabricar materiales compuestos constituidos por una matriz de polimetil metacrilato (PMMA) y partículas de trihidróxido de aluminio (ATH) como refuerzo. El material compuesto de mejores propiedades se ha fabricado a partir de una mezcla de 40% de jarabe (PMMA/MMA), elaborado y caracterizado en una investigación previa, y 60% de trihidróxido de aluminio en peso; utilizando adicionalmente 0,1% de peróxido de benzoilo como iniciador, 2% de etilenglicol dimetacrilato como entrecruzador y mediante una polimerización final a una temperatura de 60°C durante 7 horas. Este material compuesto presenta una buena resistencia al fuego, una dureza promedio de 86 HRM, un módulo de flexión de 6953 MPa, una resistencia a la flexión de 41 MPa y una pérdida de peso de 0,16 % por cada 25 revoluciones como medida indirecta de la resistencia al desgaste. Asimismo, se estudió el efecto que tiene el tipo de cargas minerales nacionales sobre las propiedades de los materiales compuestos de matriz de PMMA reforzado con cargas de ATH. El material fabricado con 2,5% en peso de partículas de cuarzo, cuya granulometría es muy similar a la del ATH, presenta las mejores propiedades mecánicas y visuales en comparación a los materiales fabricados con partículas de marmolina y mica.

Agradecimiento

Agradezco profundamente a la BECA FONDECYT (Convenio de Gestión N° 29 – 2015 FONDECYT), por la oportunidad de estudio brindada en tan prestigiosa universidad. Así mismo al Proyecto FONDECYT N°165 – 2015 por el financiamiento otorgado al presente trabajo de investigación y por permitirme formar parte del equipo de investigadores.

A la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), por los conocimientos entregados por su gran plana docente, así como sus laboratorios e infraestructura, que han permitido desarrollarme como alumno de maestría durante estos dos años de estudio.

A mi asesor, Dr. Ing. Julio Arnaldo Acosta Sulcahuamán y al Dr. Ing. Juan Carlos Rueda, por permitirme formar parte del proyecto, así como su guía y apoyo brindado durante los dos años de estudio y en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Así mismo, a mis compañeros Kelly Lucas y Adán Arribasplata, con lo cuales he logrado entablar grandes lasos de amistad, también al Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica, CITE – Materiales PUCP y a todo su personal, por el apoyo brindado en los diversos ensayos realizados. Finalmente a mi familia, cuyo apoyo a lo largo de estos dos años de estudio ha sido incondicional.

Índice

Introducción	1
Capítulo I	4
1. Fundamentos teóricos	5
1.1. Metil metacrilato	5
1.2. Polimerización radicalar del PMMA	5
1.2.1. Etapa de iniciación	6
1.2.2. Etapa de propagación	6
1.2.3. Etapa de terminación	6
1.3. Polimetil metacrilato	6
1.3.1. Principales usos del polimetil metacrilato	7
1.4. Agentes retardantes de fuego	9
1.4.1. Retardantes de fuego aditivos.	9
1.4.2. Retardantes de fuego reactivos.	11
1.5. Trihidróxido de aluminio.....	11
1.5.1. Aplicaciones del trihidróxido de aluminio.....	13
1.6. Agente iniciador.....	15
1.6.1. Peróxido de Benzoilo	15
1.7. Agente entrecruzador	16
1.7.1. Etilenglicol dimetacrilato	16
1.8. Materiales compuestos.....	20
1.8.1. Materiales compuestos reforzados con partículas	22
1.8.2. Materiales compuestos de polimetil metacrilato reforzados con trihidróxido de aluminio.....	23
1.8.3. Reutilización de materiales compuestos de polimetil metacrilato reforzado con trihidróxido de aluminio	25
1.9. Minerales no metálicos.....	26
1.9.1. Mica	28
1.9.2. Cuarzo.....	30
1.9.3. Marmolina	32
1.10. Investigaciones empleando cargas minerales	34
1.11. Compuestos de superficies sólidas comerciales	35
1.11.1. Corian®	35
1.11.2. Avonite®	36

1.11.3.	Krion®	37
1.12.	Aplicaciones de compuestos de superficie sólida	38
Capítulo II		40
2.	Metodología experimental	41
2.1.	Materiales, equipos e instrumentos.	41
2.1.1.	Materiales	41
2.1.2.	Equipos	44
2.1.3.	Instrumentos	49
2.2.	Procedimiento experimental	52
2.2.1.	Primera etapa: Caracterización de materiales	55
A.	Caracterización del producto comercial Krion®	56
B.	Caracterización de las cargas minerales no metálicas de origen nacional	67
2.2.2.	Segunda etapa: Elaboración del jarabe MMA/PMMA	71
2.2.3.	Tercera etapa: Fabricación del material compuesto de PMMA/ATH	72
A.	Presión sobre la mezcla jarabe/ATH	72
B.	Temperatura y tiempo de curado	74
C.	Adición de iniciador peróxido de benzoilo (PBO)	74
D.	Adición de entrecruzador etilenglicol dimetacrilato (EGDMA)	75
E.	Proporción en peso del trihidróxido de aluminio.....	76
2.2.4.	Cuarta etapa: Fabricación del material compuesto de PMMA/ATH y adición de cargas minerales no metálicas nacionales	76
Capítulo III		79
3.	Resultados y discusiones.....	80
3.1.	Caracterización del material compuesto comercial Krion®	80
3.2.	Caracterización de cargas minerales no metálicas de origen nacional	83
3.2.1.	Análisis granulométrico	83
3.2.2.	Absorción de agua (A_w)	84
3.2.3.	Peso Específico (γ).....	85
3.2.4.	Resistencia a los agentes químicos	86
3.3.	Elaboración del jarabe MMA/PMMA.....	87
3.4.	Estudio del material compuesto fabricado	88
3.4.1.	Presión sobre la mezcla jarabe/ATH	88
3.4.2.	Temperatura y tiempo de curado para la elaboración de compuesto	90
3.4.3.	Iniciador en la mezcla jarabe/ATH	92

3.4.4. Entrecruzador en la mezcla jarabe/ATH.....	97
3.4.5. Proporción de ATH.....	101
3.5. Adición de cargas minerales no metálicas a la mezcla ATH/jarabe.....	104
Conclusiones	110
Bibliografía	111



Introducción

Los materiales compuestos de superficie sólida se presentan como materiales modernos de buenas propiedades mecánicas y alta calidad estética que son capaces de combinar las propiedades de las piedras naturales y las de un material polimérico. Dicha combinación de dichos elementos posibilita la fabricación de materiales de alta durabilidad, resistente a agentes químicos, no porosos e higiénicos que, al mismo tiempo, pueden ser termoformados por estar constituidos por una matriz polimérica.

Desde la antigüedad, el uso de las piedras naturales ha comprendido gran parte de la industria relacionada con la fabricación de esculturas, edificaciones y construcciones. El proceso de extracción de tales piedras requiere el uso técnicas de tallado, cuyos procesos son muy costosos considerando que se debe extraer, movilizar y preparar grandes bloques de piedras que están propensos a degradarse al estar en contacto con el medio ambiente.

Por otro lado, los materiales compuestos de superficies sólidas, los cuales son fabricados a partir de una mezcla de aglutinantes, rellenos y agentes químicos, fueron desarrollados por primera vez por la empresa Dupont™ en el año 1963 [DuPont™, 2013], siendo el Corian® el primer material de superficie solida conocido. El Corian® fue el resultado de la polimerización parcial del monómero metil metacrilato junto a una carga mineral de trihidróxido de aluminio empleada como refuerzo. En un inicio, se empleaba carbonato de calcio como carga mineral de refuerzo en la formulación pero, luego de estudios e investigaciones, se sustituyó por el trihidróxido de aluminio, el cual le otorga esa particularidad de ser resistente al fuego [Krion®, 2017; Duggins, 1974]. A partir de esta modificación, diversas compañías empezaron a desarrollar sus propios materiales compuestos de superficie sólida con formulaciones y propiedades similares. De este clase de materiales registrados destacan: (a) Krion® desarrollado por Systempool del grupo Porcelanosa, el cual presenta propiedades mecánicas y características muy similares a la del Corian® y (b) Zodiaq® de la empresa Dupont™, que se caracteriza por incluir hasta un 70 % de cargas minerales de cuarzo, las cuales le brindan una apariencia de piedra natural de buenas propiedades ya que no es porosa, no permite el crecimiento de bacterias en su superficie, tiene alta resistencia y se puede fabricar en diversidad de colores y diseños.

Los minerales no metálicos o denominados también como rocas y minerales industriales (RMI), desde nuestros antepasados, viene teniendo un impacto significativo en la economía del país, siendo su principal campo de aplicación en la

industria de la construcción. En la actualidad, comparado con años anteriores, la industria de los minerales no metálicos ha ido incrementándose significativamente, esto debido a la excepcional variedad y cantidad de recursos de rocas y minerales no metálicos distribuidos a lo largo del territorio peruano y principalmente al avance de la tecnología para una extracción y preparación final más eficiente. Esto se revela de acuerdo a los estudios desarrollados por diversas entidades como el Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico (INGEMMET), el Ministerio de Energía y Minas (MINEM), entre otras, las cuales nos reportan un crecimiento importante en los últimos 20 años. Así, en promedio, los minerales no metálicos representan el 2% del total de exportaciones del Perú; el detalle de este porcentaje queda expreso en el reporte del Banco Central de Reserva del Perú (BCRP), donde se resalta una evolución económica en las exportaciones de los minerales no metálicos, teniendo así que en el año 2014 se generó un total de 664 millones de US\$, en el 2015 un total de 697 millones de US\$, en el 2016 un total de 641 millones de US\$ y en el 2017, actualizado hasta el mes de junio, un total de 259 millones de US\$ **[BCRP, 2017]**.

Al haber una gran cantidad de minerales no metálicos, para el presente trabajo de investigación se seleccionarán tres de ellos, los cuales serán considerados como representativos por su disposición en el mercado local, costo, canteras existentes, propiedades mecánicas, físicas y especialmente visuales. Estos minerales no metálicos serán analizados y caracterizados con la finalidad de ser empleados como relleno en el material compuesto a matriz de polimetil metacrilato con refuerzo de trihidróxido de aluminio.

En ese sentido, el objetivo principal del presente trabajo es fabricar y caracterizar materiales compuestos de polimetil metacrilato con cargas de trihidróxido de aluminio y minerales no metálicas de origen nacional, para lo cual se tiene los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar el producto de referencia Krion®.
- Seleccionar y caracterizar las cargas minerales no metálicas nacionales que serán empleadas como relleno del material compuesto.
- Fabricar y caracterizar los materiales compuestos constituido por polimetil metacrilato y trihidróxido de aluminio (PMMA/ATH), y los constituidos por PMMA/ATH/cargas minerales nacionales.
- Analizar y discutir los resultados obtenidos, a partir de los ensayos normalizados, comparado con el material de referencia y la literatura.

En resumen, como hipótesis del presente trabajo de investigación, se espera que el uso de las cargas minerales no metálicas en combinación con el jarabe obtenido en la primera etapa del trabajo y el trihidróxido de aluminio, promueva mejores propiedades mecánicas y estéticas.

El presente trabajo de investigación se ha estructurado de la siguiente manera:

Capítulo 1: En este capítulo se detallarán los principales métodos de fabricación de los materiales compuestos de superficie sólida basados en polimetil metacrilato junto a cargas de trihidróxido de aluminio; así como los componentes químicos que están participando en su fabricación, tales como agente iniciador, agente de transferencia de cadena, agente entrecruzador, entre otros; del mismo modo se analizarán sus principales propiedades mecánicas, químicas y térmicas. También se mencionará la función que poseen los agentes retardantes al fuego, tal es el caso del trihidróxido de aluminio. Por otro lado, se comentará sobre las cargas minerales no metálicas naturales originales del Perú, reportando sus principales características y propiedades mecánicas.

Capítulo 2: En este capítulo se describirá el procedimiento experimental a desarrollarse en el presente trabajo de investigación, con el fin de cumplir el objetivo principal y los específicos, así como los diferentes equipos, instrumentos y materiales empleados. Se evaluará el comportamiento del material compuesto, variando ciertos parámetros, como el porcentaje de iniciador, entrecruzador, tipo de carga mineral no metálica, entre otros, para posteriormente ser caracterizados mediante ensayos normalizados.

Capítulo 3: En este tercer capítulo, se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos de los ensayos normalizados y estéticos de los diferentes materiales compuestos fabricados, con la finalidad de ser comparados entre ellos y con el producto de referencia krion®; seleccionando la formulación que represente las mejores propiedades en mención y poder validar la hipótesis planteada.

Capítulo I

En este capítulo se estudiarán los conceptos generales de la resina acrílica metil metacrilato, así como su empleo en diversos áreas de investigación; también los principales métodos de fabricación de los materiales compuestos basados en polimetil metacrilato junto a cargas de trihidróxido de aluminio; mencionando sus principales propiedades mecánicas, químicas y térmicas. Se analizará el comportamiento de ciertos agentes químicos en los materiales compuestos, tal es el caso del agente iniciador y del agente entrecruzador en el material compuesto. También se hablará sobre las cargas minerales no metálicas de origen nacional, reportando sus principales características y propiedades mecánicas obtenidas al ser empleados como relleno en los distintos materiales compuestos.

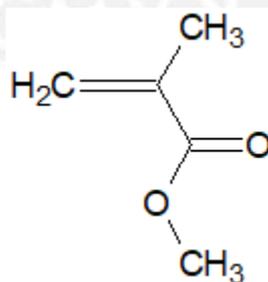
1. Fundamentos teóricos

1.1. Metil metacrilato

El metil metacrilato es un monómero hidrófobo el cual ha sido utilizado durante los últimos 50 años para la producción de resina acrílica, teniendo una amplia aplicación en la industria de los plásticos y la construcción, en especial en la medicina [Parizi, 2005]. MMA por sus siglas en inglés (Methyl Methacrylate) tiene una fórmula molecular $C_5H_8O_2$ con una masa molar de 100.12 g/mol [Merck, 2017]. Este monómero se caracteriza por ser incoloro y ser un líquido inflamable; así mismo se polimeriza vía radicales libres en una resina acrílica, produciéndose un polímero denominado polimetil metacrilato, o PMMA por sus siglas en inglés, el cual es un material transparente, resistente, duradero y relativamente inerte [Parizi, 2005; Lomax, 1997].

1.2. Polimerización radicalar del PMMA

Una de los mecanismos de polimerización más importantes y empleados en la industria es la polimerización vía radicales libres o también llamada polimerización radicalar. Se caracteriza principalmente dado que el centro activo responsable del crecimiento de la cadena polimérica está asociado a una molécula polimérica única a la cual se le adiciona una gran cantidad de unidades de monómero (Fred W. Billmeyer). Esta adición sucesiva de unidades de monómero ocurre por la alta reactividad de los radicales libres, los cuales se forman generalmente por moléculas iniciadoras, las cuales romperán en el doble enlace de carbono del monómero, pasando de ser un monómero estable a uno altamente activo [Inostrosa, 2012; Matyjaszewski, 1997]. El mecanismo de reacción de la polimerización radicalar se lleva a cabo en tres etapas bien definidas: iniciación, propagación y terminación.



Esquema N° 1. Monómero metil metacrilato

El polimetil metacrilato (PMMA) es un polímero vinílico, dado que se obtienen a partir de monómeros vinílicos (monómero metil metacrilato), el cual contienen dobles

enlaces carbono-carbono (C=C), esto de acuerdo al Esquema N° 1. El PMMA se forma mediante el mecanismo de polimerización vía radicales libres

1.2.1. Etapa de iniciación

El agente iniciador, peróxido de benzoilo (PBO), se activa al aplicarle calor (85°C), transformándose en un radical libre, la cual genera la energía necesaria para romper los dobles enlaces de carbono de su estructura. Este radical libre se une mediante un enlace covalente al monómero metil metacrilato, la cual genera una nueva molécula con radical libre, capaz de seguir propagando la reacción [Matheson, 1949].

1.2.2. Etapa de propagación

En esta etapa, el crecimiento de la cadena polimérica se seguirá dando, hasta que se consuma completamente el agente iniciador. Es este el motivo por el cual se adiciona iniciador en la mezcla final del jarabe junto al trihidróxido de aluminio (explicado en el siguiente capítulo).

1.2.3. Etapa de terminación.

La etapa de terminación puede ocurrir de dos maneras, una puede ser por la reacción bimolecular entre dos radicales poliméricos, es decir cuando dos polímeros reactivos se inactivan por la transferencia de energía de acoplamiento entre ellos. Otra manera puede ser por la reacción bimolecular entre un radical polimérico y un radical primario, también conocido como terminación por desproporción [Inostrosa, 2012].

1.3. Polimetil metacrilato

El polimetil metacrilato, conocido por sus siglas como PMMA, es considerado uno de los polímeros más importantes y trascendentales por sus únicas características de ser un polímero amorfo termoplástico, transparente, tener estabilidad dimensional, ser resistente al desgaste, rígido, entre otros [Poomalai, 2011; Chakrabarti, 2004], sin embargo también posee desventajas como el de tener una baja resistencia a los agentes químicos, falta de brillantez, y el de tener una baja resistencia al fuego o ser no auto extingible (no se apaga al ser retirado del fuego) [Krión®, 2017; Daimatsu, 2007].

El PMMA se obtiene a partir de la polimerización del monómero metil metacrilato (MMA), el cual puede encontrarse en la industria generalmente en dos presentaciones, gránulos o láminas, la primera para ser empleadas en procesos de inyección o

extrusión y la segunda para un proceso de termoformado o mecanizado. En la Tabla N° 1 se tiene las características más resaltantes del PMMA [Suu, 2008].

Tabla N° 1. Propiedades físicas del PMMA [Suu, 2008].

Propiedades	Valor	Unidades
Densidad	1,18	g/ cm ³
Resistencia al impacto Charpy	15	KJ/ m ²
Resistencia a la tracción	72	MPa
Resistencia a la flexión	105	MPa
Módulo de elasticidad	3300	MPa
Temperatura de distorsión de calor	90	°C

El PMMA a temperaturas de 450°C se despolimeriza hasta más de un 98% de su monómero metil metacrilato por medio de un proceso de pirolisis [Kaminsky, 2004], sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura de pirolisis, de acuerdo a la Figura N° 1 la cantidad de monómero disminuye notablemente [Oriňák, 2006]. De la misma manera, al tener una mezcla de PMMA con un relleno de trihidróxido de aluminio (ATH), con un contenido promedio de 60% PMMA y 40% ATH, este es despolimerizado, obteniendo un 57.9% de monómero metil metacrilato [Kaminsky, 2004].

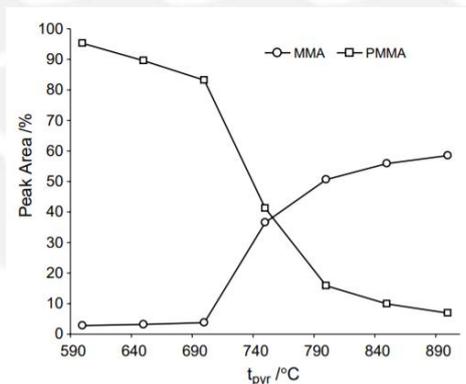


Figura N° 1. Variación de la cantidad de monómero MMA convertido a partir del polímero PMMA de acuerdo a la temperatura de pirolisis. [Oriňák, 2006]

1.3.1. Principales usos del polimetil metacrilato

Dado a las características que posee el polimetil metacrilato y su comportamiento junto a otros materiales, se le han realizado gran cantidad de investigaciones, así a continuación se menciona algunas investigaciones en las cuales se describe los diversos usos y empleos que se le da.

Jhon Charnley, en su publicación “Anchorage of the temporal head prosthesis to the shaft of the femur”, empleó cemento con PMMA para unir una prótesis dentro del hueso humano. La principal función de la resina es completar los espacios vacíos en el cual la prótesis de metal no llega a estar en contacto con la cavidad interna del hueso, todo esto realizado en un curado en frío [Charnley J., 1960].

Del mismo modo, Sebastian Vogt, Erfurt y Hubert Buechner, en su patente “PMMA paste”, en la cual prepararon una pasta de PMMA a partir de una mezcla de monómero metil metacrilato (MMA) y su polímero metil metacrilato (PMMA), en donde este último presenta una temperatura de transición vítrea superior a 650°C con una masa molar igual o mayor a 200 000 g/mol. Es así que encontraron que las pastas de PMMA con una porción de metil metacrilato mayor o igual a 50 % en peso son inherentemente estériles; lo cual significa que el MMA tiene un efecto de eliminar las células microbianas en la pasta de PMMA. Por consiguiente, se prefieren las pastas PMMA en las que existe una relación en peso de 10-50% de PMMA y 50-90% de MMA [Vogt, 2011].

Amitava Gupta et al, en su patente número US 5194456, describe la adición, en un material de polimetil metacrilato, de un nuevo material que absorbe luz UV en un rango de 200 – 450 nm. Generalmente se tiene una cantidad entre 0,1 – 5% en peso en base a la cantidad de PMMA, detallando en sus pruebas un mejor comportamiento con un 0,15% en peso. Es así que demuestran la fabricación de un lente de contacto empleando dicha formulación [Gupta, 1993].

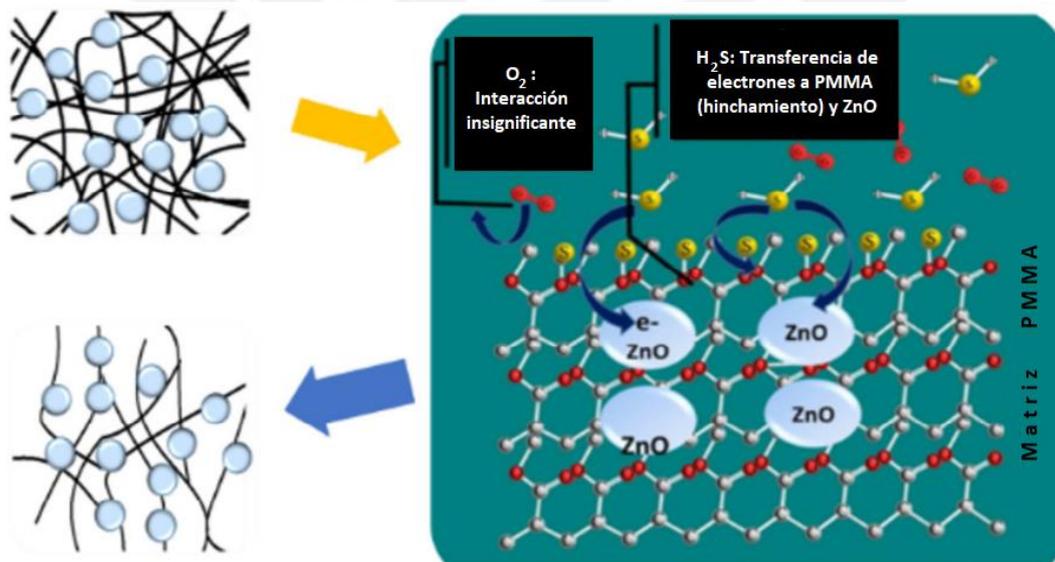


Figura N° 2. Hinchamiento de la matriz de PMMA al interactuar con moléculas de H₂S [Kitture, 2016]

Rohini Kitture et al estudiaron un sensor de fibra óptica modificado, para la detección de H₂S a temperatura ambiente. En este caso emplearon nanopartículas de ZnO, las cuales se encuentran embebidas en una matriz de polimetil metacrilato (PMMA). El empleo de ZnO se dio dado sus características de transparencia óptica y las de hinchamiento del PMMA [Kitture, 2016].

En la Figura N° 2 se muestra la estructura del PMMA, en donde el radical libre =O interacciona con la molécula H₂S, por lo cual la estructura química de la matriz se distorsiona, generando que el polímero de hinche, incrementándose la longitud de sus cavidades [Kitture, 2016; Miller-Chou, 2003]

1.4. Agentes retardantes de fuego

Debido a las propiedades de los polímeros, por su fácil fabricación y bajo peso, su uso es cada vez mayor, sin embargo debido a su estructura química, principalmente carbono e hidrógeno, son altamente inflamables. Es debido a esto la necesidad de emplear agentes retardadores del fuego, con la finalidad de inhibir, detener o reducir la inflamabilidad y producción de humo tóxico de los polímeros, pudiendo actuar estos de manera física o química.

Se entiende que al actuar de manera física, se hace referencia a la formación de una capa protectora de tal manera que enfría el polímero; y al actuar de manera química, se tiene una reacción en la fase condensada o gaseosa [Lu, 2002; Laoutid, 2009].

1.4.1. Retardantes de fuego aditivos.

Se dan cuando son incorporados durante el proceso de transformación y no reaccionan con el polímero; normalmente son cargas minerales.

Cualquier relleno inorgánico, inclusive inerte, desempeña un papel importante en cuanto a favorecer a tener polímeros resistentes al fuego de muchas maneras, ya sea reduciendo el contenido de productos combustibles o modificando la conductividad térmica del polímero resultante.

Es así que existen minerales que son usados como retardadores del fuego, tal es el caso de los hidróxidos metálicos (hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio). Ambas, al incrementar la temperatura, se descomponen endotérmicamente y absorben la energía generada por el fuego; liberando moléculas no inflamables como H₂O y CO₂, las cuales forman una capa protectora sobre la superficie del polímero.

A. Retardantes al fuego halogenados

Como su nombre lo dice, son aquellos retardantes al fuego en los que se emplean elementos halógenos (F, Cl, Br, I); sin embargo todos no son recomendables, como en los compuestos a base de flúor y yodo, los cuales no son utilizados, dado que estos elementos no interfieren el proceso de combustión. Por otro lado, el bromo y el cloro, debido a su baja energía de unión con átomos de carbono, pueden liberarse fácilmente y participar en el proceso de combustión.

B. Retardantes de fuego a base de fósforo

Existe una gran variedad de productos retardantes de fuego a base de fósforo. Los cuales pueden ser empleados como aditivos durante el proceso de transformación o como reactivos, introducidos durante la síntesis de la cadena polimérica.

Xiaodong Qian et al, comprobaron el comportamiento del material compuesto de polimetil metacrilato (PMMA) al incorporarle retardantes de fuego a base de fosforo-silicio. Demostrando no solo una mejora en la resistencia al fuego, sino que también mejoró la estabilidad térmica del PMMA [**Qian, 2017**].

Ningjing Wu et al, estudiaron el comportamiento de distintos agentes retardadores de fuego en materiales compuestos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Esta investigación se basó en usar una mezcla de hipofosfito de aluminio (AHP por sus siglas en ingles) y cianuro de melanina (MCA por sus siglas en inglés), o el empleo de una agente retardante de fuego a base de silicona (SiFR). Los resultados demostraron que el material compuesto ABS en combinación con AHP exhibe una mejor resistencia al fuego. Se demostró que al adicionar ciertas cantidades de MCA y SiFR, estos tienen un efecto sinérgico sobre el compuesto ABS/AHP [**Wu, 2013**].

Kien-Sin Lim et al, estudiaron el comportamiento del polifosfato de amonio (APP) en diferentes tipos de compuestos termoplásticos, en donde se aprecia claramente la mejora de la resistencia al fuego a través de una serie de pruebas como el análisis con el cono y el análisis termogravimétrico (TGA). Se estudia el comportamiento del APP dada la necesidad de emplear agentes retardantes de fuego que no atenten contra la salud ni contra el medio ambiente [**Koyanagi, 2000**].

C. Retardantes al fuego a base de nitrógeno

Si bien es cierto que los retardantes al fuego a base de nitrógeno son empleados en un número limitado de polímeros [**Inostrosa, 2012**], se tiene el caso de la melanina.

Esta tiene un punto de fusión de 345.8°C y posee en su estructura alrededor de 67% en peso de átomos de nitrógeno [Laoutid, 2009; Sayyed, 2017]. A altas temperaturas, la melanina se descompone con la eliminación del amoníaco, la cual diluye el oxígeno y los gases combustibles y forma condensados térmicamente estables.

D. Retardantes al fuego a base de silicona

Kashiwagi y Gilman estudiaron el comportamiento de los compuestos a base de siliconas, las cuales presentan una excelente estabilidad térmica y una alta resistencia al calor. Estas siliconas pueden ser incorporadas al polímero como copolímero o como matriz polimérica principal [Kashiwagi, 2000].

Serizawa y Masatoshi estudiaron el comportamiento de varios tipos de silicona sobre el policarbonato. En donde se demostró que las siliconas pueden reemplazar a los componentes halogenados, los cuales presentan un gran problema en cuanto a contaminación ambiental, caso contrario con las siliconas, las cuales generan un gas no tóxico durante su combustión. Adicionalmente, la adición de siliconas no afecta significativamente ciertas propiedades como el de resistencia, moldeabilidad, resistencia al calor y resistencia al impacto [Serizawa, 1998].

1.4.2. Retardantes de fuego reactivos.

A diferencia de los retardantes de fuego aditivos, estos se introducen habitualmente en el polímero durante la síntesis como monómero o polímeros precursores, o en un proceso de post-reacción. Estos retardadores de fuego son integrados en las cadenas de polímero [Kashiwagi, 2000].

Una de las ventajas más significativas que poseen estos retardantes de fuego, es su bajo impacto ambiental, considerado como ecológico frente a los retardantes aditivos. Por otro lado los retardantes aditivos son más fáciles de incorporar.

Se pueden mencionar algunos retardantes de fuego reactivos:

- Anhídrido tetrabromoftálico
- Anhídrido tetracloroftálico
- Bis(2-hidroxiethylamino)octaclorobifenilo

1.5. Trihidróxido de aluminio

El trihidróxido de aluminio, conocida como ATH por sus siglas en inglés, también denominada alúmina trihidratada, es un hidróxido formado por 1 átomo de aluminio y 3

átomos de hidrógeno y oxígeno respectivamente. Su aspecto físico es la de un polvo color blanco, como se aprecia en la Figura N° 16-c y sin olor significativo.

Para las pruebas realizadas en el presente trabajo de investigación se empleó trihidróxido de aluminio de la empresa HUBER. Las características de esta ATH están expuestas en el Anexo N°1. Dentro del amplio campo de aplicación que tiene el ATH, se resalta su uso como agente retardador del fuego o aditivo anti-fuego de los polímeros **[Ahmad, 2015]**. Así mismo Roger Rotheron en su libro “Fillers for polymers applications” menciona que grandes cantidades de ATH son empleadas como relleno en distintos polímeros, con la finalidad de reducir la producción de humo durante su combustión y para dar un aspecto estético limpio e innovador. Es tal el interés por el comportamiento del trihidróxido de aluminio como agente retardador de fuego que se han realizado estudios matemáticos empleando análisis de elementos finitos, en donde se analiza el comportamiento del ATH en una matriz polimérica de PMMA **[Tarleton, 2013]**

El ATH no se encuentra de manera natural, este se obtiene a partir de la bauxita por medio de un proceso denominado Bayer. La bauxita, la cual recibe ese nombre por los depósitos descubiertos en 1821 cerca al pueblo de Les Baux en Provenca, Francia, es una roca erosionada constituido principalmente por $\text{Al}(\text{OH})_3$ e impurezas **[Sleppy, 2016]**. Si bien es cierto, existen varios métodos de poder procesar esta bauxita, a continuación se describe el presentado por Adriane D.V. Souza et al, donde la bauxita es mezclada en una solución en caliente de hidróxido de sodio (NaOH) a temperaturas de 79-90°C, formándose aluminato sódico de la siguiente manera **[Souza, 2015]**:



Manera Luego este producto es sometido a una serie de etapas de filtración, con la finalidad de eliminar las impurezas no disueltas, y la $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ es enfriada para precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$, esto se da de la siguiente manera:



Finalmente, luego de una serie de etapas de filtrado y lavado, es NAOH puede ser reciclado y el trihidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ son secados. Adicionalmente puede calentarse en hornos rotatorios (1200–1600°C) y producir alúmina calcinada (Al_2O_3) **[Souza, 2015]**.

1.5.1. Aplicaciones del trihidróxido de aluminio

El uso del trihidróxido de aluminio (ATH) no es exclusivo en los polímeros, así por ejemplo Rizwan Ahmad et al, en su publicación “Fabrication of self-setting $\text{Al}(\text{OH})_3$ foams for potential fire-retarding applications”, fabricaron y estudiaron el comportamiento de espumas macro porosas auto fijadoras de trihidróxido de aluminio (ATH), la cual fue fabricada mediante la técnica de espumación directa. La microestructura de la espuma fue fijada empleando cemento Portland, en una proporción de 50 g de ATH y 50 g. de cemento Portland, designado como el espécimen A50C50 [Ahmad, 2015].

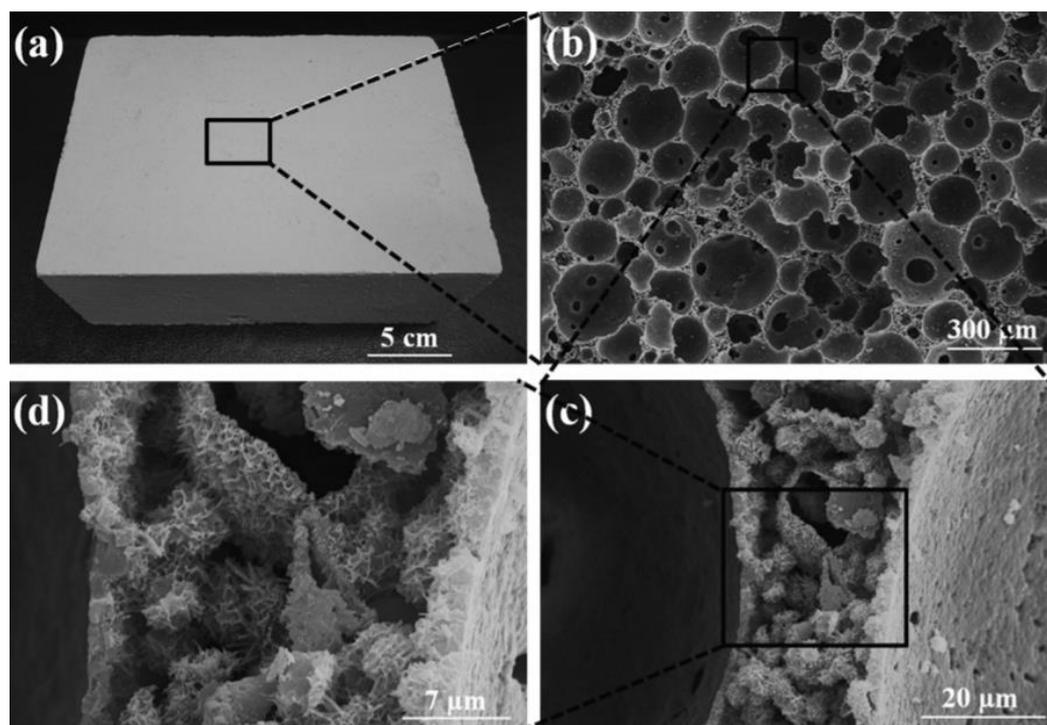


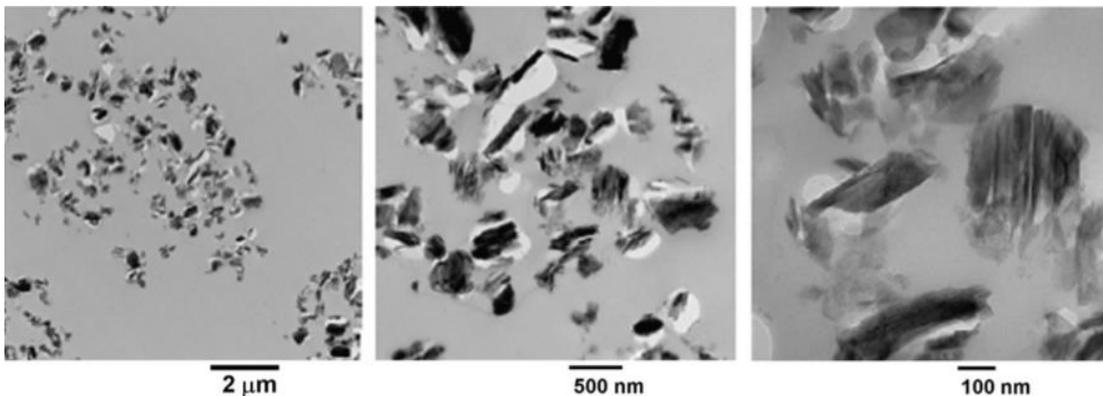
Figura N° 3. Imágenes de la espuma macro-porosa. (a) Muestra fabricada, (b) espuma con una microestructura homogénea, (c) microestructura con las paredes libres de defectos y (d) misma imagen pero a mayores aumentos [29].

Esta formulación, A50C50, generó una espuma con una porosidad del 90%. En la Figura N° 3 se aprecia la microestructura de la espuma fabricada. En (b) se aprecia que la microestructura posee células uniformes con una tamaño promedio entre a 50 a 180 μm [Ahmad, 2015].

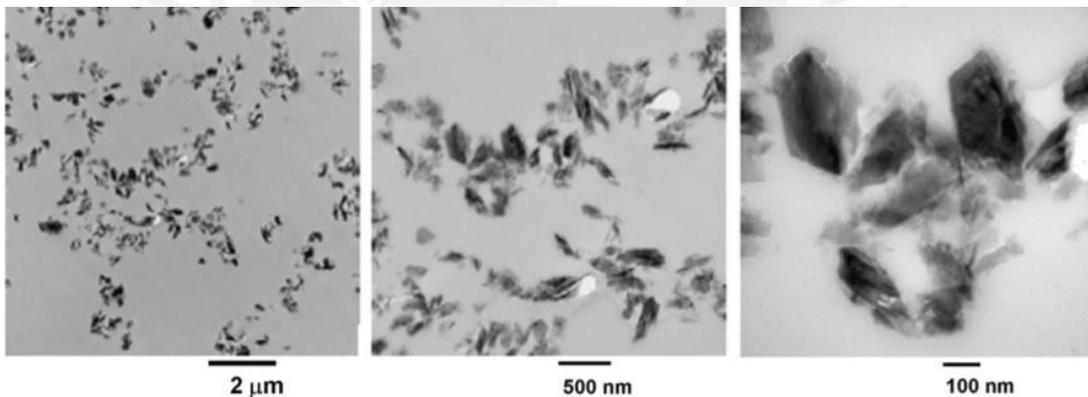
El tamaño de las partículas del ATH tiene mucha influencia en las propiedades mecánicas del compuesto ATH/Acrílico, Gao et al, investigaron el comportamiento del ATH en tamaño nano y micro, teniendo en ambos casos diferentes interacciones entre el relleno (ATH) y la matriz polimérica (EPDMA) [Gao, 2005]. Sin embargo, en ambos

casos, un factor de mucha importancia, la cual influenciará en las propiedades del material compuesto, es la distribución del relleno (ATH) en la estructura del compuesto. Joni et al, estudiaron la alteración de las características de las superficies del material compuesto empleando un agente dispersante en base a silanos, (3-acriloxipropil) trimetoxisilano (APTMS) [Joni, 2010],.

10% en peso de ATH y 0% en peso de Silano (APTMS).



10% en peso de ATH y 0,5% en peso de Silano (APTMS).



10% en peso de ATH y 1% en peso de Silano (APTMS).

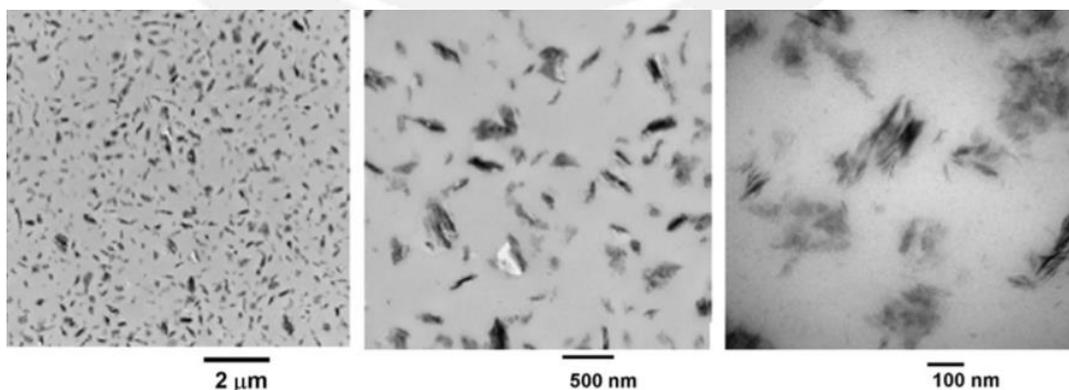


Figura N° 4. Imágenes en el TEM de la distribución del ATH en el compuesto PMMA/ATH variando el porcentaje en peso del silano (APTMS) [Joni, 2010].

En la Figura N° 4 se aprecia la variación de la dispersión del relleno (ATH) en el material compuesto PMMA/ATH. Se tiene una marcada mejora de la dispersión del ATH a medida que se incrementa el porcentaje en peso del APTMS, teniendo como variación principal, la mejora de las propiedades mecánicas del material compuesto, así misma la estabilidad térmica, esto comparado con el material PMMA puro [*Joni, 2010*].

1.6. Agente iniciador

Durante la etapa de iniciación de la reacción polimérica, el uso de agentes iniciadores será evaluada de acuerdo al monómero empleado, tal es el caso que se pueden emplear iniciadores para poder dar inicio a una reacción polimérica, esto cuando no puede autoiniciarse el monómero; o para poder acelerar la reacción polimérica, cuando se pueden autoiniciar. El agente iniciador de manera general se puede considerar que transcurre en dos etapas continuas, la primera es la formación de algún radical libre y la segunda es la reacción del radical libre frente al monómero, y formar así la cadena polimérica.

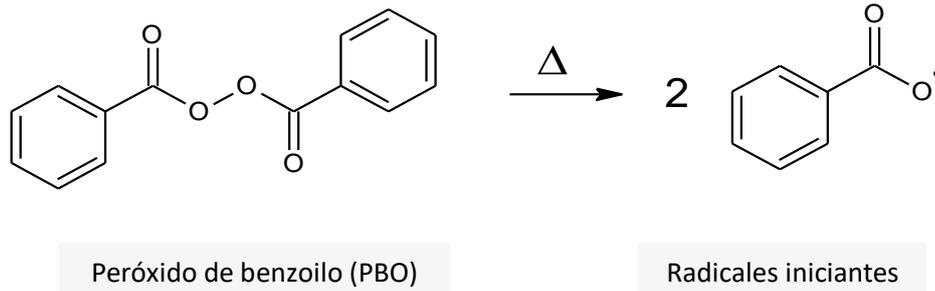
La eficiencia del iniciador va variar de acuerdo al monómero y también de acuerdo a la viscosidad del medio en el que se encuentre. Cuando la viscosidad del medio aumenta, el tiempo en el que los radicales libres quedan atrapados por el “efecto jaula” aumenta y las reacciones entre los radicales atrapados también aumentan, disminuyendo la eficiencia del iniciador.

D. H. Solomon y G. Moad demostraron que la eficiencia del iniciador disminuye durante el curso de la polimerización cuando la viscosidad aumenta con la conversión, es decir que a mayores valores de porcentaje de conversión de polímero, la eficiencia del monómero se verá afectada y decrecerá. Así experimentaron con el AIBN, en la polimerización del estireno, en donde disminuye de 0,75 para una conversión del 30%, hasta 0,2 para una conversión del 90-95% [*Solomon, 1987*].

1.6.1. Peróxido de Benzoilo

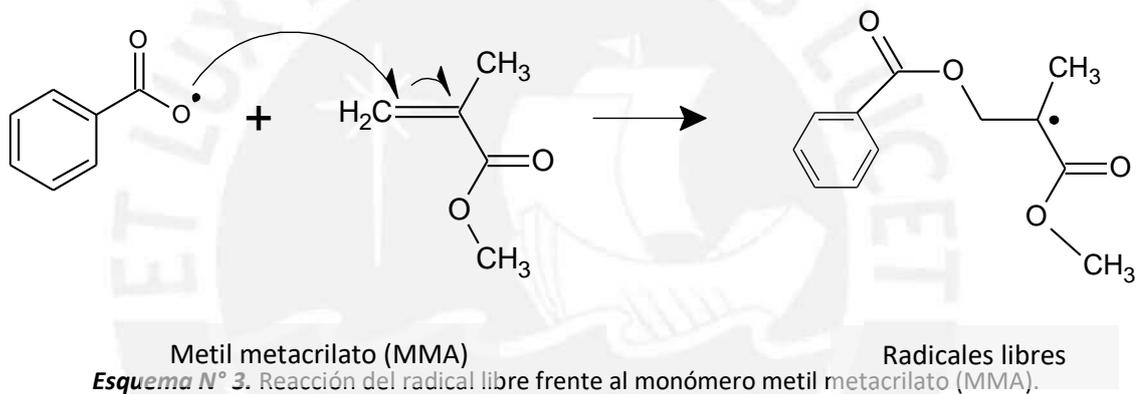
La formación de radicales libres del peróxido de benzoilo se lleva a cabo mediante una descomposición térmica, en la que se activa al aplicarle calor (85°C), transformándose en un radical libre, la cual genera la energía necesaria para romper los dobles enlaces de carbono de su estructura. Este radical libre se une mediante un enlace covalente al monómero metil metacrilato, la cual genera una nueva molécula con radical libre, capaz de seguir propagando la reacción [*Matheson, 1949*]. Sus características se detallan en el Anexo N°1.

En el Esquema N° 2 se aprecia la reacción del iniciador peróxido de benzoilo, en la cual al aplicarle calor, se forma el radical iniciante, representado por un punto negro.



Esquema N° 2. Etapa de descomposición del peróxido de benzoilo.

Seguidamente de la formación de radicales libres, esta reacciona junto con el monómero y poder formar así las *cadena*s poliméricas de polimetil metacrilato (PMMA), esto se detalla en el Esquema N° 3.



1.7. Agente entrecruzador

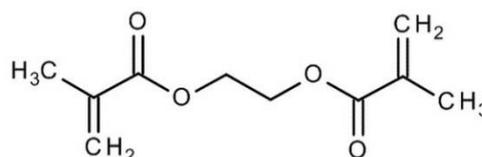
La intención de emplear agentes entrecruzantes en las reacciones poliméricas, es el de formar redes tridimensionales del polímero, donde mediante enlaces covalentes y fuerzas intermoleculares, las *cadena*s poliméricas quedan entrecruzadas.

1.7.1. Etilenglicol dimetacrilato

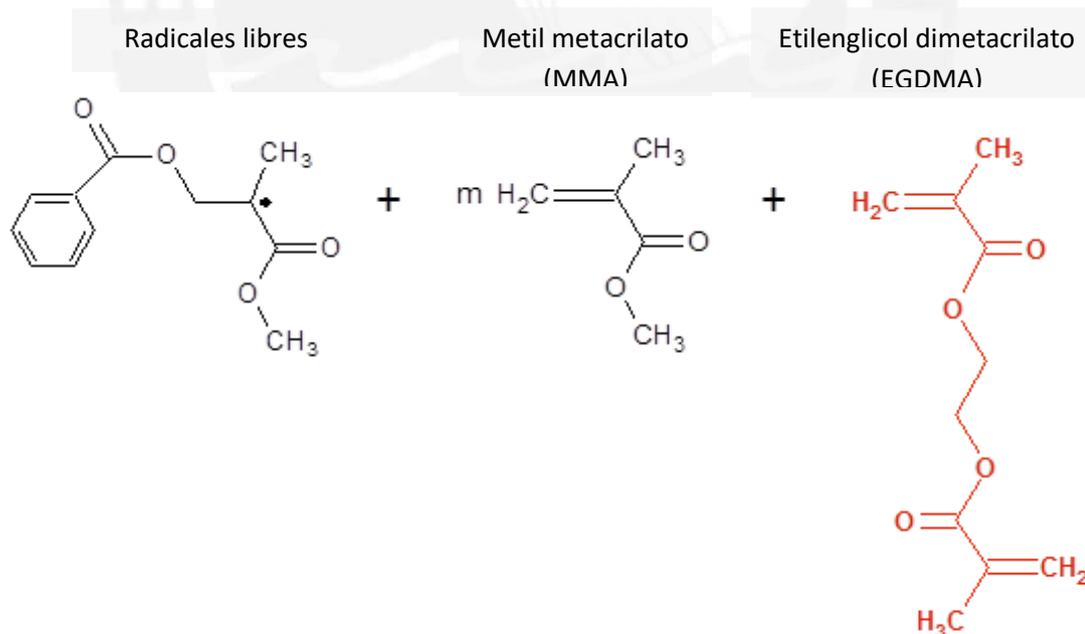
El etilenglicol dimetacrilato (EGDMA por sus siglas en inglés), es un diéster formado de la reacción de dos moles de ácido metacrilico con uno de etilenglicol. Este también se puede comportar como un monómero. A continuación en la Tabla N° 2 se muestran las principales características del producto, así mismo en el Anexo N°1 se detalla en su ficha técnica sus propiedades y características.

Tabla N° 2. Propiedades del Etilenglicol dimetacrilato. **Fuente:** [Merck, 2017]

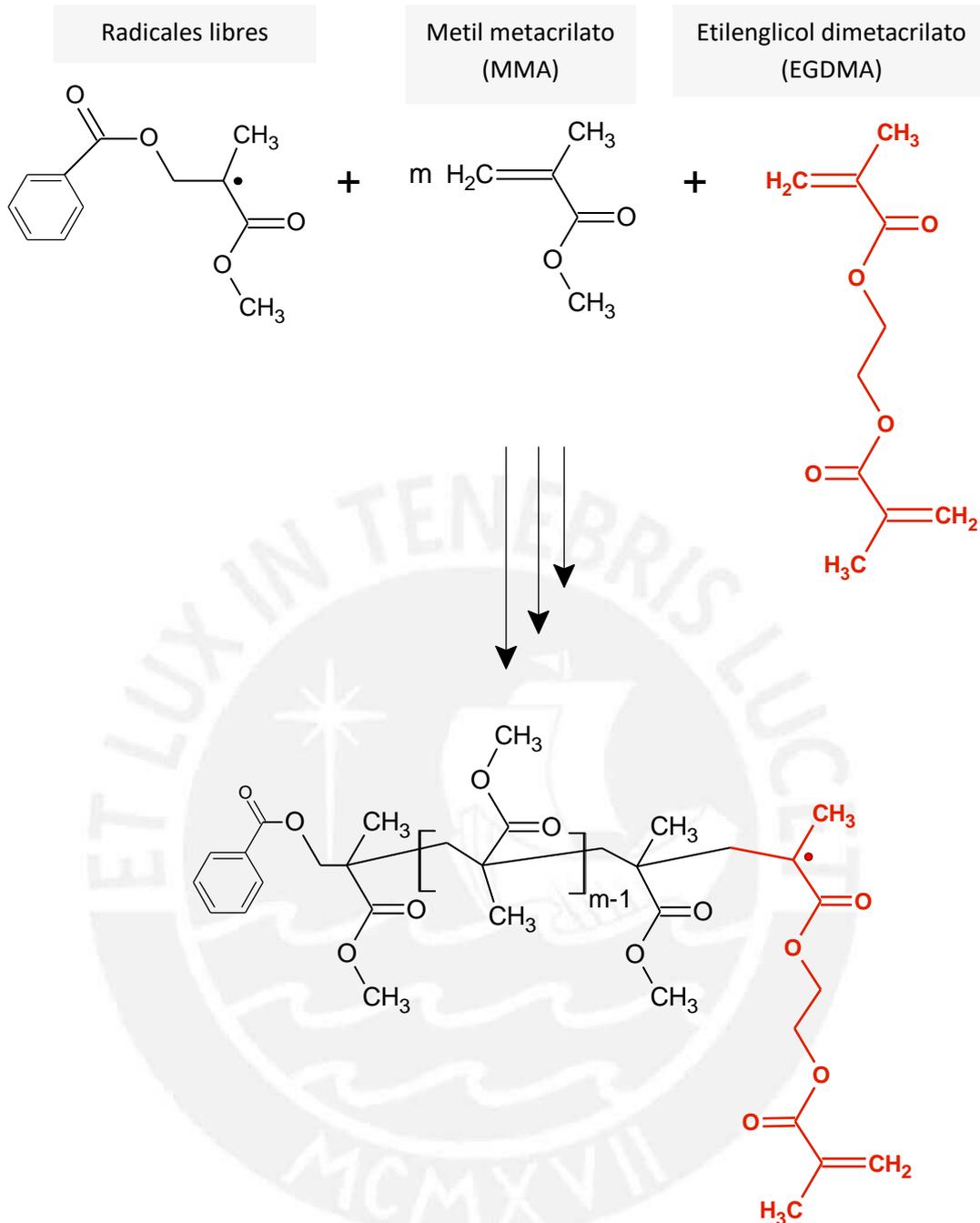
Nombre	Etilenglicol dimetacrilato
Fórmula química	C ₁₀ H ₁₄ O ₄
Masa Molar	198,22 g/mol
Punto de ebullición	240 °C
Densidad	1,05 g/cm ³
Punto de fusión	20 °C
Imagen formula estructural	



En el Esquema N° 5 se muestran los componentes que reaccionarán junto al EGDMA, del mismo modo, en el Esquema N° 5 se muestra la reacción del etilenglicol dimetacrilato al entrar en contacto con los radicales libres del monómero metil metacrilato y con las cadenas poliméricas de polimetil metacrilato. Finalmente se va formando una red tridimensional a medida que transcurre la reacción.

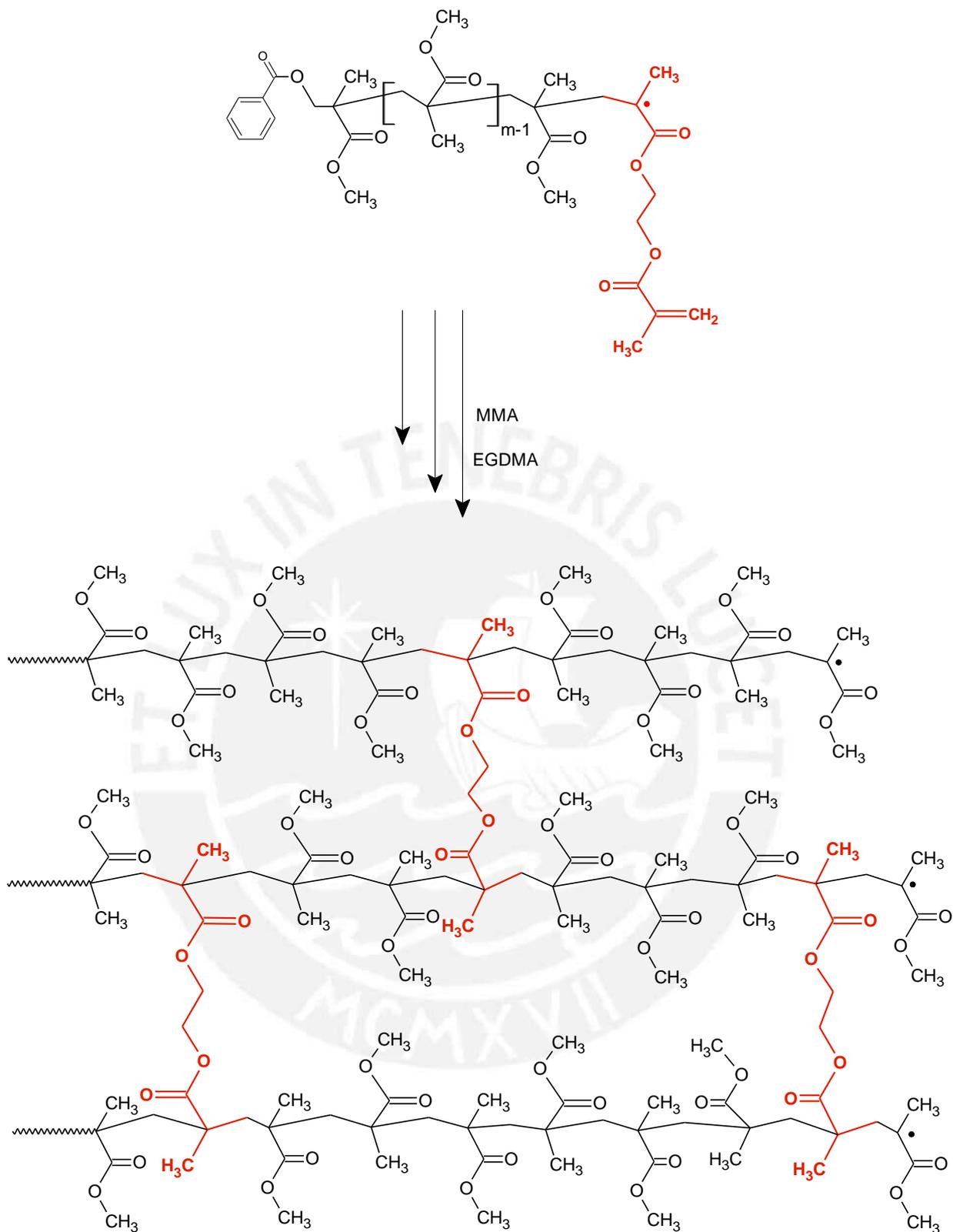


Esquema N° 4. Componentes que reaccionan para la fabricación del material compuesto.



Esquema N° 5. Reacción del agente entrecruzador junto a los radicales libres de las cadenas poliméricas.

La reacción de propagación continúa, tal que se va consumiendo monómero (MMA) y agente entrecruzador (EGDMA). De esta manera, de acuerdo al Esquema N° 6, se forma una red tridimensional.



Esquema N° 6. Red tridimensional formada.

1.8. Materiales compuestos

Los materiales compuestos pueden ser definidos como la mezcla de dos o más materiales, las que difieren en sus propiedades, características y son insolubles entre sí, obteniéndose un material el cual presente nuevas y mejores propiedades que sus componentes originales. Las principales ventajas de los materiales compuestos son su alta resistencia y rigidez, sumando a esto su baja densidad [**Campbell, 2010**]. De una manera general y completa, los materiales compuestos pueden ser clasificados de acuerdo a la Tabla N° 3 [**Dereck Hull, 1987**].

Tabla N° 3. Clasificación general de los materiales compuestos – **Dereck Hull, 1987**

Tipo	Ejemplo
Materiales compuestos naturales	Madera, hueso, bambú
Materiales microcompuestos	Aleaciones metálicas. Termoplásticos reforzados
Macrocomposites	Acero galvanizado. Vigas de hormigón armado

Sin embargo, siguiendo los lineamientos del trabajo de investigación, una clasificación más específica se da de acuerdo a la Tabla N° 4, donde de manera general se pueden dividir los materiales compuestos en fibrosos, particulados y estructurales [**Dereck Hull, 1987**]. Esta clasificación se basa principalmente en su forma, tamaño y distribución de las dos o más fases presentes [**Jones, 1998**].

Tabla N° 4. Clasificación de los materiales microcompuestos - **Dereck Hull, 1987**

Clasificación		Tipos
Fibras	Fibras continuas en matriz	Orientadas Distribución aleatoria
	Fibras cortas en matriz	Orientadas Disposición aleatoria
Partículas	Particulado en matriz	Macropartículas esféricas Planas Elipsoidales Irregulares Huecas Macizas
Estructurales	Estructuras laminares	
	Esqueletos o redes interpenetrantes	

En la Figura N° 5 se muestran unas imágenes de los diferentes tipos de materiales compuestos, (a) representa la micrografía SEM de un material compuesto (SCF/PP) con matriz de polipropileno (PP) reforzado con fibras de carbono (SCF). También se tiene los materiales compuestos reforzados con partículas (b) en donde se observa la micrografía SEM a partir de polvos de aleación de aluminio AA6061, empleada como matriz y polvos de TiB_2 , utilizados como refuerzo, finalmente los materiales compuestos estructurales en (c) en donde se aprecia un material compuesto estructural tipo sándwich de EVE/PU/EVE, donde EVE es el E-vidrio vinil éster y PU es el poliurea. En el presente capítulo se estudiarán algunos casos específicos para los materiales compuestos reforzados con partículas.

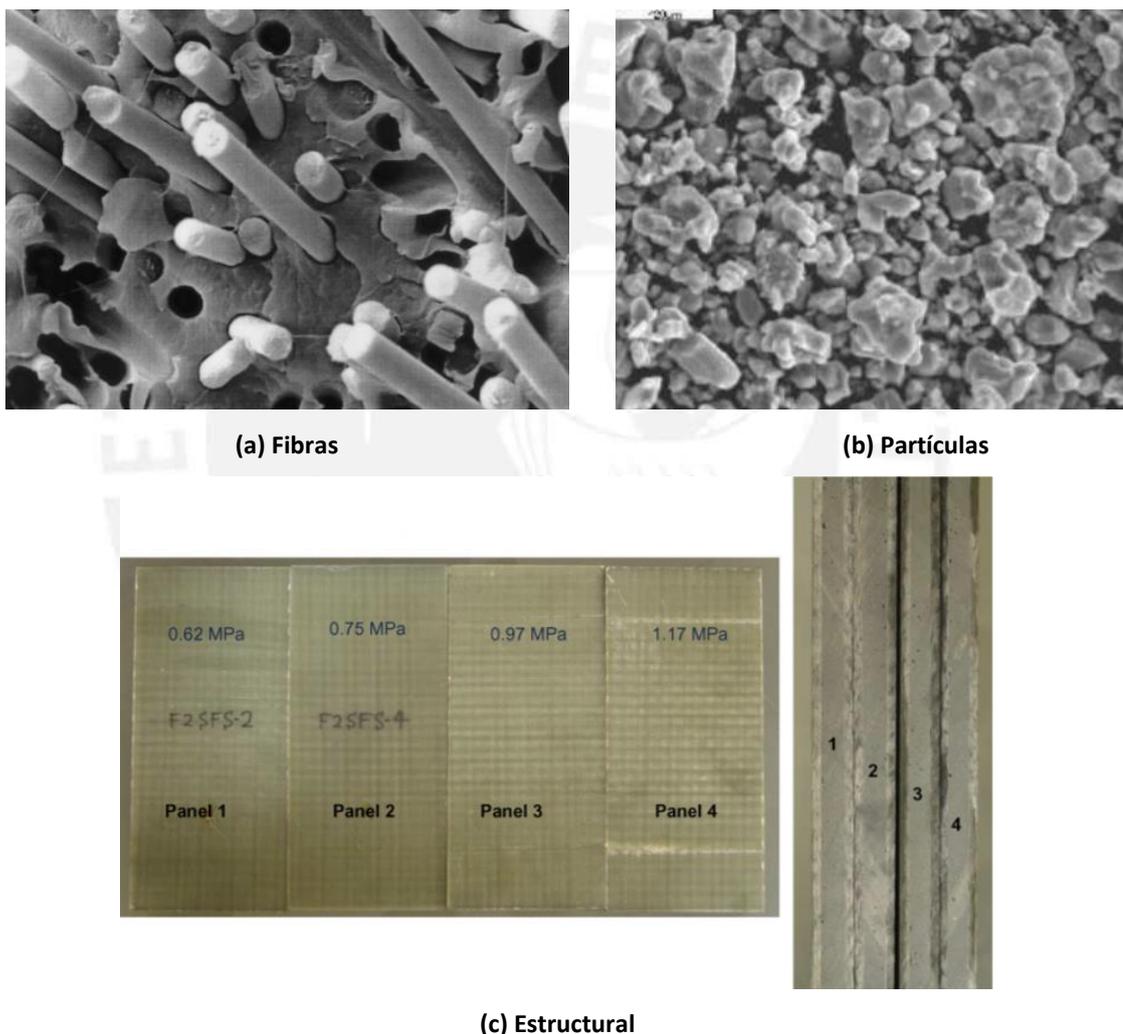


Figura N° 5. (a) Micrografía SEM de un material compuesto (SCF/PP) con matriz de polipropileno (PP) reforzado con fibras de carbono (SCF), (b) Micrografía SEM a partir de polvos de aleación de aluminio AA6061, empleada como matriz y polvos de TiB_2 , utilizados como refuerzo, (c) Material compuesto estructural tipo sándwich de EVE/PU/EVE, donde EVE es el E-vidrio vinil éster y PU es el poliurea.

1.8.1. Materiales compuestos reforzados con partículas

En la actualidad los materiales compuestos viene abarcando grandes áreas en la industria, esto dado su versatilidad en cuanto a manufactura y su bajo costo, dando un material muy interesante; sin embargo se tiene que sus propiedades mecánicas no son del todo las ideales, comparada con otros materiales como los cerámicos o metales. Es así que con la finalidad de mejorar las propiedades de los polímeros, se adicionan partículas durante su proceso de fabricación, incrementando así sus propiedades mecánicas y/o térmicas. Considerando que las partículas pueden ser artificiales o naturales, de acuerdo a lo que se busca, puede enfocarse en el aspecto estético o en el mecánico, así se tienen varias investigaciones referentes a materiales poliméricos con rellenos de piedras naturales y artificiales. El problema presente en la adición de piedras naturales, se basa es la falta de homogeneidad en su estructura, dado que al ser natural, de acuerdo a la ubicación y geografía de las piedras, variaran sus propiedades y características.

A continuación se describirá algunas investigaciones referentes a la fabricación de materiales compuestos, empleando partículas como refuerzos. Dentro de esta área lo que principalmente se busca es obtener un material con las propiedades visuales, estéticas y algunas veces mecánicas, de las piedras naturales como el cuarzo, granito, mármol, entre otros; a un menor costo.

Es así que Sakai Mieko, demostró a través de la patente U.S. No 0,983,977 A1, el efecto de la adición de polvo de minerales naturales junto a un agente de relleno y resina acrílica. En este caso se prepararon materiales compuesto con porcentajes entre 85 – 95% de polvo de mineral con una granulometría entre 5 – 70 malla, adicionalmente lo mezcló junto a un relleno natural de carbonato de calcio en una proporción del 11% con respecto al peso del mineral pulverizado, con una granulometría promedio menor a la malla 100. Lo que se pretende demostrar en la patente fabricar un material compuesta el cual adquiera propiedades propias de una piedra natural, tales como dureza, abrasión; y adicionalmente darle propiedades de resistencia al fuego, luminiscencia, flexibilidad y otros que naturalmente no poseería las piedras naturales. Así menciona ciertas propiedades del material compuesto obtenido. Al agregar gran cantidad de polvo de mineral natural, mayor a 85% pero menor a 95%, el material compuesto presenta buenas propiedades de dureza, ductilidad y abrasión; por otro lado si se tiene una cantidad mayor al 95%, el resultado sería una alta dureza pero pobre ductilidad y alta fragilidad [*Mieko, 2000*].

Del mismo modo, así como se emplea minerales naturales para la fabricación de

materiales compuestos, también existen investigaciones en las cuales se usa materiales artificiales. Así, S. Tolansky, en un reporte realizado en la universidad de London, estudió el comportamiento y características entre muestras de mica sintética y mica natural, demostrando que la mica sintética es mucho más libre de inclusiones y transparente comparada con la mica natural, por otro lado, estructuralmente la mica natural es más homogéneo comparado con la mica sintética [Tolansky, 1947].

Payel Bera et al., investigaron el comportamiento mecánico y la apariencia visual de materiales compuestos empleando carga de mármol sintético junto a resina acrílica, rellenos de carbonato de calcio y trihidróxido de aluminio (ATH). Hacen uso de 12–15% en peso de resina y con un 85-95% en peso de relleno de mármol sintético. Se basó en las ventajas y desventajas del mármol artificial frente al natural, como por ejemplo el primero tiene un menor costo y una alta flexibilidad y se pueden diseñar de diferentes formas y tamaños a diferencia del natural que generalmente se limita a superficies planas, del mismo modo el mármol artificial puede conseguirse una uniformidad en el color; por otro lado posee ciertas desventajas como la de ser susceptible al rayado y no tener resistencia al fuego. Finalmente si bien se pudo conseguir un material compuesto con buen acabado superficial, buena apariencia estética y una variedad de colores y formas a bajo precio, se resalta la baja resistencia al choque térmico y pobre resistencia al rayado [Bera, 2012].

1.8.2. Materiales compuestos de polimetil metacrilato reforzados con trihidróxido de aluminio

Se puede definir a los materiales compuestos de superficies sólidas o en inglés “solid surface composites” como aquellos compuestos fabricados por el hombre como resultado de una combinación cargas minerales, rellenos en una matriz de resina y pigmentos; introducido por primera vez por la empresa DuPont™ en 1967 bajo el nombre de Corian®. Se caracteriza por ser un material higiénico, no poroso, resistente a las manchas y ecológico, ideal para áreas en donde el cuidado de la salud e higiene es de suma importancia, tal como los hospitales o centros médicos [DuPont™, 2013].

Las principales ventajas son la de ser de alta calidad y diseño elegante, la de poseer buenas propiedades mecánicas como la tener alta resistencia al impacto y una buena resistencia al desgaste. También se distingue por su capacidad de ser reparado fácilmente y poseer así una alta durabilidad. Lo que más se distingue es la facilidad de poder fabricar una variedad de formas y tamaños a la necesidad del proyecto y sin uniones visibles [DuPont™, 2013; Krion®, 2017]. Se sabe que DuPont™ introdujo los

materiales compuestos de superficie sólida en el mercado, pero al expirarse su patente, diversas compañías fabricaron sus propios productos, cada uno con distintas propiedades y características.

Alenka Bunderšek et al, estudiaron la influencia mecánica y térmica de nanopartículas de trihidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre nanocompuestos de polimetil metacrilato (PMMA). Demostraron que se tenía un material compuesto con mejores propiedades térmicas, incrementaba su resistencia al impacto y la velocidad de combustión fue significativamente menor, mientras que la transparencia no se vio afectado; todo esto comparado con el PMMA sin ningún aditivo en su estructura. Se obtuvo que mientras mayor sea la cantidad del nanopartículas de ATH, la resistencia al fuego del nanocompuesto se incrementa, tal que se necesita un mayor tiempo de exposición al fuego para poder quemar el compuesto, del mismo modo, el área afectada se reduce en función al incremento del ATH **[Bunderšek,2016]**.

Ruoyu Zhang estudió la variación de la tenacidad a la fractura (G_{IC}) de los materiales compuestos PMMA/ATH, en donde se usaron proporciones en peso de relleno ATH de 34,7%, 39,4%, 44,4%, y variando los diámetros medios de las partículas de ATH de 8 μm , 15 μm y 25 μm . Demostrando que a mayor porcentaje en peso de ATH, la fractura es menor, esto se explica por el hecho de que la deformación de la matriz alrededor de la grieta es más limitada, por lo cual menor energía puede ser absorbida durante el crecimiento de la grieta, esto se detalla en la Figura N° 7 **[Zhang, 2015]**.

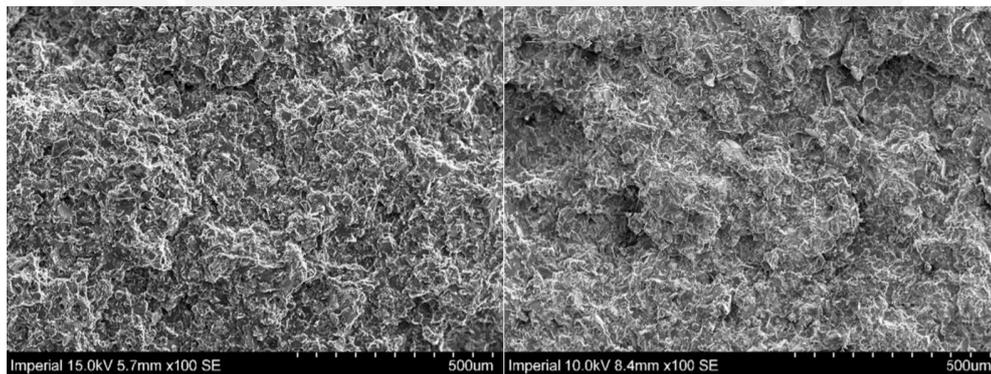


Figura N° 6. Superficie de fractura del material compuesto empleando ATH con tamaños de (A) 8 μm y (B) 25 μm **[Zhang, 2015]**.

Así mismo, los valores de G_{IC} se incrementan al aumentar el tamaño de las partículas de ATH. Esto se debe a que los materiales compuestos rellenos de partículas más pequeñas, al momento de fracturarse, la fractura en la superficie es desviada ligeramente por las partículas, mientras que al emplear partículas más grandes, la fractura se propaga a través de la matriz y las partículas.

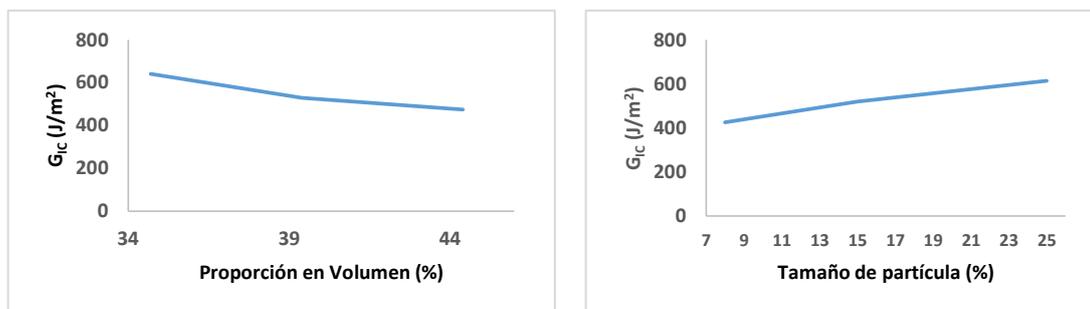


Figura N° 7. Variación de GIC en función a la proporción en volumen de ATH y al tamaño de las partículas [43].

En la Figura N° 6. se observa que se tiene una superficie más lisa al emplear partículas de menor tamaño (8 μm) por otro lado, al emplear partículas de mayor tamaño, se tiene una superficie áspera e irregular [Zhang, 2015]. Sin embargo, debe considerarse que el uso de partículas muy pequeñas puede generar una aglomeración de las partículas y generar una dispersión no uniforme y regiones débiles, lo cual reduce significativamente las propiedades mecánicas del material compuesto final [Günel, 2013].

De manera comparativa, el valor de G_{IC} del PMMA es de 500 J/m^2 [Obakponovwe, 2006; Rothon, 2003], mientras que el material compuesto PMMA/ATH proveniente de la empresa E.I. DuPont Nemours & Co. (Inc) tiene un valor promedio de 640, 530 y 475 J/m^2 para un porcentaje en peso de ATH de 34,7%, 39,4% y 44,4% respectivamente [Zhang, 2015].

1.8.3. Reutilización de materiales compuestos de polimetil metacrilato reforzado con trihidróxido de aluminio

Uno de los temas que causa mucha preocupación en el mundo, y en el cual todos debemos tomar conciencia, es el impacto ambiental que genera las distintas industrias a nivel mundial. Así centramos la atención en las industrias que producen resinas acrílicas, sin embargo, si bien es cierto que se emplean gran cantidad de insumos químicos para la fabricación del jarabe y del material compuesto propiamente dicho, E. Sustersic et al, han realizado estudios en los cuales se reutiliza los restos de PMMA/ATH, no necesariamente en el mismo proceso de fabricación de materiales compuestos a base de PMMA, pero sí en industrias alternativas, reduciendo de cierta manera su impacto final en el medio ambiente y en algunos casos mejorando las propiedades mecánicas del producto elaborado.

Es así que investigaron el reciclaje de residuos de polvos PMMA/ATH provenientes de la industria de fabricación de materiales compuestos, en asfalto. Se emplearon polvos provenientes de la producción de PMMA/ATH como modificador del ligante del asfalto y como sustituto parcial de agregado. En ambos casos se tuvo una mejora en el rendimiento de la mezcla, la cual aumenta la durabilidad del asfalto. Del mismo modo, se tuvo mejores propiedades mecánicas del asfalto fabricado y se redujo considerablemente la susceptibilidad de absorción de agua y el impacto medioambiental se redujo notablemente al reciclar los residuos de PMMA/ATH [Günel, 2013].

1.9. Minerales no metálicos

La industria de los minerales siempre ha sido un punto clave para la economía de nuestro país, participando también de manera activa los minerales no metálicos o también denominados rocas y minerales industriales (RMI) de acuerdo al INGEMMET [Díaz, 2012]. Bates & Jackson denominaron a los minerales no metálicos como cualquier roca o mineral u otra sustancia de ocurrencia natural de valor económico [Bates, 1987]. El Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico (INGEMMET) fue creado el 5 de diciembre de 1978, como resultado de la fusión de 2 instituciones, el Instituto de Geología y Minería (INGEOMIN) con el Instituto Científico y Tecnológico Minero (INCITEMI). INGEOMIN era la institución encargada de planear, dirigir y ejecutar todas las actividades relacionadas con los estudios geológicos y geotécnicos en el territorio nacional. Asimismo de la prospección, evaluación e inventario de sus recursos minerales. Por otro lado, el INCITEMI era el instituto encargado de la investigación científica y tecnológica minera, de establecer normas técnicas mineras, elaborar estudios y proyectos y prestar servicios sobre la materia del sector [IPEN, 1945; INGEMMET, 2017].

Alejandra Díaz Valdiviezo y José Ramírez Carrión, en su documento titulado “Matriz de usos y aplicaciones de rocas y minerales industriales”, define que INGEMMET es la encargada de administrar y difundir información geocientífica, otorga los títulos de las concesiones y administra el catastro minero nacional. Dentro de todas las funciones que desempeña, se tiene el de investigar y efectuar estudios en geología; también el de administrar, interpretar y difundir la información geocientífica nacional. En conjunto con el Banco central de Reserva del Perú (BCRP), se maneja la estadística de las importaciones de las minerales metálicos, no metálicos, entre otros [Díaz, 2012]. En la Figura N° 8 se tiene el total de exportaciones de minerales no metálicos, en la cual se

relaciones la cantidad de millones de dólares US\$ de acuerdo a cada trimestre del año en mención, en donde la designación “T107” representa lo siguiente: T: Trimestre, 1: Primer semestre y 07: Año 2007.

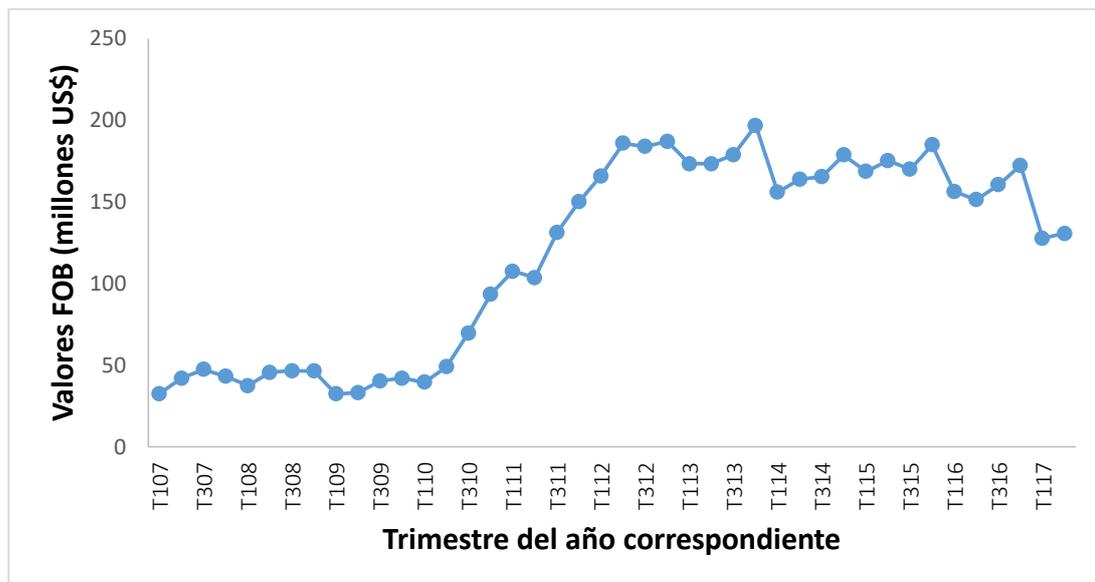


Figura N° 8. Exportaciones de minerales no metálicos de acuerdo al trimestre del año correspondiente.

Así se entiende que los números 2, 3 y 4 corresponden a los trimestres 2do, 3ro y 4to respectivamente. Dado que el año 2017 aún está en curso, se tiene la gráfica actualizada hasta el segundo trimestre “T217”, es decir hasta el mes de julio.

De la Figura N° 8 también se aprecia el gran crecimiento de los minerales no metálicos a partir de mediados del año 2010 con una ligera tendencia a disminuir en los últimos 2 años, lo cual al no hacer referencia a un aspecto geológico, se puede presumir que se debe a factores políticos, medio ambiental o clima de inversión. Sin embargo, se aprecia un ligero incremento en el primer semestre del presente año, comparado con la del 2016 en aproximadamente un 2% [BCRP, 2017].

Dada la falta de conocimiento en cuanto a sus características y aplicación de ciertos minerales no metálicos, estos no son aprovechados en su totalidad de manera adecuada, limitando el crecimiento de la economía del país [Díaz, 2012]. A pesar de esto, se tiene distintas investigaciones como la de Dina Huanacuni, donde precisa en su informe de INGEMMET ocurrencias no metálicas de arcilla, sílice y sal, exactamente a 25 km de los distritos de Tingo y María, en la selva peruana [Huanacuni, 2010]. Así mismo, en la costa norte del Perú, en la región de Piura, se tiene gran concentración de minerales no metálicos, entre ellos el gran yacimiento de

Bayóvar, en el distrito de Sechura, en donde se estima se posee alrededor de 816 millones de toneladas de fosfatos [INGEMMET, 2014].

1.9.1. Mica

Mica es una denominación genérica a un grupo de minerales de aluminosilicatos las cuales tienen una estructura hojosa o laminada, que poseen distintas propiedades físicas y químicas; dentro de este grupo, los minerales más importantes son la muscovita, flogopita, lepidolita y biotita (Industrial Minerals and rocks, 6th Edition, 1994). La mica se caracteriza por ser delgadas láminas flexibles, elásticas, resistentes al calor y muy brillantes, es por estas dos últimas características, junto a su bajo costo para adquirirlo, el interés de ser estudiada para emplearla como relleno en una matriz de resina acrílica junto a otros reactivos. En la Tabla N° 5 se muestra la composición química promedio de las micas [Klein, 1996].

Tabla N° 5. Composición química promedio de las micas

Componentes	Porcentaje (%)
SiO ₂	33,00 – 41,00
Al ₂ O ₃	12,00 – 18,00
MgO	2,00 – 24,00
FeO	5,00 – 25,00
F	1,5

Fuente: A. Betejtin (1966), *Curso de Mineralogía*

En la Tabla N° 6 se detalla las principales propiedades de los minerales de mica más importantes. Se tiene que la biotita es una mica de hierro y magnesio, la flogopita es una mica de magnesio y la muscovita es una mica de potasio, ricas en álcalis. Dado los intereses por los cuales se analiza la mica, se considera el análisis de su dureza.

Tabla N° 6. Propiedades de las principales micas

Propiedades	Biotita	Moscovita	Flogopita
Color	Verde oscuro a negro	Transparente e incoloro	Pardo amarillento, rojo parduzco y verdoso
Brillo	Nacarado o perlado	Vítreo a sedoso o perlado	Nacarado
Raya	Blanca	Blanca	Blanca
Dureza (Mohs)	2,5 – 3	2 - 2,5	2 - 2,5
Peso Específico (g/cm ³)	3	2,8	2,8
Transparencia	Transparente o translúcido	Transparente o translúcido	Transparente o translúcido

Fuente: A. Betejtin (1966), *Curso de Mineralogía*

La resistencia que opone la mica a ser rayado puede ser determinado en una escala de dureza denominado escala de dureza de Mohs, la cual consiste en una serie de 10 minerales como escala de dureza, ordenados de menor a mayor dureza. En la Tabla N° 7 se aprecia la escala de dureza Mohs. De acuerdo a la Tabla N° 7 la mica se encuentra entre el yeso y la calcita, dado que tiene una dureza en la escala de Mohs de 2,5 – 3 [*Klein, 1996*].

Tabla N° 7. Escala de dureza de Mohs

Escala de Dureza	
1	Talco
2	Yeso
3	Calcita
4	Fluorita
5	Apatito
6	Ortosa
7	Cuarzo
8	Topacio
9	Corindón
10	Diamante

Dentro de los yacimientos de mica que tiene el país, uno de los más importantes que se conoce hasta la fecha en el Perú, está ubicada al sur, en el departamento de Arequipa, en la provincia de Camaná, el cual abarca su yacimiento desde el sur del puerto de Chala hasta el puerto de Mollendo. También se considera de gran importancia las canteras ubicadas en el departamento de Curiso, provincia de Quispicanchi, en los cerros de Ricopirhua y Surapata [*Díaz, 2009*].

Uno de los principales productores de mica es la Cía. Minera Agregados Calcáreos (COMACSA), al cual posee sus canteras en el departamento de Arequipa, Provincia de Camaná, Distrito de Quilca [*Díaz, 2009*]. En la Tabla N° 8 se muestra la composición química de la mica fina empleada para el presente trabajo de investigación. Las micas fueron suministradas por la Compañía Minera Agregados Calcáreos S.A (COMACSA), la cual comercializa productos provenientes de canteras ubicadas al interior de la región peruana. La cantera de mica está ubicada en el departamento de Arequipa, Provincia de Camaná, Distrito de Quilca.

Tabla N° 8. Composición química de la mica fina (COMACSA)

Componentes	Porcentaje en Peso (%)
SiO ₂	46,2
Al ₂ O ₃	29,74
K ₂ O	10,32
MgO	2,02
CaO ₂	0,32
Fe ₂ O ₃	4,42
SO ₃	0,15

Fuente: *Ensayo realizado en el Equipo de Fluorescencia de Rayos X (ARL) - COMACSA*

Una característica interesante que presenta la mica es la afinidad de su superficie con el agua [**Cantrell, 2001**], sin embargo desde los estudios de 1918 [**Langmuir, 1918**] aún sigue siendo un tema de mucha ambigüedad. De manera general se puede comparar su capacidad de absorber agua con el espacio interlamilar en su estructura, así la mica de tipo moscovita tiene un amplio y variable espacio interlamilar entre 10 – 30 Å, mientras que el cuarzo es inferior a 2 Å [**Alvareda, 1943**].

1.9.2. Cuarzo

El cuarzo, la cual tiene una fórmula química de SiO₂ (Tabla N° 9), es un mineral compuesto de óxido de silicio, es duro, con alto punto de fusión, transparente e incoloro cuando es puro. Se pueden presentar en distintas maneras, como arena de cuarzo, grava de cuarzo, arenisca de cuarzo cuarcitas o calcedonia.

Tabla N° 9. Composición química del cuarzo

Mineral	Fórmula	Componentes	Porcentaje (%)
Cuarzo	SiO ₂	Si	46,7
		O	53,3

En la Tabla N° 10 se aprecia las principales propiedades del cuarzo. Sumado a estas propiedades, el cuarzo hace que sea el único material para ser empleados en distintas industrias, tales como en la fabricación de vidrio, cemento, en la óptica, fundición, electrónica, telecomunicaciones, instrumentos variados, agricultura, entre muchos otros.

Tabla N° 10. Principales propiedades del cuarzo

Propiedades	Cuarzo
Color	Incoloro, blanco de leche y grises
Brillo	Vítreo intenso en cristal de roca
Raya	Incolora
Dureza (Mohs)	7
Densidad (g/cm ³)	2,53 - 2,65
Resistencia a los químicos	Buena resistencia a los ácidos

Dado el auge en el área de construcción, una de las aplicaciones más recientes y resaltantes del cuarzo es en el área de la construcción en la que se emplea en la elaboración de ladrillo silico-calcáreo, esto se aprecia en la Figura N° 9.



Figura N° 9. Fabricación de ladrillos silico-calcáreos (Fuente: A. Díaz) [Díaz, 2009]

El empleo de la sílice es relativamente pequeño, limitado específicamente a la industria minero metalúrgica, del cemento, vidrio, cerámicos y fundición; sin embargo en la industria del plástico, se le emplea en forma de harina como relleno de plástico, pero su empleo es mínimo y pasa inadvertido.

Dentro de las principales exportadoras de arenas silíceas y cuarzosas en el Perú, se tienen los siguientes:

- Cia. Minera Agregados Calcáreos S.A. (COMACSA)
- Compañía Minera San Juan (Perú) S.A.
- Peruvian Crystals S.A.
- Pesantes Tanta Quispe, Jose Hipólito.
- Mineralien Export S.R.L., entre otros.

Para el presente trabajo de investigación, por la necesidad de emplear cuarzo con granulometrías muy finas, se buscó compañías dedicadas al rubro del filtro de agua, ya que estos comercializan desde gravas hasta arena de cuarzo [Díaz, 2009].

Así, el cuarzo fue suministrada por la empresa FILTERMEDIA® Minerals Supply & Services S.A.C., la cual comercializa el cuarzo en tres diferentes presentaciones, en polvo, arena y grava. En la tabla N°9 se muestra la composición química de grava de cuarzo. La empresa FILTERMEDIA® extrae el cuarzo de canteras ubicadas en el Distrito de Llocllapampa, provincia de Jauja, Junín.

Tabla N° 11. Composición química del Cuarzo - FILTERMEDIA®

Componentes	Porcentaje en Peso (%)
SiO ₂	< 99,20
Carbonatos	< 0,02
Fe ₂ O ₃	< 0,15
Sulfatos	0

Fuente: Laboratorios empresa FILTERMEDIA®

1.9.3. Marmolina

El termino marmolina se entiende como una mezcla de polvos de mármol, las cuales por lo general son empleadas como relleno en distintos fines [COMACSA, 2017]. Desde un punto de vista mineralógico, el termino mármol comprende dos acepciones: petrológica, que la define como roca calcárea metamórfica y otra comercial, que la define como una roca de cualquier composición de acepta ser pulido y que es usada en decoración y en construcción. El componente básico del mármol es el carbonato cálcico con más de 90%, con el restante considerado impurezas, las cuales otorgan las distintas variedades de colores que se encuentra en la naturaleza. Es por eso que los mármoles se clasifican de acuerdo a su color, el cual está definido por la cantidad

de calcita. Se menciona las siguientes [Klein, 1996; Díaz, 2009]: Mármoles blancos, considerados como mármoles puros, grises, amarillos, rojos, negros, verdes.

El mayor uso que se tiene con el mármol es como roca dimensionable, cortada o tallada, la cual es empleada tanto en interiores como en exteriores, como por ejemplo en mesas, decoraciones, muebles, escaleras, entre muchos otros.

La marmolina empleada en los ensayos de caracterización es suministrada por la Compañía Minera Agregados Calcáreos S.A (COMACSA), la cual comercializa dos diferentes tipos de marmolina, “marmolina 18” y “marmolina 20”. La diferencia una con respecto a otra es la granulometría, la marmolina 18 es más fina que la marmolina 20. En el presente trabajo, se empleará para el estudio, la marmolina 20 de color amarillo. En la tabla N°8 se muestra la composición química de la marmolina.

Tabla N° 12. Composición química de la Marmolina Amarilla 20 - COMACSA

Componentes	Porcentaje en Peso (%)
SiO ₂	9,72
Al ₂ O ₃	0,24
MgO	19,81
CaO	28,47
Fe ₂ O ₃	0,11
Sulfatos	0

Fuente: Ensayo realizado en el Equipo de Fluorescencia de Rayos X (ARL) - COMACSA

En la Tabla N° 13 se detallan las propiedades mecánicas del mármol de acuerdo a las investigaciones realizadas por el Instituto de geología, minera y metalúrgica INGEMMET [Díaz, 2009].

Tabla N° 13. Propiedades de mármol [Díaz, 2009]

Roca	Peso específico (g/cm ³)	Absorción de agua		Resistencia a		
		Peso %	Porosidad %	Comprensión Kg/cm ²	Tracción Kg/cm ²	Rozamiento cm ³
Mármol	2,65 - 2,85	0,2 - 0,6	0,4 - 1,8	800 - 1800	60 - 150	15 - 40

Fuente: F. Orus (1985), *Materiales de construcción*.

1.10. Investigaciones empleando cargas minerales

Se estudiarán algunas investigaciones existentes en la literatura referente al empleo de cargas minerales variadas junto a otros aditivos.

Steven P. Wilkinson et al en la patente U.S. No 6,387,985, inventaron un material en la cual en una matriz de resina acrílica adicionaron una carga compuesta por piedra natural triturada. En este caso emplearon una formulación en la cual adicionan entre 6-10% en peso de resina acrílica y entre 90-94% en peso de piedra natural triturada. Realizaron combinaciones empleando carga mineral de cuarzo con una granulometría resultante de la combinación de partículas de distintas medidas, Mesh 6 (1,7-5,6 mm), Mesh 10 (0,6-3,35 mm) y Mesh 24 (0,15-1,18 mm). La mezcla fue vertida en un molde a la cual se le aplicó vibro-compresión. Las condiciones de trabajo fueron aplicar un vacío de 26 mmHg, una presión de 1,2 bar y una vibración equivalente a 3500 vibraciones por minuto por cada 60 segundos. Se curó la mezcla por un periodo de 30 minutos a 80°C [*Wilkinson, 2002*].

Lee R. Mangrum et al., en su patente U.S. No 3,278,662, propusieron la fabricación de un material compuesto adicionando partículas de piedra. Dado el costo elevado del empleo de piedra de mármol como material decorativo, se propusieron el empleo de resinas junto a partículas de mármol triturado, en la cual se obtenga un producto con la apariencia superficial de dicho mármol. Es así que realizaron una serie de formulaciones en las que emplearon en ciertos casos partículas de mármol pasante de la malla Mesh 40 en una proporción en peso de 70-90% y resina entre 10-30% en peso. Encontrando finalmente un material que si bien es cierto no tenía una apariencia total de un mármol natural, pero si competía visualmente a un costo mucho menor [*Mangrum, 1966*].

Así mismo, en su patente U.S. No 4,698,010, Marcello Toncelli et al., patentaron un proceso de fabricación de bloques empleando partículas de piedras de distintas granulometrías junto a un agente aglutinante, este proceso realizado en vacío. Luego de tener una mezcla homogénea, esta es vaciada en un molde, al cual se le aplica presión y vibración al mismo tiempo, para finalmente obtener bloques del material compuesto para poder ser empleados directamente o poder ser cortado a tamaños que sean necesarios [*Toncelli, 1987*].

Donald H. Slocum, propuso en su patente No US 532055, la preparación de un material sintético a base de cuarcita-mármol y granito, empleando una resina poliéster. A esta mezcla se le adicionó entre 30-50% en peso de alúmina trihidratada (ATH) y

10-30% en peso de relleno (cuarcita-mármol-granito), estas últimas con una granulometría en el rango de 0,025"-0,25". Del mismo que en los anteriores casos, esta mezcla fue colocada en un recipiente en donde se le aplicó vacío y fue enfriado y agitado al mismo tiempo, eliminando las burbujas y resto de aire atrapado, por un periodo de 1-24 horas. Finalmente esta mezcla fue colocada en un molde el cual se colocó en un horno a 80°C durante 20 minutos. Así se obtuvo que el material final tenía una apariencia áspera y dura como la del granito [**Slocum, 1994**]. Del mismo modo, Koyanagi et al., patentaron el método de fabricación de un material acrílico con mármol artificial, empleando trihidróxido de aluminio. Lo innovador en esta patente, fue el empleo de polvo de polímero [**Koyanagi, 2000**].

1.11. Compuestos de superficies sólidas comerciales

Se puede definir a los materiales compuestos de superficies sólidas o en inglés "solid surface composites" como aquellos compuestos fabricados por el hombre como resultado de una combinación de cargas minerales, rellenos en una matriz de resina y pigmentos; introducido por primera vez por la empresa DuPont™ en 1967 bajo el nombre de Corian®. Se caracteriza por ser un material higiénico, no poroso, resistente a las manchas y ecológico, ideal para áreas en donde el cuidado de la salud e higiene es de suma importancia, tal como los hospitales o centros médicos [**DuPont™, 2013**].

Las principales ventajas son la de ser de alta calidad y diseño elegante, la de poseer buenas propiedades mecánicas como la tener alta resistencia al impacto y una buena resistencia al desgaste. También se distingue por su capacidad de ser reparado fácilmente y poseer así una alta durabilidad. Lo que más se distingue es la facilidad de poder fabricar una variedad de formas y tamaños a la necesidad del proyecto y sin uniones visibles [**DuPont™, 2013; Krypton®, 2017**]. Se sabe que DuPont™ introdujo los materiales compuestos de superficie sólida en el mercado, pero al expirarse su patente, diversas compañías fabricaron sus propios productos, cada uno con distintas propiedades y características. A continuación se describirá las principales características de los más resaltantes en el mercado mundial, comenzando con las del Corian®.

1.11.1. Corian®

Científicos de DuPont™ plantearon la primera formulación del producto alrededor de 1963, estos fueron Dupont Don Slocum y George Mann, 4 años después, luego de perfeccionar la técnica y la formulación, en 1967 se comienza a comercializar el producto conocido como Corian®, la cual se define como un material sintético

compuesto por 1/3 de resina acrílica, polimetil metacrilato (PMMA), y 2/3 de trihidróxido de aluminio (ATH), junto a aditivos adicionales, los cuales les da características propias del producto.

Se caracteriza por ser un material inerte, no poroso, translucido, antibacteriano, resistente a los agentes químicos y de formas y tamaños variados. Así mismo, se destaca su uso para exteriores, dado que no se decolora o se ve afectado por la incidencia de la radiación ultravioleta, y sin juntas visibles.

A pesar de que este material tiene características y propiedades muy atractivas, se tiene ciertas desventajas como la de no poder resistir temperaturas mayores a los 200°C, esto es típico en cocinas, si bien es cierto posee una alta dureza, es susceptible a ser rayada (dureza inferior al granito u otro material compuesto sintético de base mineral), así mismo su resistencia a los agentes químicos son limitados como el contacto con acetonas y ciertos solventes [DuPont™, 2013; DuPont™, 2017].



Figura N° 10. Aplicación de Corian® en exteriores. Hotel Trampolines, Riccione, Italia [DuPont™, 2017].

1.11.2. Avonite®

Esta es una superficie sólida producida por Aristech® Surface LLC, la cual forma parte de la industria de los compuestos de superficie sólida por hace más de 30 años, la cual combina propiedades como la de solidez, durabilidad y calidad estética. Avonite® está compuesto por una matriz de resina acrílica junto a un relleno de bauxita natural y pigmentos naturales. Al igual que el Corian®, este también puede producirse sin juntas

visibles, no es poroso, translucido y puede ser reciclado [*Affinity Surfaces, 2013; Affinity Surfaces, 2017*]. En la Figura N° 11 se aprecia un ejemplo del uso del producto Avonite® en espacios públicos y de diseños variados.

La innovación propuesta por la empresa Aristech® Surface LLC es la de fabricar su producto ADVANC3™, la cual consiste en el aplacado de superficies de distintos materiales, ahorrando costos sobre las superficies solidas tradicionales, ya que se emplea menos volumen de material, y se mantiene se cierta forma las propiedades de una material compuesto de superficie sólida [*Affinity Surfaces, 2017*].



Figura N° 11. Aplicación de Avonite® en espacios públicos-sala de recepciones.

1.11.3. Krion®

Al igual que muchas otras empresas, Systempool, empresa del grupo Porcelanosa™ desarrolló su producto denominado Krion®, la cual se caracteriza por guardar mucha similitud a la piedra natural. Compuesto por 2/3 de minerales naturales y 1/3 de resinas acrílicas (polimetil metacrilato). Dentro de sus características más resaltantes se puede mencionar la ausencia de poros en su estructura, así mismo posee una alta dureza, resistencia y es simple en cuanto a su reparación, cuidado y limpieza. Otra de sus cualidades es que puede diseñarse secciones curvas y ser moldeado por inyección, posibilitando la creación de nuevos diseños.

En la Tabla N° 14 se detallan las propiedades más resaltantes que posee el Krion®. Como se aprecia, guarda similares propiedades al Corian®. La única diferencia resaltante es el precio con el que se comercializa el Krion®, el cual es mucho menor que el del Corian® [*DuPont™, 2013; DuPont™, 2017*].

Para el presente trabajo de investigación, se planteó analizar y estudiar una plancha de Krion®, con la finalidad de poder comparar los resultados de los ensayos con las

expuestos en su ficha técnica comercial y emplearlo como material de referencia para los ensayos de fabricación posteriores.

Tabla N° 14. Propiedades del Krion® [DuPont™, 2013; DuPont™, 2017].

Propiedades Físicas

Propiedad	Resultado	Unidades
Dureza Rockwell M	> 85	HRM
Densidad	1.710 - 1.746	g/cm ³

Propiedades Mecánicas

Propiedad	Resultado	Unidades
Módulo de flexión	8500 - 11900	MPa
Resistencia a la flexión	60 - 78	MPa
Módulo de tracción	9380 - 11325	MPa
Resistencia a la tracción	40 - 60	MPa
Resistencia al desgaste	0,18	% wt / 25 rev.

Propiedades térmicas

Propiedad	Resultado	Unidades
Resistencia al fuego	Aceptable	

La empresa “Piedras y Anexos” fue el proveedor del producto comercial Krion®, de una plancha de 150 x 61 x 1.27 cm. en la cual se distribuyeron de la manera más eficiente las probetas necesarias para los ensayos de caracterización. Dentro de los ensayos considerados para la distribución de la plancha se tiene el ensayo de tracción, flexión, desgaste, dureza, HDT, VICAT, resistencia al fuego, entre otros. Las probetas fueron cortadas por un sistema de corte por chorro de agua y en algunos casos, de acuerdo a la rigurosidad en las tolerancias dimensionales de las normas, se procedió a un segundo proceso de maquinado.

1.12. Aplicaciones de compuestos de superficie sólida

Como se detalló líneas arriba, existe una gran variedad de materiales compuestos de superficies sólidas en el mercado, diferenciándose en algunos casos por su composición, en la cual emplean distintos polímeros y rellenos, como cargas minerales naturales y artificiales en su mezcla. Así se tiene por mencionar algunos, en la Figura N° 12 al Zodiaq® de la empresa Dupont™, el cual es un producto que está compuesto

por 93% de cuarzo natural, dándole características únicas de belleza y resistencia mecánica [**Zodiaq®**, 2006]



Figura N° 12. Mesa diseñada a la medida hecho de Zodiaq®

Dado la formulación empleada en la fabricación de los materiales compuestos de superficie sólida, en la cual combinan características únicas en un solo producto como el de belleza, alta resistencia, variedad de colores y en especial una adaptabilidad a un sinfín de diseños; estos son empleados en distintas industrias. Tal es el caso de su uso en espacios interiores como en la fabricación de sobremesas en las cocinas, hasta en espacios exteriores como se aprecia en la Figura N° 13 en las paredes y techos de edificios, clínicas y hospitales, teniendo un uso especial en estos últimos por sus características antibacterianas [**DuPont™**, 2013; **DuPont™**, 2017].

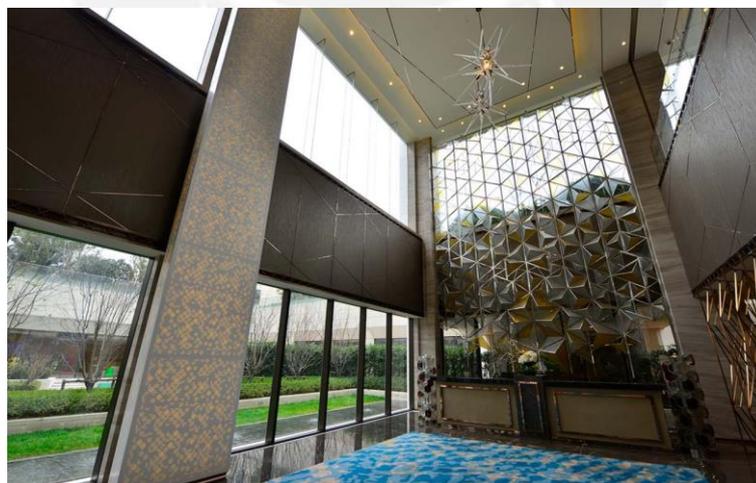


Figura N° 13. Paredes fabricadas de Krion®. One Park Shangai by Wilson Associates [**Krion®**, 2017]

Capítulo II

En este capítulo se describirá la metodología experimental a desarrollarse en el presente trabajo de investigación, con la finalidad de cumplir con los objetivos propuestos, también se enumerará los diferentes equipos, instrumentos y materiales empleados a lo largo de todos los ensayos realizados. Se detallará el diseño experimental, el cual abarcará desde la síntesis del jarabe parcialmente polimerizado de polimetil metacrilato, hasta la fabricación de los materiales compuestos reforzados con trihidróxido de aluminio y con cargas minerales no metálicas de origen nacional. Dentro de la explicación, se detallarán los ensayos normalizados empleados en los diferentes materiales compuestos fabricados.

2. Metodología experimental

Se explicará de manera detallada los materiales empleados para la fabricación del material compuesto, así mismo los equipos empleados para la obtención del producto final y aquellos empleados para los distintos ensayos de caracterización. Seguidamente se detallará el diseño experimental y los distintos ensayos normalizados.

2.1. Materiales, equipos e instrumentos.

2.1.1. Materiales

Los materiales empleados para la fabricación del material compuesto se pueden dividir de acuerdo a la etapa de fabricación. Así en la primera parte se usará monómero metil metacrilato, iniciador peróxido de benzoilo (PBO), agente de transferencia de cadena etilenglicol dimercaptoacetato (EGDMA), con los cuales se elaborará un jarabe. En la segunda parte, se añadirá trihidróxido de aluminio (ATH), componente principal en los materiales compuestos de superficie sólida, y un agente entrecruzador etilenglicol dimetacrilato (EGDMA). Finalmente, al material compuesto fabricado, se le adicionarán cargas minerales no metálicas de origen nacional, como el cuarzo, la mica y marmolina.



Figura N° 14. Elaboración del jarabe – agitación de los reactivos.

A. Jarabe

El jarabe, Figura N° 14, se obtuvo a partir de la síntesis del monómero metil metacrilato, el cual se caracteriza por tener un porcentaje de conversión de 30% de PMMA, una viscosidad inherente de 0,30 dl/g a 20°C y un peso molecular de 55000 g/mol. Este jarabe fue elaborado como parte de una investigación previa realizada en colaboración del autor de este trabajo, que condujo a la realización del trabajo de tesis: "Elaboración y caracterización de materiales compuestos a partir de metacrilato de metilo y trihidróxido de aluminio" [Lucas, 2017].

B. Etilenglicol dimercaptoacetato

Empleado como agente de transferencia de cadena, el etilenglicol dimercaptoacetato (EGDM) es un líquido incoloro con una pureza mayor al 95% con un punto de ebullición de 138°C y una densidad de 1,30 g/ml a 20°C. Se empleó EGDM suministrado por la empresa Merck (ver Anexo N°1).

C. Entrecruzador

Se usó un agente entrecruzador, etilenglicol dimetacrilato (EGDMA), mostrado en la Figura N° 15 derecha, el cual junto al PBO y el ATH, fueron añadidos al jarabe. Su adición se da con la finalidad de entrecruzar las cadenas poliméricas de polimetil metacrilato que se van formando durante la etapa de curado en el horno, de tal manera que se obtenga un producto con propiedades mecánicas determinadas. El EDGMA fue suministrado por la compañía Merck Perú (ver Anexo N°1).



Figura N° 15. Peróxido de Benzoilo PBO (izquierda) y etilenglicol dimetacrilato EGDMA (derecha).

B. Peróxido de benzoilo

El iniciador empleado en la mezcla polimérica fue el peróxido de benzoilo (PBO), como se puede observar en la Figura N° 15 izquierda, suministrado por la compañía Merck Perú, se presenta en partículas equiaxiales de color blanco con una pureza de 75%, posee 25% H₂O con una masa molar de 242.23 g/mol y tiene un punto de fusión de 100°C a 105°C (ver Anexo N°1).

E. Trihidróxido de aluminio

Como refuerzo y agente retardador de llama se empleó el trihidróxido de aluminio, Figura N° 16 (c), la cual posee una granulometría de -M200+M325 (74 – 44 µm) y un peso específico equivalente de 2,42; suministrado por la Corporación J.M. Huber Corporation – HUBER Fire Retardant Additives (ver Anexo N°1). Su nombre comercial es Onyx Elite® 255 y viene en presentaciones de sacos de 15 kg.

F. Cargas minerales

Dentro de la gran variedad de minerales no metálicos existentes en el Perú, se seleccionó tres diferentes minerales, cuarzo, mica y marmolina. La selección de estos se dan principalmente por cuatro motivos resaltantes, por su fácil acceso para su obtención, por su abundancia en las distintas canteras del territorio peruano, su bajo precio de venta a nivel local y por su apariencia visual y estética.

F.1 Mica

Dentro del estudio del material compuesto con cargas minerales no metálicas nacionales, se tiene a la mica, Figura N° 16 (d), la cual viene en presentación de hojuelas, suministrada por la Cía. Minera Agregados Calcáreos (COMACSA), la cual posee sus canteras en el departamento de Arequipa, Provincia de Camaná, Distrito de Quilca (ver Anexo N°1).

F.2. Marmolina

Otra carga mineral empleada como relleno fue la marmolina, que es arena o granos de mármol, la cual ha sido molida a granulometrías estandarizadas de acuerdo a la necesidad, como se observa en la Figura N° 16 (a). La marmolina empleada en los diversos ensayos del presente trabajo de investigación es suministrada por la Cía. Minera Agregados Calcáreos (COMACSA), la cual comercializa dos diferentes tipos de marmolina, “marmolina 18” y “marmolina 20”. En el presente trabajo de investigación

se empleará “marmolina 20”, la que se caracteriza por tener una granulometría más fina (ver Anexo N°1).

F.3. Cuarzo

La tercera carga mineral empleada fue el cuarzo, Figura N° 16 (b), se empleó un cuarzo denominado “polvo de cuarzo”, debido a su granulometría –M140+M230. Este polvo de cuarzo es suministrado por la empresa FILTERMEDIA® Minerals Supply & Services S.A.C, la cual extrae el mineral de cuarzo de sus canteras ubicadas en el Distrito de Llocllapampa, provincia de Jauja, Junín (ver Anexo N°1).



Figura N° 16. Cargas minerales no metálicas. (a) Marmolina, (b) Polvo de cuarzo, (c) Trihidróxido de aluminio (ATH) y (d) Mica fina.

2.1.2. Equipos

Primero se describirá los componentes y equipos empleados para la fabricación del material compuesto y posteriormente se detallarán los equipos empleados para los distintos ensayos de caracterización a los cuales han sido sometidos los materiales compuestos fabricados, así como aquellos empleados para la caracterización de las cargas minerales no metálicas.

A. Prensa hidráulica manual

La prensa, Figura N° 17 izquierda, funciona con aceite que es bombeado de forma manual hacia la cámara del pistón, lo que genera el movimiento lineal del embolo hacia arriba y una fuerza máxima de 20 toneladas. Para aplicar presión al jarabe de MMA/PMMA mezclado con ATH y/o CMN, el cual es vertido en el molde de Alumold, se ha diseñado un sistema de compresión el cual garantiza un completo cerrado del molde, al cual se le aplica una fuerza equivalente a 15 Tn; así mismo, la prensa cuenta con un sistema de extracción del material compuesto fabricado.

C. Mufla eléctrica

La mufla eléctrica usa convección forzada de aire para calentar. Su temperatura máxima de trabajo es 300 °C y precisión de ± 1 °C. El calentamiento se da por unas resistencias eléctricas que trabajan a 220V y el flujo de aire es originado por un ventilador radial. La fFigura N° 17 derecha, muestra una fotografía de la mufla. Será empleada en la etapa final de curado, secado de las muestras para los diversos ensayos, entre otros.



Figura N° 17. Prensa Hidráulica (izquierda) y mufla eléctrica (derecha)

D. Campana extractora de gases

La campana utilizada, Figura N° 18, corresponde al modelo GM-STD 1.2M3 de la empresa GESMIN S.R.L. Está constituido principalmente por una cabina resistente a la corrosión, una puerta deslizante y un sistema de extracción de gases. La campana ha sido certificada según estándares internacionales (ANSI/ASHRAE 110-1995) y es adecuada para la extracción de gases orgánicos. Cuenta con un motor eléctrico de 2HP que hace girar un rotor de polipropileno capaz de generar una velocidad de succión de 0,65 m/s cuando la puerta completamente está abierta. Considerando que, la velocidad mínima debe ser de 0,5 m/s a estas condiciones, entonces, la campana extractora cumple satisfactoriamente este requisito y, por tanto, es segura para el trabajo con gases.



Figura N° 18. Campana extractora

E. Balanza digital

Para pesar de elementos de mayor tamaño o cantidad, tales como el trihidróxido de aluminio, la mezcla polimérica en los moldes, entre otros, se empleó una balanza digital Kambor®, Figura N° 19-a, con una capacidad de 30 kg y precisión de ± 5 g.

F. Balanza analítica

Para pesar los reactivos químicos, jarabe y muestras pequeñas, se empleó una balanza analítica Mettler Toledo Clase ML204/01, tal como se muestra en la Figura N° 19-b, la cual brinda una precisión de 0,0001 g. y una capacidad máxima de 220 g.



Figura N° 19. (a) Balanza digital Kambor y (b) Balanza analítica Mettler Toledo Clase ML204/01

G. Reactor de polimerización

El reactor utilizado corresponde al modelo 5112-G-SS-6B-M-230-VS.12-200-MH1-4848 de la compañía Parr Instrument Company. Este equipo, fFigura N° 20, está compuesto por un vaso de vidrio de 1500 ml de capacidad que es capaz de soportar una presión y temperatura máxima de 150 psi y de 225 °C respectivamente, una chaqueta eléctrica de calentamiento de 550 W (220 V), un eje de agitación con un par de paletas de alabes planos orientados a 45°C que es impulsado por un motor eléctrico de 1/8 HP cuya velocidad puede variar entre 0 y 350 RPM, un serpentín de enfriamiento y un sistema de control de temperatura tipo PID, designado por Parr como controlador 4848, que se retroalimenta por una termocupla tipo J.

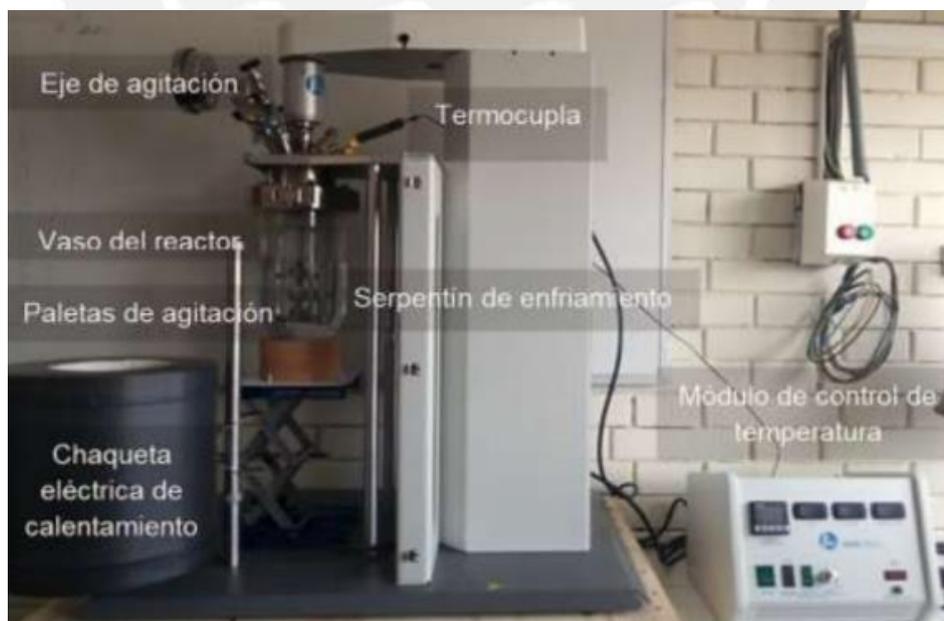


Figura N° 20. Reactor y controlador Parr empleado para la síntesis del jarabe.

La principal ventaja del reactor es que éste hace posible que las reacciones de polimerización se desarrollen a temperatura constante. Asimismo, considerando que la mezcla contenida en el vaso está siendo agitada continuamente, la difusión se ve favorecida y esto contribuye con que la mezcla sea mucho más homogénea.

H. Moldes

El molde es utilizado para la fabricación de placas de material compuesto a partir de la mezcla del jarabe de MMA/PMMA junto a un refuerzo de trihidróxido de aluminio (ATH) y con cargas minerales no metálicas de origen nacional (CMNMP). El material a partir del cual se fabricaron los componentes del molde se conoce comercialmente como Alumold que es una aleación de aluminio de alta resistencia y de buenas propiedades térmicas como se observa en la Tabla N° 15.

Tabla N° 15. Propiedades del Alumold – Aceros Bohler del Perú.

Propiedad	Valor	Unidad
Coefficiente lineal de expansión térmica (20-100°C)	2,37 x 10 ⁻⁵	°C ⁻¹
Densidad	2800	kg/m ³
Módulo de elasticidad	72000	N/mm ²
Conductividad térmica	153	W/m.°C
Calor específico	857	J/kg.°C
Difusividad térmica	6,38 x 10 ⁻⁵	m ² /s
Dureza	170	HB
Resistencia a la fluencia al 0,2%	525	N/mm ²
Resistencia a la tracción	575	N/mm ²

El molde está compuesto por tres partes obtenidas por mecanizado de planchas de Alumold; estas son: (1) un cuerpo, (2) una tapa y (3) una placa de extracción, esto se aprecia en la Figura N° 21 (superior). Cuando el molde está completamente cerrado, Figura N° 21 (inferior), su cavidad tiene la forma, dimensiones y volumen del producto final. Además de contemplar la geometría de la placa, el diseño del molde se llevó a cabo considerando que este sería utilizado en un proceso de moldeo por compresión.

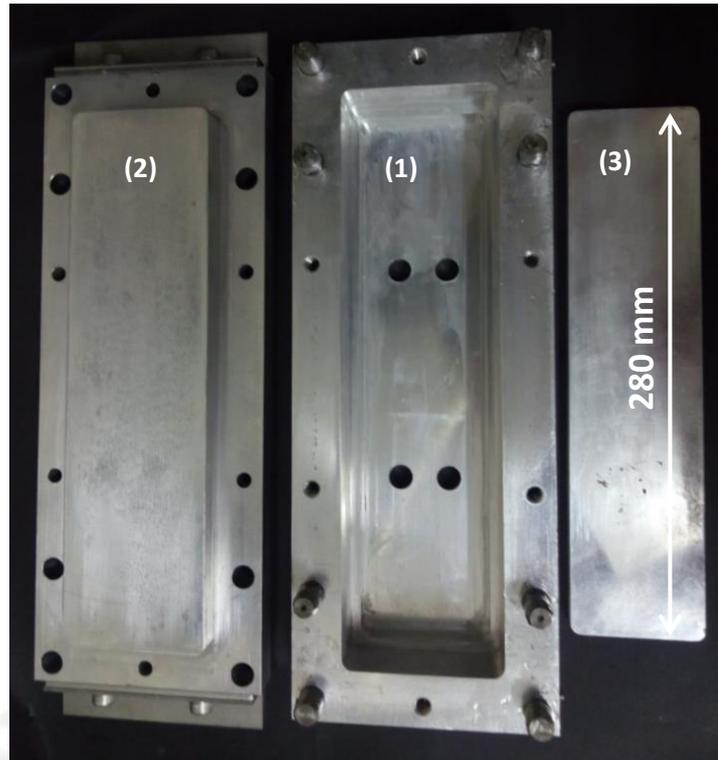


Figura N° 21. Partes del molde de ALUMOLD empleado para la fabricación del material compuesto (Superior) y el molde completamente cerrado (inferior).

2.1.3. Instrumentos

A. Materiales para ensayos

Dentro de esta sección se pueden dividir en dos grupos, los materiales para ensayos de vidrio y los materiales adicionales. Así entre los materiales de vidrio empleados en los distintos análisis y pruebas ponemos mencionar los vasos de precipitados, placa de Petri, tubos de ensayo, entre otros. Como materiales adicionales se puede nombrar el soporte universal, empleado para los ensayos de resistencia al fuego.

B. Taladro de velocidad variable

Una vez colocado en un recipiente de acero inoxidable el jarabe junto los agentes químicos, ATH y cargas minerales, esta debe agitarse y mezclarse hasta el punto en el cual las partículas estén embebidas dentro del jarabe de manera uniforme, para lo cual se emplea una taladradora manual con regulador de velocidad marca y modelo Bosch GSB 16 RE, la cual junto a una paleta, mezclarán y al mismo modo impedirán la generación de burbujas dentro de la masa polimérica (Figura N° 22-izquierda).

D. Termocupla de contacto

Empleada para la medición de la masa polimérica dentro del molde en la etapa de curado. Se hace uso de una termocupla tipo k, como se muestra en la Figura N° 22-derecha, la cual por un extremo está conectada directamente a la pared del molde, separada por 5 mm de la masa polimérica y en el otro extremo, está conectada a un *display* el cual indica la temperatura en la que se encuentra la masa polimérica.



Figura N° 22. Taladradora manual empleado para la mezcla del material compuesto (izquierda) y Termocupla de contacto tipo k (derecha).

C. Tamices

Son empleados para la selección y clasificación de las partículas en función a su tamaño o granulometría. Para obtener una granulometría homogénea de la arena sílice, empleado para el ensayo de resistencia a la abrasión, se necesita arena sílice AFS 50/70, es decir partículas de arena pasante de la malla mesh 50 (0,297 mm) y la arena no pasante de la malla mesh 70 (0,210 mm). En la Tabla N° 16 se muestran los tamaños de los tamices empleados, en función al material y su respectiva norma ASTM.

Tabla N° 16. Tamaño de tamices empleados (ASTM E11-17)

	Norma ASTM	Requisito de granulometría	Tamaño Nominal	Observaciones
Arena Sílice	ASTM G65-16	AFS 50/70	Mesh 50 (0,297 mm) Mesh 70 (0,210 mm)	Mesh 50 pasante y Mesh 70 retenido.
Cargas minerales no metálicas	ASTM C136M-14 ASTM E11-17	-	Mesh 200 (0,074 mm) Mesh 270 (0,053 mm)	Granulometría definida en función a los experimentos.

E. Vernier digital

El vernier digital es un instrumento de medición, empleado en diversas actividades, tales como la medición de los tamices empleadas para el análisis granulométrico, y otras mediciones. El vernier empleado para nuestras mediciones, fue el modelo MITUTOYO 500-196-30B mostrado en la Figura N° 23 (izquierda), la cual tiene un rango de medición de 0 a 150 mm con 0.0005" incrementos de precisión.

Este calibrador posee una pantalla digital la cual cuenta con dos botones, una es para el inicio y apagado, y la otra es empleada de tal manera que al presionarlo, automáticamente la pantalla nos registre un valor de 0.00 mm.



Figura N° 23. Vernier digital Mitutoyo 500-196-30B (izquierda) y Desecador de laboratorio (derecha)

F. Desecador

El método más conocido y común para eliminar la humedad, es introduciendo el sólido a una estufa por cierto tiempo y temperatura. Sin embargo, este método no es recomendable para aquellas partículas que sean higroscópicas y evitar la absorción de agua, así es por lo que se emplea los desecadores. Los desecadores contienen dos compartimentos tal como se observa en la Figura N° 23 (derecha), en la parte superior se colocan las muestras a las que se les desea eliminar la humedad, y en la parte inferior el desecante, en este caso se tiene el gel de sílice.

2.2. Procedimiento experimental

La parte experimental del trabajo de investigación comprende cuatro partes bien definidas.

- Primera etapa: Caracterización de materiales: krion® y cargas minerales.
- Segunda etapa: Elaboración del jarabe MMA/PMMA.
- Tercera etapa: Fabricación del material compuesto de PMMA/ATH.
- Cuarta etapa: Fabricación del material compuesto de PMMA/ATH y adición de cargas minerales no metálicas nacionales.

Se evaluará el comportamiento de los materiales compuesto por medio de cuatro ensayos normalizados: Dureza, flexión, resistencia al desgaste, resistencia al fuego y un análisis final de calidad estética. Para garantizar la fiabilidad en los resultados, se ensayaran dos muestras fabricadas con la misma formulación y parámetros de polimerización, a partir de las cuales se obtendrán seis probetas para cada ensayo.

Los materiales compuestos guardaran la forma y geometría del molde cuyas dimensiones son 75 x 280 x 12,7 mm. Cada placa será dividida en 3 probetas para el ensayo de flexión, la cual por duplicado se tendrán 6 probetas por formulación, finalmente en la Tabla N° 17 se muestran la cantidad de probetas de acuerdo a cada ensayo.

Tabla N° 17. Cantidad de probetas para los respectivos ensayos de caracterización

	Ensayo de Flexión	Ensayo de Dureza	Ensayo de Desgaste	Ensayo de Resistencia al Fuego	Apariencia estética
Cantidad de probetas según formulación	66	132	66	33	22

Primero se inspeccionará el aspecto estético de los materiales fabricados, esto comprende observar el estado de la superficie, determinar la presencia o no de imperfecciones, defectos o algún indicador que represente una falta de homogeneidad en las superficies. Luego se cortará las placas en 3 probetas, las cuales serán ensayadas mediante la prueba de flexión para determinar el módulo de flexión y su resistencia máxima a la flexión. En la Figura N° 24 se tiene probetas para el ensayo de flexión, con dimensiones de 12 x 20 x 275 mm.



Figura N° 24. Placa de PMMA/ATH dividida en 3 probetas para el ensayo de flexión.

Luego de realizar el ensayo de flexión a las 6 probetas, se tendrá un total de 12 extremos, esto como resultado del ensayo, debido a que cada probeta ha sido partida en la mitad aproximadamente.

Para garantizar la repetitividad de las formulaciones, dado que cada formulación es realizada dos veces, se toma dos probetas, una de cada formulación y se analiza los resultados obtenidos del ensayo de dureza. Así mismo se tomarán 5 probetas para el ensayo de resistencia al fuego y 5 probetas para el ensayo de resistencia al desgaste, sumando finalmente un total de 12 probetas destinadas a los ensayos de dureza, resistencia al fuego y resistencia al desgaste.

En la Tabla N° 18 se detalla el total de formulaciones elaboradas en los distintos ensayos en el presente trabajo de investigación. Aquí se detalla que primero se evaluará el efecto de la presión y el agente desmoldante sobre el material compuesto obtenido, luego la temperatura y tiempo de curado. Uno de los puntos centrales de la investigación es el análisis del comportamiento del material compuesto variando la proporción en peso del iniciador, entrecruzador y trihidróxido de aluminio.

Tabla N° 18. Formulaciones empleadas de acuerdo al estudio realizado

Formulación	Estudio	Formulación	Estudio
CP-SD	Prensado y desmoldante	MC-PBO-0,00	Variación del Iniciador Peróxido de benzoilo (PBO)
CP-CD		MC-PBO-0,10	
SP-CD		MC-PBO-0,17	
IP-CD		MC-PBO-0,25	
MC-T-85	Temperatura y tiempo de curado	MC-PBO-0,50	Variación del entrecruzador (EGDM)
MC-T-75		MC-EGDMA-0,0	
MC-R-65		MC-EGDMA-1,0	
MC-R-60		MC-EGDMA-1,5	
		MC-EGDMA-2,0	
		MC-EGDMA-3,0	
		MC-ATH-6040	
	MC-ATH-5050	Variación de ATH	
	MC-ATH-4060	Variación carga mineral no metálica nacional	
	MC-Cuarzo		
	MC-Mica		
	MC-Marmolina		

En la parte final del presente trabajo de investigación, se adicionarán cargas minerales no metálicas de origen nacional (CMNMPN), en donde se evaluará las mismas propiedades de los materiales compuestos PMMA/ATH. Las formulaciones se realizarán de acuerdo a la Tabla N° 19.

Tabla N° 19. Proporciones en pesos estudiados de las CMNMP

Formulación	CMNMP	CMNMP* (%)	Granulometría y/o tipo de CMNMPN (μ m)
MC-Cuarzo	Cuarzo	2,5 – 5,0 – 7,5 - 10,0	-M140+M230 -M400+M250
MC-Mica	Mica	2,5 - (57,5% ATH)	Mica Fina
MC-Marmolina	Marmolina	2,5 - (57,5% ATH)	Marmolina 20

CMNMPN: Carga mineral no metálica de origen nacional

De la Tabla N° 19 se observa que en la formulación del cuarzo, se empleará 4 diferentes proporciones en peso y dos diferentes granulometría; la finalidad es determinar la granulometría más recomendable así como la proporción en peso de la

carga más conveniente, evaluando su dureza y su aspecto visual final. Obtenido estos valores, granulometría y porcentaje, se considerará la misma proporción en peso para las cargas minerales de mica y marmolina. En la Tabla N° 19 se detalla que la suma de proporciones del ATH y carga mineral no metálica sea igual a 60% en peso.

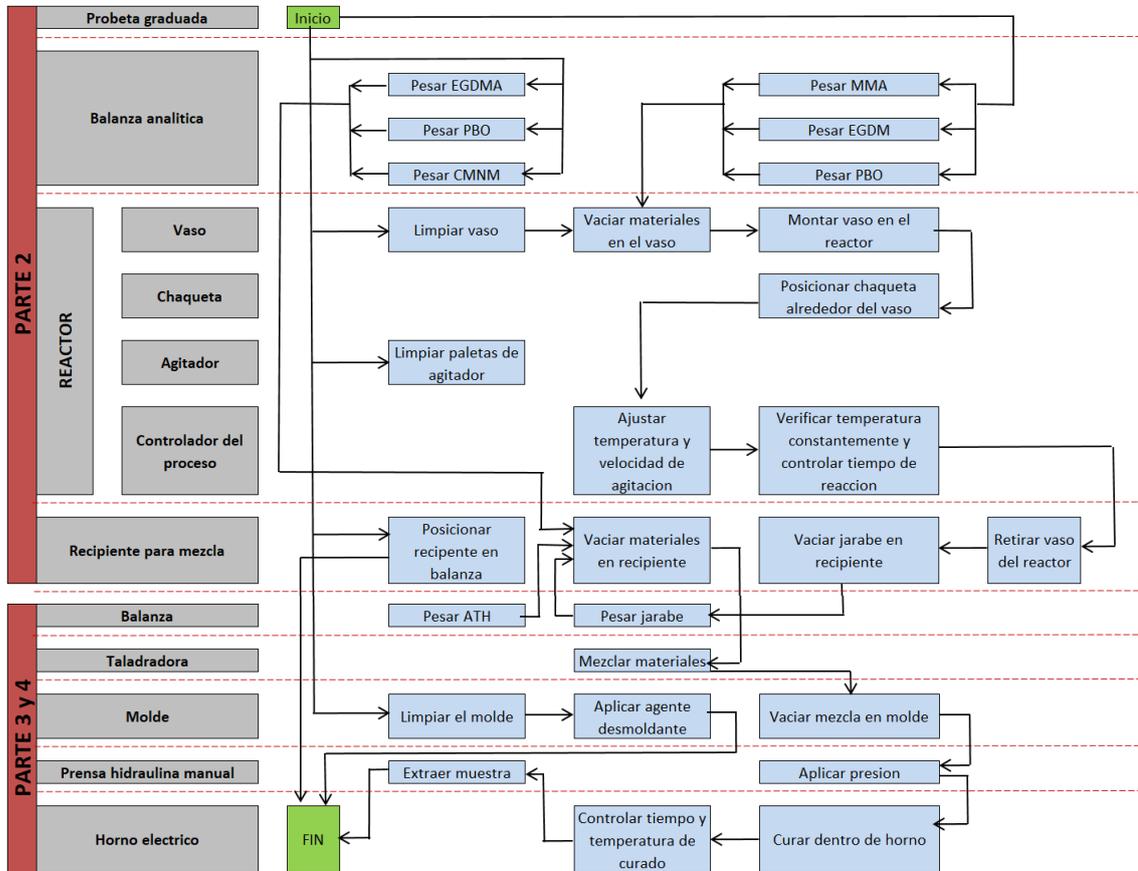


Figura N° 25. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las placas de materiales compuestos

Como resumen de lo escrito líneas arriba, en la Figura N° 25 se muestra un diagrama de flujo de procesos de la fabricación de placas de materiales compuestos considerando desde la “Etapa 2” hasta la “Etapa 4”.

2.2.1. Primera etapa: Caracterización de materiales

Dado la disponibilidad del producto, el costo y por las referencias de la patente U.S. No 3,847,865 [Duggins, 1974], se tomará como material de referencia al Krion®, el cual, de acuerdo a al punto 1.11.3, es un material compuesto de superficie sólida comercializada por el grupo Porcelanosa, el cual comparado con al Corian®, es mucho más económico y poseen propiedades muy similares. Este material será caracterizado mediante diferentes ensayos normalizados, simultáneamente se estudiarán diversas cargas minerales no metálicas de origen nacional (CMNMN) con la finalidad de poder

emplearlas como relleno en el material compuesto fabricado y obtener un producto con determinadas propiedades estéticas y mecánicas.

A. Caracterización del producto comercial Krion®

La empresa “Piedras y Anexos” fue el proveedor de una plancha de 150 x 61 x 1.27 cm de Krion®, en la cual se distribuyeron todas las probetas necesarias para los ensayos de caracterización detallados en la Tabla N° 20. Las probetas se cortaron mediante un sistema presurizado de chorro de agua y de acuerdo a la rigurosidad en las tolerancias dimensionales, se realizó un segundo proceso de maquinado.

Tabla N° 20. Ensayos realizados al producto comercial krion®.

Propiedad	Norma
Ensayo de tracción	ASTM D638-14
Ensayo de flexión	ASTM D790-15
Dureza Rockwell M	ASTM D785-08
Dureza Shore D	ASTM D2240-15
Resistencia al desgaste	ASTM G65-16
Temperatura de ablandamiento - VICAT	ASTM D1525-09
Temperatura de ablandamiento - HDT	ASTM D648-16
Resistencia al fuego	ASTM D3801-10
Absorción de humedad	ASTM D570 – 98
Ensayo de resistencia al manchado	
Ensayo de rugosidad	
Ensayo de contenido de carga mineral	

A.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción mostrado en la Figura N° 26 se llevó a cabo según la norma **ASTM D638-14**. Se ensayaron 10 probetas a una velocidad de 5mm/min. Se deben seguir los siguientes pasos:

- i) Las 10 probetas obtenidas a partir de la plancha de Krion® son cortados de acuerdo a las medidas recomendadas en la norma ASTM D638-14, empleando un sistema de corte por chorro de agua.
- ii) Seguidamente, de acuerdo a la Figura N° 26, se posiciona una probeta y se ajusta la mordaza inferior, para después ajustar la mordaza móvil. Dado que el

material compuesto se deformará al ser aplastado en la zona de las mordazas, estas zonas sufrirán una expansión volumétrica como resultado de dicho aplastamiento y la probeta pandeará. El equipo puede medir el alargamiento de la probeta y la fuerza necesaria para generar tal alargamiento.



Figura N° 26. Ensayo de tracción a una probeta de Kevlar en el equipo de Tracción Universal Zwick/Roell Z750

- iii) Luego según los valores medidos, el esfuerzo normal máximo (σ_{BT}) se calcula con la Ecuación N° 1.

$$\sigma_{BT} = \frac{\max \{F_1, F_2, \dots, F_n\}}{a_p \cdot e_p} \rightarrow \sigma_M = \frac{F_M}{A_0} \quad \text{Ecuación N° 1}$$

- iv) De la misma forma, la deformación unitaria a la rotura con la Ecuación N° 2.

$$\varepsilon_{TM} = \frac{100 \Delta L_R}{L_0} \quad \text{Ecuación N° 2}$$

- v) Por otra parte, debido a que la mayoría de materiales compuestos ensayados exhiben un comportamiento lineal, se calculará el módulo elástico secante. Para ello se toman dos puntos de la curva esfuerzo vs deformación que estén contenidos en el rango lineal y el módulo secante se calcula con la Ecuación N° 3.

$$E_{ST} = \frac{\sigma_{T2} - \sigma_{T1}}{\varepsilon_{T2} - \varepsilon_{T1}} \quad \text{Ecuación N° 3}$$

A.2. Ensayo de flexión

El ensayo de flexión se llevó a cabo en un equipo Zwick/Roell como se muestra en la Figura N° 27, según la norma **ASTM D790-15**. Se ensayaron 10 probetas de acuerdo a los siguientes pasos:

- i) Las 10 probetas obtenidas a partir de la plancha de Krypton® fueron cortadas de acuerdo a las medidas recomendadas en la norma ASTM D790-15 empleando un sistema de corte por chorro de agua. Luego, se mecanizaron para obtener las dimensiones finales.
- ii) Posicionada la probeta sobre los soportes del equipo, se desciende el cabezal móvil, de tal manera que esté en contacto con la probeta (Figura N° 27). Seguidamente se programa el software según los parámetros establecidos.
- iii) Una vez realizado los ensayos, con los valores obtenidos hallaremos el valor de la resistencia a la flexión mediante la Ecuación N° 4:

$$\sigma_F = \frac{3F \times L_P}{2h^2 \times b} \quad \text{Ecuación N° 4}$$

- iv) El módulo elástico secante también se calcula con la Ecuación N° 4, pero la deformación unitaria se calcula con la Ecuación N° 5, donde D es la deflexión de la barra, d es el espesor y L es la longitud entre apoyos.

$$\varepsilon_F = \frac{6Dd}{L^2} \quad \text{Ecuación N° 5}$$

- v) Estos últimos valores obtenidos son analizados mediante la norma **ASTM E178-16^a**, la cual mediante análisis estadísticos permitirá excluir los valores atípicos.

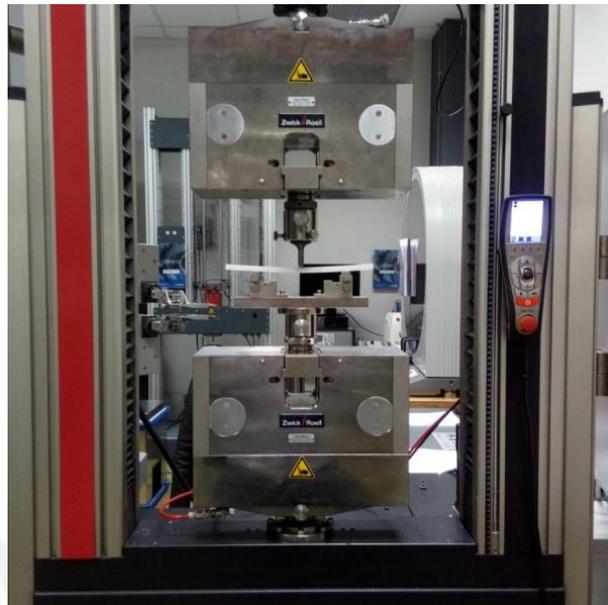


Figura N° 27. Ensayo de flexión del Krion en el equipo Zwick/Roell Tensile Testing

A.3. Ensayo de dureza

El ensayo de dureza, se llevó a cabo según la Norma **ASTM D785-08(15)** y **ASTM D2240-15**. Se ensayaron 10 probetas en dos diferentes equipos de dureza, el equipo Rockwell 2002T en escala Rockwell M (Figura N° 28), y un segundo equipo DigiTest en escala Shore D.

Según sea la escala en la que se tome las durezas, se deben seguir los siguientes pasos:

- i) A partir de la plancha de Krion[®], se maquinó 10 probetas con las medidas que indica la norma **ASTM D785-08**.
- ii) Para la toma de dureza en escala Rockwell, de acuerdo a la norma, se empleará el procedimiento A y la escala M, la cual indica una precarga inicial de 10kg con la finalidad de eliminar la deformación elástica, seguidamente se le aplica una carga de 100 kg a compresión. El indentador empleado tiene un diámetro de 1/4".
- iii) Para la toma de dureza en escala Shore se considera la escala D, usando un indentador cónico de 30° con un diámetro de 0.055".

iv) En ambos casos, la primera toma de dureza no se reporta, dado que esta medición se realiza para que el indentador se posicione correctamente en su ubicación final, evitando posibles errores y para así poder realizar la toma de durezas siguientes.



Figura N° 28. Equipo Rockwell 2002T en escala Rockwell M

A.4. Ensayo de resistencia al desgaste

El ensayo de desgaste se llevó a cabo según la Norma: **ASTM G65-16**. Se ensayaron 10 probetas según los siguientes pasos:

- i) Las probetas fueron obtenidas a partir de una plancha de Krypton®, las cuales fueron cortadas al igual que las demás, mediante un sistema de corte de chorro de agua.
- ii) Se estableció los parámetros de trabajo, siendo estos el método “D”, la cual nos indica que se debe usar una fuerza de 4.5 N, 6000 revoluciones y una abrasión lineal de 4309 m.
- iii) Seguidamente se debe analizar las condiciones del equipo antes del ensayo, esto abarca el estado de la rueda de caucho, el sujetador de probetas este debidamente colocado y que el flujo de arena en la set de descarga sea el correcto de acuerdo a norma. Esto último se calcula pasando arena por cierto periodo de tiempo para posteriormente pesarlo, determinando si está dentro del valor recomendado por norma. Dentro de este punto se debe considerar las revoluciones que presenta la rueda (rpm), dimensiones y dureza (Figura N° 29).

iv) El abrasivo empleado será arena sílice AFS 50/70, esto quiere decir que se usará como abrasivo a la arena pasante de la malla Tyler N°50 y la arena retenido (no pasante) de la malla Tyler N°70. De esta manera se garantiza una granulometría estándar y representativa para el ensayo.

v) Dado que se trata de un proceso de desgaste progresivo, se debe tener en cuenta el desgaste de la rueda a medida que se van realizando los ensayos, ya que es posible que se presenten altos porcentajes de desgaste después de ciertos números de ensayos.

vi) Finalmente se realiza los ensayos y se calcula el porcentaje de peso perdido durante 25 revoluciones de acuerdo a la Ecuación N° 6, para posteriormente analizar los datos obtenidos y compararlo con los de la literatura [**Krion®**, 2017].

$$\%W_{t-25 \text{ revoluciones}} = \frac{25 \times \text{perdida de masa}}{60 \times \text{tiempo de ensayo} \times \text{Velocidad}_{\text{motor}}} \quad \text{Ecuación N° 6}$$



Figura N° 29. Equipo de resistencia al desgaste en pleno ensayo.

A.5. Ensayo HDT y VICAT

Tanto el ensayo HDT como el VICAT, Figura N° 30, son empleados para la determinación del punto de reblandecimiento, en ambos casos se ensayaron 3 probetas debidamente dimensionadas según las normas que las rigen. Para el caso del ensayo HDT, basado en la norma **ASTM D648-16**, y para el caso del ensayo VICAT, basado en la norma **ASTM D1525-09**. La diferencia entre estos dos ensayos

en el medio en el que se realiza el ensayo y la manera en el cual es determinada la temperatura de reblandecimiento. Así para el caso del ensayo HDT, Este ensayo permite determinar la temperatura a la cual ocurre una deformación cuando el material es expuesto a un conjunto de condiciones de prueba, tal como transferencia de calor en glicerina como medio de calentamiento con $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de velocidad de calentamiento.

La temperatura del medio es medido cuando la probeta es deflectada 0.25mm , ajustando la carga hasta alcanzar la tensión deseada de 1.82 MPa debido a que es un materia muy rígido. Por otro lado, para el caso VICAT, las probetas son introducidas en el compartimento del equipo y esta reposa toda su superficie en la base del equipo, así mismo el calor que se transmitirá a la probeta estará en función a una punta la cual ira aumentando gradualmente su temperatura. En este ensayo existen dos condiciones pre establecidas, esta es la carga que se aplicara y la temperatura hasta la cual se elevará. Para nuestro caso estamos hablando de una carga de 50 N y una temperatura de 120°C .

Finalmente después de un tiempo transcurrido y una distancia penetrada de la punta hacia la probeta, esta nos indicará a qué temperatura la punta ingresó a la probeta una profundidad de 1 mm . Como se observará líneas abajo, los resultados no presentan mayor variación.



Figura N° 30. Equipo Vicat S, empleado para el ensayo HDT y VICAT.

A.6. Ensayo de resistencia al fuego

El ensayo de resistencia al fuego se llevó a cabo en base a la norma **ASTM D3801–10**: “Método de prueba estándar para medir comparativamente las características de combustión de plásticos rígidos en posición vertical”.

Tabla N° 21. Resultados obtenidos del ensayo de resistencia al fuego

Escala	V-0	V-1	V-2
Tiempo de inflamación t1, después de la 1° llama (exposición por 10 s)	>10	>30	>30
Tiempo de inflamación t2, después de la 2° llama (exposición por 10 s.)	>30	>60	>60
Total luego de la 1° y 2° llama para 5 especies	>50	>250	>250
Goteo	no	no	sí

Este ensayo se realizó de acuerdo a los siguientes pasos:

- i) Se cortaron muestras de 3 x 125 mm con un espesor máximo de 13 mm. La cual será sujeta con unas pinzas, la cual a su vez estará suspendida en un soporte universal (Figura N° 31), de tal manera que la probeta se encuentre a una altura de 20 mm de la llama azul (oxidante) durante 10 segundos, para posteriormente ser retirada.



Figura N° 31. Montaje del equipo empleado para el análisis de la resistencia al fuego.

- ii) Lo que se considera del ensayo es el análisis del material si prende fuego o no luego de los 10 segundos de ensayo o controlar el tiempo total que se enciende la

muestra y por cuánto tiempo. En el caso que la muestra no se encienda, se considera que el material es aceptable o no inflamable y se coloca en la escala “V-0”.

iii) Se repite 5 veces este ensayo a diferentes probetas de la misma formulación, de tal manera que se garantice los resultados del ensayo.

iv) La clasificación del material se realiza a partir de una escala de 3 valores: Muy inflamable (Escala V-2), Medio inflamable (V-1) y No inflamable (Escala V-0), las cuales están en función al tiempo de extinción de la llama, tal como se muestra en la Tabla N° 21.

A.7. Ensayo de absorción de humedad

Este ensayo se basa en la norma **ASTM D570 – 98**. Dentro la cual nos indica las dimensiones de las probetas por ensayar, siendo estas de 3x 1x 0.5 pulg. Los pasos seguidos son los siguientes:

- i) Las probetas contienen en su estructura restos de humedad, es por esto que son introducidas en una estufa por un periodo de una hora a 105°C, para posteriormente ser pesadas.
- ii) Luego son inmersas en agua destilada, Figura N° 32, por un periodo de 24 horas. En caso exista material soluble en agua como componente en las probetas, se reacondicionan.
- iii) Finalmente son retiradas de su medio y son pesadas, de tal manera que se obtenga un porcentaje que represente la variación de peso, esto debido a la absorción de líquido en su estructura.



Figura N° 32. Ensayo de absorción de agua, probeta sumergida en agua por 24 horas.

A.8. Ensayo de resistencia al manchado

El material compuesto será evaluado de acuerdo a unos ensayos de resistencia al manchado. Para lo cual se procederá de la siguiente manera:

- i) Se selecciona los agentes de manchado, siendo estos el vinagre, ácido clorhídrico al 10%, hidróxido de sodio 1N, acetona, removedor de esmalte de uñas y cera de zapatos; los cuales son considerados como productos químicos comúnmente presentes en la cocina, laboratorios y hospitales (Tabla N° 22).
- ii) Con un gotero, se adiciona 2 ó 3 gotas sobre la muestra, cubiertas por lunas de reloj, por un tiempo de 16 horas.
- iii) Posteriormente se remueve el producto químico del material y se evalúa el efecto sobre la superficie de la muestra. La limpieza se lleva a cabo de la siguiente forma. Primero se refriega 20 veces con un paño húmedo de algodón, usando la presión normal de la mano, enjuagado con agua y secado. Si no hay una mancha visible, la muestra será indicada como con un valor de 1. Caso contrario, la muestra es refregada 20 veces con un paño húmedo con alcohol, enjuagado y secado, si no hay mancha visible, proporcionar un valor de 2, pero si la mancha persiste, la muestra es nuevamente refregada con un limpiador comercial usando un paño, enjuagar y secar. Si la mancha desaparece, la muestra tendrá un valor de 3. Luego se refriega 40 veces con el limpiador comercial, si la mancha desaparece, dar un valor de 4, caso contrario un valor de 5.

Tabla N° 22. Productos químicos empleados para en ensayo de resistencia al manchado

Prueba	Productos químicos
1	Vinagre
2	HCl al 10%
3	Hidróxido de sodio 1M
4	Removedor de esmalte de uñas
5	Acetona
6	Cera de zapatos

A.9 Ensayo de rugosidad

Para el ensayo de rugosidad se empleó una placa rectangular de 100 x 145 mm² como se observa en la Figura N° 33. La placa se caracteriza por tener dos caras, siendo una

de ellas áspera al tacto y la otra rugosa. La cara rugosa ha sido etiquetada como "A" y la otra cara como B.

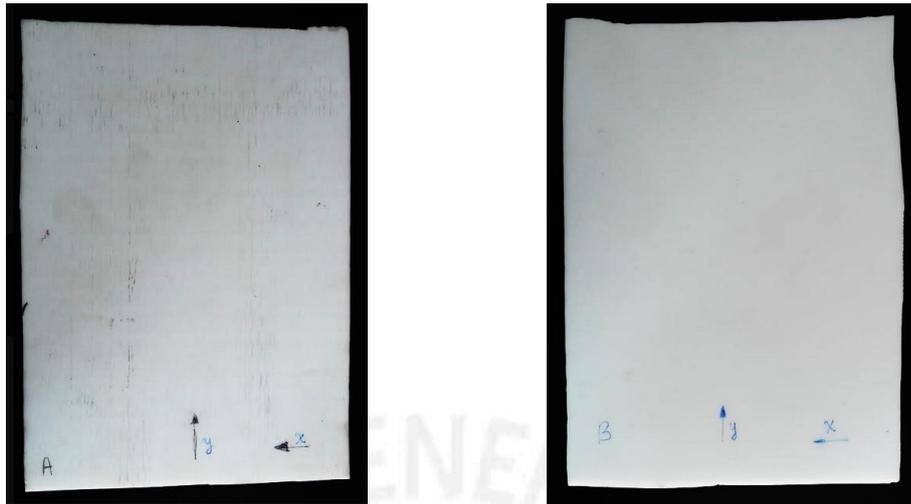


Figura N° 33. Caras A (izquierda) y B (derecha) de la placa para ensayo de rugosidad.

En la cara A, se observa la presencia de estrías que tienen una dirección bien definida. Debido a esto, se tomarán 5 medidas de rugosidad en la dirección de las estrías (eje y) y 5 medidas en direcciones perpendiculares (eje x). A pesar de que la cara B es mucho más lisa que la cara A, si se observa con mucho cuidado y abundante luz natural, en la cara B también se puede observar la presencia de estrías. En este sentido, también se tomaran 5 medidas rugosidad en la dirección de las estrías (eje y) y 5 medidas en direcciones perpendiculares (eje x). Para tomar una medida, el equipo se apoya completamente sobre la placa y al cabo de unos segundos el equipo reportar la rugosidad medida.

A.10 Determinación del contenido de carga mineral

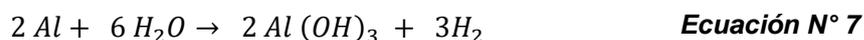
El análisis de la determinación del contenido de carga mineral se llevó a cabo mediante dos métodos, el primero mediante absorción atómica y una posterior mediante el proceso de calcinación.

- Muestra A: Krion® (Triturado).
- Muestra B: Krion® calcinado (Cenizas producto de la calcinación)

Krion® – triturado: la muestra analizada fue triturada, obtenida a partir de la plancha de Krion® adquirida, lo que permite facilitar su disolución en medio ácido. Disolución requerida para su posterior análisis de aluminio por absorción atómica.

Krion® – calcinado: La otra muestra, fue triturada y calcinada en una mufla a 800°C por 5 horas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, con rampas de 15 minutos a 100, 200, 300 y 450°C. El producto obtenido es denominado cenizas.

Los cálculos estequiométricos se realizan considerando la siguiente reacción química de descomposición, teniendo en cuenta que 2 moles de aluminio generan 2 moles de ATH (Ecuación N° 7):



$$\%Al(OH)_3 = \frac{\%Aluminio}{\% \text{ en peso}} \times \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{26.98 \text{ g Al}} \right) \times \left(\frac{2 \text{ mol Al(OH)}_3}{2 \text{ mol Al}} \right) \times \left(\frac{78 \text{ g Al(OH)}_3}{1 \text{ mol Al(OH)}_3} \right)$$

Cada muestra fue tratada previamente mediante una técnica de digestión por microondas, para descomponer y digestar la fracción orgánica (polimetil metacrilato) contenida, de tal manera de manipular la muestra en solución acuosa tal como se requiere para su ensayo.

B. Caracterización de las cargas minerales no metálicas de origen nacional

Muestras de mica, marmolina y cuarzo fueron seleccionadas dado su fácil acceso para su obtención, por su abundancia en las distintas canteras del país, su bajo costo a nivel local y debido a su morfología y aspecto visual. De acuerdo a la función que va a desempeñar las cargas minerales dentro del material compuesto, sea estético o mecánico, deben cumplir ciertas características, como el de ser resistente a los agentes químicos, no retener líquidos en su estructura, ser vistoso en su superficie, entre otros; por lo cual se seleccionó una serie de ensayos normalizados, Tabla N° 23, como la determinación de absorción de agua, peso específico, resistencia a los agentes químicos y aspecto visual

Tabla N° 23. Ensayos realizados al producto comercial krion®.

Propiedad	Norma
Absorción de agua	ASTM D570-98
Peso específico	ASTM C830-00
Resistencia a los agentes químicos	

B.1 Absorción de Agua

Este ensayo se basa en la norma **ASTM D570-98**. Los pasos seguidos fueron los siguientes:

i) Las muestras de la Figura N° 34 son introducidos a la mufla por un periodo de 48 horas a una temperatura de 60°C para posteriormente ser pesadas. Luego son retiradas del horno y pesadas un mínimo de tres veces, en las cuales los pesos deben tener una desviación no mayor a $\pm 0,05$ g. para poder asegurar que se ha logrado un secado uniforme de las muestras.

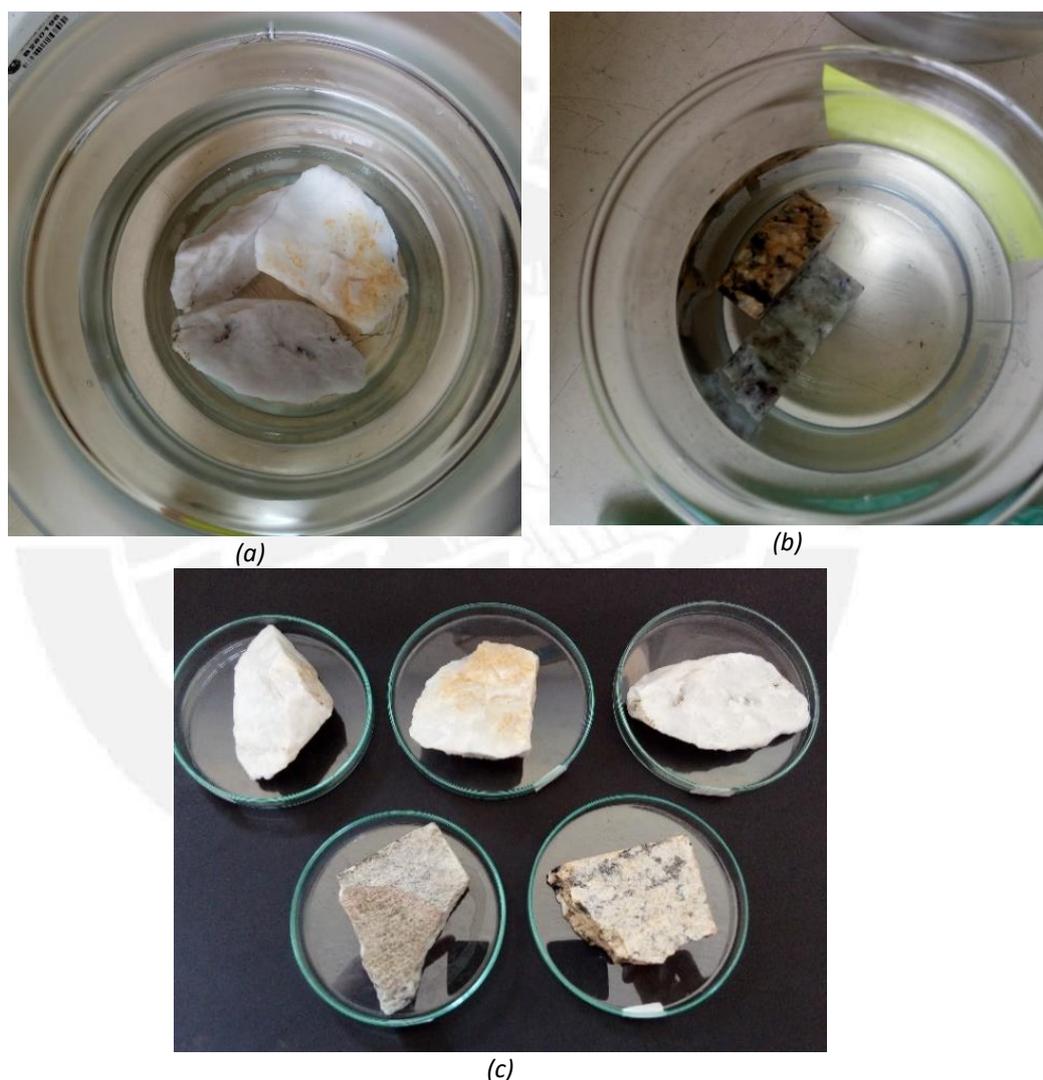


Figura N° 34. Muestras de cuarzo (a) y granito (b) inmersas en agua destilada; figura (c) se tienen las muestras empleadas en el ensayo (cuarzo parte superior y granito parte inferior).

iii) Posteriormente son inmersos en agua destilada, tal como se muestra en la Figura N° 34 a y b, por un periodo de 48 horas a una temperatura de $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

iv) Finalmente, luego de las 48 horas son retiradas de su medio, secadas con un paño y pesadas, para posteriormente determinar la variación de peso de las muestras en porcentaje, la cual indicará la cantidad de líquido absorbido en su estructura.

Para los cálculos se emplea la Ecuación N° 8, la cual indica la cantidad de agua absorbida (A_w), relacionando la diferencia del peso húmedo (W) con la del peso seco (D) y dividida entre el peso seco (D).

$$A_w, \% = [(W - D)/D] \times 100 \quad \text{Ecuación N° 8}$$

Donde:

- A_w : Porcentaje de agua absorbida (%)
 W : Peso muestra húmeda (g.)
 D : Peso muestra seca (g.)

B.2 Peso Específico

Basado en la norma **ASTM C830-00 (2016)**, en la cual se emplea la balanza Metler Toledo para los análisis. Los pasos seguidos son los siguientes:

i) Secar las muestras a una temperatura de 100°C en la mufla, por un periodo de 30 minutos, para luego ser pesado y obtener el peso de las muestras libres de humedad. Paralelamente se arma el sistema de la balanza Metler Toledo de acuerdo a la Figura N° 35 en la cual se pesará las muestras secas y las muestras húmedas sumergidas en agua destilada.

ii) Se realizan cinco ensayos por muestra, en la que primero serán pesadas las muestras secas (parte superior) y seguidamente las muestras en húmedo (parte inferior).

iii) Finalmente para los cálculos de los pesos específicos, se empleó la Ecuación N° 9, en la cual relaciona el cociente entre el peso seco (D) y la diferencia entre en peso seco y el peso húmedo (W)

$$T = [D/(W - D)] \quad \text{Ecuación N° 9}$$

Donde:

- T : Peso específico (adimensional)
 W : Peso muestra húmeda (gr.)
 D : Peso muestra seca (gr.)



Figura N° 35. Sistema para determinar Peso específico

B.3 Resistencia a los agentes químicos

Para este ensayo se empleó 4 diferentes agentes químicos, de los cuales 3 fueron ácidos y uno básico, el ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF), ácido acético (C₂H₄O₂) e hidróxido de sodio (NaOH). El procedimiento se ejecutó de la siguiente manera:

- i) Se sumerge las muestras en 30 ml de cada agente químico, cada uno a cierta concentración durante un periodo de 24 horas. El Ácido Clorhídrico con una concentración de 36,5 – 38% en peso, ácido Fluorhídrico con una concentración de 40% en peso, ácido acético a una concentración de 99,7% en peso y el hidróxido de sodio a una concentración del 99%.
- ii) Luego de las 24 horas, se evalúa visualmente si ha ocurrido alguna variación en las muestras, tanto en su estructura como en su color. En la Tabla N° 24 se aprecia un ejemplo del comportamiento que las muestras presentan luego de las 24 horas de ensayo, tales como “ligera variación”, “no varía”, “varía” y “disuelto”. Estas observaciones se basan en un análisis visual.

Tabla N° 24. Comportamiento de los minerales

Agente Químico	Carga Mineral	Estado de la muestra
Ácido Clorhídrico	Cuarzo	Ligera variación
Ácido Clorhídrico	Mica	Varía
Ácido Acético	Cuarzo	No Varía
Ácido Fluorhídrico	Cuarzo	Disuelto

2.2.2. Segunda etapa: Elaboración del jarabe MMA/PMMA

Para la fabricación del material compuesto, se comienza con la síntesis de una solución de polimetil metacrilato disuelto en su monómero metil metacrilato, al cual se le denominará “jarabe”; este será sintetizado en el reactor Parr de la Figura N° 20, en donde se adiciona 330 g. de monómero metil metacrilato (MMA), junto a 0,33 g. (0,1% en peso) de iniciador peróxido de benzoilo (PBO) y 0,66 g. (0,2% en peso) de agente de transferencia de cadena etilenglicol dimercaptoacetato (EGDM). Esta solución es agitada a una velocidad de 350 rpm y calentada a una temperatura de 85°C por un periodo de 140 minutos. En la Tabla N° 25 se resume las condiciones de trabajo para la obtención del jarabe.

Tabla N° 25 . Condiciones de trabajo para la obtención del jarabe

MMA (g.)	PBO (g./ %)	EGDM (g. / %)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Velocidad de agitación (rpm)
330	0,33 / 0,1	0,66 / 0,2	85	140	350

El jarabe elaborado posee cierta viscosidad, la cual es consecuencia de la polimerización parcial del metil metacrilato en su monómero; esta viscosidad debe ser tal que permita mezclar de manera homogénea las cargas minerales añadidas en la siguiente etapa del proceso de fabricación del material compuesto. Para garantizar que la viscosidad sea la adecuada, se determinará su porcentaje de conversión (%PMMA) por medio del método gravimétrico, y su viscosidad inherente junto a su peso molecular, este último variando el contenido de agente de transferencia de cadena.

Para determinar el porcentaje de PMMA presente en el jarabe, es decir el porcentaje de conversión, se procede de la siguiente manera: se extrae una muestra de jarabe, aproximadamente 5 g., la cual disuelta en 20 ml de cloroformo. Esta solución es vertida por goteo en aproximadamente 140 ml de n-heptano con agitación constante equivalente a 100 rpm, de tal manera que se precipite el PMMA. Finalmente se filtra por duplicado el precipitado obtenido, y se seca en un horno a 40°C durante 2 horas aproximadamente. El porcentaje de conversión se obtiene empleando la Ecuación N° 1.

$$\%Conversion = \frac{\text{peso de PMMA}}{\text{peso de muestra de jarabe}} \times 100$$

Ecuación 1

Para determinar la viscosidad inherente se parte de la viscosidad relativa mediante la Ecuación N° 2 y Ecuación N° 3. El procedimiento se realizó empleando un viscosímetro de Ubbelohde, esto consiste en pesar 0,25 g. de PMMA pre polimerizado y disolverlo en 50 ml de cloroformo. Luego se vierte con la zona de ingreso del viscosímetro, alrededor de 15 a 20 ml de esta solución. La medición consiste en controlar el tiempo que demora en pasar por el sistema desde la marca de inicio hasta la de fin. Este tiempo “t” es reemplazado en la Ecuación N° 2, el tiempo “t₀” es el tiempo que demora en pasar por el sistema el cloroformo. Toda esta prueba se realiza con el viscosímetro sumergido en agua a una temperatura controlada de 20°C.

$$\text{viscosidad relativa } (n_r) : \quad n_r = t/t_0 \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\text{viscosidad inherente } (n_{inh}) : \quad n_{inh} = \ln n_r / c \quad \text{Ecuación 3}$$

La determinación del peso molecular del PMMA se realizó empleando la Ecuación N° 4, en donde se reemplaza el valor de la viscosidad inherente obtenida anteriormente y el valor “k” y “a”, se obtienen de la constante de Mark-Houwink para el PMMA disuelto en cloroformo a 25°C, este valor es teórico y le corresponde un valor de k: 0,00485 ml/g y a: 0,8.

$$M = \left(\frac{n_{inh}}{K} \right)^{1/a} \quad \text{Ecuación 4}$$

2.2.3. Tercera etapa: Fabricación del material compuesto de PMMA/ATH

En esta tercera parte se evaluará el comportamiento del material compuesto, variando el contenido de PBO, EGDMA y ATH en el material compuesto, también se definirá las condiciones de curado dentro del horno.

A. Presión sobre la mezcla jarabe/ATH

Se elaboraron placas de material compuesto en moldes pequeños de acero inoxidable, Figura N° 36 - A, a partir del jarabe sintetizado en una proporción en peso del 40%, junto al refuerzo de trihidróxido de aluminio ATH en una proporción de 60% en peso. Esta mezcla fue sometida a una serie de pruebas en las cuales se varió la aplicación de fuerza sobre su superficie

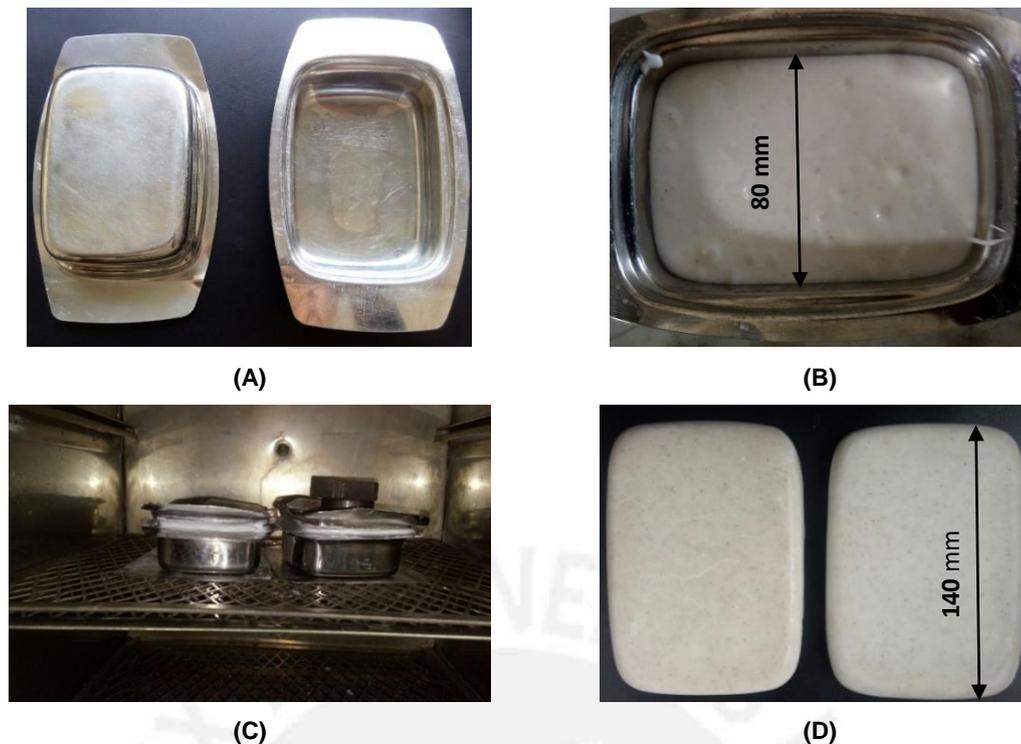


Figura N° 36. (A) Molde de acero inoxidable, (B) Mezcla polimérica en molde, (C) muestras dentro del horno para el curado y (D) producto final

Estas placas con una composición de 60% de trihidróxido de aluminio y 40% de jarabe pasaron a la etapa de curado dentro del horno. Las condiciones del curado consideradas en esta primera parte fueron de mantenerlo a una temperatura de 85°C por un periodo de 18 horas; en donde se le aplicó distintas condiciones de prensado sobre la superficie del molde. En un molde se le aplicó fuerza constante durante las 18 horas de curado y se le aplicó previamente un agente desmoldante en las paredes internas del molde, en una segunda prueba se le aplicó la misma fuerza constante durante 18 horas de curado pero sin agente desmoldante, en una tercera prueba se le aplicó agente desmoldante pero no se le aplicó ninguna fuerza en su superficie, finalmente a una cuarta muestra se le aplicó una serie de fuerzas en su superficie por intervalos y también se le aplicó agente desmoldante. Estas condiciones se resumen en la Tabla N° 26.

Tabla N° 26 . Condiciones de prensado

Presión	Desmoldante	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Constante	No	85	18
Constante	Si	85	18
Sin presión	Si	85	18
Por intervalos	Si	85	18

B. Temperatura y tiempo de curado

Habiendo definido la presión que se debe aplicar sobre la mezcla polimérica, la siguiente etapa consiste en estudiar las mejores condiciones en las cuales se debe llevar a cabo la etapa de curado, la cual permita obtener un producto con buenas propiedades mecánicas y estéticas.

Se realizó ensayos variando los tiempos y temperaturas, con la finalidad de obtener un producto completamente polimerizado y con una buena calidad estética. En la Tabla N° 27 se muestra los tiempos y temperaturas estudiados.

Tabla N° 27. Valores de temperatura y tiempo de curado

Muestra	Temperatura en el horno (°C)	Tiempo en el horno (horas)
MC-T-85	85	3
MC-T-75	75	3
MC-T-65	65	6
MC-T-60	60	7

Las temperaturas estudiadas disminuyeron gradualmente a partir de 85°C hasta 60°C, manteniendo constantes las proporciones de jarabe y ATH; así como la presión aplicada sobre los moldes, garantizando un sólido homogéneo y de espesor constante. También se estudiaron a distintos tiempos, desde las 7 horas hasta las 3 horas.

Finalmente se evaluó los resultados obtenidos y se seleccionó las condiciones en las cuales se obtenga un buen producto al menor tiempo y temperatura posible. La evaluación se realizó de acuerdo a la dureza obtenida, calidad visual de la superficie y al olor a monómero remanente en el material.

C. Adición de iniciador peróxido de benzoilo (PBO)

Habiendo definido previamente las condiciones de prensado y curado, se procede a evaluar el comportamiento del material compuesto al variar la proporción en peso del agente iniciador peróxido de benzoilo PBO. El material compuesto obtenido hasta el momento es el resultado de la combinación de 300 g de jarabe (al 25% de conversión), 0,30 g de peróxido de benzoilo (0,1% en peso respecto al jarabe) y 6,0 g de etilenglicol dimetacrilato (2% en peso respecto al jarabe. Posteriormente, se incorporó 450 g de trihidróxido de aluminio (ATH). La mezcla fue vertida en un molde de aluminio (130x70x12,5 mm), seguido de un prensado y permanencia en un horno a 60°C por 7 horas para la polimerización del monómero en presencia de ATH.

De acuerdo a la Tabla N° 28, siguiendo el mismo procedimiento descrito, se elaboraron formulaciones del 0,10 al 0,50% en peso del PBO.

La formulación MC-PBO-0,50 de la Tabla N° 28, tiene 0,50% en peso de PBO, en donde el tiempo de curado, a diferencia del resto, será mayor, esto es a una temperatura de 60°C y un tiempo de curado de 18 horas. La explicación de este cambio será discutido en el siguiente capítulo.

Tabla N° 28. Formulaciones empleadas variando el agente iniciador (PBO)

Formulación	Jarabe/ATH	EGDMA (%)	PBO (%)	Temp. de curado (°C)	Tiempo de curado (h)
MC-PBO-0,00	40/60	2	0,00	60	7
MC-PBO-0,10	40/60	2	0,10	60	7
MC-PBO-0,17	40/60	2	0,17	60	7
MC-PBO-0,25	40/60	2	0,25	60	7
MC-PBO-0,50	40/60	2	0,50	60	18

D. Adición de entrecruzador etilenglicol dimetacrilato (EGDMA)

Definido las condiciones de prensado, curado, y proporción en peso de agente iniciador, se procede a evaluar el comportamiento del material compuesto al variar la proporción en peso del agente entrecruzador etilenglicol dimetacrilato EGDMA. El material compuesto obtenido hasta el momento es el resultado de la combinación de 300 g de jarabe (al 25% de conversión), 0,30 g de peróxido de benzoilo (0,1% en peso respecto al jarabe) y 6,0 g de etilenglicol dimetacrilato (2% en peso respecto al jarabe). Posteriormente, se incorporó 450 g de trihidróxido de aluminio (ATH). La mezcla fue vertida en un molde de aluminio (130x70x12,5 mm), seguido de un prensado y permanencia en un horno a 60°C por 7 horas para la polimerización del monómero en presencia de ATH.

De acuerdo a la Tabla N° 29, se elaboraron cinco diferentes formulaciones: MC-EGDMA-1,0, MC-EGDMA-1,0; MC-EGDMA-1,5; MC-EGDMA-2,0 (MC-PBO-0,10) y MC-EGDMA-3,0 correspondientes a las formulaciones de los materiales elaborados variando el contenido de agente entrecruzante en la polimerización del MMA en presencia de ATH

En la Tabla N° 29 se tienen las proporciones en peso del ATH, jarabe, entrecruzador e iniciador. En todas las formulaciones se empleó una temperatura y tiempo de curado de 60°C y 7 horas respectivamente, a excepción de la formulación *MC-EGDMA-3,0*, en

donde el tiempo de curado, a diferencia del resto, será mayor, esto es a una temperatura de 60°C y un tiempo de curado de 18 horas. La explicación de este cambio será discutido en el siguiente capítulo.

Tabla N° 29. Formulaciones empleadas variando el agente entrecruzador (EGDMA)

Formulaciones	Jarabe/ATH	EGDMA (%)	PBO (%)
MC-EGDMA-0,0	40/60	0	0,1
MC-EGDMA-1,0	40/60	1	0,1
MC-EGDMA-1,5	40/60	1,5	0,1
MC-EGDMA-2,0	40/60	2	0,1
MC-EGDMA-3,0	40/60	3	0,1

E. Proporción en peso del trihidróxido de aluminio

Una vez definido los valores de iniciador (0,1% en peso) y entrecruzador (2% en peso), se estudió el comportamiento del material compuesto variando el porcentaje en peso del trihidróxido de aluminio. Es así que se estudiaron las proporciones de jarabe y ATH de la siguiente manera: 60/40, 50/50 y 40/60. En la Tabla N° 30 se detalla las formulaciones empleadas, considerando una temperatura de curado de 60°C durante 7 horas.

Tabla N° 30. Formulaciones empleadas variando la proporción Jarabe/ATH

Muestra	Jarabe/ATH	EGDMA (%)	PBO (%)
MC-ATH-6040	40/60	2	0,1
MC-ATH-5050	50/50	2	0,1
MC-ATH-4060	60/40	2	0,1

2.2.4. Cuarta etapa: Fabricación del material compuesto de PMMA/ATH y adición de cargas minerales no metálicas nacionales

Una vez definido las proporciones en peso de PBO, EGDMA y ATH, el siguiente paso es adicionar las cargas minerales no metálicas nacionales a la mezcla polimérica, y evaluar algunas propiedades como su dureza, calidad estética, resistencia a la flexión y su resistencia a la propagación del fuego.

Junto con el jarabe se adiciona cargas de trihidróxido de aluminio (ONYX ELITE® 255, HUBER Fire Retardant Additives, J. M. Huber Corporation) y cargas minerales no metálicas de origen nacional, cuarzo (Polvo de Cuarzo –M140 + M230, FILTERMEDIA

Medios Filtrantes para Agua), mica (Mica Fina en Escamas, COMACSA Cía. Minera, Agregados Calcareos S.A.) y marmolina (Marmolina amarilla N°20, COMACSA Cía. Minera, Agregados Calcareos S.A.). Las cargas minerales juntos al jarabe son mezclados de acuerdo a las proporciones de la Tabla N° 31 en un recipiente de acero inoxidable empleando un mezclador portátil de velocidad variable, tal como se muestra en la Figura N° 37.

Tabla N° 31. Valores de los parámetros estudiados de las CMNMP.

Jarabe/ATH	EGDMA (%)	PBO (%)	CMNMN	CMNMP* (%)	Granulometría y/o tipo de CMNMN (μm)
40/57,5	2,0	0,1	Cuarzo	2,5	400 - 250 140 - 230
40/54,5				5,5	
40/52,5	2,0	0,1	Cuarzo	7,5	140 - 230
40/50				10,0	
40/57,5	2,0	0,1	Mica	2,5	Mica Fina
40/57,5	2,0	0,1	Marmolina	2,5	Marmolina 20

***CMNMN: Carga Mineral no Metálica de origen Nacional**

De acuerdo a la Tabla N° 31, primero se evaluará el comportamiento del material compuesto empleando dos distintas granulometrías de polvo de cuarzo, luego se evaluará la cantidad de cuarzo que será agregada a la mezcla polimérica, la cual varía desde 2,5 hasta 10% en peso, finalmente definido este valor, se fabricaran materiales compuestos conteniendo mica y marmolina a la misma proporción.

La secuencia de mezclado para obtener el material compuesto final se realiza de la siguiente manera: primero se pesa la cantidad de jarabe determinado, al cual se le adicionará el agente iniciador y el agente entrecruzador, seguidamente la proporción en peso de trihidróxido de aluminio. La agitación del jarabe con el iniciador y entrecruzador se realizan a bajas revoluciones, entre 70–80 RPM, para progresivamente ir aumentando la velocidad hasta unos 1000 RPM. Se debe graduar la velocidad para evitar la formación excesiva de burbuja y la pérdida del material (Figura N° 37-a).

Al tener una mezcla homogénea y completa, se vierte dentro del molde, Figura N° 37-b, el cual ha sido previamente cubierto con un agente desmoldante en toda la superficie que estará en contacto con el material compuesto, para obtener una

apariencia como la Figura N° 37-c, luego se coloca la tapa, Figura N° 37-d, la cual también ha sido cubierta por agente desmoldante.

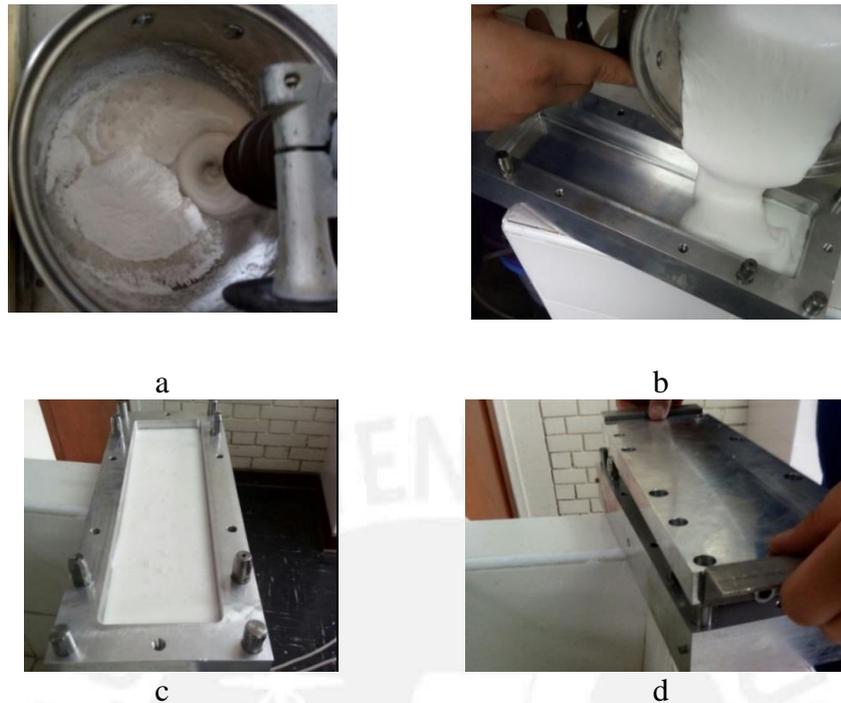


Figura N° 37. Etapas de preparación del material compuesto. (a) Mezclado de jarabe junto al ATH, (b) vaciado de la mezcla polimérica al molde, (c) Mezcla polimérica dentro del molde, (d) Tapado del molde.

Este procedimiento será el mismo al momento de adicionar las cargas minerales no metálicas nacionales, considerando la disminución de la proporción en peso del trihidróxido de aluminio (ATH) y la adición de la carga mineral, de acuerdo a la Tabla N° 31. Finalmente se coloca el molde en la prensa, tal que la mezcla polimérica se mantenga a una presión constante, y colocado posteriormente en el horno para la etapa de curado final, esto se aprecia en la Figura N° 38.



Figura N° 38. Prensado del molde (izquierda) antes de la etapa de curado dentro del horno (derecha)

Capítulo III

En este capítulo se analizará los resultados obtenidos de la caracterización del producto comercial Krion®, el cual abarca ensayos normalizados de tracción, flexión, desgaste, dureza, HDT, VICAT, resistencia al fuego, rugosidad, absorción de humedad, resistencia al manchado y la determinación de la carga mineral.

También se discutirán los resultados obtenidos de los ensayos realizados a los materiales compuestos al variar las proporciones en peso de agente iniciador PBO, agente entrecruzador EGDMA, refuerzo ATH y al adicionarle relleno de cargas minerales no metálicas de origen nacional.

Los resultados obtenidos servirán para poder determinar el comportamiento del material compuesto fabricado.

3. Resultados y discusiones

3.1. Caracterización del material compuesto comercial Krimon®

En la Tabla N° 32 se muestran los resultados experimentales de los ensayos realizados al Krimon®, los cuales serán comparados con los valores expuestos en la Tabla N° 14.

Tabla N° 32. Resultados del ensayo de flexión

Propiedades Físicas

Propiedad	Norma	Resultado	Unidades
Dureza Rockwell M	ASTM D785-08	92 ± 0,2	HRM
Dureza Shore D	ASTM D2240-15	92 ± 0,1	D
Absorción de humedad	ASTM D570 – 98	0.032% ± 0.001	%

Propiedades Mecánicas

Propiedad	Norma	Resultado	Unidades
Módulo de flexión	ASTM D790-15	9090 ± 169	MPa
Resistencia a la flexión	ASTM D790-15	65 ± 0.7	MPa
Módulo de tracción	ASTM D638-14	8679 ± 532	MPa
Resistencia a la tracción	ASTM D638-14	43 ± 0.3	MPa
Resistencia al desgaste	ASTM G65-16	0.15 ± 0.01	% wt / 25 rev.

Propiedades térmicas

Propiedad	Norma	Resultado	Unidades
Temperatura de ablandamiento - VICAT	ASTM D1525-09	108.6 ± 0.7	°C
Temperatura de ablandamiento - HDT	ASTM D648-16	95.54 ± 0.6	°C
Resistencia al fuego	ASTM D3801–10	Aceptable	

La dureza obtenida, tanto en Rockwell M como el Shore D, presentan valores dentro del rango reportados en la Tabla N° 14. Los valores obtenidos, hacen referencia a un material con una dureza y resistencia alta. Se muestra en la Figura N° 39 la homogeneidad en los ensayos realizados, los cuales presentan una desviación menor a 0,2%.

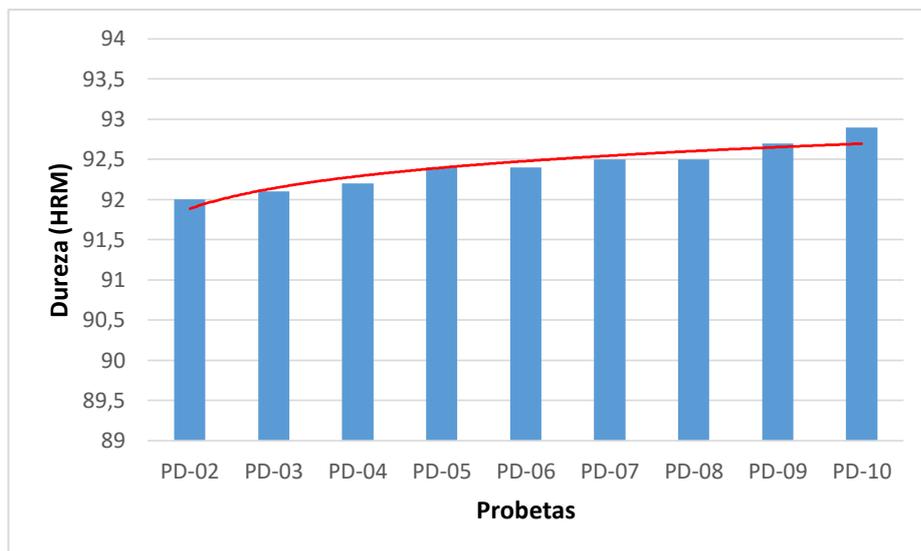


Figura N° 39. Durezas Rockwell M de las probetas de Krion®.

Los ensayo de flexión realizado a las probetas de krion® se encuentran dentro del rango de valores reportados en la Tabla N° 14, se aprecia una desviación promedio de 1,08% para el caso de la resistencia a la flexión y 1,86% para el módulo de flexión. Se consideró tomar el modulo secante de flexión, dado al tipo de curva, Figura N° 40, obtenido durante los ensayos.

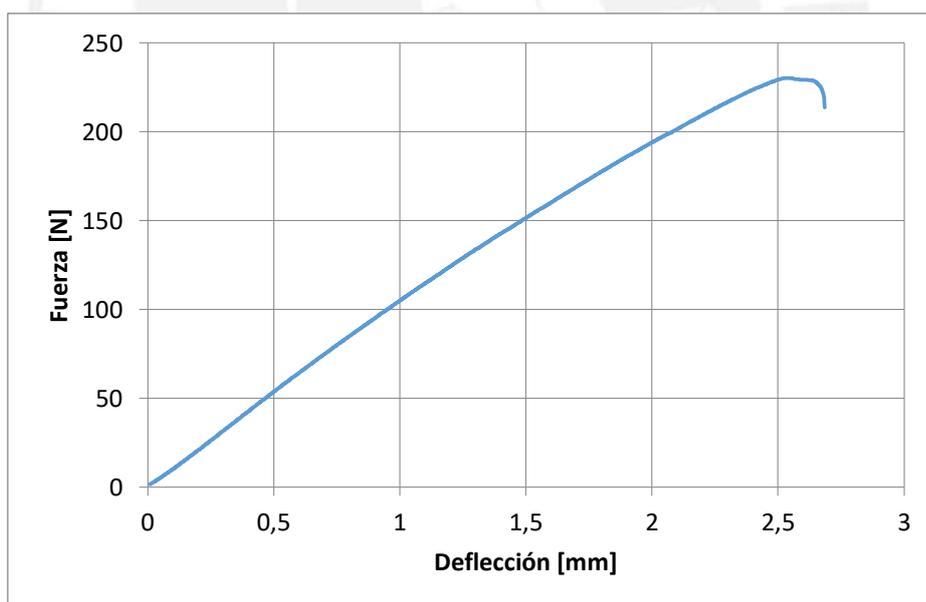


Figura N° 40. Curva típica de fuerza versus deflexión del ensayo de Flexión.

En el ensayo de tracción, comparando los resultados de la Tabla N° 32 con la Tabla N° 14, la resistencia a la tracción se encuentra dentro del rango teórico, mientras que el valor del módulo de tracción se encuentra por debajo del valor teórico, presentando una desviación promedio del 6,13%. En la Figura N° 41 se muestra el resultado de las gráficas obtenidas luego del ensayo de tracción en las probetas ensayadas. Del mismo

modo que en el ensayo de flexión, se consideró tomar la secante de la curva para la determinación del módulo de tracción.

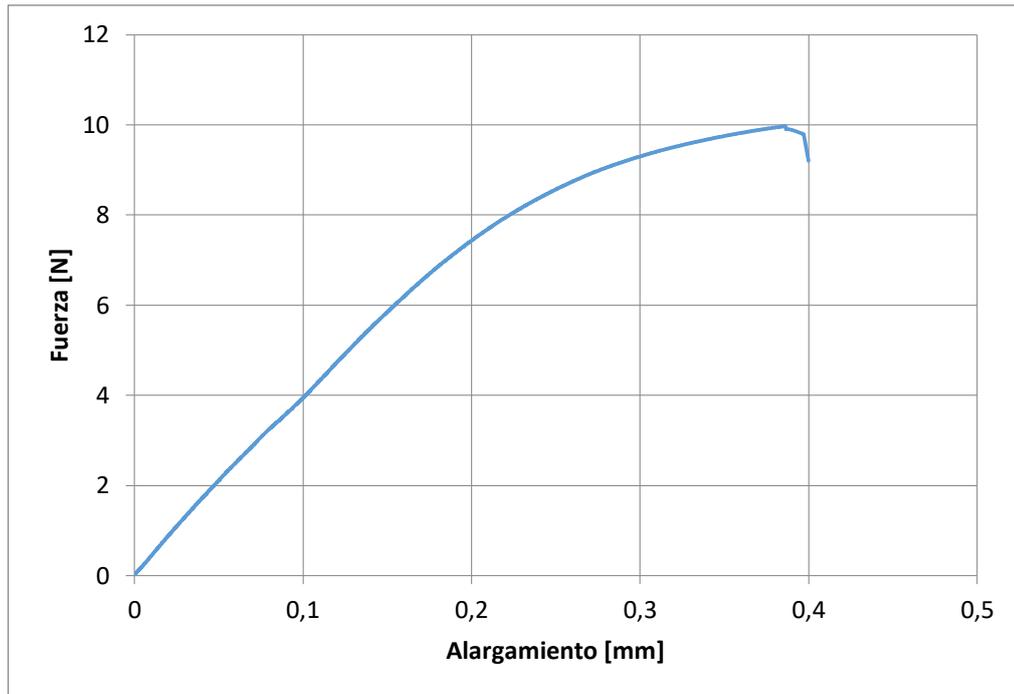


Figura N° 41. Curva típica de fuerza versus alargamiento del ensayo de tracción

Asimismo, el ensayo de resistencia al desgaste muestra una diferencia despreciable entre el valor del catálogo del producto y experimental de 0,014%. Existe un factor muy importante a considerar durante las pruebas, el cual es el desgaste progresivo de la rueda de caucho, es por esto que se debe ensayar un número controlado de probetas y considerar el control de la temperatura de la rueda, ya que debido a la fricción, esta tiende a elevar su temperatura a medida que se van realizando los ensayos.

En el ensayo de resistencia a la propagación del fuego, de acuerdo a la escala considerada en la Tabla N° 21 y los valores de las Tabla N° 32 y Tabla N° 14, el krimon® es considerado como un material “no inflamable”, lo cual se comprueba con los ensayos realizados en el laboratorio. Como ensayos adicionales, de acuerdo a la Tabla N° 32, se determinó la temperatura de ablandamiento del krimon®, el cual mediante los ensayos de HDT y VICAT se determinó que su valor es muy cercano al del polimetil metacrilato, el cual es de 108°C.

Por otro lado, se realizó el ensayo de absorción de agua, el cual de acuerdo a los resultados de la Tabla N° 32 se considera que el krimon® es un material insoluble al

agua. De las 10 probetas ensayadas, se tuvo una desviación en los resultados del 0,001%.

Un último ensayo fue la determinación del contenido de carga mineral mediante la técnica de absorción atómica y calcinación, donde se obtuvo el porcentaje en peso de trihidróxido de aluminio (ATH), tanto en muestras calcinadas y trituradas de krimon®, estos valores se muestran en la Tabla N° 33.

Tabla N° 33. Resultados de %ATH a partir del %aluminio del análisis por absorción atómica

Componente	Peso molecular (g/mol)	Contenido (% en peso)	
		Krimon® partículas	Krimon® calcinado
Aluminio (Al)	26.98	20.32	21.98
Al(OH) ₃	78.00	58.75	63.54

Considerando el promedio de ambos resultados, se obtiene que la muestra de Krimon® contiene alrededor de 61% en peso de trihidróxido de aluminio (ATH) y, por lo tanto, 39% en promedio de jarabe de polimetil metacrilato (MMA/PMMA). Estos resultados permiten diseñar las formulaciones respectivas (%ATH y %MMA/PMMA) requeridas para los ensayos de polimerización en el presente trabajo de investigación.

Finalmente de los ensayos realizados al krimon®, se puede concluir que los valores obtenidos experimentalmente de acuerdo a la Tabla N° 32 verifican con los valores expuestos en su ficha técnica, resumido en la Tabla N° 14. Así mismo, se considera que los procedimientos llevados a cabo son los correctos y serán empleados como referencia para el análisis de los materiales compuestos fabricados en el presente trabajo de investigación.

3.2. Caracterización de cargas minerales no metálicas de origen nacional

3.2.1. Análisis granulométrico

En la Figura N° 42 se aprecia la distribución granulométrica del polvo de cuarzo “-M140+M230”, realizados en el laboratorio de la empresa Filtermedia.

Se entiende de esta figura que la cantidad de partículas que atraviesa la malla M120 (125 µm) representa el 42% de la carga total analizada, mientras que el 47% (la suma de 11% + 24% + 12%) están comprendidas entre la malla M140 (105 µm) y M230 (63 µm); de lo cual, la mayor cantidad de partículas se encuentra en el pasante de la malla

M140 y el retenido de la malla M230, la cual simplificado en su nomenclatura se expresa como -M140 +M230.

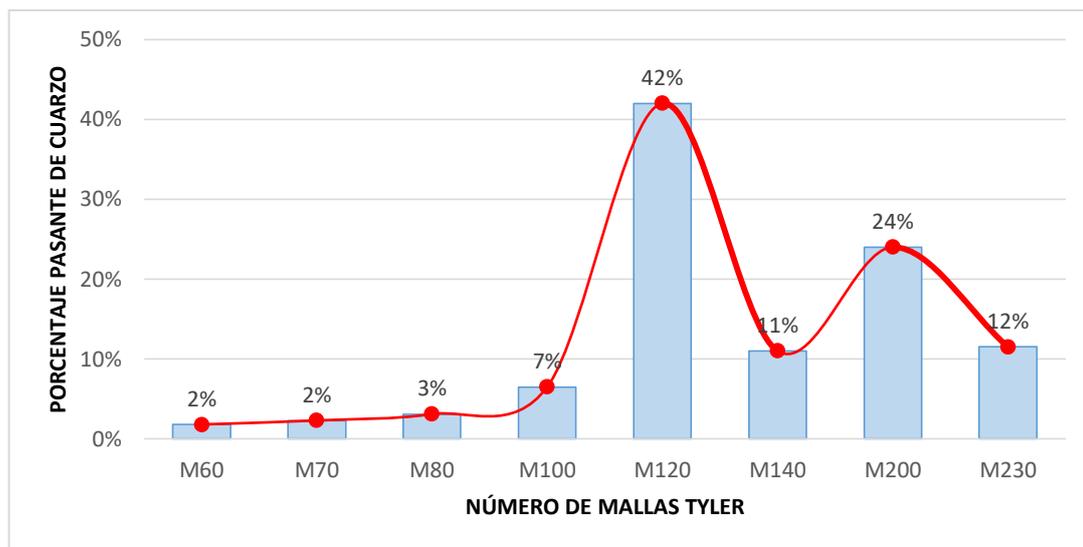


Figura N° 42. Distribución granulométrica del polvo de cuarzo -M140+M230

Por otro lado, de acuerdo al Anexo N°1, se tiene que las escamas de mica se encuentra comprendidas entre 1,59 a 150 μm , mientras que la marmolina entre 1,59 a 75 μm .

Se observa que las partículas más pequeñas corresponden al polvo de cuarzo, lo cual es un factor favorable, dado su mejor distribución junto a la mezcla polimérica MMA/PMMA/ATH.

3.2.2. Absorción de agua (A_w)

De manera comparativa, se analizó el poder de absorción de agua (A_w) de muestras de cuarzo y granito, ambos de procedencia peruana. En la Tabla N° 34 se muestran los valores del % en peso de agua absorbida, las cuales han sido obtenido reemplazando los pesos de las muestras secas y húmedas en la Ecuación N° 8, obteniéndose un porcentaje de absorción de agua (A_w) para el cuarzo de 0,2 – 0,3 % y para el granito de 0,4 – 0,5 %. Esto indica el menor " A_w " para el cuarzo.

Tabla N° 34. Porcentaje de agua absorbida del cuarzo y granito

Muestra	Absorción de agua (% en peso)
Cuarzo	0,21 \pm 0,02
Granito	0,43 % \pm 0,03

Mica: teóricamente, la capacidad de absorción de agua está relacionado de manera directa con los espacios interlaminares de su estructura cristalina, siendo para el cuarzo aproximadamente 2 Å y para la mica de tipo moscovita de 10 – 30 Å [Alvareda, 1943], de donde se puede concluir que el cuarzo tiene una menor capacidad de absorber el agua frente a la mica.

Marmolina: de acuerdo a la ficha técnica de la empresa **Levantina**[®] y la literatura [Levantina[®], 2017], se tiene que el mármol posee una absorción de agua comprendida entre 0,30 a 0,40%, la cual comparada con los resultados de la Tabla N° 34, el cuarzo presenta una menor capacidad de absorber agua.

Finalmente, se tiene que el mineral no metálico estudiado con menor capacidad de absorber agua es el cuarzo, siendo esto un factor favorable al momento de añadirlo junto a la mezcla polimérica MMA/PMMA/ATH, dado que la probabilidad de que el monómero quede atrapado en su estructura es menor.

3.2.3. Peso Específico (γ)

En la Tabla N° 35 se muestran los pesos de las muestras secas y las muestras húmedas, las cuales reemplazadas en la Ecuación N° 9 se obtiene el valor del peso específico.

Tabla N° 35. Peso específico del cuarzo, mica y marmolina

Muestra	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Peso específico (γ)
Cuarzo	0,0293	0,018	2,59
Marmolina	2,5812	1,6594	2,80
Mica	4,0217	2,5593	2,75

Comparando los resultados experimentales obtenidos en la Tabla N° 35 frente a los valores de los productos suministrados (Tabla N° 10, Tabla N° 6 y Tabla N° 13), se tiene las siguientes diferencias aproximadas: 0,38, 0,36 y 0,38% para el cuarzo, mica y marmolina respectivamente.

En general, se analiza el peso específico de las cargas minerales con la finalidad de determinar aquella que posee el menor valor o el más cercano al peso específico del trihidróxido de aluminio, de tal manera que se pueda garantizar una mezcla homogénea y bien distribuida dentro de la masa polimérica y la carga mineral no se precipite en la base del compuesto fabricado. De acuerdo a los datos del Anexo N°1,

el ATH tiene un peso específico de 2,42, la cual comparada con los valores de la Tabla N° 35, el cuarzo es el que mejor comportamiento tendrá en la mezcla polimérica.

3.2.4. Resistencia a los agentes químicos

En la Tabla N° 36 se muestra el comportamiento descrito por los distintos materiales de acuerdo al agente químico con los que se evaluó.

Tabla N° 36. Resistencia de las cargas minerales frente a los agentes químicos

Agente Químico	Carga Mineral	Estado de la muestra
Ácido Clorhídrico	Cuarzo	Ligera variación
	Mica	Varía
	Marmolina	Varía
Ácido Acético	Cuarzo	No Varía
	Mica	No Varía
	Marmolina	No Varía
Ácido Fluorhídrico	Cuarzo	Disuelto
	Mica	Disuelto
	Marmolina	Disuelto
Hidróxido de Sodio	Cuarzo	No Varía
	Mica	No Varía
	Marmolina	No Varía

Luego de los ensayos, de acuerdo a la Tabla N° 36 se observa lo siguiente:

Cuarzo, ligera variación en su color frente al ácido clorhídrico, no presenta variación alguna en su estructura frente al ácido acético ($C_2H_4O_2$) ni al hidróxido de sodio (NaOH), sin embargo este se disuelve al ser puesto en contacto con el ácido fluorhídrico (HF).

Mica y marmolina, no presentan variación en su estructura frente al ácido acético ni al hidróxido de sodio; sin embargo su estructura varía frente al ácido clorhídrico de tal manera que tiene la propiedad de efervescer y se disuelven frente al ácido fluorhídrico. Lo mismo sucede con la marmolina.

Teniendo en cuenta la literatura [Díaz, 2009], donde el cuarzo es considerado un mineral con una buena resistencia a los ácidos y de los resultados obtenidos en la Tabla N° 36, se concluye que el cuarzo es el que mejores propiedades de resistencia a los agentes químicos presenta, representando una ventaja al ser empleado como relleno en la mezcla polimérica MMA/PMMA/ATH frente a la mica o la marmolina.

3.3. Elaboración del jarabe MMA/PMMA

Desarrollado los procedimientos descritos en 2.2.2 y reemplazando los valores en la Ecuación N° 1, Ecuación N° 2, Ecuación N° 3 y Ecuación N° 4, se obtuvieron los valores del porcentaje de conversión de PMMA, viscosidad relativa, viscosidad inherente y peso molecular respectivamente. En la Tabla N° 37 se muestra el resumen de los valores obtenidos.

Tabla N° 37. Resultado del jarabe elaborado

Formulación	Composición		Caracterización		
	%PBO*	%EGDM ^φ	%C	n_{inh} (a 20°C, dl/g)	M (g/mol)
Jarabe-01	0,1	0,2	23%	0,31	55000

%C: Porcentaje de conversión de PMMA
 n_{inh} : Viscosidad inherente
M: Peso molecular del PMMA.

El perfil de temperaturas desarrollado durante la polimerización parcial del MMA se muestra en la Figura N° 43.

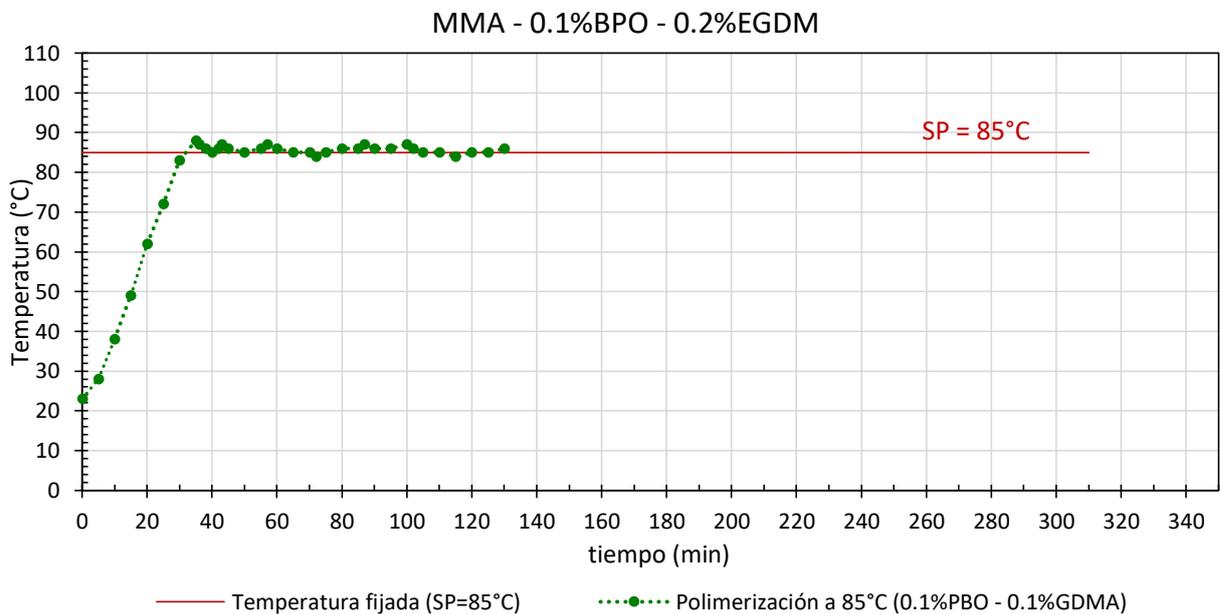


Figura N° 43. Perfil de temperatura durante la elaboración del jarabe

De la Tabla N° 37 se tiene que los valores del porcentaje de conversión y viscosidad se encuentran dentro de los rangos recomendados por la patente U.S. No 3,847,865 [Duggins, 1974], así mismo se verifica que la viscosidad obtenida del jarabe permite obtener una mezcla de manera homogénea entre el jarabe MMA/PMMA, el refuerzo ATH y las cargas minerales no metálicas de cuarzo, mica y/o marmolina. La Figura N° 43 representa el perfil de temperatura con las mejores condiciones de trabajo durante

la elaboración del jarabe, donde se detalla un total de 130 minutos de polimerización dentro del reactor a 85°C. Se observa que durante los 130 minutos no existe mucha variación en referencia a la temperatura programada (85°C) debido al empleo de un sistema de enfriamiento. Finalmente, en la Tabla N° 25 se detalla las condiciones para la elaboración del jarabe MMA/PMMA, la cual tiene como resultado una viscosidad tal que permita una mezcla homogénea junto al ATH y las cargas minerales, por otro lado, el porcentaje de conversión se encuentra dentro del rango de valores mencionados en la patente [Duggins, 1974].

3.4. Estudio del material compuesto fabricado

De acuerdo al diseño experimental, se realizaron pruebas variando las cantidades del jarabe, trihidróxido de aluminio, iniciador y entrecruzador. Así mismo, se evaluaron la presión aplicada a la mezcla polimérica dentro del molde, la temperatura y el tiempo de curado. Estos parámetros se evaluaron mediante los siguientes ensayos: visual, dureza, flexión, resistencia al desgaste y resistencia al fuego

3.4.1. Presión sobre la mezcla jarabe/ATH

De acuerdo a las condiciones de prensado detalladas en la Tabla N° 26, en la Figura N° 44 se observa la vista superior de las placas fabricadas, mientras que en la Figura N° 45 se muestran las zonas de fractura de las placas rotas manualmente con la ayuda de un martillo.

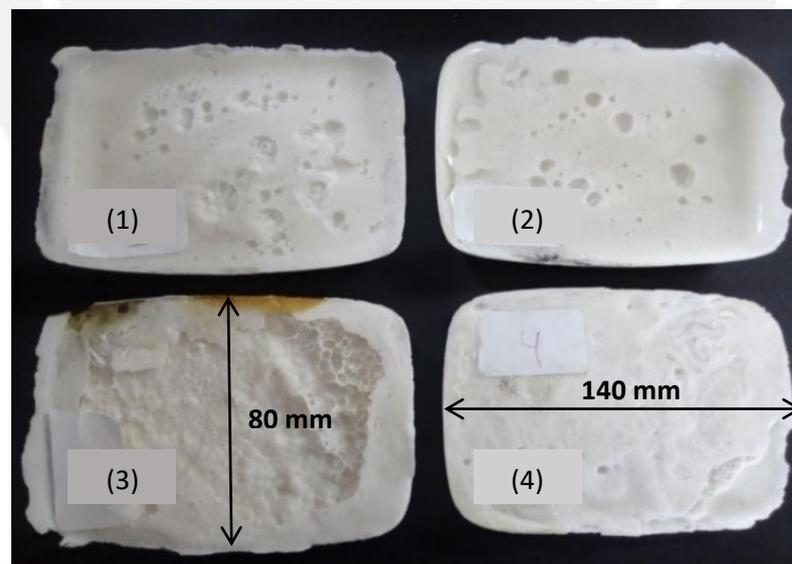


Figura N° 44. Superficie superior de placas moldeadas: (1-2) con presión constante. (3) sin presión. (4) presión por intervalos.

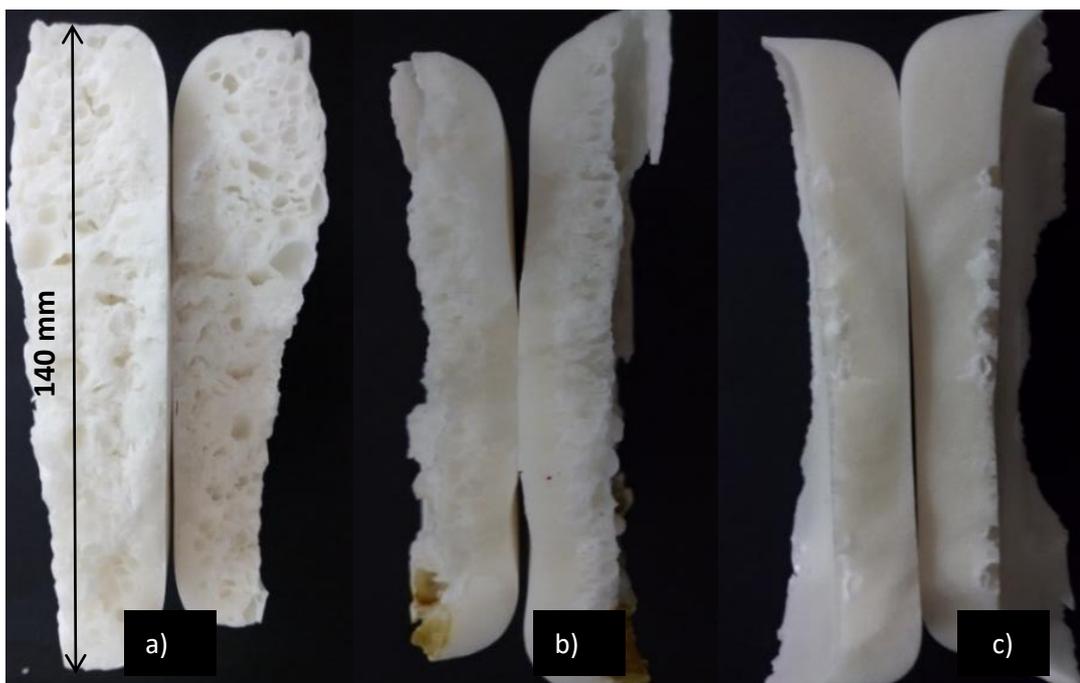


Figura N° 45. Zona de la fractura de placas elaboradas: (a) sin presión, (b) con prensado por intervalos y (c) con presión constante. Temperatura horno 85°C

De la Figura N° 44 se observa que en todos los casos existe presencia de irregularidades en su superficie, sin embargo en las muestras fabricadas con presión constante (1 y 2), los poros están ubicados en una fina capa superficial, esto se comprueba en la Figura N° 45, donde (c) representa la zona de fractura de la placa fabricado a presión constante; por otro lado, en (a) y (b) se compruebe la presencia de irregularidades y burbujas en toda el área de la zona de fractura.

En la Tabla N° 38 se resumen las observaciones realizadas de acuerdo a la Figura N° 44 y N° 47, donde MC-02, con presión constante y desmoldante, presenta las mejores características visuales.

Tabla N° 38. Resultados de la apariencia estética frente a las distintas formulaciones

Formulación	Prensado	Desmoldante	Superficie Superior	Apariencia de la Fractura	Efecto del desmoldante
MC-01	Sí	No	Porosa	Ligeramente poroso	Necesario
MC-02	Sí	Sí	Porosa	Sin poros	Necesario
MC-03	No	Sí	Porosa	Porosa	Necesario
MC-04	Sí*	Sí	Porosa	Porosa	Necesario

Los resultados obtenidos mostraron que para obtener un material compuesto de PMMA/ATH compacto y homogéneo, fue necesario aplicar una presión aproximada de 657 Pa (peso constante: 750 g y área de la muestra: 140x80 mm²) sobre la mezcla polimérica durante las 18 horas de curado; caso contrario, presentarán porosidades e imperfecciones. Así mismo, el proceso de extracción de la placa fue favorecida por la contracción volumétrica durante la polimerización del metil metacrilato, sumado el uso de desmoldante.

3.4.2. Temperatura y tiempo de curado para la elaboración de compuesto

En la Tabla N° 39 se muestran los resultados obtenidos de acuerdo a las condiciones de trabajo de la Tabla N° 27, donde MC-T-85, MC-T-75, M-T-65, y M-T-60 corresponden a las placas elaboradas en función a las temperaturas de 85, 75, 65 y 60°C respectivamente.

Analizando la Tabla N° 39, una menor temperatura de curado mejora estéticamente la superficie de la placa elaborada, tal como se muestra en la Figura N° 46, sin embargo, la dureza disminuye considerablemente. En todos los casos, el olor a monómero remanente es intenso, con la diferencia que a medida que disminuye el tiempo de curado, el olor a monómero se acentúa de manera muy diferenciada frente a los de mayor tiempo de curado.

Tabla N° 39. Resultados de dureza obtenido del producto comercial Krion

Formulación	Temperatura en horno (°C)	Tiempo en horno (h)	Dureza (Shore D)	Calidad superficial	Olor a MMA
Krion	-	-	91,51±0,44	Muy buena	No
MC-T-85	85	3	92,1	Mala	Sí
MC-T-75	75	3	91,7	Mala	Sí
MC-T-65	65	6	91,6	Regular	Sí
MC-T-60	60	7	86.1	Muy buena	Sí

En la Figura N° 46 queda evidenciada la calidad visual de las placas fabricadas de acuerdo a su temperatura de curado, tanto en la parte superficial como en la zona de fractura.

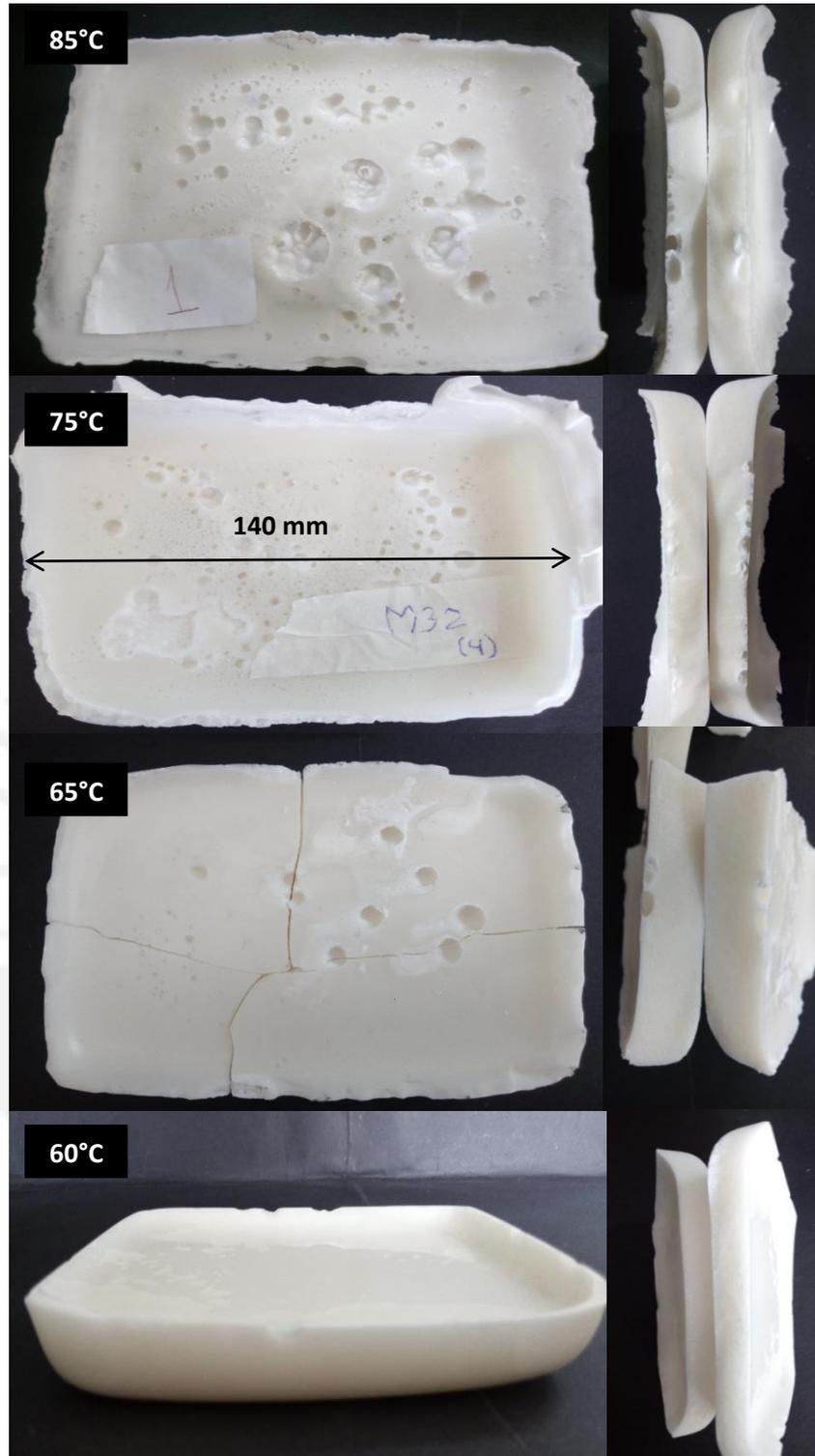


Figura N° 46. Efecto de la temperatura de curado dentro del horno

En la Figura N° 47 se observa la inspección visual realizada al compuesto MC-T-60, donde se aprecia una ausencia de defectos superficiales y porosidades.

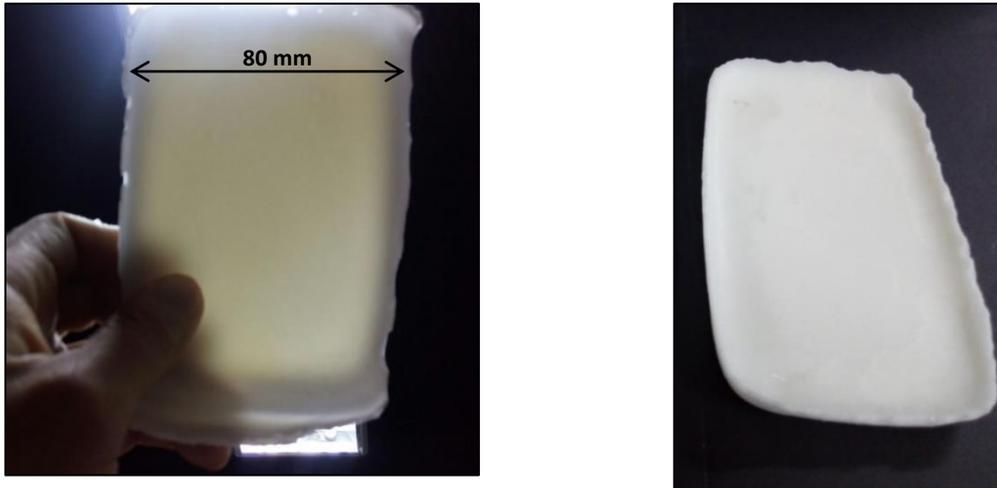


Figura N° 47. Inspección visual de la placa elaborada a una temperatura de curado de 60°C

Finalmente, se tiene que a una temperatura y tiempo de curado de 60°C y 7 horas respectivamente, se logró obtener una placa homogénea y de muy buena calidad estética. Sin embargo, los valores de dureza correspondientes disminuyen en función a la temperatura, y se alejan del valor característico del producto comercial Krion®. Las placas obtenidas con menor tiempo de curado en el horno presentan un olor característico propio del metil metacrilato, lo que significó que la conversión lograda es inferior al 100%. Se aprecia en la Figura N° 48 la repetición de la formulación MC-T-60, donde se obtiene una superficie libre de defectos, sin embargo aún existe monómero residual, dado al olor característico luego de las 7 horas de curado.



Figura N° 48. Muestra obtenida luego de 7 horas de curado

3.4.3. Iniciador en la mezcla jarabe/ATH

En la Tabla N° 40 se muestran los resultados de los ensayos de dureza, flexión y resistencia al desgaste. Asimismo de acuerdo a los ensayos de resistencia al fuego,

todas las formulaciones están clasificadas como V-0. La cual indica una buena resistencia a la propagación del fuego.

De acuerdo a las formulaciones de la Tabla N° 28, se aprecia que todas son curadas a las mismas condiciones, a excepción de la última formulación MC-PBO-0,50, la cual fue curada inicialmente a las mismas condiciones de 60°C por 7 horas, sin embargo se obtuvo una placa con una polimerización incompleta, con zonas blandas, aproximadamente un 70% de su volumen total, y con notable presencia de monómero libre, por lo que posteriormente se evaluó su comportamiento en una etapa de curado de 60°C y 18 horas, dando como resultado una placa con buenas propiedades mecánicas y estéticas pero sin superar las de la formulación MC-PBO-0,10; sin embargo no había registro de olor a monómero luego de las 18 horas de curado.

Tabla N° 40. Resultados obtenidos variando las proporciones de iniciador

Muestra	Dureza (HRM)	Resistencia al desgaste (% wt / 25 rev.)	Flexión	
			E (N/mm ²)	R (N/mm ²)
MC-PBO-0,10	86 ± 0,5	0,16 ± 0,01	7329 ± 531	41 ± 3,4
MC-PBO-0,17	81 ± 0,5	0,23 ± 0,01	5776 ± 63	50 ± 5,3
MC-PBO-0,25	79 ± 1,1	0,37 ± 0,01	7100 ± 97	30 ± 1,4
MC-PBO-0,50	82 ± 0,3	0,21 ± 0,01	7025 ± 59	39 ± 1,8

El incremento de iniciador (PBO) conllevó a una mayor concentración de radicales libres en el medio de reacción; de esta manera a 0,5% de PBO generó cadenas poliméricas muy pequeñas con bajas propiedades mecánicas en el material compuesto formulado. Por otro lado se probó formulaciones, donde no se adicionó agente iniciador (0%), en el cual luego de un periodo de curado de 7 horas a una temperatura de 60°C, se obtuvo que la muestra no había curado completamente apreciándose zonas blandas y un fuerte olor a monómero proveniente del curado incompleto, esto se aprecia en la Figura N° 49.

Este resultado indicó la ausencia o muy pocos de radicales libres iniciantes para continuar la reacción en cadena, debido a que el proceso de mezclado Jarabe/ATH disminuyó considerablemente la temperatura de la mezcla, lo cual inhibe el mecanismo de propagación de las cadenas poliméricas en la reacción. De esta manera, es necesario la adición de una cierta cantidad de iniciador (PBO) para garantizar la presencia de centros activos iniciados térmicamente por la descomposición del PBO.

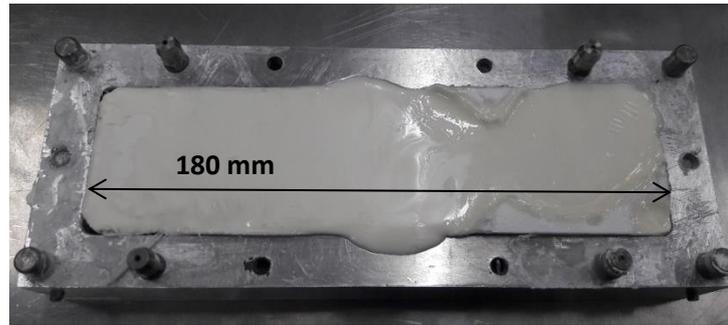


Figura N° 49. Muestra con 0% en peso de iniciador

Los resultados obtenidos y mostrados en la Tabla N° 40, indicaron que la adición del iniciador logró la polimerización del monómero en presencia de ATH mediante la obtención de placas sólidas y homogéneas.

En la Figura N° 50 se muestra gráficamente el efecto del incremento del contenido de iniciador en el compuesto elaborado respecto a la dureza obtenida. A medida que se incrementa la proporción en peso del iniciador, el valor de la dureza disminuye. Además, los valores de dureza Rockwell M obtenidos se encontraron por debajo del valor de dureza que presenta el material de referencia Krion®.

Por otro lado, se ha representado el valor de dureza utilizando 0,50% de PBO durante un tiempo de polimerización de 18 horas en el horno a 60°C, sin embargo no se compararon entre sí por ser elaborado a otras condiciones.

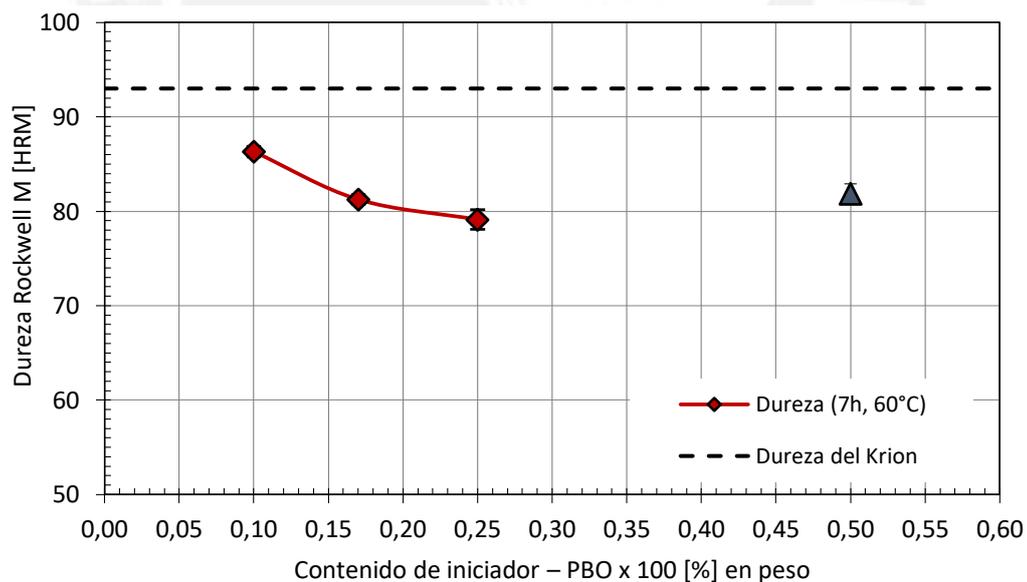


Figura N° 50. Efecto del contenido de iniciador en la dureza de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno

Analizando los resultados del ensayo de resistencia al desgaste, en la Figura N° 51, estos fueron expresados como la pérdida de masa del material luego de someterlo a

un proceso de abrasión. Los materiales elaborados presentaron una mejor resistencia al desgaste comparado con el material de referencia Krimon®. Además, los resultados muestran que el aumento del contenido de iniciador (PBO) disminuye la resistencia al desgaste del material elaborado.

El menor contenido de iniciador, reduce la concentración de radicales libres en el medio de reacción, lo cual permite formar cadenas poliméricas grandes y estables. Estas cadenas grandes, continúan su crecimiento con el consumo de monómeros del medio y logran entrecruzarse más eficientemente. Las cadenas grandes y el entrecruzamiento de cadenas entre sí, presentan buena resistencia física que se reflejó en la dureza y en la resistencia del material elaborado.

Por otro lado, en la Figura N° 51, se ha representado el valor de la masa perdida para la formulación MC-PBO-0,50 durante un tiempo de polimerización de 18 horas en el horno a 60°C, la cual es muy cercana a la formulación MC-PBO-0,17, sin embargo no se compararon entre sí por ser elaborado a otras condiciones.

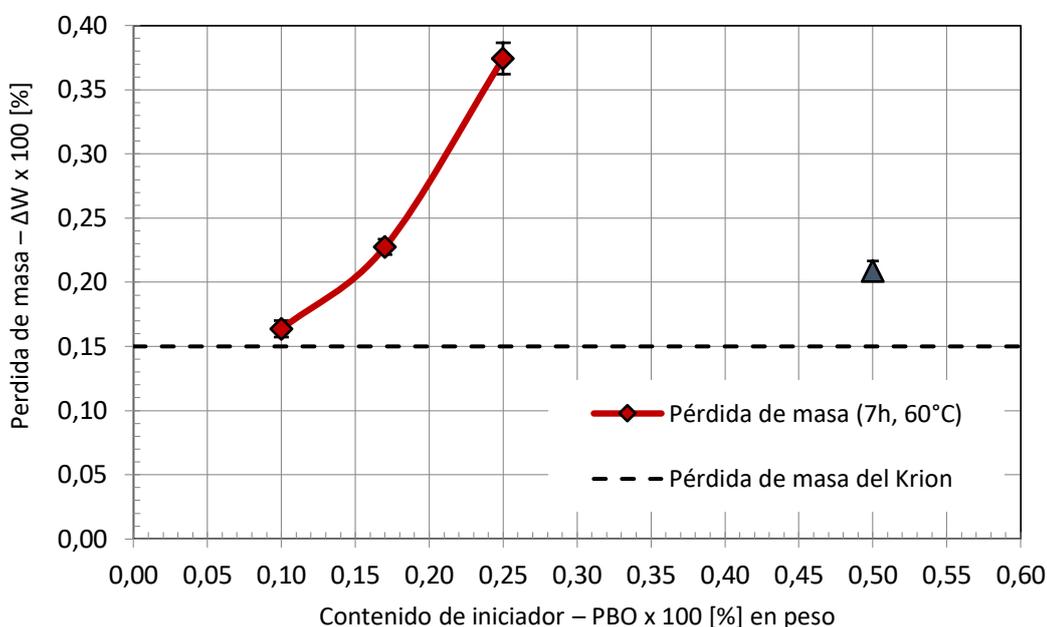


Figura N° 51. Efecto del contenido de iniciador en la resistencia al desgaste de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno

Resistencia máxima a la flexión y módulo elástico: Analizando la línea de tendencia descrita por los valores obtenidos en la Figura N° 52 y Figura N° 53, se muestra el efecto del contenido de iniciador (PBO) en el módulo elástico y en la resistencia a la flexión de los materiales compuestos elaborados. A medida que se incrementa las proporciones en peso del iniciador, los valores del módulo elástico y la resistencia a la

flexión tienden a disminuir. Sin embargo, estos resultados presentaron gran dispersión, debido a que el ensayo de flexión involucra al material en toda su integridad.

De esta manera, el proceso de elaboración y la posible presencia de poros, discontinuidades y/o defectos influyen y varían considerablemente en el comportamiento de los resultados obtenidos del ensayo de flexión.

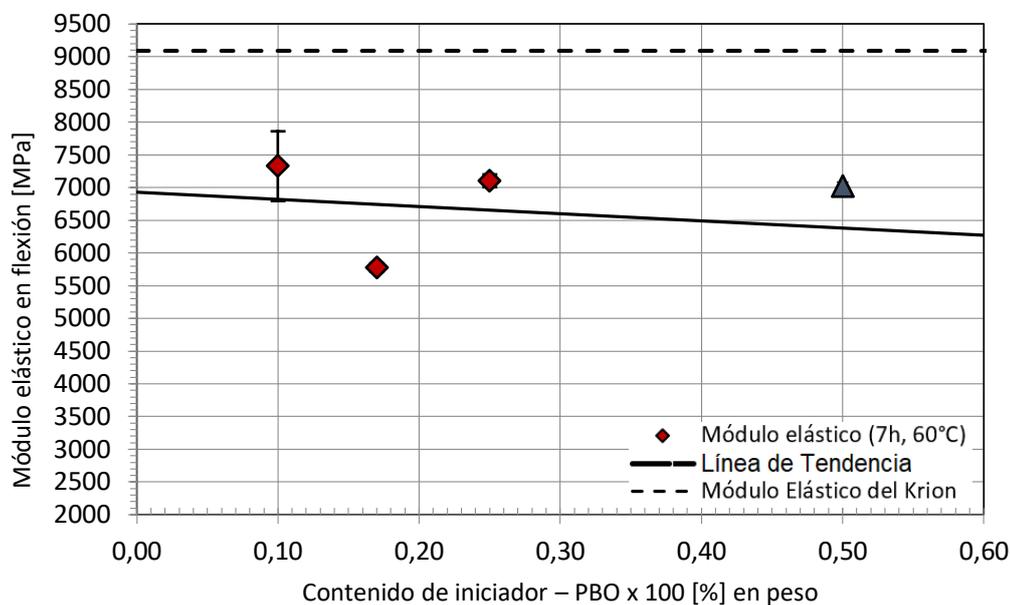


Figura N° 52. Efecto del contenido de iniciador en el módulo elástico de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno

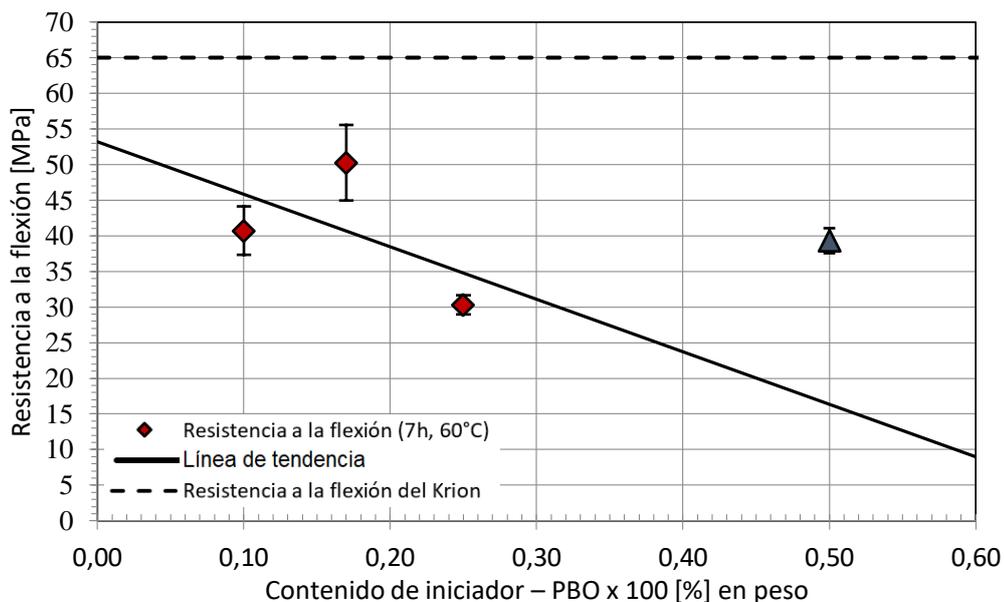


Figura N° 53. Efecto del contenido de iniciador en la resistencia a la flexión de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno

Resistencia al fuego: Los materiales elaborados, variando el contenido de iniciador (%PBO), reflejaron una adecuada resistencia a la propagación del fuego, clasificándose en la categoría V-0 (Tabla N° 21). Sin embargo, al realizar la extracción de la placa elaborada, fue notoria la presencia de monómero luego de 7 horas y 60°C de tiempo y temperatura de polimerización del metil metacrilato en el horno en presencia de ATH. Por el contrario, en la placa formulada al 0,5% de iniciador PBO y con una permanencia de 18 horas en horno a 60°C, se redujo considerablemente el olor a monómero. Un mayor tiempo de exposición de la mezcla jarabe/ATH promueve la evaporación del monómero residual en el compuesto.

Los resultados muestran que la formulación MC-PBO-0,1, del compuesto constituido por 60% de ATH y 40% de jarabe con adición de 0,1% PBO y 2% de agente entrecruzador a 60°C y 7 horas de temperatura y tiempo de polimerización en el horno, presentan mayor dureza y menor resistencia al desgaste. Esta formulación, a su vez, permite un menor consumo de peróxido de benzoilo con una homogénea y aceptable dureza comparada al material de referencia Krimon.

3.4.4. Entrecruzador en la mezcla jarabe/ATH

En la Tabla N° 41 se muestran los promedios de los resultados con sus respectivas desviaciones. En este caso se analizará los valores obtenidos de los ensayos de dureza, flexión, resistencia al desgaste, resistencia al fuego y aspecto estético, al variar la proporción en peso del EGDMA en 1,0, 1,5, 2,0 y 3,0%

Tabla N° 41. Resultados obtenidos variando las proporciones de entrecruzador

Muestra	Dureza (HRM)	Resistencia al desgaste (% wt / 25 rev.)	Flexión	
			E (n/mm ²)	R (N/mm ²)
MC-EGDMA-1,0	46 ± 0,7	0,35 ± 0,01	5698 ± 136	23 ± 0,4
MC-EGDMA-1,5	52 ± 0,5	0,27 ± 0,01	6034 ± 410	34 ± 12,0
MC-EGDMA-2,0	86 ± 0,5	0,16 ± 0,01	6953 ± 531	41 ± 3,4
MC-EGDMA-3,0	77 ± 0,5	0,48 ± 0,02	5746 ± 493	43 ± 3,9

De acuerdo a las formulaciones de la Tabla N° 29, se aprecia que todas las formulaciones son curadas a las mismas condiciones, a excepción de la última formulación MC-EGDMA-3,0. Esta formulación fue curada en un inicio a la condición de 60°C por 7 horas, el resultado fue un material sin polimerizar, con aproximadamente 80% del volumen sin una completa polimerización, zonas blandas y

un fuerte olor a monómero, por lo cual se adicionó el tiempo en un total de 18 horas, ello fue realizado con el fin de incrementar el tiempo de difusión del monómero residual en el medio viscoso o estimular su evaporación, cuyos resultados de los diversos ensayos se muestra en la Tabla N° 41.

La falta de polimerización del material formulado con 3% de EGDMA, estuvo relacionado con la gran capacidad del agente entrecruzador a formar cavidades o redes con las cadenas poliméricas, las cuales generaron el aumento significativo de la viscosidad del medio de reacción e impidió el movimiento de la gran cantidad de monómero residual a través de la cavidades. Ello se vio claramente evidenciado en la baja conversión del monómero y por tanto estuvo muy relacionado a las pobres propiedades mecánicas finales del material elaborado.

Analizando los resultados obtenidos en Tabla N° 41, los materiales tienden a mostrar una tendencia de aumentar su dureza a medida que se incrementa el valor del agente entrecruzador en la formulación, esto para las condiciones estudiadas. Por otro lado se tiene que al aumentar el entrecruzador con un valor mayor al 2%, su dureza empieza a disminuir. La tendencia queda evidenciada en la Figura N° 54.

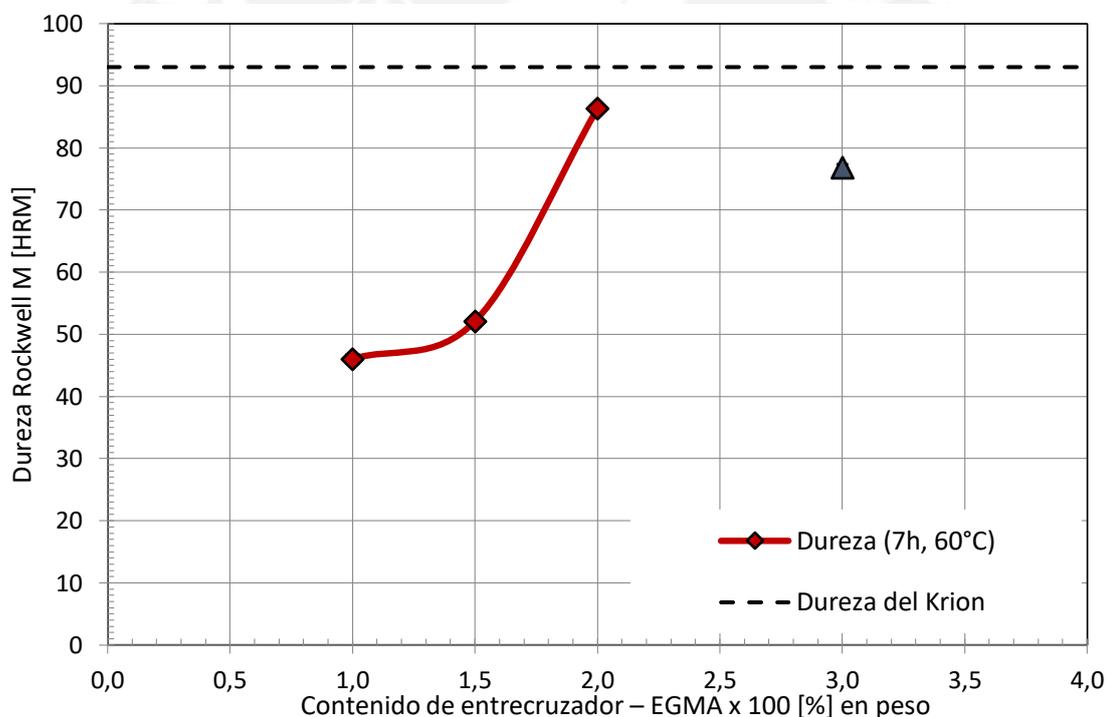


Figura N° 54. Efecto del contenido de agente entrecruzador en la dureza de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno.

Analizando los resultados del ensayo de resistencia al desgaste, de acuerdo a la Figura N° 55, se tiene un valor máximo de resistencia al desgaste para un 2% de entrecruzador.

Asimismo, en la Figura N° 55 se muestra el valor de resistencia al desgaste de la formulación al 3% en peso de agente entrecruzador con un tiempo de curado de 18 horas. Dicho valor no llegó a superar la resistencia del material con formulación de 2% en peso de EGDMA y presentó una baja resistencia al desgaste.

Finalmente los valores de dureza y resistencia al desgaste presentaron una relación directa. Ello involucró la obtención de un material con una alta dureza y que a su vez presenta muy buena resistencia al desgaste.

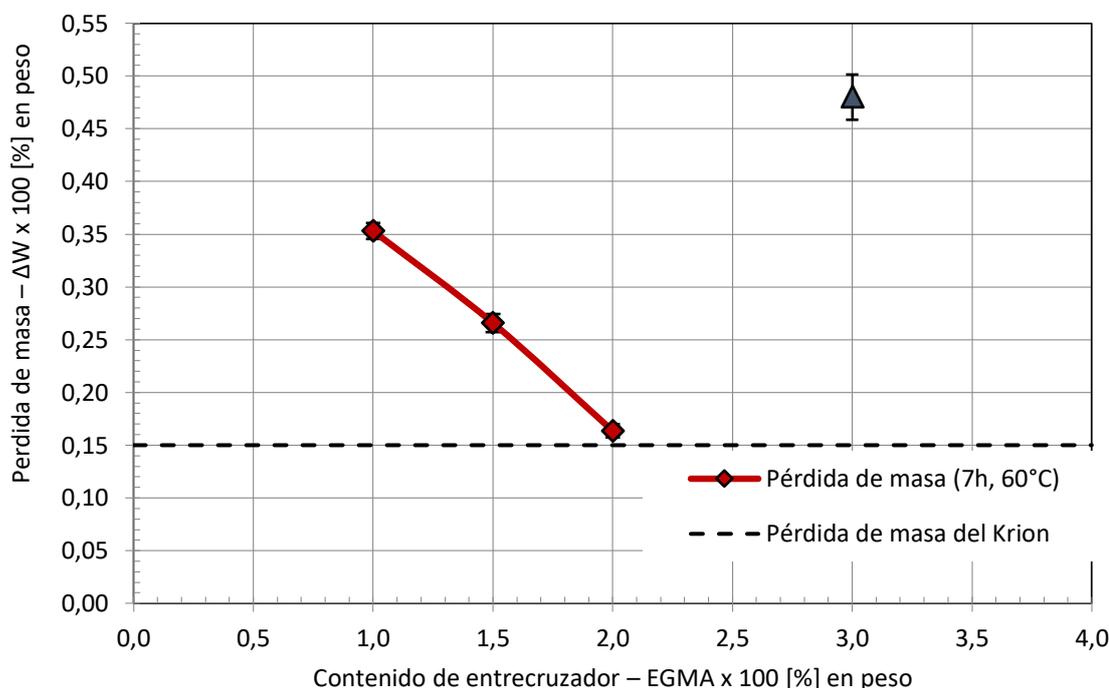


Figura N° 55. Efecto del contenido de agente entrecruzador en la resistencia al desgaste de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno.

En la Figura N° 56 y Figura N° 57 se observa un valor máximo para el módulo de elasticidad (E) y para la resistencia máxima a la flexión de las muestras analizadas. Los resultados indicaron que al aumentar el porcentaje en peso del agente entrecruzador en las formulaciones, generó una mejora de sus propiedades mecánicas de flexión. La elaboración de materiales compuestos hasta con 2% de EGDMA asegura un buen comportamiento mecánico.

Analizando los valores de resistencia al fuego para todas las formulaciones, estas tuvieron una resistencia a la propagación del fuego aceptable, sin embargo para la formulación MC-EGDMA-3,0 a condiciones de curado de 7 horas a 60°C, mostró un comportamiento desfavorable ya que se clasificó en la categoría V-2, la cual es como “no aceptable”.

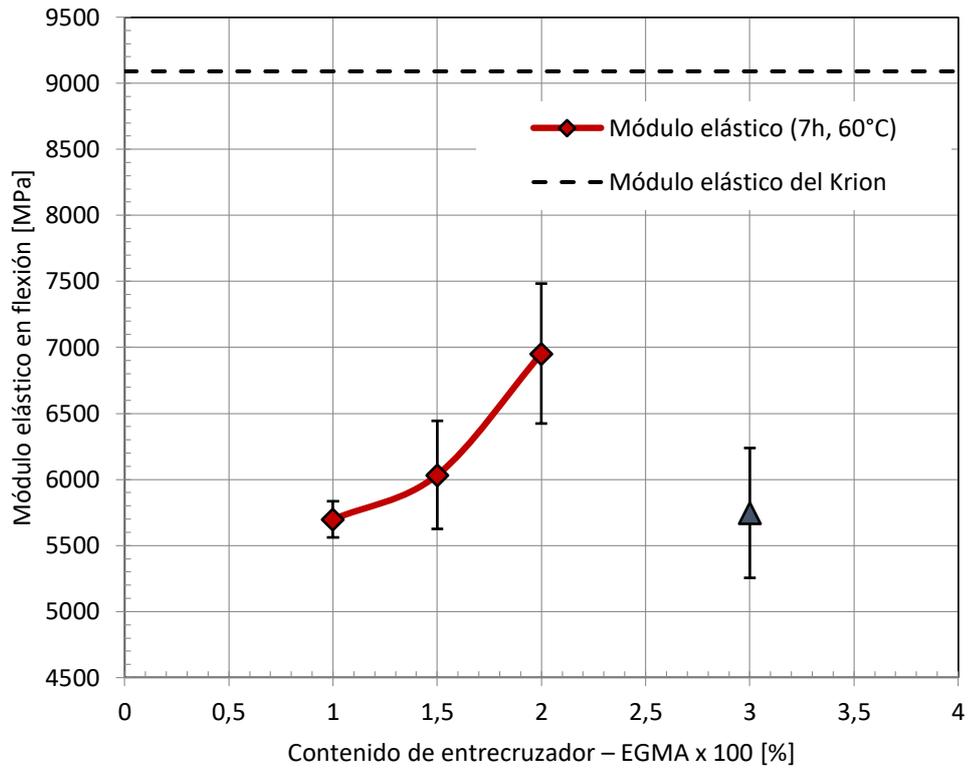


Figura N° 56. Efecto del contenido de agente entrecruzador en el módulo elástico de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno.

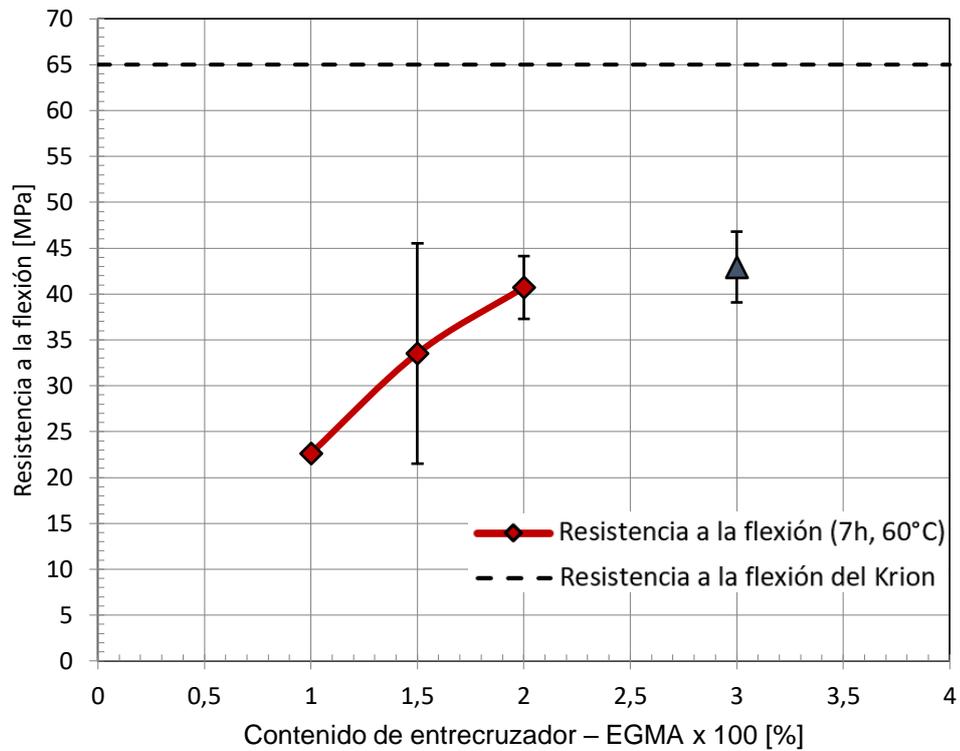


Figura N° 57. Efecto del contenido del agente de entrecruzador en la resistencia a la flexión de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno

Finalmente todas las probetas al momento de ser retiradas del horno luego del tiempo de curado de 7 horas, emanaban un ligero olor a monomero. Esto se interpreta como la necesidad de mantener las muestras fabricadas dentro del horno por un periodo mayor al establecido, para poder garantizar la evaporación completa del monómero remanente. Adicionalmente se comprobó que los materiales fabricados con 0% de entrecruzador, luego de 7 horas de curado a una temperatura de 60°C, tiene una textura suave y con gran intensidad de olor a monómero. En la Figura N° 58 se muestra el resultado de dicho ensayo.

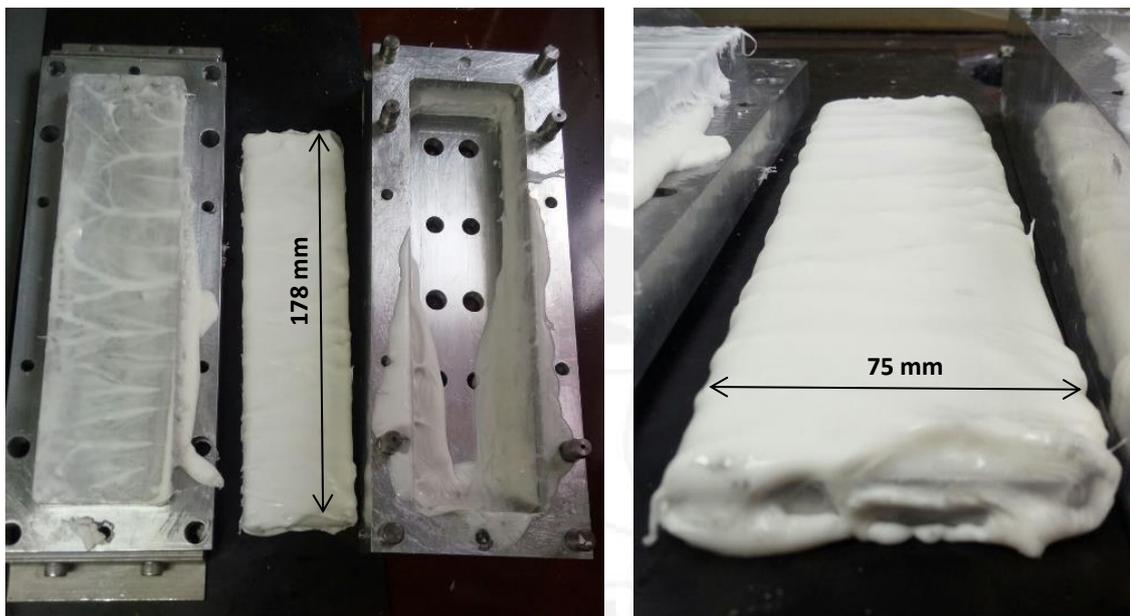


Figura N° 58. Muestra fabricada luego de 7 horas de curado sin entrecruzador.

Esto es un indicador de la necesidad de adicionar tanto agente entrecruzador etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) y agente iniciador peróxido de benzoilo (PBO) a la mezcla polimérica, para poder obtener un producto completamente polimerizado y con buenas propiedades mecánicas.

Los resultados muestran que la formulación MC-EGDMA-2,0, constituido por 60% de ATH y 40% de jarabe con adición de 0,1% PBO y 2% de agente entrecruzador a 60°C y 7 horas de temperatura y tiempo de polimerización respectivamente en el horno, presentan mayor dureza, mayor resistencia al desgaste y un mayor valor del módulo de flexión.

3.4.5. Proporción de ATH

De acuerdo a las formulaciones detalladas en la Tabla N° 30, estas fueron analizadas mediante los ensayos de dureza, resistencia al desgaste, flexión y resistencia al fuego. En la Tabla N° 42 se detallan los valores obtenidos de acuerdo a las formulaciones

planteadas. Con respecto a la resistencia a la propagación del fuego, se tiene que todas se calificaron como V-0, es decir, son consideradas como resistentes a la propagación del fuego. El olor de monómero remanente luego de la etapa de curado de 7 horas, fue mayor en la proporción 60/40 y menor en la proporción 40/60.

Tabla N° 42. Resultados obtenidos variando las proporciones de ATH/jarabe

Muestra	Dureza (HRM)	Resistencia al desgaste (%wt/25 rev.)	Flexión	
			E (MPa)	R (MPa)
MC-ATH-6040	49 ± 0,5	0,32 ± 0,01	3847 ± 135	31 ± 1,7
MC-ATH-5050	67 ± 0,5	0,29 ± 0,00	5100 ± 501	34 ± 3,5
MC-ATH-4060	86 ± 0,5	0,16 ± 0,01	6953 ± 531	41 ± 3,4

De acuerdo a la Figura N° 59, a medida que se aumenta la proporción en peso del ATH se incrementa el valor de dureza. De esta manera, el material compuesto formulado con 40% de jarabe y 60% de ATH presentó un mayor valor de dureza. Sin embargo, no logra superar al valor de dureza del material de referencia.

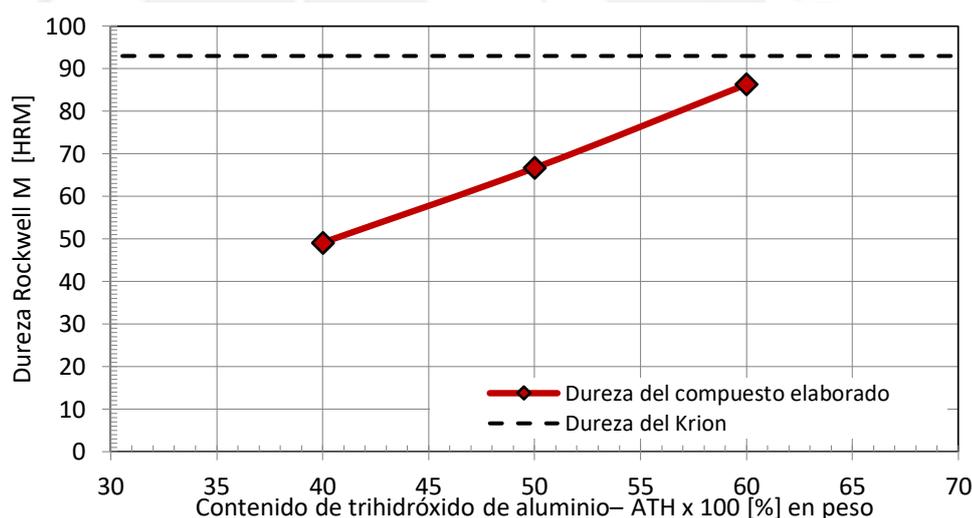


Figura N° 59. Efecto del contenido de ATH en la dureza de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno:

En la Figura N° 60 se muestra que a medida que aumenta la proporción de ATH en la mezcla polimérica, el peso de la probeta luego del ensayo de resistencia a la abrasión disminuye de manera proporcional al %ATH; es decir que la pérdida de peso de cada probeta disminuye al incrementar el porcentaje en peso del ATH. Se aprecia que la formulación MC-4060 tiene una mejor resistencia al desgaste que el material de referencia.

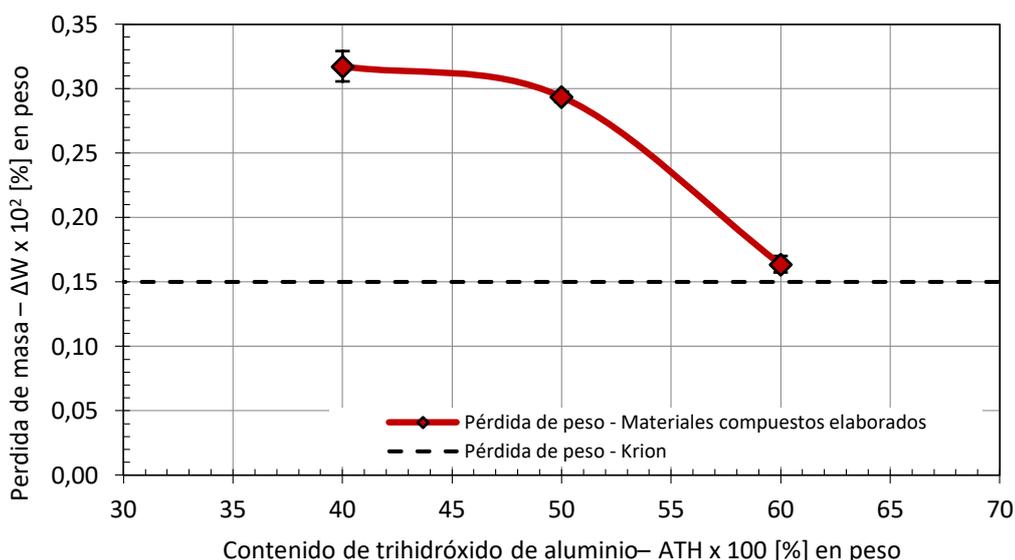


Figura N° 60. Efecto del contenido de ATH en la resistencia al desgaste de los materiales compuestos elaborados a 60°C y por 7 horas de polimerización en el horno.

De acuerdo a la Figura N° 61 y Figura N° 62, en ambos casos se aprecia que a medida que se incrementa la proporción en peso del trihidróxido de aluminio, se incrementan sus valores. Sin embargo, se podría considerar que esta tendencia está limitada hasta cierto valor, dado que al tener una gran cantidad de partículas ATH en la masa polimérica, la mezcla será menos homogénea y se crearán puntos en los cuales se encuentren aglomerados gran cantidad de ATH y tener así zonas con menores propiedades mecánicas.

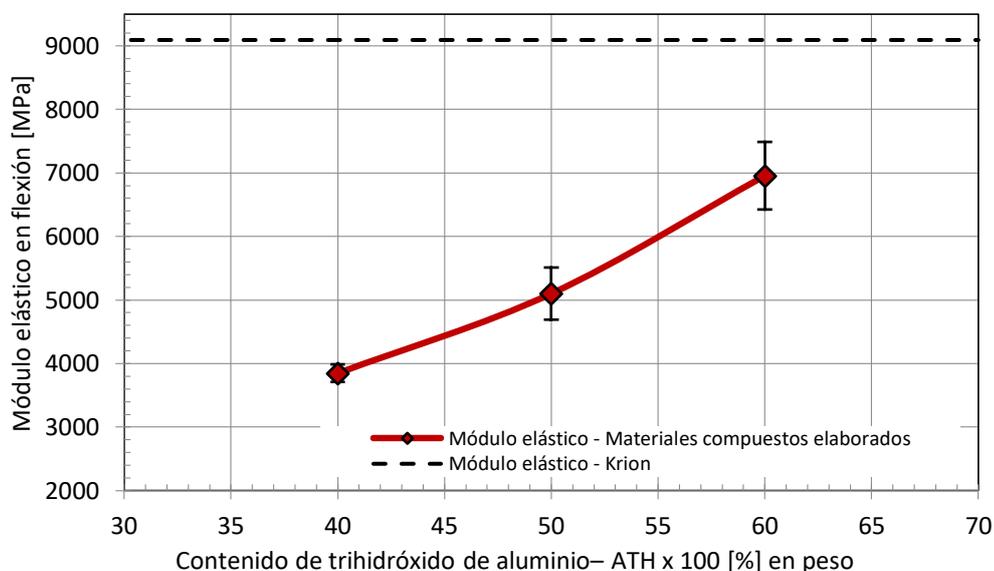


Figura N° 61. Variación del módulo de la flexión en función a la proporción en peso del ATH:

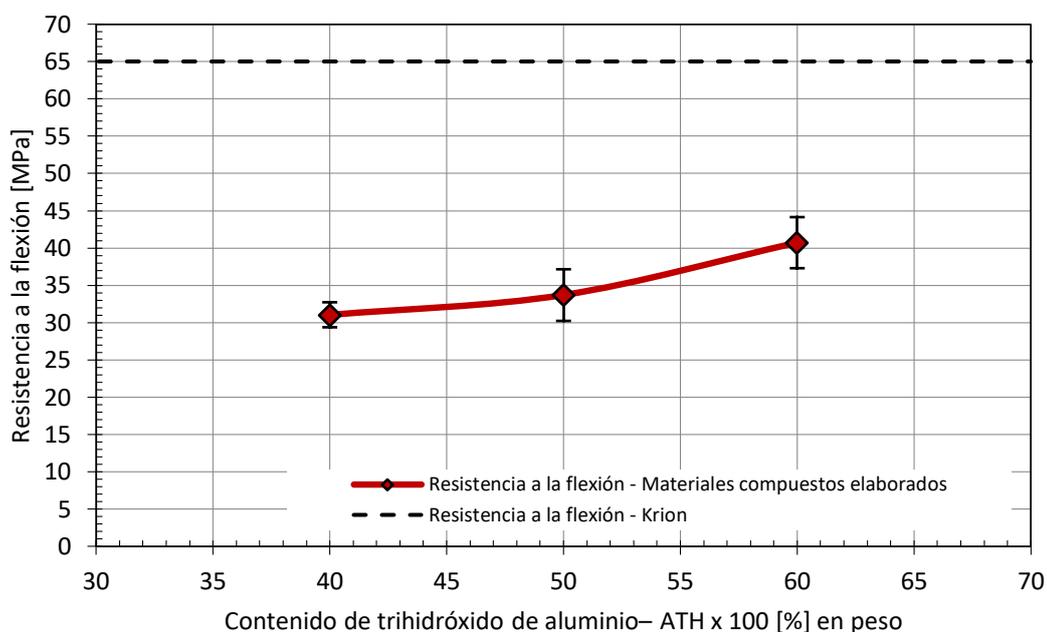


Figura N° 62. Variación de la resistencia a la flexión en función a la proporción en peso del ATH

Los resultados muestran que la formulación MC-ATH-4060, constituido por 40% de jarabe y 60% de ATH, junto a 0,1% PBO y 2% de agente entrecruzador a 60°C y 7 horas de temperatura y tiempo de polimerización respectivamente en el horno, presentan una considerable mayor dureza, mayor resistencia al desgaste, mayor valor del módulo de flexión y una mayor resistencia máxima a la flexión.

Finalmente del análisis del comportamiento del material compuesto frente a la variación en proporción en peso del iniciador PBO, entrecruzador EGDMA y refuerzo ATH, la formulación que posee las mejores propiedades mecánicas, térmicas y visuales queda definido por la detallada en la Tabla N° 43.

Tabla N° 43. Formulación final del material compuesto PMMA/ATH

Muestra	PBO (%)	EGDMA (%)	ATH (%)
MC-PBO-0,10			
MC-EGDMA-2,0	0,10	2,0	60
MC-ATH-6040			

3.5. Adición de cargas minerales no metálicas a la mezcla ATH/jarabe

De acuerdo a las formulaciones de la Tabla N° 31 primero se evaluará la granulometría más recomendable de partículas de cuarzo, donde se consideró la posible precipitación de las partículas así como la compatibilidad con el refuerzo ATH.

De estas pruebas se obtuvo que partículas de granulometría mayor a -M140/+M230, se precipitaban en la base del material compuesto fabricado, mientras que las partículas de cuarzo comprendidas entre -M140/+M230 se mantuvieron suspendidas y homogéneas en todo el volumen del material compuesto. Así se determinó que la granulometría recomendada para el cuarzo fue de -M140/+M230.

Es así que se estudiaron las proporciones en peso de cuarzo, ATH y jarabe de la siguiente manera: 2,5/57,5/40; 5,0/55/40; 7,5/52,5/40 y 10/50/40 respectivamente, en donde se aprecia que la suma de carga y ATH dan un total de 60% en peso.

Tabla N° 44. Durezas obtenidas de acuerdo a la proporción en peso de la carga mineral

Muestra	Carga mineral no metálica nacional (%)	Dureza (Shore A)
MC-CU-2,5	2,5	91.25
MC-CU-5,0	5,0	90.64
MC-CU-7,5	7,5	90.04
MC-CU-10	10,0	90.55

De la Tabla N° 44, se aprecia que la formulación MC-CU-2,5 es el que presenta un mayor valor de dureza, el cual tiene una proporción 2,5/57,5/40 de carga/ATH/PMMA respectivamente. En la Figura N° 63 se observa una tendencia en disminuir la dureza a medida que se incrementa el porcentaje de carga, hasta el 7,5%, luego con 10% vuelve a elevar su dureza ligeramente.

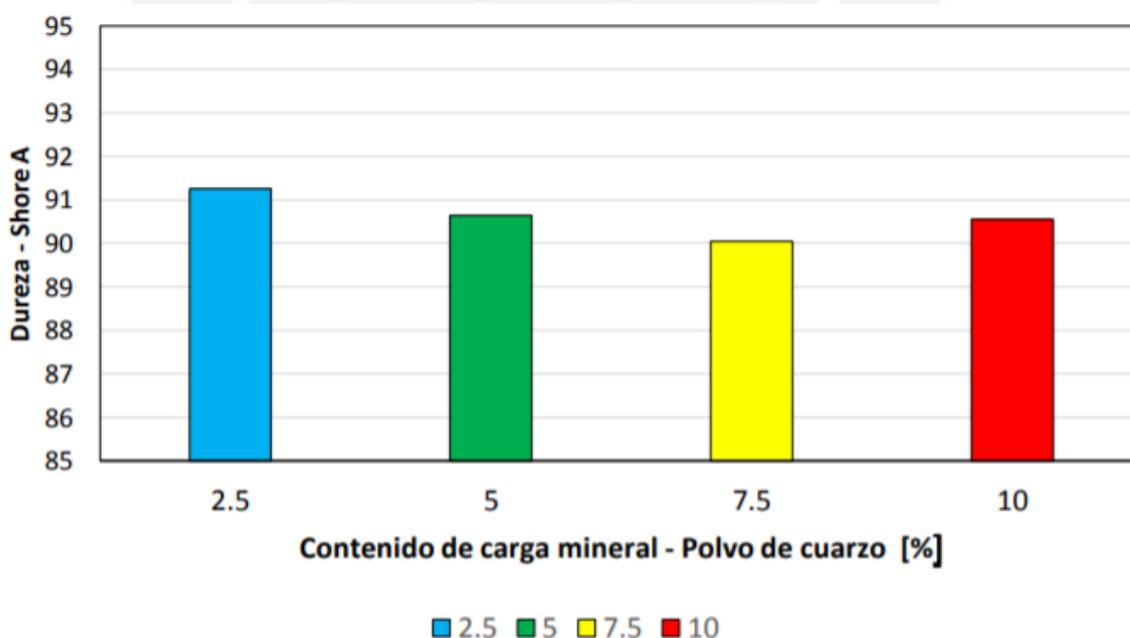


Figura N° 63. Variación de la dureza en función del porcentaje de carga mineral de cuarzo.

En la Figura N° 64 se aprecia de izquierda a derecha las muestras con 2,5, 5 y 10% en peso de cuarzo, así mismo se aprecia una calidad estética aceptable en todos los casos. Se resalta la tonalidad del cuarzo en la muestra de la derecha, con 10% en peso de carga mineral.



Figura N° 64. (Izquierda) 2,5% en peso de cuarzo, (Centro) 5% en peso de cuarzo y (Derecha) 10% en peso de cuarzo

De acuerdo a los valores de la Tabla N° 44 y la Figura N° 64, se determina que la proporción en peso más recomendable de carga mineral no metálica de origen nacional es del 2,5%. Definida la proporción en peso y de acuerdo a la Tabla N° 31, se realizaron las formulaciones con las distintas cargas. En la Tabla N° 45 se tienen los resultados de los ensayos mecánicos realizados a las distintas formulaciones con carga mineral no metálica nacional.

Tabla N° 45. Resultados obtenidos en las formulaciones con cargas minerales

Muestra	Dureza (HRM)	Resistencia al desgaste (%wt/25 rev.)	Flexión	
			E (MPa)	R (MPa)
Krion	91 ± 0,5	0,18 ± 0,01	9090 ± 169	65 ± 0,7
MC-4060	86 ± 0,5	0,16 ± 0,01	6953 ± 531	41 ± 3
MC-Cuarzo	71 ± 0,8	0,27 ± 0,01	6334 ± 95	35 ± 2,1
MC-Mica	46 ± 0,9	0,36 ± 0,01	4901 ± 265	17 ± 0,4
MC-Marmolina	67 ± 0,7	0,29 ± 0,01	5814 ± 380	33 ± 2,4

En la Figura N° 65 se muestra la apariencia física de los materiales compuestos elaborados al adicionar cargas minerales de origen nacional, los cuales son

considerados como aceptables debido a la ausencia de defectos superficiales en los tres casos.

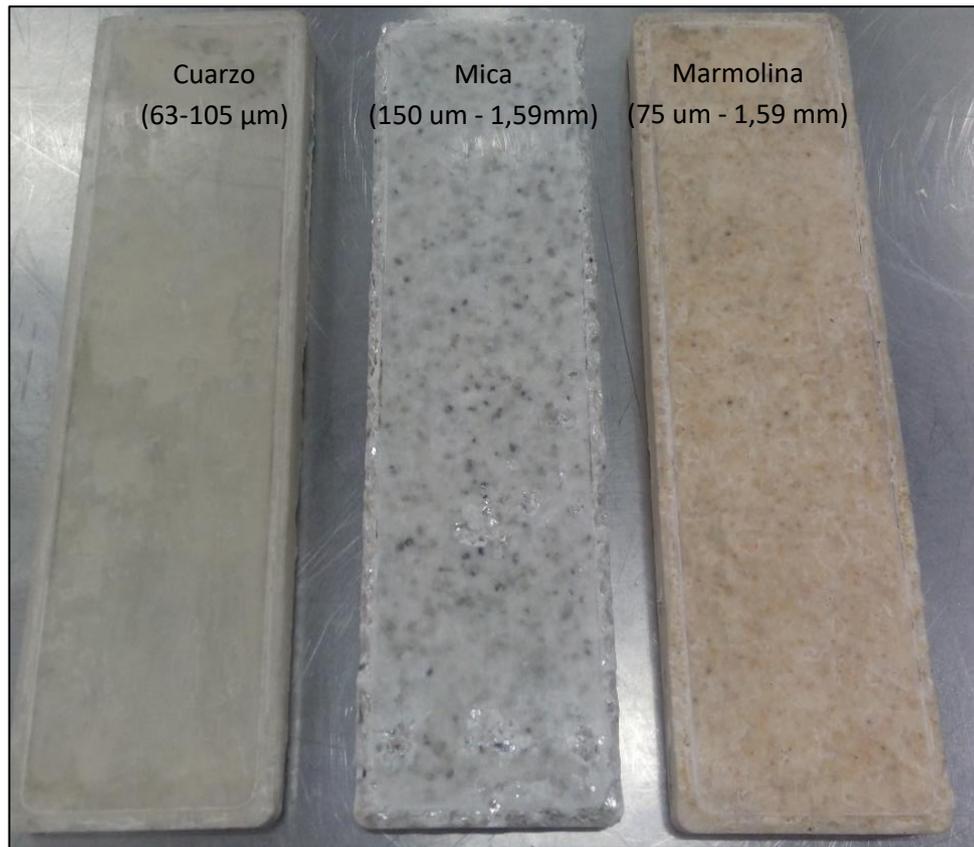


Figura N° 65. Materiales compuestos constituidos por PMMA/ATH y partículas de cuarzo (a), mica (b) y marmolina (c).

De la Tabla N° 45, analizando la dureza, se tiene que la muestra con mayor dureza es la que contiene polvo de cuarzo, sin embargo no logra superar la dureza de la muestra fabricada a partir de jarabe/ATH ($86 \pm 0,5$ HRM). En la Figura N° 66 se aprecia la tendencia descrita por las cargas minerales con respecto a la dureza.

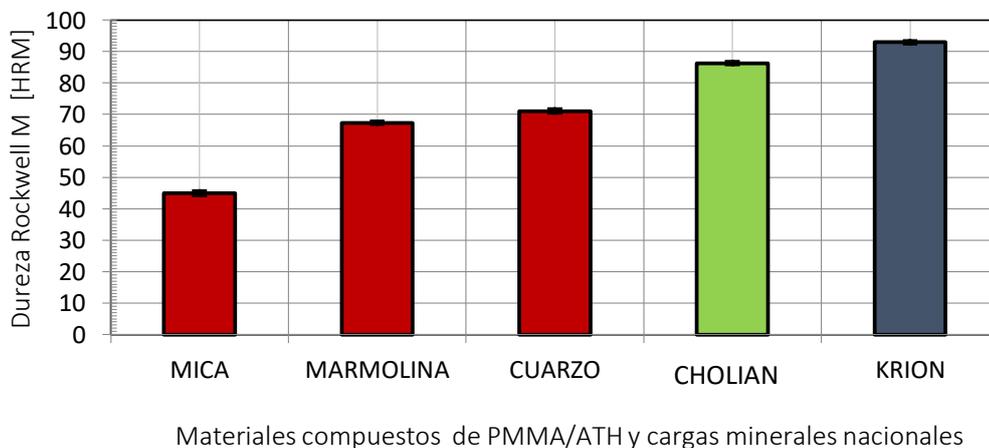


Figura N° 66. Variación de la dureza en función a las cargas minerales empleadas.

Resistencia al desgaste: Se analizó la resistencia al desgaste de las muestras fabricadas con las cargas minerales nacionales, en la Tabla N° 45 se muestran los valores obtenidos para cada formulación. Claramente de acuerdo a la Figura N° 67 se aprecia una menor resistencia al desgaste al emplear mica como carga mineral y una mayor resistencia empleando cuarzo.

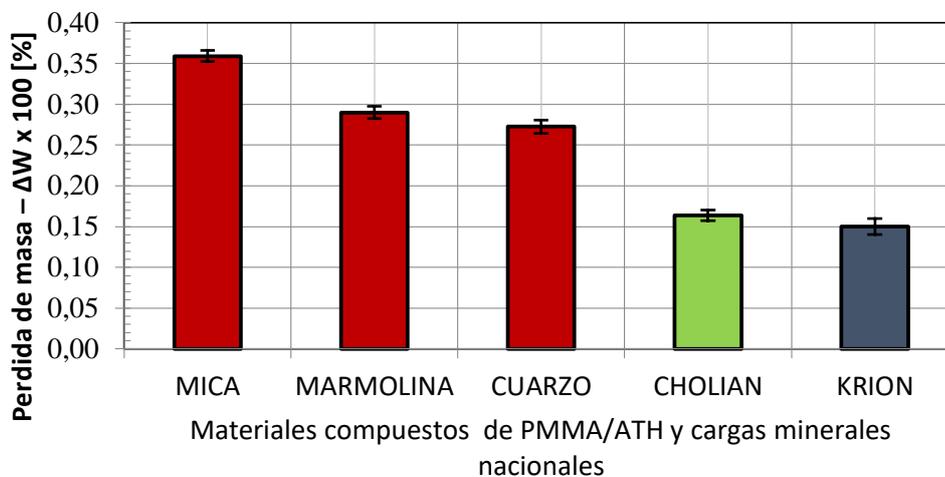


Figura N° 67. Variación de la resistencia al desgaste en función a las cargas minerales empleadas.

Del mismo modo, en las Figura N° 68 y Figura N° 69 se aprecia al variación del módulo de flexión y la resistencia a la flexión respectivamente, en ambos casos se aprecia una tendencia la cual guarda semejanza con la de la dureza. Se puede entender que a media que se incrementa el valor de la dureza, el material es más resistente al desgaste y tiene una mayor resistencia a la flexión.

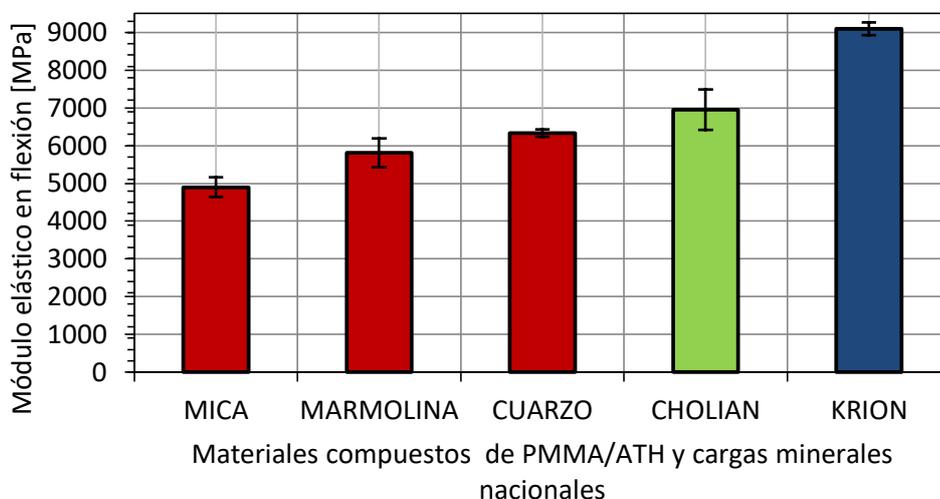


Figura N° 68. Variación del módulo de flexión de acuerdo a la carga mineral

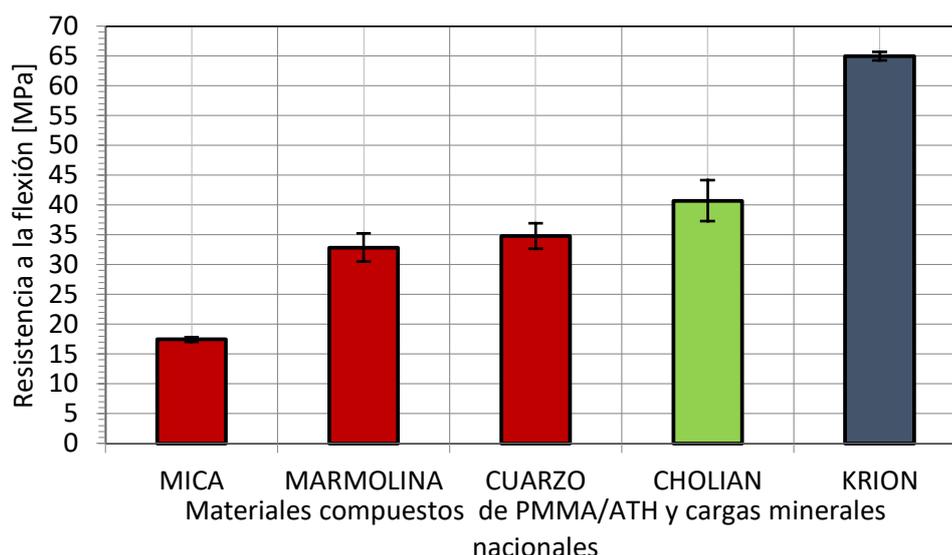


Figura N° 69. Variación de la resistencia máxima a la flexión de acuerdo a la carga minera.

Los compuestos elaborados con mica y marmolina presentaron bajas propiedades de dureza, resistencia a la flexión y una baja resistencia al desgaste, debido a la pobre integración de las partículas con el jarabe y el refuerzo de ATH. Además, la mica presentaba una morfología laminar en forma de hojuelas, en la que el jarabe presentó dificultad de bañado o mojado sobre la superficie de las hojuelas. Probablemente, la tensión superficial del jarabe fue elevado, lo cual evitó la integración homogénea de las partículas en todo el material compuesto elaborado.

Por otro lado, el compuesto elaborado con marmolina, no logró superar las propiedades obtenidas por el compuesto que contenía cuarzo. Sus bajos valores de propiedades mecánicas fueron influenciados ampliamente por la distribución de tamaños de las partículas de marmolina ($75 \mu\text{m} - 1,59 \text{mm}$), que generaban ciertas zonas heterogéneas en el compuesto.

Los resultados obtenidos de la incorporación de cuarzo en el material compuesto, si bien no elevó las propiedades mecánicas del material a comparación del compuesto PMMA/ATH y el Krion; sin embargo, proporciona hasta el momento buenos resultados sobre su calidad estética. De esta manera, promete ser empleado en otras aplicaciones por su buena apariencia física otorgada por las partículas de cuarzo.

Conclusiones

Se ha demostrado que es posible fabricar materiales compuestos constituidos por una matriz de polimetil metacrilato (PMMA) y partículas de trihidróxido de aluminio (ATH) como refuerzo. El material compuesto de mejores propiedades se ha fabricado a partir de una mezcla de 40% de jarabe (PMMA/MMA) y 60% de trihidróxido de aluminio en peso; utilizando adicionalmente 0,1% de peróxido de benzoilo como iniciador, 2% de etilenglicol dimetacrilato como entrecruzador y mediante una polimerización final a una temperatura de 60°C durante 7 horas. Este material compuesto presenta una buena resistencia al fuego, una dureza promedio de 86 HRM, un módulo de flexión de 6953 MPa, una resistencia a la flexión de 41 MPa y una pérdida de peso de 0,16 % por cada 25 revoluciones como medida indirecta de la resistencia al desgaste.

Se estudió el efecto que tiene el tipo de cargas minerales nacionales sobre las propiedades de los materiales compuestos de matriz de PMMA reforzado con ATH. El material fabricado con 2,5% en peso de partículas de cuarzo, cuya granulometría es muy similar a la del ATH, presenta las mejores propiedades mecánicas y visuales en comparación a los materiales fabricados con partículas de marmolina y mica.

Se ha mejorado considerablemente la apariencia estética del material compuesto de matriz de PMMA reforzado con cargas de ATH de mejores propiedades, añadiendo 2,5% en peso de cargas minerales nacionales como mica, marmolina y cuarzo, a expensas de sus propiedades mecánicas en todos los casos.

Si bien es posible emplear desde 2,5% hasta 10% en peso de partículas de cuarzo, la mayor dureza se obtiene cuando el contenido de cuarzo es de 2,5%. En este caso, su dureza, módulo elástico y resistencia a la flexión disminuyen 17 %, 9% y 15 % respectivamente en comparación con material fabricado solo con ATH.

El material compuesto, de matriz de PMMA reforzado con cargas de ATH, de mejores propiedades físicas, presenta menores propiedades mecánicas que el material comercial Krion[®], posiblemente debido a la presencia de porosidades internas asociadas al proceso de fabricación. La dureza, el módulo elástico y la resistencia a la flexión son menores en 19%, 24% y 37% respectivamente, en comparación al material de referencia Krion[®].

Bibliografía

Ahmad R., Ha J. H., Song I. H., 2015, "Fabrication of self-setting Al(OH)₃ foams for potential fire-retarding applications", *Materials Letters*, Vol. 139, pp. 252-254

Affinity Surfaces, 2013, "Classifications and Standards for Solid Surface Material ISFA-2-01", Revisado: 11 de febrero del 2017, "http://affinitysurfaces.com/media/PDF/AFFINITY_SSstandards-2-01-2013-.pdf".

Affinity Surfaces, Aplicaciones en espacios públicos, Revisado: 22 de marzo del 2017, "<http://avonitesurfaces.es/espaciospublicos/>".

Alvareda Herrera J.M., 1943, "Constitucion mineralogica de las arcillas", Revista de la Universidad de Oviedo, pp. 67-89.

Banco Central de Reserva del Perú (BCRP), "Productos no Tradicionales - Minerales no Metálicos", Revisado: 28 de Abril del 2017, "<https://estadisticas.bcrp.gob.pe/estadisticas/series/trimestrales/resultados/PN02671BQ/html/2007-1/2017-4/>".

Banco Central de Reserva del Perú (BCRP), "Productos no Tradicionales - Minerales no Metálicos, Exportaciones", Revisado: 27 de Mayo del 2017, "<https://estadisticas.bcrp.gob.pe/estadisticas/series/trimestrales/resultados/PN02671BQ/html/2014-1/2017-4/>".

Bates R. L., Jackson J. A., 1987, "Glossary of geology", Elsevier Science, Third Edition.

Bera P., Guptha N., Dasan K.P., and Natarajan R., 2012, "Recent developments in synthetic marble processing", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 94–105.

Bunderšek A., Japelj B., Mušič B., Rajnar N., Gyergyek S., Kostanjšek R., Krajnc P., 2016, "Influence of Al(OH)₃ nanoparticles on the mechanical and fire resistance properties of poly(methyl metacrylate) nanocomposites", *Polymer Composites*, pp. 1659-1666. DOI: 10.1002/pc.23338.

Campbell F.C., 2010, *Structural Composite Materials*, ASM International; New ed. edition. Consulta: 3 de Abril de 2017. <https://books.google.com.pe/books?id=D3Wta8e07t0C&printsec=frontcover&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false>

Cantrell W., Ewing G. E., 2001, "Thin film water on muscovite mica", *Journal of Phys. Chem. B.*, Vol. 105, No. 23, pp. 5434–5439.

Chakrabarti R., Das M., and Chakraborty D., 2004, "Physical , Mechanical , and Thermal Properties of PVC/PMMA Blends in Relation to Their Morphologies", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, pp. 2721-2730.

Charnley J., 1960, "Anchorage of the Femoral Head Prosthesis to the Shaft of the Femur", *The Journal of Bone and Joint Surgery*, Vol. 42 B, pp. 28–30.

Compañía minera agregados calcáreos S.A. (COMACSA), Productos, mosaicos y terrazos, Marmolina, Revisado: 5 de Mayo del 2017, "http://www.comacsa.com.pe/productos/#!mg_id=2263".

Daimatsu K., Sugimoto H., Kato Y., Nakanishi E., Inomata K., Amekawa Y., Takemura K., 2007, "Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, pp. 1433-1438.

Díaz A., Ramírez J., 2009, "Compendio de rocas y minerales industriales en el Perú", *Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico (INGEMMET)*, Boletín N°19 Serie B.

Díaz A., Ramírez J., 2012, "Matriz de usos y aplicaciones de rocas y minerales industriales", *Instituto geológico, minero y metalúrgico*, Vol. 2012, pp 1–11.

Duggins R., 1974, "Use of Alumina Trihydrate in a polymer Methyl Methacrylate Article", U.S. Patent No. 3,847,865 A.

DuPont™ Corian® in Hospitality, Revisado: 26 de junio del 2017, "<https://corinor.no/content/uploads/2015/10/Corian-Hospitality-2014-English.pdf> "

DuPont™ Corian® World, Revisado: 19 de junio del 2017, "http://www.dupont.es/content/dam/dupont/products-and-services/construction-materials/surface-design-materials/documents/DuPont-Corian-World_ES.pdf"

DuPont™ Corian®, 2013, Catálogo, Revisado: 19 de noviembre del 2016, "http://www.dupont.es/content/dam/dupont/products-and-services/construction-materials/surface-design-materials/documents/DuPont-Corian-World_ES.pdf".

Gao N., Li J., Li Z., and Peng Z., 2005, "The dynamic mechanical properties of EPDMA/Al(OH)₃ composite", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, pp. 2454–2460.

Gunel E., Basaran C., 2013, "Influence of filler content and interphase properties on large deformation micromechanics of particle filled acrylics", *Mechanics of Materials.*, Vol. 57., pp. 134-146.

Gupta A., 1993, "UV Absorbers and PMMA material containing such absorbers", U.S. Patent No. 5,194,456 A.

Huanacuni D., 2010, "Recursos minerales de los distritos de Tingo y María, Provincia de Luya Región de Amazonas", *Instituto geológico, minero y metalúrgico*, Vol. 2010, pp 1–3.

Inostrosa M. F., 2012, "Estudio comparativo del grado de sellado marginal de restauraciones realizadas con sonicfill™ (kerr), y una resina compuesta convencional herculite precis (kerr), (estudio in vitro)", Trabajo de investigación para optar al título de cirujano dentista, *Universidad de Chile, Facultad de Odontología*.

Instituto geológico, minero y metalúrgico (INGEMMET), Revisado: 09 de Abril del 2017, "<http://www.ingemmet.gob.pe/historia-institucional>".

Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). Decreto Ley No 21094 de fecha 04 de febrero de 1975. Ley orgánica del sector energía y minas.

Instituto geológico, minero y metalúrgico (INGEMMET), 2014, "Programa de rocas y minerales industriales", Revisado: 18 de Abril del 2017. "<http://www.ingemmet.gob.pe/documents/73138/170670/Ficha+Rocas+y+Minerales+Industriales.pdf/d0790ce2-e8d9-4639-b0e1-7d695d200f3a>".

Jones R. M., 1998, *Mechanics of Composite Materials*, CRC Press; Second Edition.

Joni I. M., Nishiwaki T., Okuyama K., Isoi S., and Kuribayashi R., 2010, "Enhancement of the thermal stability and mechanical properties of a PMMA/aluminum trihydroxide composite synthesized via bead milling", *Powder Technology*, Vol. 204, pp. 145–153.

Kaminsky W., Predel M., and Sadiki A., 2004, "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 85, pp. 1045-1050.

Kashiwagi T., Gilman J. W., Butler K., Harris R., Shields J., and Asano A., 2000, "Flame retardant mechanism of silica gel/silica", *Fire and Materials*, Vol. 24, pp. 277-289.

Kessler D.W., 1919, "Technologic Papers of the Bureau of Standards", Physical and Chemical Test on the Commercial Marbles of the United States, No. 123, pp. 1-62.

Kitture R., Pawar D., Rao Ch., Choubey R., and Kale S., 2016, " Nanocomposite modified optical fiber: A room temperature, selective H₂S gas sensor: Studies using ZnO-PMMA", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 2016, pp. 1-10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.048.

Klein C., Hurlbut C. S., 1996, "Manual de Mineralogía", Editorial Reverté S.A., Cuarta Edición.

Koyanagi S., Yonekura K., Saiki S., Hayashi K., Nakahara Y., Kishimoto Y., 2000, "Acrylic SMC or BMC, production thereof, method for producing acrylic artificial marble, and thickening agent", U.S. Patent No US 6,265,467 B1.

Krion® Porcelanosa Solid Surface, 2017, Catálogo de productos, Revisado: 25 de Abril del 2017, "http://www.krion.com/uploads/descargas/KRION_ARQ-ES.pdf".

Krion® Porcelanosa Solid Surface, 2017, Revisado: 27 de marzo del 2017, "<http://www.krion.com/en/news/one-park-shanghai-by-wilson-associates-a-luxury-building-with-krion-in-its-hall>".

Langmuir I., 1918, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 345, pp. 1361-1403.

Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J., and Dubois Ph., 2009, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites", *Materials Science and Engineering R.*, Vol. 63, pp. 100–125.

Levantina® The Natural Stone Company, 2017, Ficha técnica Argos, Revisado: 14 de Marzo del 2017, "<http://www.levantina.com/wp-content/uploads/2016/05/2-ARGOS-Ficha.pdf>".

Lomax L. G., Krivanek N. D., Frame S. R., 1997, "Chronic inhalation toxicity and oncogenicity of methyl methacrylate in rats and hamsters", *Food and Chemical Toxicology.*, Vol. 35, pp. 393–407.

Lu S., Hamerton I., 2002, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers", *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, pp. 1661-1712.

Lucas K., 2017, "Elaboración y caracterización de materiales compuestos a partir de metacrilato de metilo y trihidróxido de aluminio", Tesis para optar el grado de magister en ingeniería y ciencias de los materiales, *Pontificia Universidad Católica del Perú*.

Mangrum L.R., 1966, "Process for making tile embodying stone particles", U.S. Patent No. 3,278,662 A.

Matheson M. S., Auer E. E., Bevilacqua E. B., and Hart E. J., 1949, "Rate Constants in Free Radical Polymerizations. I. Methyl Methacrylate", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 71, pp. 497-504.

Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., and McDermott N., 1997, "Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes", *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 8161–8164.

Merck, "Descripción del producto Etilenglicol dimetacrilato N° CAS 97-90-5", Revisado: 07 de mayo del 2017, "http://www.merckmillipore.com/PE/es/product/Ethylene-glycol-dimethacrylate,MDA_CHEM-818847?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.pe%2F

Merck, "Información de Seguridad", Revisado: 16 de Marzo del 2017, "https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/Methyl-methacrylate,MDA_CHEM-800590?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com.pe%2F".

Mieko Sakai, 2000. "Artificial Stone", European Patent EP 0 983 977 A1.

Miller-Chou B. A., Koenig J. L., 2003, "A review of polymer dissolution", *Progress in Polymer Science*, Vol. 28, pp. 1223-1270.

Obakponovwe O., Williams J.G., 2006, "Temperature effects on the fatigue of highly filled PMMA", *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp. 437–443.

Oriňák A., Halás L., Amar I., Andersson J. T., and Ádámová M., 2006, "Co-pyrolysis of polymethyl methacrylate with brown coal and effect on monomer production", *Fuel*, Vol. 85, pp. 12–18.

Parizi J. S., Nai G. A., Fedatto C., Barbosa C. C., Fernandez M., Falcone C. E., Bertão J. M., 2005, "Assessment of methyl methacrylate vapor toxicity on the rat tracheal epithelium", *Braz Oral Res.*, Vol. 19(3), pp. 223-227

Poomalai P., Varghese T. O., and Siddaramaiah, 2011, "Thermomechanical Behaviour of Poly(methyl methacrylate)/Copoly(ether-ester) Blends", *International Scholarly Research Network Materials Science*, Vol. 2011, pp. 1-5.

Qian X., Jin J., Lu L., Shao G., and Jiang S., 2017, "Preparation of poly(methyl methacrylate)/silicon particle composites and the study of the properties improvement", *Journal of Polymer Research*, Vol. 24, pp. 24-45.

Rothon R.N., 2003, "Particulate-Filled Polymer Composites", Rapra Technology Limited, 2nd Edition.

Sayed M. H., Fahimed L., Hossein F., and Azam A., 2017, "Serishm: An eco-friendly and biodegradable flame retardant for fabrics", *Environment and Ecosystem Science*, Vol. 2, pp. 05-08.

Serizawa S. and Iji M., 1998, "Silicone derivatives as new flame retardants for aromatic thermoplastics used in electronic devices", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 9, pp. 593–600.

Sleppy W. C., Pearson A., Misra C., and MacZura G., 2016, "Non-Metallurgical use of Alumina and Bauxite", *Light Metals*. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48176-0_145.

Slocum D.H., 1994, "Process for the preparation of a synthetic quartzite-marble/granite material", U.S. Patent No 5,321,055 A.

Solomon D. H., and Moad G., 1987, "Initiation, the reactions of primary radicals", *Makromolekulare Chemie., Macromolecular Symposia*, Vol. 10-11, pp. 109-125. DOI: 10.1002/masy.19870100107.

Souza A. D. V., Arruda C. C., Fernandes L., Antunes M. L. P., Kiyohara P. K., Salomão R., 2015, "Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for use as a porogenic agent in castable ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, pp. 803–812.

Suu Y. G., 2008, "Studies on mechanical properties of poly(methyl methacrylate) and poly(methyl methacrylate)-modified natural rubber blend", Tesis para optar el grado de Magister en Ciencias.

Tarleton E., Charalambides M. N., Leppard C., Yeoh J. L., 2013, "Micromechanical modelling of Alumina Trihydrate Filled Poly (Methyl Methacrylate) Composites", *International Journal of Materials and Structural Integrity*, Vol. 7, pp. 31–47.

Tolansky S., Morris P. G., 1947, "An interferometric examination of synthetic mica", *Royal Holloway College, London University*, pp. 146-151.

Toncelli M., 1987, "Process for the formation of blocks of any material by means of the contemporaneous action of vibrations, compression and vacuum intended for cutting into slabs and apparatus adapted to carry out the said process", U.S. Patent No 4,698,010 A.

Vogt S., and Buechner H., 2011, "PMMA Paste", U.S. Patent No. 2011/0112210 A1.

Wilkinson S. P., Burchfield L. L., 2002, "Acrylic based formulation for improved temperature and impact performance employing crushed natural stone", U.S. Patent No. 6 387 985 B1.

Wu N., Li X., 2013, "Flame Retardancy and Synergistic Flame Retardant Mechanisms of Acrylonitrile- Butadiene-Styrene Composites Based on Aluminum Hypophosphite", *Polymer Degradation and Stability*, pp. 1-61. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.011.

Zhang R., 2015, "Microstructure-property relationships in alumina trihydrate filled poly (methyl methacrylate) composite materials", *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering.*, Vol. 87, pp. 1-7.

Zodiaq® Quartz surface, 2006, Revisado: 26 de marzo del 2017, "https://cms.esi.info/Media/documents/Dupon_Zodiaquartz_ML.pdf".

ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

ASTM D790-15, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.

ASTM E178-16a, Standard practice for Dealing with Outlying Observations.

ASTM D785-08(2015), Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials.

ASTM D2240-15, Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness.

ASTM G65-16, Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand / Rubber Wheel.

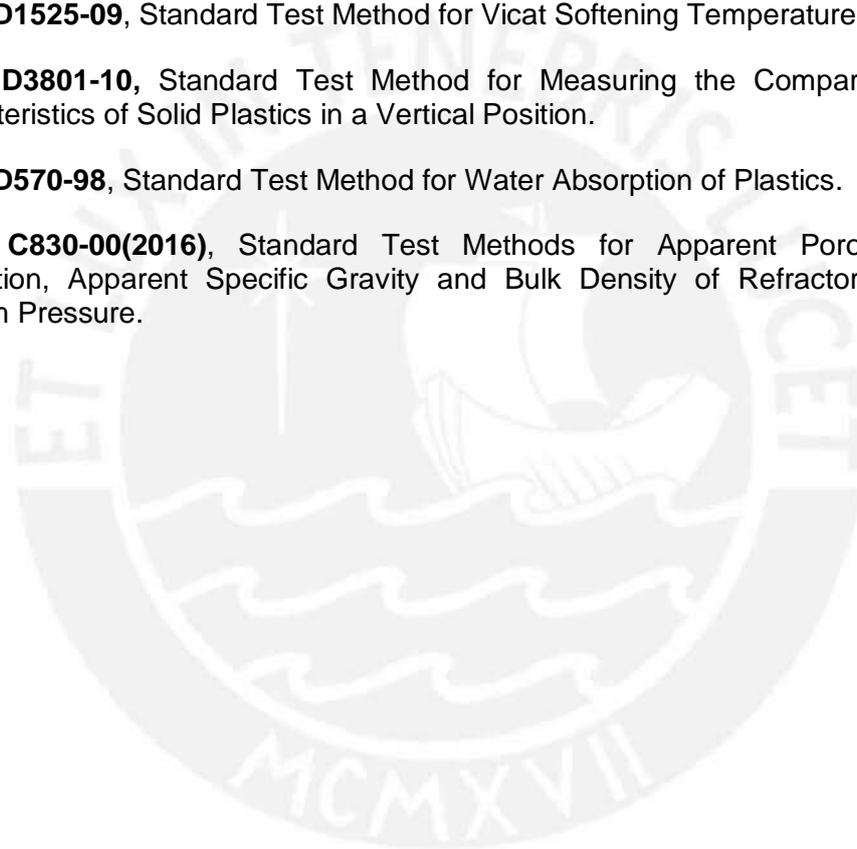
ASTM D648-16, Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position.

ASTM D1525-09, Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics.

ASTM D3801-10, Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position.

ASTM D570-98, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.

ASTM C830-00(2016), Standard Test Methods for Apparent Porosity , Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure.





ANEXOS

Anexo N°1: Materiales



FIRE RETARDANT ADDITIVES

J.M. Huber Corporation

phone: (866) 564-8237
fax: (878) 247-2797
e-mail: hubermaterials@huber.com
www.hubermaterials.com

Onyx Elite® 255 ALUMINA TRIHYDRATE

DESCRIPTION

Onyx Elite® 255 is a high purity alumina trihydrate used in the manufacture of solid surface cast polymers. Improved physical performance of solid surface materials results from the selected particle size distribution of Onyx Elite® 255. This product yields low viscosities, excellent air release, reduced matrix settling and a very homogenous casting. Onyx Elite® 255 has a broad particle distribution with a controlled top size (<5% on 100 mesh) which yields excellent packing characteristics.

The median particle diameter, controlled particle distribution and low contaminant level of Onyx Elite® 255 aid manufacturers in obtaining good cure, good translucency and excellent color, when compared to other products offered for solid surface applications.

TYPICAL CHEMICAL ANALYSIS

Al(OH) ₃ , %	99.6
SiO ₂ , %	0.008
Fe ₂ O ₃ , %	0.004
Na ₂ O (total), %	0.2
Na ₂ O (soluble), %	0.02
Loss on ignition (550°C), %	34.5
Free Moisture (105°C), %	0.1

TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES

Screen Analysis	
% on 100 mesh	<5
% on 200 mesh	15-20
% on 325 mesh	50
% through 325 mesh	60
% less than 10 microns	37
Median Particle Diameter, microns	30
Surface Area (m ² /gm)*	1.5
Specific Gravity (gm/cm ³)	2.42
Bulk Density - loose (lbs/ft ³)	1.0
Bulk Density - packed (gm/cm ³)	1.5
Color - L	89

* As measured with a Quantachrome monosorb surface area analyzer (BET)

©2011 J.M. Huber Corporation. Onyx Elite is a registered trademark of J.M. Huber Corporation for aluminum trihydrate.

THERE ARE NO IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. Refer to Huber's Standard Conditions of Sale for the only express warranties applicable to the Huber products. Products incorporating Huber products are not warranted by Huber. In no event is Huber liable for consequential damages. Revised 12/11

FICHA TECNICA DEL PRODUCTO
Dpto. Técnico

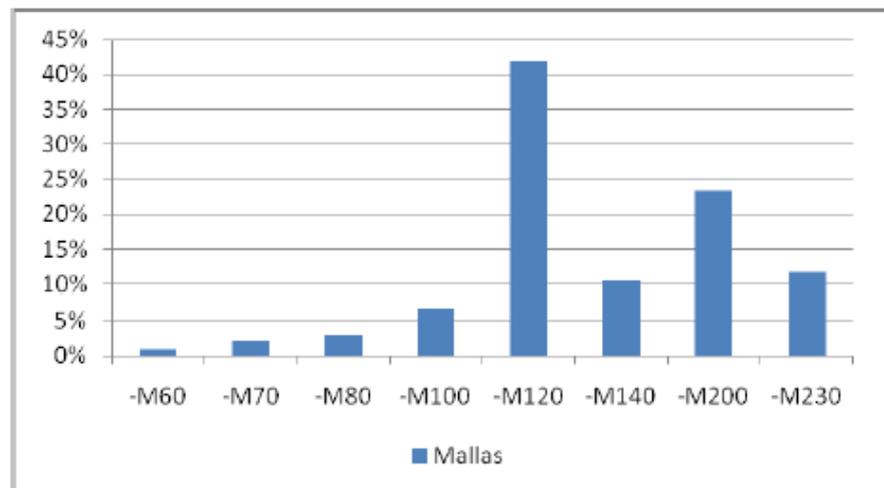
Producto : POLVO DE CUARZO –M140+M230

Especificaciones Físico-Químicas:

Granulometría:

- Peso Específico de los gramos = 2.65
- Solubilidad en HCL al 40%, durante 24 horas < 0.10%
- Carbonatos < 0.02%
- Oxido de Silicio : SiO₂ > 99.64%
- Oxido de Fierro : Fe₂O₃ < 0.15%
- Materia laminar (micas) = No Contiene.
- Sulfatos = No Contiene.
- Color = Blanco
- Humedad : 0%
- Densidad Aparente : 1.45 TMM³

Distribución Granulométrica:



Presentación:

- Envasado en sacos de polipropileno laminado de 40 Kg.

Foto del producto:



Polvo de Cuarzo
Granulometría Uniforme



HOJA TECNICA
Mica Fina en Escamas

DESCRIPCION: Producto de alta pureza, utilizado para escarhados.

ANALISIS QUIMICO
Fluorescencia de
Rayos X (ARL)
(LAB-PR-007)

	Típico	Rango	Unidades
SiO ₂	46.00	45.0 a 47.0	%
Fe ₂ O ₃	4.30	3.5 a 5.5	%
CaO	0.35	0.01 a 1.5	%
MgO	1.97	1.7 a 2.3	%
Al ₂ O ₃	29.93	28.0 a 32.0	%
SO ₃	0.05	0.0 a 0.15	%
K ₂ O	10.35	9.0 a 11.0	%

**PROPIEDADES
FISICAS**

	Método	Típico	Rango	Unidades
Residuo en Tamiz N° 1/16 (1.59 mm)	LAB-PR-018	0.26	0.01 a 4.00	%
Pasante Tamiz N° 100 (150µm)	LAB-PR-018	1.82	0.20 a 4.00	%

Este producto ha sido fabricado bajo los controles establecidos por un sistema de gestión de Calidad, Seguridad y Medio Ambiente aprobado por Bureau Veritas Certificación de acuerdo a las normas ISO 9001, ISO 14001 Y OHSAS 18001.

Alcance de Certificación:

Beneficio, comercialización e industrialización de minerales no metálicos y subproductos derivados. Producción y comercialización de cal, cemento portland blanco y otros productos para la industria de la construcción en la planta de beneficio Acsa Dos.

Prohibido reproducir sin autorización de la CSIG de CIA. MINERA AGREGADOS CALCAREOS S.A.

AV. UNIVERSITARIA N°6330 – LOS OLIVOS TELF.: (5 11) 202-6363 FAX: (511) 202-6364
E-mail : comacsa@comacsa.com.pe Apartado 3942 – LIMA PERU
<http://www.comacsa.com.pe>



Código	: VNT-HT-128
Versión	: 03
Vigencia	: Hasta 31-10-2017
Página	: 1 de 1

HOJA TECNICA Marmolina Blanca N° 20

DESCRIPCION: Polvo fino de mármol que se usa en la fabricación de pegamentos, pisos y en algunos acabados que requieran este producto (revestimientos, etc.)

ANALISIS QUIMICO
Fluorescencia de
Rayos X (ARL)
(LAB-PR-007)

	Típico	Rango	Unidades
SiO ₂	7.87	5.0 a 10.0	%
Al ₂ O ₃	0.18	0.5 máx.	%
Fe ₂ O ₃	0.12	0.25 máx.	%
CaO	29.01	27.0 a 31.0	%
MgO	19.17	18.0 a 21.5	%
SO ₃	0.01	0.15 máx.	%
PxC	40.27	38.0 a 43.0	%

**PROPIEDADES
FISICAS**

	Método	Típico	Rango	Unidades
Residuo en Tamiz 1/16" (1.59 mm)	LAB-PR-008	0.26	0.00 a 2.00	%
Pasante Tamiz 200 (75 µm)	LAB-PR-018	26.89	20.0 a 50.0	%

**OTRAS
PROPIEDADES**

Densidad aparente	LAB-PR-011	1640	1620 a 1677	g/l
pH (suspensión acuosa al 10%)	LAB-PR-012	9.6	8.5 a 9.9	---

Este producto ha sido fabricado bajo los controles establecidos por un sistema de gestión de Calidad, Seguridad y Medio Ambiente aprobado por Bureau Veritas Certificación de acuerdo a las normas ISO 9001, ISO 14001 Y OHSAS 18001.

Alcance de Certificación:

Beneficio, comercialización e industrialización de minerales no metálicos y subproductos derivados. Producción y comercialización de cal, cemento portland blanco y otros productos para la industria de la construcción en la planta de beneficio Acsa Dos.

Prohibido reproducir sin autorización de la CSIG de CIA. MINERA AGREGADOS CALCAREOS S.A.

AV. UNIVERSITARIA N°6330 – LOS OLIVOS TELF.: (5 11) 202-6363 FAX: (511) 202-6364

E-mail : comacsa@comacsa.com.pe Apartado 3942 – LIMA PERU

<http://www.comacsa.com.pe>



Specification

8.00590.0100 Methyl methacrylate (stabilised) for synthesis

Specification

Assay (GC, area%)	≥ 99,0	Flächen %
Density (d 20 °C/ 4 °C)	0,942 - 0,944	
Identity (IR)	conforms	

Dr. Oliver Schramel
Responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.



Merck KGaA, Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Germany): +49 6151 72-0
EMD Millipore Corporation - a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany
290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA, Phone: (978) 715-4321
SALSA Version 315 /000000000000// Date: 16.03.2013

Page 1 of 1





Specification

8.01641.0100 Benzoyl peroxide (with 25% H₂O) for synthesis

Specification

Assay (iodometric)	72,0 - 77,0	%(m)
Melting range (after drying)	102 - 105	°C
Identity (IR)	conforms	

Dr. Oliver Schramel
Responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.





Specification

8.18847.0250 Ethylene glycol dimethacrylate (stabilised with hydroquinone monomethyl ether) for synthesis

Specification		
Assay (GC, area%)	≥ 97.5	% (a/a)
Density (d 20 °C/ 4 °C)	1.048 - 1.051	
Identity (IR)	passes test	

Dr. Oliver Schramel
Responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.



Anexo N°2: Ficha Técnica de Seguridad de los materiales utilizados

ENLACES DE DESCARGA DE FICHAS TÉCNICAS DE SEGURIDAD

Las fichas técnicas de seguridad contienen información completa sobre los peligros de cada insumo químico y cómo actuar ante posibles accidentes. Considerando que dichos documentos son bastante extensos, en la siguiente tabla se muestra el enlace de cargada de la página de Merck de cada ficha de seguridad.

INSUMO	CODIGO MERCK	Enlace para descarga
Metilmetacrilato (estabilizado) para síntesis	8.00590.0100	http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-PE-Site/es_ES/-/PEN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-800590&Origin=PDP
Peróxido de benzoilo	8.01641.0100	http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-PE-Site/es_ES/-/PEN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-801641&Origin=PDP
Etilenglicol dimercapto acetato	8.14145.0100	http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-PE-Site/es_ES/-/PEN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-814145&Origin=PDP
Etilenglicol dimetacrilato	8.18847.0250	http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-PE-Site/es_ES/-/PEN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-818847&Origin=PDP