



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Facultad de Química

**Estudio del efecto de la radiación gamma en las propiedades
mecánicas de mezclas de resina poliéster envejecida y ácido
poli(láctico)**

Tesis

Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencia de Materiales

Presenta:

Fís. Patricia Montes de Oca Valdes

Dirigida por:

Dr. Gonzalo Martínez Barrera

Dr. Demetrio Mendoza Anaya

Toluca, México, 2022.



Contenido

Índice de figuras	5
Índice de tablas	7
Agradecimientos.....	8
Resumen	9
Abstract	10
Introducción	11
Capítulo I. Fundamento teórico	13
1.1 Materiales compuestos.....	13
1.2 Ácido Poli(láctico).....	14
1.2.1 Propiedades Mecánicas del PLA	14
1.2.2 Propiedades térmicas del PLA.....	15
1.2.3 Reciclamiento del PLA.....	15
1.3 Resina poliéster insaturada	16
1.3.1 Reciclamiento de Resinas Poliéster Insaturadas	16
1.4 Radiación gamma	17
1.4.1 Efecto de la radiación gamma en polímeros.....	18
1.4.2 Efecto de la radiación gamma en PLA.....	19
1.4.3 Efecto de la radiación gamma en Resinas Poliéster Insaturadas (UPR)	
19	
Capítulo II. Desarrollo experimental	20
2.1 Materiales	20
2.1.1 Resina poliéster.....	20
2.1.2 Mármol.....	21
2.1.3 Acido Poli(láctico)	22
2.2 Metodología.....	23
2.2.1 Elaboración del concreto polimérico	24

2.2.2 Pruebas mecánicas	25
2.2.3 Difracción de rayos X.....	26
2.2.4 Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM).	26
2.2.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).	27
Capítulo III. Resultados y discusión.....	28
3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	28
3.2 Probetas de concreto polimérico con pellets DE PLA.....	29
3.2.1. Esfuerzo vs. Deformación en compresión y flexión.	29
3.2.2. Resistencia a la compresión y a la flexión.	31
3.2.3 Deformación en el punto de ruptura.....	33
3.2.4. Módulo de Young.....	34
3.3 Probetas de concreto polimérico con (PLA/PP) de platos biodegradables.....	36
3.3.1 Esfuerzo vs. Deformación en compresión y flexión.	36
3.3.2. Resistencia a la compresión y a la flexión.	38
3.3.3 Deformación en el punto de ruptura.....	39
3.3.4. Módulo de Young.....	40
3.3 Relación entre la resistencia mecánica y la morfología.	41
3.3.1 Morfología de los pellets de PLA.	42
3.3.2 Morfología de PLA/PP de platos biodegradables.....	48
3.3 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).....	52
3.4 Difracción de rayos X (DRX).	53
3.5 Probetas irradiadas de concreto polimérico con PLA.....	55
3.5.1 Esfuerzo vs. Deformación en compresión	55
3.5.2. Resistencia a la compresión.	55
3.5.3. Deformación en el punto de ruptura.....	56
3.5.4 Módulo de Young.....	57
3.6 Probetas irradiadas de concreto polimérico con PLA/PP de platos biodegradables	58
3.6.1 Esfuerzo vs. Deformación en compresión	58

3.6.2. Resistencia a la compresión.	59
3.6.3. Deformación en el punto de ruptura.....	60
3.6.4 Módulo de Young	61
3.7 Morfología de las probetas irradiadas.....	62
Conclusiones	65
Anexo 1. Producciones científicas	67
Referencias	70

Índice de figuras

Figura 1. Evolución de la consistencia de la resina poliéster	21
Figura 2. Mármol.	22
Figura 3. Partículas de platos desechables biodegradables.....	23
Figura 4. Pellets de PLA.....	23
Figura 5. Dimensiones de las probetas.	24
Figura 6. Elaboración de probetas con resina, mármol y PLA.....	25
Figura 7. Esquema de la prueba de flexión.....	26
Figura 8. Esquema de la prueba de compresión.	26
Figura 9. Espectro infrarrojo de pellets de PLA.	28
Figura 10. Espectro infrarrojo de los platos biodegradables (PLA/PP).....	29
Figura 11. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de compresión.	30
Figura 12. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de flexión.....	31
Figura 13. Resistencia a la compresión y a la flexión de probetas en función del porcentaje de PLA y el tamaño de mármol.....	32
Figura 14. Deformación en el punto de ruptura (en compresión y en flexión), de probetas en función del porcentaje de PLA y el tamaño de mármol.	34
Figura 15. Módulos de elasticidad en compresión y en flexión de probetas en función del porcentaje de PLA y el tamaño de mármol.....	35
Figura 16. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de compresión.	37
Figura 17. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de flexión.....	37
Figura 18. Resistencia a la compresión y a la flexión de probetas en función del porcentaje de PLA/PP y el tamaño de mármol.	38
Figura 19. Deformación en el punto de ruptura (en compresión y en flexión), de probetas en función del porcentaje de PLA/PP y el tamaño de mármol.	40
Figura 20. Módulos de elasticidad en compresión y en flexión de probetas en función del porcentaje de PLA/PP y el tamaño de mármol.	41
Figura 21. Imágenes de SEM de partículas de PLA.....	42
Figura 22. Imágenes de SEM de partículas de mármol de 0.3 mm	43
Figura 23. Probetas con mármol de 0.3 mm y diferentes contenidos de pellets de PLA.	44

Figura 24. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 0.3 mm y PLA a concentraciones de 1, 10 y 30%.....	45
Figura 25. Probetas con mármol de 1.18 mm y diferentes contenidos de PLA.	46
Figura 26. Imágenes de SEM de partículas de mármol de 1.18 mm	47
Figura 27. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 1.18 mm y PLA a concentraciones de 1, 10 y 30%.....	48
Figura 28. Imágenes de SEM de partículas de platos biodegradables	49
Figura 29. Probetas con mármol de 0.3 mm y diferentes contenidos de PLA/PP de platos biodegradables	49
Figura 30. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 0.3 mm y PLA/PP de platos biodegradables a concentraciones de 1, 5 y 10%.....	50
Figura 31. Probetas con mármol de 1.18 mm y diferentes contenidos de PLA/PP de platos biodegradables	51
Figura 32. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 1.18 mm y PLA/PP de platos biodegradables a concentraciones de 1, 5 y 10%.....	52
Figura 33. Espectro de difracción de rayos X de probetas con mármol (0.3 mm y 1.18 mm) y 10% de PLA.....	54
Figura 34. Esfuerzo vs. Deformación en compresión de probetas con PLA irradiadas	55
Figura 35. Resistencia a la compresión de probetas con PLA irradiadas	56
Figura 36. Deformación en el punto de ruptura de probetas irradiadas	57
Figura 37. Módulo elástico en compresión de probetas irradiadas.....	58
Figura 38. Esfuerzo vs. Deformación en compresión de probetas con PLA/PP irradiadas	59
Figura 39. Resistencia a la compresión de probetas con PLA irradiadas	60
Figura 40. Deformación en el punto de ruptura de probetas irradiadas	61
Figura 41. Módulo elástico en compresión de probetas irradiadas.....	62
Figura 42. Imágenes de SEM de pellets de PLA irradiado	63
Figura 43: Imágenes de SEM de probetas irradiadas con mármol de 0.3 mm.....	63
Figura 44. Imágenes de SEM de probetas irradiadas con mármol de 1.18 mm.....	64

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del PLA y otros polímeros convencionales	14
Tabla 2. Propiedades de la resina.	20
Tabla 3. Propiedades del mármol.	22
Tabla 4. Propiedades mecánicas de PLA.	23
Tabla 5. Composición de las probetas.	24
Tabla 6. Bandas FT-infrarrojas de la contribución del PLA en los pellets y en los platos biodegradables (PLA/PP).	29
Tabla 7. Composición elemental de PLA y mármol.	53
Tabla 8. Intensidad de los picos de difracción del mármol.	54

Resumen

El desecho excesivo de materiales poliméricos ha generado durante décadas, problemas muy graves en la salud y el medio ambiente, situación que se ha enfrentado con la cultura de la reutilización y el reciclamiento, pero sus avances han sido mínimos. Razón por la cual, se han propuesto diversas alternativas para solucionar estos problemas, una de ellas es utilizar los plásticos de desecho o de reciclo en la elaboración de materiales compuestos, siendo una alternativa viable y sustentable, que permite dar un valor agregado a los residuos plásticos y contribuir a la disminución del impacto ambiental.

En el presente trabajo se utiliza resina poliéster envejecida y partículas de ácido poli(láctico) PLA de platos biodegradables de desecho para la elaboración de concreto polimérico, con el fin de darle un valor agregado a ambos materiales poliméricos. Como herramienta novedosa se utiliza radiación gamma con la finalidad de incrementar los valores de las propiedades mecánicas. Los resultados muestran mejoramiento en las propiedades de compresión y de módulo de elasticidad, así como menor deformación, después de aplicar la radiación gamma.

Abstract

The excessive disposal of polymer materials has promoted for decades very serious health and environmental problems, which has been confronted by reusing and recycling, but its progress has been minimal. For such reason various alternatives have been proposed to solve these problems, one of them is to use waste or recycled plastics in the production of composite materials, being a viable and sustainable alternative, which gives added value to waste plastics and to contribute to reducing the environmental impact.

In this work, aged polyester resin and poly(lactic) acid (PLA) particles from biodegradable waste dishes are used for the production of polymer concrete, in order to give added value to both polymer materials. As a novel tool, gamma radiation is used in order to increase the values of the mechanical properties. The results show improvement in compression properties and modulus of elasticity, as well as obtaining less deformation, after applying gamma radiation.

Los daños ambientales producidos por la acumulación de residuos plásticos son una problemática de gran importancia. Es por ello que la investigación debe ampliarse en la búsqueda de alternativas para reducir los efectos negativos que la producción y consumo de polímeros generan. La elaboración de materiales compuestos es una opción sustentable que permite la reutilización de materiales poliméricos de desecho, capaz de darles un valor agregado y propiciar ventajas tanto ambientales como económicas.

El ácido poli(láctico) (PLA) es uno de los polímeros más utilizados actualmente para la elaboración de productos de embalaje y contenedores de alimentos desechables, cuya aplicación limita su tiempo de vida útil a cortos periodos. A pesar de ser un material biodegradable, la acumulación de residuos de este material es inmensurable, debido a la falta de organización para su manejo y desecho. Por otra parte, las resinas poliméricas como la resina poliéster insaturada (UPR), son actualmente polímeros con producción altamente demandada, debido a su amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, tienen un tiempo de vida útil, limitado por su formulación química, no mayor a seis meses. Posterior a ese tiempo, la resina pierde propiedades importantes y es considerada inservible para aplicaciones convencionales. Los métodos de recuperación o destrucción de este material implican altos costos y daños a la salud.

En esta investigación se formulan mezclas de concreto polimérico con resina poliéster producida en 2019, mármol y partículas de PLA, estas últimas se obtuvieron de platos biodegradables. Los tamaños de partícula de PLA fueron menores a 1.2 mm y se añadieron hasta en un 10% en peso. Se midieron las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión y a la flexión. Así mismo, se emplearon pellets de PLA comercial, en concentraciones de hasta 30% en peso, para la elaboración de concreto polimérico, con la finalidad de tener un comparativo con las muestras elaboradas con PLA de desecho. Adicionalmente, las características de tamaño y morfología tanto del PLA como del mármol se estudiaron con el fin de analizar su efecto en el desempeño mecánico del concreto polimérico. También se

estudiaron las características de homogeneidad y adhesión entre el mármol, el PLA y la resina poliéster.

De acuerdo a los resultados se obtuvo concreto polimérico con mayores valores en propiedades mecánicas después de ser irradiados, así como mayor compatibilidad entre la resina y las partículas de mármol y de PLA. La interacción con los rayos gamma produce mayor grado de reticulación y en consecuencia mayores valores de módulos de elasticidad. Es decir, se incrementa la rigidez y se optimizan las propiedades mecánicas del concreto polimérico.

El presente trabajo se divide en tres capítulos de acuerdo al desarrollo de la investigación realizada. El capítulo I aborda el fundamento teórico que sustenta la investigación, los conceptos generales, así como una breve revisión de investigaciones previas. En el capítulo II se expone la metodología empleada para llevar a cabo el experimento. Así como, la descripción detallada de los equipos de análisis empleados. Posteriormente, en el capítulo III se muestran los resultados obtenidos por ensayos mecánicos y por las técnicas de caracterización empleadas. Además, se realiza el análisis de tales resultados y la discusión de los mismos. Finalmente, se exponen las conclusiones derivadas de la presente investigación.

Capítulo I

Fundamento teórico

1.1 Materiales compuestos

En la actualidad se ha puesto de manifiesto la necesidad de producir materiales compuestos con propiedades mejoradas, que se producen por la unión no química de dos o más materiales, cuya estructura y propiedades dependen de las características, compatibilidad y fracción volumétrica de sus componentes [1].

En un material compuesto se identifica una matriz (fase continua) y algún tipo de refuerzo (fase discreta); la matriz contribuye con sus propiedades fisicoquímicas y su función es mantener unidos a los refuerzos, transferir la carga aplicada a estos y evitar la degradación provocada por la abrasión o por efecto del medio ambiente. Por su parte, los refuerzos aportan propiedades diferentes, principalmente ayudan a soportar la tensión mecánica de todo el material compuesto y de acuerdo a su forma, pueden ser partículas, láminas o fibras [1]. Los materiales compuestos pueden lograr valores no convencionales en propiedades como: peso, densidad, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza, rigidez y conductividad [2].

Las resinas poliéster han sido ampliamente utilizadas como matriz de materiales compuestos. En algunos casos son añadidas fibras naturales o sintéticas, con el fin de incrementar las propiedades de resistencia y rigidez. Por ejemplo, el ácido poli(láctico) se ha empleado como refuerzo, logrando incrementar los valores de peso molecular y el grado de cristalinidad [3].

Materiales cuya vida útil ha concluido pueden servir como refuerzos o como matrices de materiales compuestos novedosos; haciendo que estos se reintegren a la cadena productiva. Estos nuevos materiales presentan propiedades favorables y duraderas para distintas aplicaciones. En el caso de polímeros de desecho, su rehúso ha contribuido a la disminución del impacto ambiental [4].

La adhesión o compatibilidad entre los componentes de un material compuesto es esencial; por lo cual se han empleado diferentes métodos para mejorarlas. Uno de

estos se basa en el uso de radiación ionizante, la cual ha probado su efectividad para tales propósitos.

1.2 Ácido Poli(láctico).

El Ácido Poli(láctico) (PLA), con formula química $[C_3H_4O_2]_n$, es un polímero termoplástico alifático lineal, biodegradable y de bajo peso molecular, obtenido de la polimerización del ácido láctico, proveniente de la fermentación de materias primas ricas en azúcares como el maíz, la papa y el algodón [5].

Este material ha sido ampliamente estudiado debido a sus diversas aplicaciones, no solo como material de embalaje o como parte de la elaboración de alimentos orgánicos, sino también en áreas de la medicina; para la elaboración de material quirúrgico, dispositivos ortopédicos, sistemas liberadores de medicamentos y en la ingeniería de tejidos. Debido a sus propiedades físicas, se considera como una alternativa para el reemplazamiento de polímeros como PET, PS y PP [6].

1.2.1 Propiedades Mecánicas del PLA

El PLA presenta propiedades mecánicas muy favorables, respecto a polímeros convencionales como Poliestireno (PS), Polipropileno (PP), Polietilentereftalato (PET). Tiene valores mayores del módulo de Young y de resistencia a la tensión. Sin embargo, presenta valores menores del alargamiento a la ruptura, como se muestra en la tabla 1. Más aún, su escasa tenacidad limita su deformación plástica a mayores niveles de estrés [6].

Tabla 1. Propiedades físicas del PLA y otros polímeros convencionales.

Propiedades	PLA	PS	PP	PET
Densidad (g/cm ³)	1.24	1.04 - 1.06	0.91	1.37
Mecánicas				
Resistencia a la tensión (MPa)	48 -110	36 - 46	21- 37	47
Módulo de Young (GPa)	3.5 - 3.8	2.9 - 3.5	1.1 - 1.5	3.2
Alargamiento a la ruptura (%)	2.5 - 100	3 - 4	20 - 800	50 - 300
Térmicas				
Temperatura de transición vítrea (°C)	60	95	0	75
Temperatura de fusión (°C)	130-230	270	163	250

1.2.2 Propiedades térmicas del PLA

Un factor importante que impide que el ácido poli(láctico) sea ampliamente utilizado, son sus propiedades térmicas, ya que presenta menor temperatura de transición vítrea, punto de fusión y de cristalización que otros polímeros convencionales (Tabla 1) [7].

En estado sólido, el ácido poli(láctico) puede ser amorfo o semicristalino, dependiendo de la estereoquímica y su comportamiento ante la temperatura. Para el ácido poli(láctico) amorfo, la T_g es determinante en la mayoría de las aplicaciones comerciales. Por debajo de la T_g , es un material quebradizo, mientras que, por encima de ésta, ocurre la transición de vítreo a elastómero, comportándose como un fluido viscoso. Para el caso del PLA semicristalino, tanto la T_g como el punto de fusión (T_m) son relevantes [5; 7].

Recientemente, investigadores académicos y de la industria se han enfocado a mejorar las propiedades térmicas del PLA, a través de diferentes métodos químicos y físicos, por ejemplo, mediante mezclas con otros polímeros, introduciendo nanopartículas y cristales estereo complejos. Otra alternativa, aunque ha sido poco estudiada es emplear radiación ionizante para incrementar la reticulación [7].

1.2.3 Reciclamiento del PLA

El excedente en el uso y consumo de materiales poliméricos, se ha convertido en una problemática que requiere especial atención. Cabe señalar que en el año 2019 se estimó una producción mundial de plásticos de 359 millones de toneladas, de las cuales un 39% son plásticos desechables [8; 9]. En México se generan 460 mil toneladas de residuos plásticos por año, siendo más de la mitad plásticos desechables. Tales cifras se traducen en el incremento continuo de problemas ambientales, ya que la presencia de polímeros en los ecosistemas produce efectos nocivos en la flora y fauna, así como de la emisión de gases de efecto invernadero. Por estas razones, el reciclamiento y la reutilización de plásticos son procesos de suma importancia [10].

El Ácido Poli(láctico) al ser un material biodegradable, puede ser reciclado y reusado mediante diferentes rutas, como el compostaje, la foto degradación, la degradación térmica y mecánica. Sin embargo, después de ser aplicadas disminuyen las propiedades mecánicas [6]. Como alternativa, se ha degradado el PLA mediante la radiación gamma, la cual promueve la formación de radicales libres mediante el rompimiento de las cadenas poliméricas [11; 12].

1.3 Resina poliéster insaturada

Las resinas poliéster son polímeros termoestables derivadas del petróleo, que requieren de un proceso de polimerización previo a su aplicación; dando inicio con un proceso reactivo de entrecruzamiento, en el cual las cadenas poliméricas reaccionan entre sí y junto con un agente de entrecruzamiento (catalizador) forman macromoléculas orientadas en todas direcciones a través de enlaces covalentes [4]. Las resinas poliéster se clasifican en saturadas e insaturadas, cuya diferencia radica en que las últimas contienen enlaces dobles en su cadena principal. Las resinas de poliéster insaturadas tereftálicas, producidas a partir de monoetilenglicol, ácido maléico y ácido tereftálico; contienen entre 35 y 45 % de estireno [13].

Las resinas poliéster son ampliamente utilizadas para la elaboración de fibras sintéticas y concreto polimérico que son versátiles y económicamente accesibles.

1.3.1 Reciclamiento de Resinas Poliéster Insaturadas

Cabe mencionar que la importación de resinas poliméricas y plásticos en México alcanzó los 20 billones de dólares en 2018. Las resinas de poliéster mostraron un incremento anual del 18%, de tal modo que en 2020 se reporta una producción nacional de 6 933 000 t [14,15].

La contaminación ambiental no solo ocurre cuando se desechan los poliésteres, sino también durante su producción y su uso final. Los contaminantes se liberan al aire como gases, incluidos los óxidos de carbono, azufre y nitrógeno; y en el agua como partículas sólidas, sales y derivados del petróleo; mientras que en el suelo se contamina a través de productos químicos o sales tóxicas [4].

En la industria se generan grandes cantidades de resinas de poliéster insaturadas no reticuladas, cuyas propiedades disminuyen después de alcanzar el tiempo estándar de almacenamiento, lo cual limita su uso en varias aplicaciones. Las resinas pueden reticularse mediante los métodos de catálisis térmica o química. Para evitar la reticulación se recurre a su reformulación, pero esta acción compromete su desempeño final. Además, el costo de su reactivación es alto, por lo que es recomendable mantener la resina en confinamiento y luego aplicar algún proceso de recuperación o incineración, lo cual puede propiciar la liberación de estireno residual y generar problemas al medio ambiente y a la salud, pues se considera un agente cancerígeno [4].

Ante esta problemática, se puede disponer de resinas con tiempos de almacenamiento mayores a los estándares, para ser reusadas como matrices de materiales compuestos. Lo cual puede ser logrado con métodos alternativos, como la radiación gamma, que permite iniciar el proceso de polimerización sin la necesidad de emplear aditivos.

1.4 Radiación gamma

La radiación es un fenómeno por el cual determinados cuerpos emiten energía a través de ondas electromagnéticas o bien, partículas subatómicas. La radiación ionizante es aquella que, por su energía, longitud de onda y frecuencia puede desligar a un electrón de su átomo. En ese instante, en el que el electrón es separado de su átomo al que pertenecía, se produce la ionización del medio que atraviesa, consistente en la formación de pares o iones [16; 17].

La radiación gamma es un tipo de radiación ionizante electromagnética de muy alta energía que carece de carga eléctrica lo que evita desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos. Tales características permiten que los rayos gamma sean capaces de atravesar grandes espesores de material y de ionizar indirectamente las sustancias que encuentran en su recorrido [14]. Los rayos gamma son producidos por fuentes de isótopos como el ^{137}Cs o ^{60}Co , con 0.66 y 1.33 MeV de energía, respectivamente. Su aplicación se realiza en una atmósfera inerte (aire, N_2 , Ar), a temperatura ambiente, cubriendo diferentes rangos de dosis y utilizando tasas de dosis específicas [4].

1.4.1 Efecto de la radiación gamma en polímeros

La radiación gamma es utilizada en la industria para la modificación de propiedades físicas y químicas de polímeros. Esta interactúa a través de diferentes procesos, como el efecto fotoeléctrico, efecto Compton y creación de pares. Este último, es un fenómeno que consiste en la “desaparición” del fotón en el campo del núcleo y la creación, en su lugar, de un par positrón – electrón, lo cual está regido por el principio de conservación de la energía:

$$hu = 2m_0c^2 + E_+ + E_- \quad (1)$$

En el cual, para energías inferiores a $2m_0c^2 \cong 1.02MeV$ la creación de pares no es posible. La probabilidad de que acontezca la formación de pares aumenta con el número atómico del blanco [18].

La interacción de los rayos gamma con el material promueve su ionización y excitación, produciendo radicales libres, que son especies altamente reactivas. Éstas tienden a reaccionar con los átomos vecinos, dando posibilidad a la formación de nuevas moléculas al recombinarse, produciéndose la reticulación. Tal evento, provoca cambios en la densidad y viscosidad. Estos cambios producen la pérdida de peso molecular, atribuida a la ruptura de las cadenas poliméricas del material [11; 19; 20]. Dicho rompimiento, favorece la movilidad de las moléculas dentro del material, debido a que se disminuyen las restricciones impuestas por las redes reticuladas.

Esto permite la reorganización de las cadenas, conduciendo a un incremento en el grado de cristalinidad, el cual se relaciona con los valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m). Cabe mencionar, que, a altas dosis de irradiación, se incrementan la entalpía de fusión (H_m) y de cristalinidad (H_c) [17].

En materiales compuestos, la radiación gamma favorece la reticulación conforme a la dosis aplicada. Genera mayor homogeneidad, o bien, induce la degradación que puede incrementar el grado de solubilidad en disolventes, así como disminución de la capacidad de hinchamiento. Además, puede favorecer la estabilidad térmica, o bien, incrementar la resistencia mecánica [4; 6].

1.4.2 Efecto de la radiación gamma en PLA

La aplicación de los rayos gamma en el Ácido Poli(láctico) (PLA), produce radicales libres en la cadena polimérica; posteriormente estas se rompen, principalmente en las zonas amorfas, en consecuencia, disminuye las fuerzas intermoleculares, el peso molecular, el módulo de Young, la elongación a la ruptura y la temperatura de fusión [6]. También la temperatura máxima de descomposición ($T_{m\acute{a}x}$) tiende a disminuir, lo cual es atribuido a la disminución del peso molecular de PLA [11; 12]. A dosis de 60 kGy, el PLA es más frágil, pero su módulo de tensión (rigidez) y el grado de cristalinidad se incrementan, debido a que los fragmentos de las cadenas, tienen mayor movilidad y menos restricciones, lo que permite el reordenamiento de cadenas fragmentadas [19].

Sin embargo, cuando se tiene la presencia de compuestos multifuncionales (agentes de reticulación) en el PLA, se tiene menor alargamiento a la ruptura y valores mayores del módulo de elasticidad, así como mejor estabilidad térmica [6].

1.4.3 Efecto de la radiación gamma en Resinas Poliéster Insaturadas (UPR)

La radiación gamma puede aportar la energía suficiente para iniciar un proceso de curado o polimerización en resinas de poliéster insaturado, que induce cambios en su estado físico de líquido a gel y posteriormente a estado sólido. El mecanismo de polimerización aprovecha la formación y recombinación de radicales libres para crear estructuras tridimensionales de cadenas poliméricas. Es decir, se produce reticulación y entrecruzamiento que puede ser controlado a partir de la dosis de radiación. El proceso basado en la aplicación de radiación gamma presenta varias ventajas respecto a métodos convencionales. Tales como; la disminución de uso de aditivos, la manipulación a temperatura ambiente y, primordialmente el control de la tasa de reticulación [4].

También es posible completar procesos de polimerización iniciados bajo la acción de un catalizador, irradiando compuestos en estado sólido, logrando incrementar sus propiedades físicas.

Capítulo II

Desarrollo experimental

2.1 Materiales

2.1.1 Resina poliéster

La resina poliéster fue donada por la compañía Reichhold Química de México (Atacomulco, México), con nombre comercial Polylite 32335-10. Se utiliza para la fabricación de concreto polimérico. Es una resina no saturada, tereftálica modificada, la cual tiene un tiempo de vida máximo de tres meses; es curada a temperatura ambiente (25°C) mediante la adición de peróxido de metil etil cetona (MEKP). Las propiedades generales de la resina se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de la resina.

Propiedad	Valor
Reactividad	media
Viscosidad, cPs	160-220
Tiempo de gel, min	9-13
<u>Resistencia a la tensión, MPa</u>	<u>40.6 ± 4.9</u>

Se donaron dos lotes diferentes de resinas, uno producido en el año 2019 y otro en 2021. Primeramente, se evaluó el punto de gel de ambas resinas, para lo cual se agregaron 2 g de peróxido de metil etil cetona a 100 g de resina, se monitoreo la temperatura de la mezcla hasta observar el cambio en su estado físico de líquido a sólido, realizando una curva de tiempo vs temperatura. El punto de gel de la resina producida en el año 2019 fue de 54 min, mientras que la del año 2021 fue de 12 min. La evolución de tiempo-temperatura de la resina se muestra en la figura 1. Cabe mencionar que una resina con tres meses de elaboración, de acuerdo a información del fabricante, presenta un tiempo de gel de 9 a 13 min [13]. El proceso de curado es retardado debido a restricciones internas formadas por una parcial reticulación que inicia naturalmente con el tiempo. Este fenómeno ocurre debido a reacciones oxido – reducción en donde intervienen las moléculas de oxígeno que se encuentran en el

ambiente y moléculas de octoato de cobalto (acelerador), lo cual resulta en la formación de radicales libres que participan en la reticulación del polímero, sin precisar del catalizador. A partir de este fenómeno pueden surgir tres procesos reactivos; copolimerización estireno-resina, homopolimerización resina-resina y homopolimerización estireno – estireno. Lo cual, limita la movilidad de moléculas y cadenas poliméricas, incrementando la viscosidad del material, e influyendo de manera negativa en la tasa de reticulación y consecuentemente, en las propiedades mecánicas [21, 22].

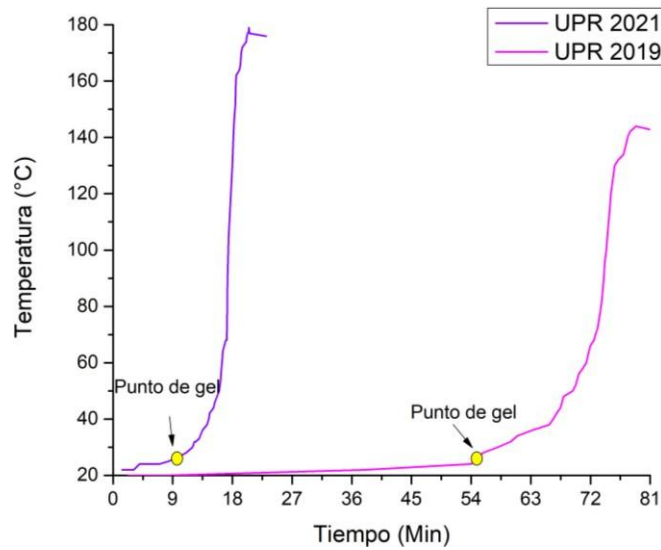


Figura 1. Evolución de la consistencia de la resina poliéster.

2.1.2 Mármol

El mármol es un mineral constituido por carbonato de calcio (CaCO_3), es extraído de rocas calizas y procesado mediante vía seca. Debido a su buena dispersión, el mármol es utilizado en la fabricación de texturizados para acabados arquitectónicos, pisos, cementos, morteros y prefabricados de hormigón [23]. Sus propiedades se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades del mármol.

Propiedad	Valor
Densidad, g/cm ³	2.7
Peso específico, kg/m ³	1400
Dureza Mohs	3

Se utilizó mármol de dos tamaños de grano, 0.3 mm correspondiente a la malla 50 (conocido como marmolina gris) y 1.18 mm correspondiente a la malla 16 (marmolina blanca) (Figura 2). Se eligió una proporción en tamaño de 1:4, es decir, de 0.3 mm y cuatro veces este, 1.18 mm. El mármol se obtuvo de la empresa local Construrama (Toluca, México).

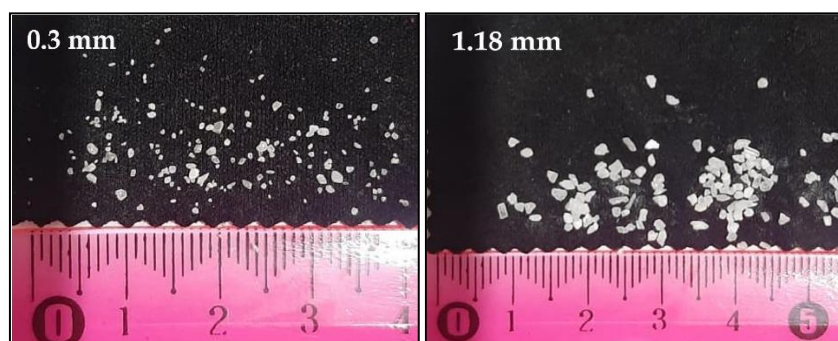


Figura 2. Mármol.

2.1.3 Acido Poli(láctico)

Para la elaboración de las probetas de concreto polimérico se emplearon dos tipos de materiales diferentes con contenido de PLA. El primero de ellos proviene de la recolección de platos desechables biodegradables, los cuales contienen ácido poli(láctico) (PLA). Los cuales fueron lavados y secados; posteriormente fueron cortados en pequeñas piezas con tamaño promedio de 1.18 mm (Malla 16), como se muestra en la figura 3. El propósito fue contar con PLA y mármol de un mismo tamaño (1.18 mm).



Figura 3. Partículas de platos desechables biodegradables.

El segundo material, fueron pellets de ácido poli(láctico) adquiridos de la empresa NatureWorks, con nombre comercial Ingeo Byopolimer 2003D, con apariencia semiesférica y diámetro de 5 mm (Figura 4). Los cuales son elaborados con recursos naturales renovables, ricos en azúcares como maíz, papa o almidón. Este tipo de PLA se utiliza en la fabricación de contenedores para alimentos y embalajes. Las propiedades mecánicas del PLA se muestran en la tabla 4.



Figura 4. Pellets de PLA.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de PLA.

<u>Propiedad</u>	<u>Valor</u>	<u>Estándar</u>
Gravedad específica	1.24	D792
Resistencia a la tensión, MPa	8 700	D882
Módulo de tensión, GPa	500	D882
Alargamiento a la tensión, %	6	D882
Resistencia al impacto (Izod), J/m	0.3	D256

2.2 Metodología.

2.2.1 Elaboración del concreto polimérico.

Se elaboró concreto polimérico con 30% de resina poliéster (UPR) y 70% de mármol, en moldes prismáticos (4x4x16 cm) (Figura 5). Para lograr la polimerización se agregaron 2.7 ml de peróxido de metil etil cetona.



Figura 5. Dimensiones de las probetas.

Posteriormente, se elaboraron dos tipos de concreto polimérico: I) con resina poliéster, mármol y PLA de los platos biodegradables y II) con resina poliéster, mármol y pellets comerciales de PLA. El PLA sustituyó parcialmente el contenido de mármol. En ambos tipos de concretos se utilizaron dos tamaños de mármol (0.3 mm y 1.18 mm), identificados en la tabla 5 como M1 y M2, respectivamente. También se utilizaron porcentajes de PLA de 1, 5, 10, 20 y 30% en peso. Se elaboraron cinco probetas de cada formulación.

Tabla 5. Composición de las probetas.

Probetas	Resina (%)	Mármol (%)	PLA (%)
RM1	30	70	-
RM1-1	30	69	1
RM1-5	30	65	5
RM1-10	30	60	10
RM1-20	30	50	20
RM1-30	30	40	30
RM2	30	70	-
RM2-1	30	69	1
RM2-5	30	65	5
RM2-10	30	60	10

RM2-20	30	50	20
<u>RM2-30</u>	<u>30</u>	<u>40</u>	<u>30</u>

El proceso de mezclado consiste de tres etapas; I) se vierte en un recipiente metálico la cantidad de mármol y resina; se mezclan de manera manual hasta lograr una distribución homogénea de ambos materiales, evitando aglomeraciones de mármol embebido por la resina. II) Posteriormente se agregan los pellets o partículas de PLA, y se continua con el proceso de mezclado durante 2 minutos. Finalmente se agregan 2.7 ml de peróxido de metil etil cetona y se continua con el proceso de mezclado mecánico hasta que la mezcla presenta una apariencia uniforme. Una vez concluido el proceso, se procede al vaciado de la mezcla en los moldes prismáticos, como se observa en la figura 6. Las mezclas se dejaron curar por 24 h y posteriormente son desmoldadas.



Figura 6. Elaboración de probetas con resina, mármol y PLA.

2.2.2 Pruebas mecánicas.

Los ensayos mecánicos de flexión y compresión se realizaron en una máquina universal de pruebas marca CONTROLS^{MR} modelo 70-S17C2. La prueba de flexión se realizó en tres puntos, aplicando una fuerza de 3 kgf/s a una velocidad de 0.3 mm/min como se ilustra en la figura 7.

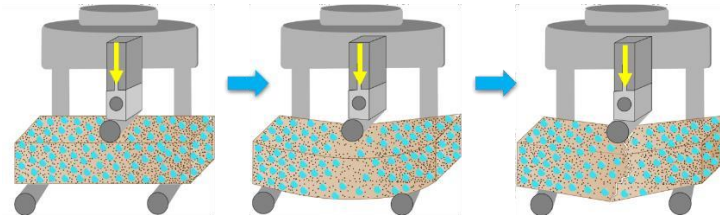


Figura 7. Esquema de la prueba de flexión.

Mientras que la prueba de compresión se realizó a una velocidad de 5 mm/min como se esquematiza en la figura 8.

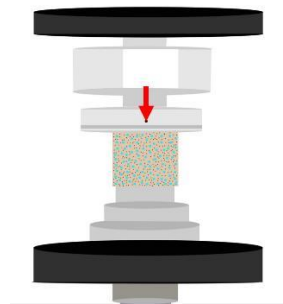


Figura 8. Esquema de la prueba de compresión.

2.2.3 Difracción de rayos X.

El estudio de la estructura cristalográfica del concreto polimérico se realizó mediante la Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro marca Bruker, modelo D8 Discover localizado en el Laboratorio de Cristalografía y rayos X del ININ. Cada muestra se analizó registrando el patrón de difracción en el intervalo de 10 a 80° (2 θ), con tamaño de paso de 0.3° (2 θ), a 40kV y 40 μ A, con una fuente de Cobre y $\lambda=1.5406$ Å. Las muestras de los compuestos fueron molidas, al igual que las partículas de mármol para llevar a cabo el estudio.

2.2.4 Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El estudio de la morfología y composición de los materiales utilizados en la elaboración del concreto polimérico, se realizó mediante Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis químico elemental por Espectroscopía por dispersión de energías (EDS) en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV, operado en bajo vacío a 20kV.

2.2.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).

La composición química de los platos biodegradables con PLA se estudió mediante espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), en un espectrómetro infrarrojo marca Shimadzu modelo Prestige-21. Las muestras fueron leídas en el intervalo de 4000–500 cm^{-1} .

Capítulo III

Resultados y discusión

3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 9 se muestra el espectro infrarrojo de los pellets de PLA, donde se muestran las bandas más intensas en 1747, 1456, 1180, 1126, 1080 y 1043 cm^{-1} .

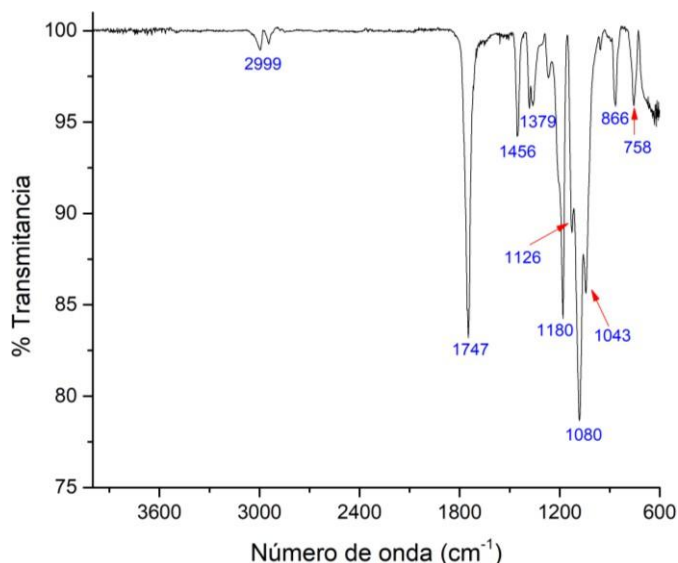


Figura 9. Espectro infrarrojo de pellets de PLA.

En la figura 10 se muestra el espectro infrarrojo de las partículas de platos biodegradables. Se identifican dos polímeros, el PLA y el polipropileno (PP), es decir, se tiene un material compuesto de partículas de PLA de naturaleza amorfa embebidas en una matriz de PP de acuerdo a las observaciones realizadas por SEM (Figura 28), cuyas bandas más intensas se localizan en 2949, 2914, 2848, 1452, 1375, 871 y 711 cm^{-1} . Las bandas correspondientes al PLA tanto en los pellets como en los platos biodegradables se muestran en la tabla 6. Es evidente que las intensidades de estas bandas son mucho menores que las mostradas para el polipropileno, es decir, el contenido de PLA en los platos biodegradables es mínimo.

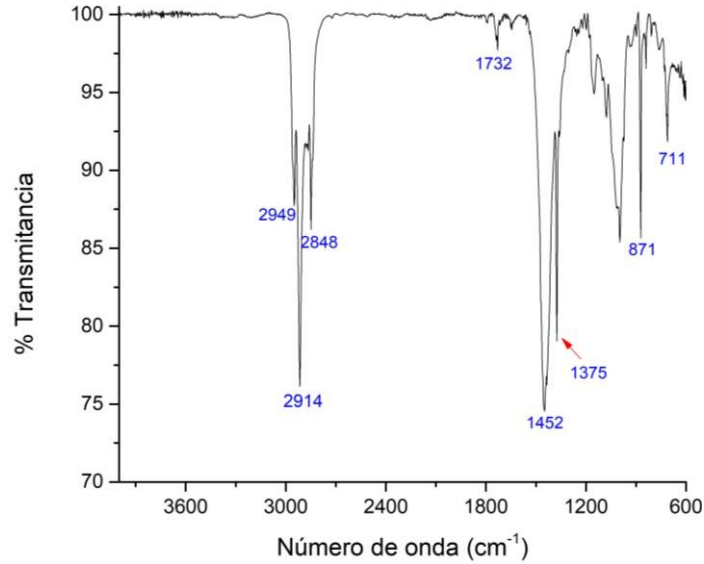


Figura 10. Espectro infrarrojo de los platos biodegradables (PLA/PP).

Tabla 6. Bandas FT-infrarrojas de la contribución del PLA en los pellets y en los platos biodegradables (PLA/PP).

Asignación	Número de onda (cm^{-1})	
	PLA	PLA/PP
C=O	1747	1732
CH ₃ / C-C	1456	1452
CH ₃	1379	1375
C-C	866	871
C=O	758	711

3.2 Probetas de concreto polimérico con pellets de PLA.

3.2.1. Esfuerzo vs. Deformación en compresión y flexión.

En la figura 11 se muestran los resultados de esfuerzo vs deformación del ensayo de compresión de las probetas con distinto tamaño de mármol. Se observa menor esfuerzo y mayor deformación para las probetas con mármol de 0.3 mm, es decir, se tiene un material más dúctil. Caso contrario sucede con el mármol de mayor tamaño; el material presenta mayor rigidez, ya que es capaz de soportar mayor esfuerzo con menor deformación.

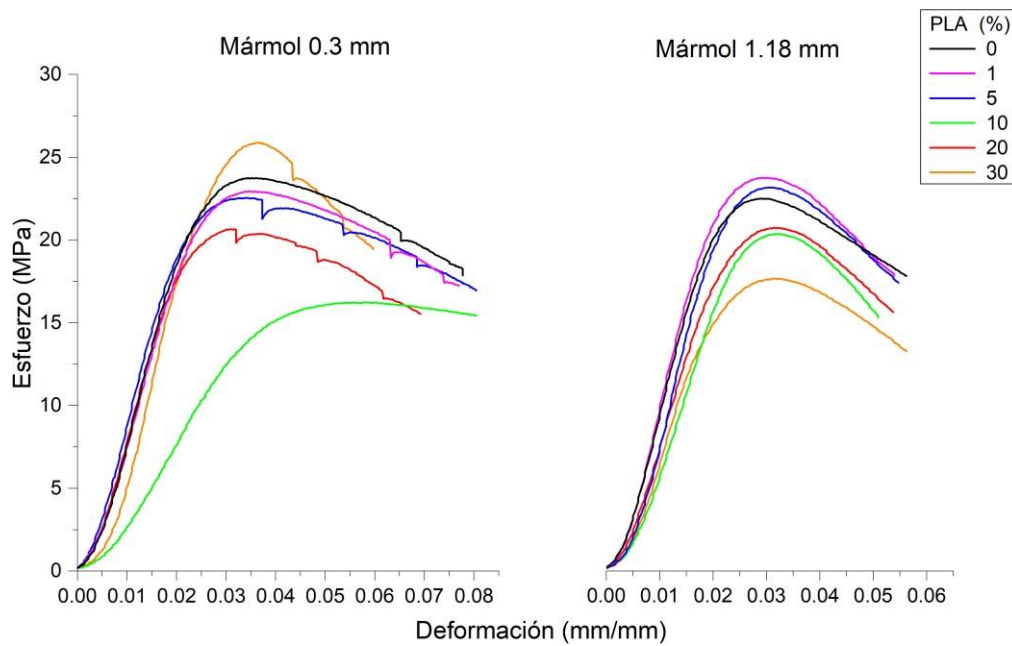


Figura 11. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de compresión.

Los resultados del ensayo de flexión se muestran en la figura 12; se observa un comportamiento similar al de compresión, ya que bajo este ensayo, las probetas con mármol pequeño (0.3 mm) exhiben mayor ductilidad mientras que las probetas con mármol de 1.18 mm tienen mayor rigidez.

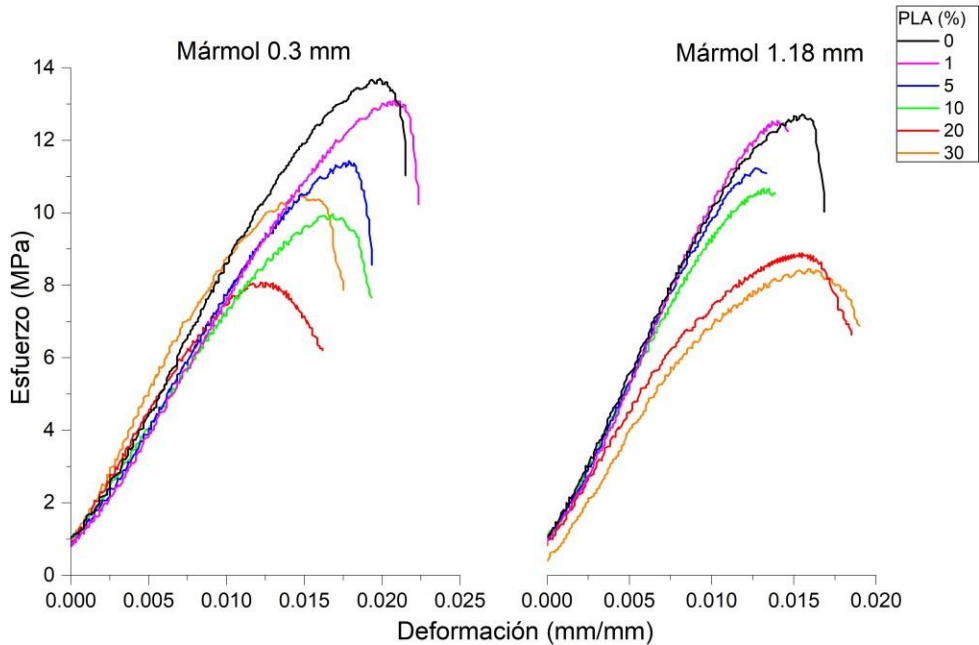


Figura 12. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de flexión.

3.2.2. Resistencia a la compresión y a la flexión.

- **Resistencia a la compresión.**

La resistencia a la compresión y a la flexión de probetas con diferentes porcentajes de PLA y tamaño de mármol, se muestra en la figura 13. En el caso de la resistencia a la compresión, tomando en consideración el tamaño de mármol, se tienen dos comportamientos bien definidos: I) para probetas con mármol de 0.3 mm y sin PLA la resistencia es de 25.0 ± 0.6 MPa, la cual disminuye gradualmente hasta concentraciones de 10% PLA (hasta 16.2 ± 0.9 MPa), posteriormente este valor se incrementa para 20% y 30% de PLA. A concentraciones bajas de este material (1-10%), se observa segregación de pellets durante el proceso de curado, que aunado a la escasa adhesión PLA – UPR conlleva a la disminución de la resistencia. Sin embargo, para 20% y 30% de PLA, la distribución de pellets mejora, lo que favorece la capacidad de las probetas para resistir esfuerzos mayores.

II) Probetas con mármol de 1.18 mm, incrementan su resistencia con concentraciones de 1% y 5% de PLA (hasta 27.0 ± 0.8 MPa), pero tienen una

importante disminución para mayores concentraciones de PLA (10, 20 y 30%). La disminución puede atribuirse a la débil adhesión entre la resina y las partículas de PLA que sugiere incompatibilidad entre ambos materiales. Adicionalmente, el tamaño de mármol (Cuatro veces mayor), influye de manera negativa en el empaquetamiento, permitiendo la presencia de espacios vacíos, a pesar de la buena distribución de las partículas de PLA.

En términos generales, los valores son mayores para probetas con mármol de 1.18 mm, excepto para concentraciones de 30% de PLA.

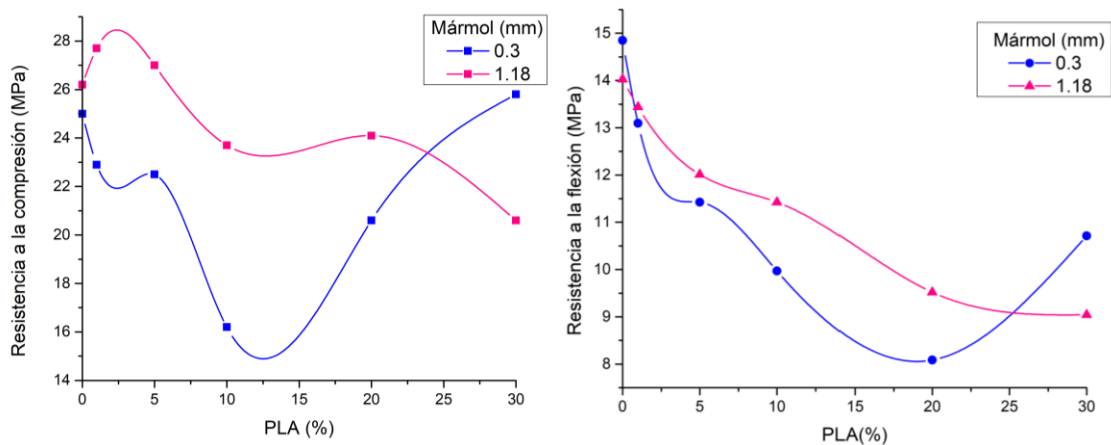


Figura 13. Resistencia a la compresión y a la flexión de probetas en función del porcentaje de PLA y el tamaño de mármol.

- **Resistencia a la flexión.**

Para la resistencia a la flexión se observa que las probetas con mármol de 1.18 mm presentan mayor resistencia en comparación con las probetas que contiene mármol de 0.3 mm. Es decir, las probetas adquieren mayor rigidez y menor ductilidad con partículas de menor tamaño. De acuerdo al tamaño de mármol se observan dos comportamientos bien definidos: I) Las probetas con mármol de 0.3 mm y sin PLA tienen una resistencia a la flexión de 14.8 ± 0.5 MPa, la cual disminuye gradualmente al incrementar el contenido de PLA, hasta 8.0 ± 1.5 MPa, que significa 45% menos. Sin embargo, al agregar 30% de PLA se incrementa la resistencia a la flexión a 10.7 ± 0.4 MPa. Este incremento se puede atribuir a una mejor distribución de PLA y a la

disminución de espacios vacíos entre partículas, que reduce la cantidad de defectos dentro de las probetas, lo que permite al material resistir mayor deformación sin fracturarse, es decir, adquiere mayor ductilidad.

II) Para las probetas con mármol de 1.18 mm sin PLA se tiene una resistencia a la flexión de 14.0 ± 0.2 MPa, la cual disminuye gradualmente al incrementar la concentración de PLA. A 30% de PLA se tienen 9.04 ± 0.3 MPa, valor que es 35% menor que el de las probetas sin PLA. La disminución gradual se debe a la poca adhesión entre la resina y el PLA, lo cual puede asociarse al grado de porosidad de las probetas, los poros limitan la capacidad de soportar esfuerzos.

3.2.3 Deformación en el punto de ruptura.

- **En compresión.**

Se observan mayores valores de deformación en el punto de ruptura para probetas con mármol de 0.3 mm que para las que contienen mármol de 1.18 mm (Figura 14). Conforme al tamaño mármol: I) Los valores de las probetas con mármol de 0.3 mm van disminuyendo conforme se incrementa la concentración de PLA. La deformación de probetas sin PLA es de 0.078 mm/mm, valor que va disminuyendo hasta llegar a 0.062 mm/mm, para probetas con 30% de PLA, que significa una disminución de 23%. Lo cual indica que la ductilidad de las probetas se incrementa con el contenido de PLA. II) Para probetas con mármol de 1.18 mm se tiene disminución de valores hasta 10% de PLA y posteriormente aumento para 20% y 30% de PLA. La deformación de probetas sin PLA es de 0.059 mm/mm, la cual disminuye 17% para concentraciones de 10% de PLA; con la cual se logra la mayor ductilidad de las probetas. Para probetas con concentraciones de 20% y 30% los valores se incrementan, lo cual señala que las probetas se vuelven más rígidas, debido a una mejor distribución de partículas de PLA, como puede apreciarse en la figura 23.

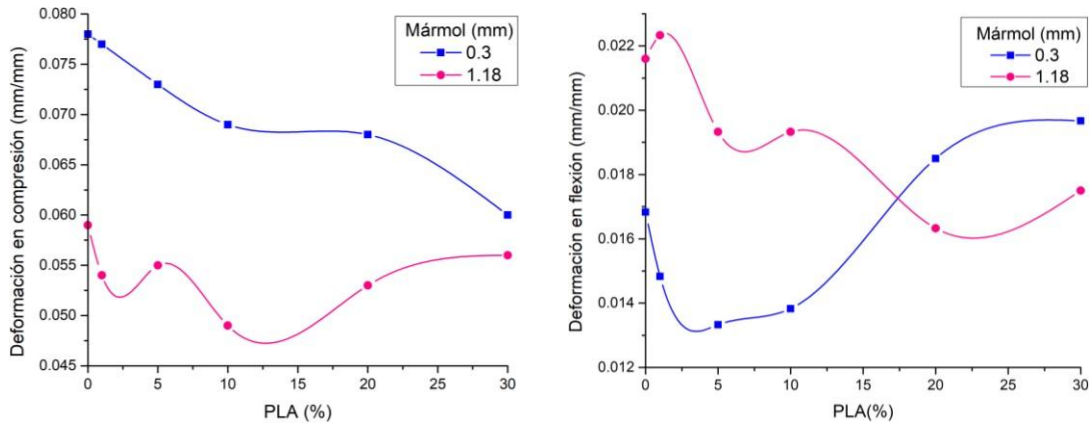


Figura 14. Deformación en el punto de ruptura (en compresión y en flexión), de probetas en función del porcentaje de PLA y el tamaño de mármol.

- **En flexión.**

Para concentraciones hasta de 10% de PLA, los valores son mayores para probetas con mármol de 1.18 mm, pero para concentraciones mayores (20% y 30%), la situación se invierte, ahora son mayores para probetas con mármol de 0.3 mm. De aquí que la flexión dependa en gran medida del tamaño del mármol y la concentración de PLA. A mayor cantidad de PLA se tiene mayor transferencia de esfuerzos y en consecuencia mayor rigidez de las probetas.

De acuerdo al tamaño de mármol, como se aprecia en la figura 14; I) Las probetas con mármol de 0.3 mm van disminuyendo los valores al agregar PLA. La deformación de las probetas sin PLA es de 0.021 mm/mm, mientras que la de probetas con 20% es de 0.016 mm/mm, lo cual representa una disminución de 23.8%. II) Para probetas con mármol de 1.18 mm y sin PLA se tiene un valor de 0.016 mm/mm. Se pueden observar dos comportamientos bien definidos, primero, los valores disminuyen 18.7% cuando se agrega 5% de PLA, después incrementan para mayores concentraciones de PLA (10-30%), hasta un 18.7% respecto a las probetas sin PLA. Lo cual indica que las probetas se vuelven más rígidas al incrementar el contenido de PLA.

3.2.4. Módulo de Young.

- **En compresión.**

De acuerdo a los resultados expuestos en la figura 15, se observan mayores valores para las probetas con mármol de 1.18 mm, que para las que contienen mármol de 0.3 mm. Conforme al tamaño de mármol: I) Las probetas con mármol de 0.3 mm y sin PLA presentan un módulo de elasticidad de 1.15 ± 0.03 GPa. Los valores disminuyen gradualmente hasta concentraciones de 10% PLA, con un valor de 0.82 ± 0.05 GPa, es decir, 30% menores. Tales resultados demuestran que las probetas tienen mayor elasticidad en comparación con las probetas sin PLA; comportamiento que se debe, en parte al bajo contenido de PLA y la poca adhesión entre la resina poliéster y el PLA que puede corroborarse a partir de la figura 23, donde se aprecia el desprendimiento de pellets en la zona de fractura de las probetas. Sin embargo, para concentraciones de 20% y 30% PLA, los valores aumentan. Con 30% de PLA, el valor es de 1.18 ± 0.01 GPa, muy similar al de las probetas sin PLA. Debido a que al incrementar la concentración de PLA se logra una distribución homogénea, lo cual permite la transferencia de carga al PLA y el aumento de la rigidez. II) Probetas con mármol de 1.18 mm, disminuyen gradualmente sus valores, hasta llegar a 1.05 ± 0.07 GPa, lo cual representa una disminución del 29%. Este resultado se atribuye a la creciente fragilidad de las probetas, ocasionada por la baja adhesión entre la resina y el PLA.

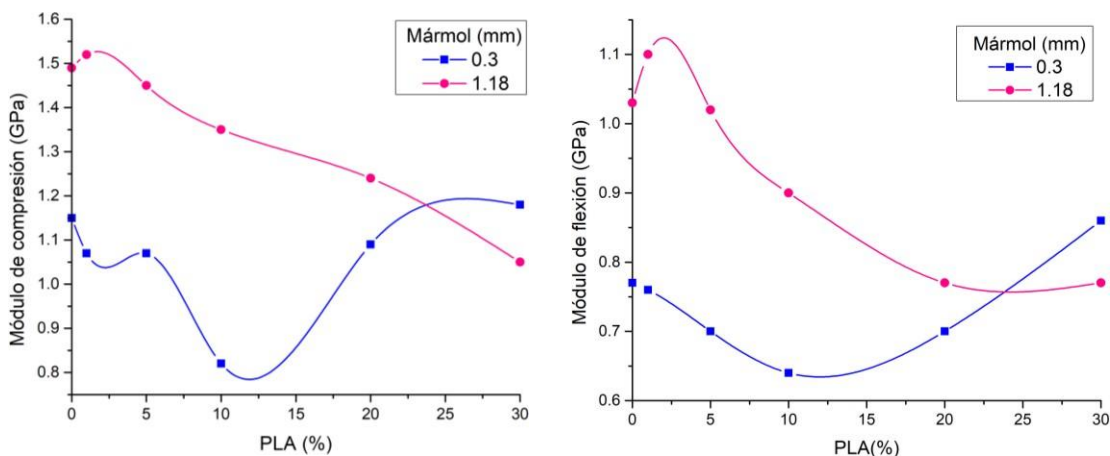


Figura 15. Módulos de elasticidad en compresión y en flexión de probetas en función del porcentaje de PLA y el tamaño de mármol.

- **En flexión**

En flexión se tienen comportamientos como el visto en tensión. I) para probetas con 0.3 mm de mármol y sin PLA, el valor es del módulo de flexión es de 0.77 ± 0.01 GPa. Pero cuando aumenta la concentración de PLA, los valores van disminuyendo hasta el 10% de PLA, siendo 17% menores (Figura 15). Para concentraciones del 20% y 30%, el módulo aumenta, siendo de 0.86 ± 0.05 GPa, es decir, 11.6% mayor que las probetas sin PLA. II) En el caso de las probetas con mármol de 1.18 mm y sin PLA, el módulo en flexión es de 1.03 ± 0.01 GPa. El cual se incrementa ligeramente (6%) para probetas con 1% de PLA. Sin embargo, para concentraciones mayores de PLA, los valores disminuyen gradualmente hasta 0.78 ± 0.05 GPa, es decir, 32% menores que las probetas sin PLA. Las probetas incrementan su grado de flexibilidad con el PLA.

3.3 Probetas de concreto polimérico con (PLA/PP) de platos biodegradables.

3.3.1 Esfuerzo vs. Deformación en compresión y flexión.

En la figura 16 se muestran los resultados de esfuerzo vs deformación del ensayo de compresión de las probetas elaboradas con resina, mármol y PLA/PP, en función del tamaño de mármol. Se aprecia mayor ductilidad en las probetas que contienen mármol de mayor tamaño, principalmente para la concentración de 10% de PLA/PP.

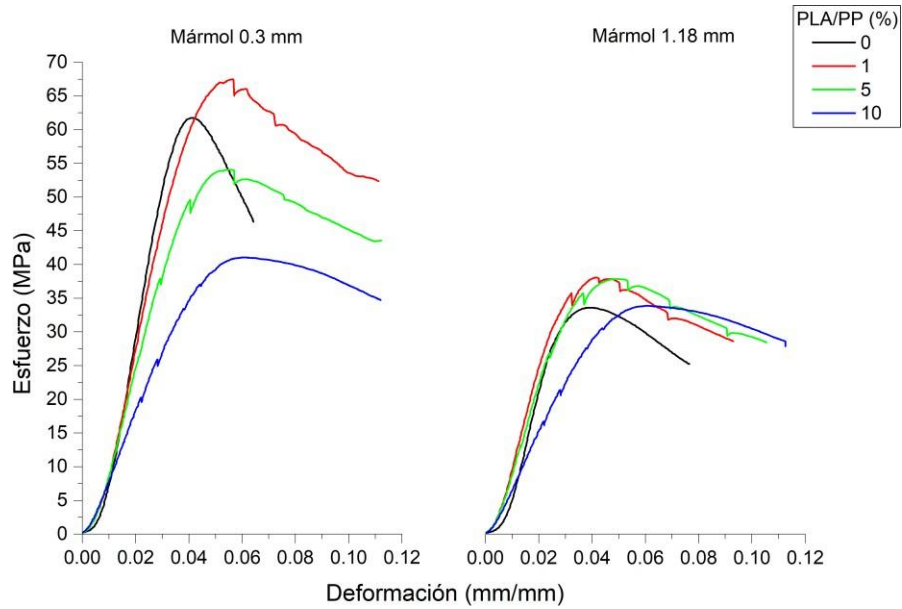


Figura 16. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de compresión.

Los resultados del ensayo de flexión se muestran en la figura 17; bajo este ensayo se observa mayor ductilidad para las probetas con mármol de 1.18 mm, mientras que las probetas con mármol de 0.3 mm presentan mayor rigidez, ya que soportan mayor esfuerzo y tienen menor deformación.

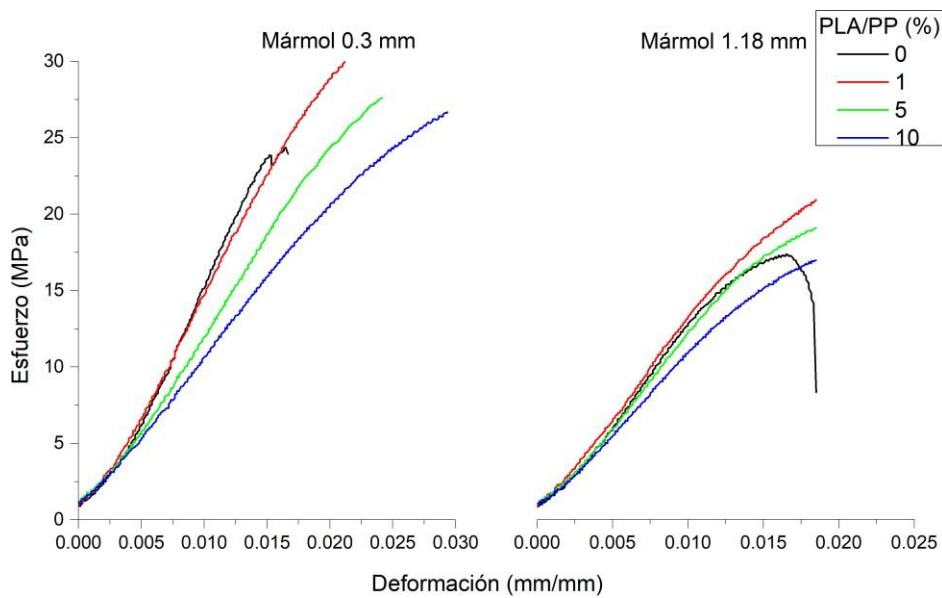


Figura 17. Esfuerzo vs deformación de las pruebas de flexión.

3.3.2. Resistencia a la compresión y a la flexión.

- **Resistencia a la compresión**

La resistencia a la compresión y a la flexión de probetas con diferentes porcentajes de PLA/PP y tamaño de mármol, se muestra en la Figura 18. En el caso de la resistencia a la compresión, tomando en consideración el tamaño de mármol, se tienen dos comportamientos bien definidos: I) para probetas con mármol de 0.3 mm y sin PLA/PP la resistencia es de 58.2 ± 3 MPa, la cual se incrementa a 64.2 ± 2.8 MPa con la adición de 1% en peso de PLA/PP. Para mayores concentraciones disminuye, hasta en un 26% cuando se agrega 10% de PLA/PP. Este comportamiento se atribuye a la resistencia que presentan las partículas de PLA/PP; las cuales al incrementar su concentración soportan mayores esfuerzos.

II) Para las probetas con mármol de 1.18 mm; la resistencia de las probetas control es de 35 ± 1.1 MPa, la cual se incrementa a 37.4 ± 0.5 MPa para concentraciones de 5% de PLA/PP, pero disminuye para concentraciones del 10% de PLA/PP. El incremento en resistencia puede atribuirse a que con 5% de PLA/PP se ocupa el volumen libre entre granos de mármol, reduciendo la cantidad de defectos dentro de la probeta, de tal modo que el PLA/PP participa activamente en la transferencia de esfuerzos.

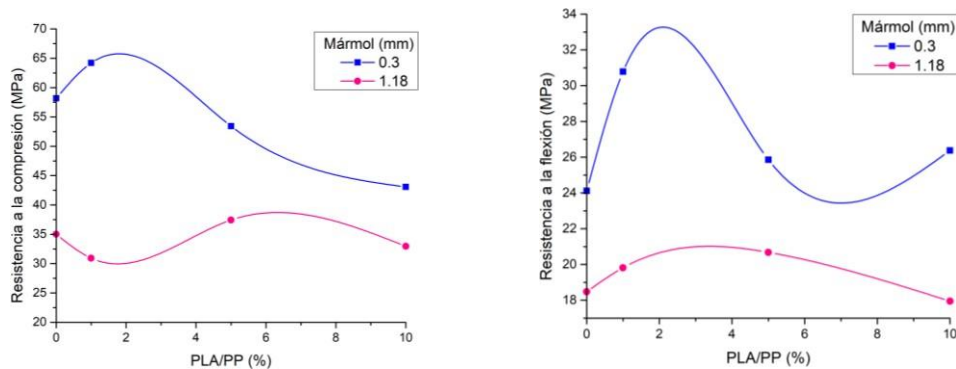


Figura 18. Resistencia a la compresión y a la flexión de probetas en función del porcentaje de PLA/PP y el tamaño de mármol.

- **Resistencia a la flexión.**

En el caso de la resistencia a la flexión se observa que el concreto con mármol de 0.3 mm presentan mayor resistencia y por lo tanto mayor rigidez, que el que contiene mármol de 1.18 mm. De acuerdo a la figura 18 se tiene que: I) Las probetas con mármol de 0.3 mm y sin PLA/PP tienen una resistencia a la flexión de 24.11 ± 0.3 MPa, la cual se incrementa 24% al adicionar 1% de PLA/PP. Sin embargo, disminuyen para concentraciones mayores, a 10% de PLA/PP su valor es 15% menor. Estos incrementos en flexión pueden asociarse a la adecuada adhesión entre la resina y las partículas de PLA/PP, esta afirmación puede corroborarse a partir de la figura 29, donde se aprecia que no hay desprendimiento de las partículas de PLA/PP en la zona de fractura, como ocurre con los pellets de PLA.

II) Para las probetas con mármol de 1.18 mm sin PLA/PP la resistencia a la flexión es de 18.4 ± 1.2 MPa, la cual se incrementa a 20.6 ± 0.7 MPa cuando se añade 5% de PLA/PP. A concentraciones mayores de PLA/PP disminuye la resistencia a la flexión.

3.3.3 Deformación en el punto de ruptura.

- **En compresión.**

Se observan mayores valores de deformación en el punto de ruptura para probetas con mármol de 0.3 mm. De la figura 19, es posible distinguir que: I) La deformación de probetas sin PLA/PP es de 0.066 mm/mm, valor que incrementa conforme se incrementa la concentración de PLA/PP; llegando hasta 0.125 mm/mm para probetas con 10% de PLA/PP, es decir, un aumento del 89%. II) Para probetas con mármol de 1.18 mm se observa un comportamiento similar al de probetas con mármol de menor tamaño. La deformación de las probetas sin PLA/PP es de 0.078 mm/mm, la cual se incrementa hasta 0.101 mm/mm al añadir 10% de PLA/PP, lo que significa un aumento del 29%. Ambos resultados indican que el aumento de la ductilidad se debe al aumento en la concentración de PLA/PP.

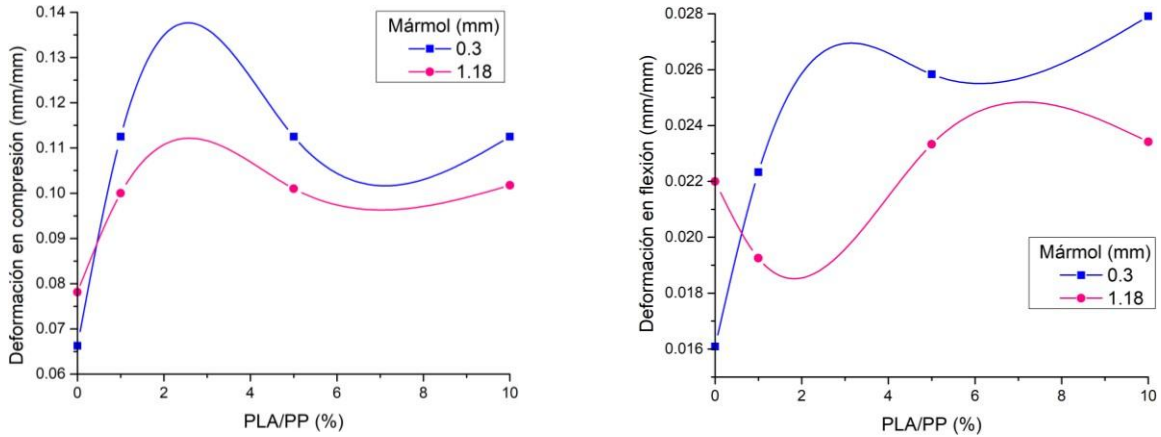


Figura 19. Deformación en el punto de ruptura (en compresión y en flexión), de probetas en función del porcentaje de PLA/PP y el tamaño de mármol.

- **En flexión.**

De acuerdo a la figura 19 se observa que las probetas con mármol de 0.3 mm exhiben mayor deformación. I) Las probetas con mármol de 0.3 mm y sin PLA/PP la deformación es de 0.016 mm/mm, la cual se incrementa hasta en un 68% para probetas con 10% de PLA. Es decir, el PLA/PP incrementa la deformación notablemente, lo cual sugiere una adecuada adhesión en la unión interfacial resina/PLA. II) Para probetas con mármol de 1.18 mm sin PLA/PP, la deformación es de 0.022 mm/mm, la cual disminuye para 1% de PLA/PP, pero luego aumenta ligeramente (5%) cuando se agrega 10% de PLA/PP.

3.3.4. Módulo de Young.

- **En compresión.**

De acuerdo a los resultados de la figura 20, se observan mayores valores para las probetas con mármol de 0.3 mm. Conforme al tamaño de mármol se tiene que: I) Las probetas con mármol de 0.3 mm y sin PLA/PP presentan un módulo de elasticidad de 2.22 ± 0.01 GPa. Este valor disminuye gradualmente con la adición de PLA/PP, hasta alcanzar un valor de 1.08 ± 0.1 GPa con 10% de PLA/PP. Es decir, las partículas

de PLA/PP se adhieren a la resina y participan en la transferencia de esfuerzos, aportando mayor elasticidad a las probetas. II) En el caso de probetas con mármol de 1.18 mm, el módulo de elasticidad para las probetas sin PLA/PP es de 1.62 ± 0.04 GPa, el cual disminuye conforme incrementa el contenido de PLA/PP, llegando a ser de 1.02 ± 0.1 GPa con 10% PLA/PP, es decir, 37% menor.

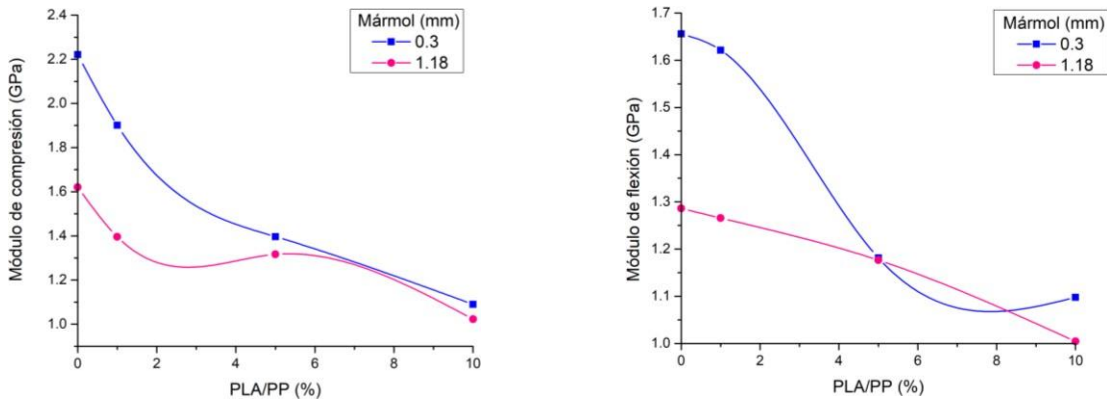


Figura 20. Módulos de elasticidad en compresión y en flexión de probetas en función del porcentaje de PLA/PP y el tamaño de mármol.

- **En flexión.**

El comportamiento es similar al resultado mostrado para compresión. Las probetas con mármol de 0.3 mm muestran mayores valores de módulo de flexión. De acuerdo a la figura 20 puede distinguirse lo siguiente; I) las probetas con 0.3 mm de mármol y sin PLA/PP tienen un módulo de flexión de 1.65 ± 0.1 GPa; cuando se agrega 10% de PLA/PP los valores disminuyen hasta 1.09 ± 0.01 GPa. II) En el caso de las probetas con mármol de 1.18 mm y sin PLA/PP, el módulo en flexión es de 1.28 ± 0.07 GPa. El cual disminuye gradualmente hasta 1.00 ± 0.01 GPa para una concentración de 10% de PLA/PP, esto representa una disminución del 22% con respecto a la muestra sin PLA/PP. Estos resultados, confirman el aumento de la ductilidad cuando se agrega PLA/PP.

3.3 Relación entre la resistencia mecánica y la morfología.

Los cambios obtenidos en la resistencia a la compresión, la deformación y el módulo de Young, se puede relacionar con la morfología de:

- Pellets de PLA
- PLA/PP de plastos biodegradables
- Mármol
- Superficies de fractura de las probetas ensayadas.

3.3.1 Morfología de los pellets de PLA.

La disminución en los valores de resistencia a la compresión y flexión de las probetas con 10% de PLA, así como del aumento de las mismas para probetas con 30% de PLA, puede relacionarse con la morfología de las partículas de PLA. En la figura 21 se muestran imágenes de SEM para diferentes áreas del PLA: a) sección transversal, b) superficie y c) superficie de partículas extraídas de probetas posterior a su fractura, con aumento de X100, X300 y X500, respectivamente.

La superficie del corte transversal de las partículas de PLA es rugosa y muestra una apariencia propia de estructura laminar o en capas, como se observa en la Figura 21a. Mientras que su superficie es lisa y homogénea con partículas desprendidas (indicadas por las flechas azules), las cuales pueden atribuirse al proceso de fabricación de los pellets Figura 21b. Después de la fractura, las partículas de PLA contienen residuos de mármol (indicadas por círculos) y resina adherida a su superficie (indicada por flechas amarillas) (Figura 21c).

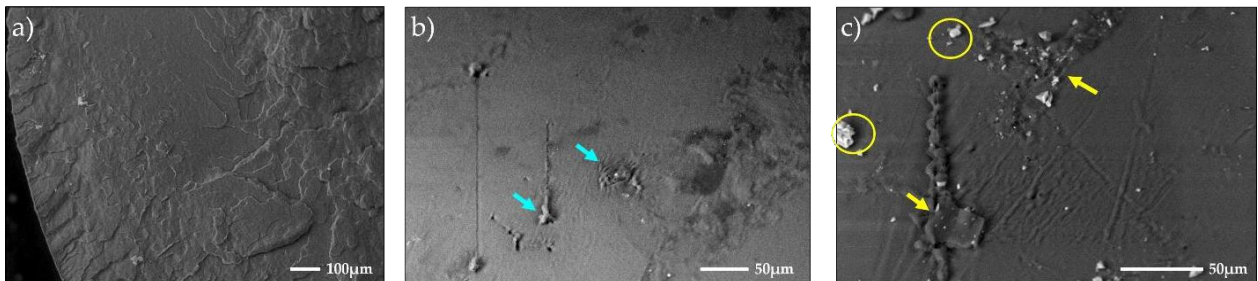


Figura 21. Imágenes de SEM de partículas de PLA.

- **Probetas con mármol de 0.3 mm.**

A partir de las imágenes de SEM es posible observar sobre la superficie de las partículas de mármol de 0.3 mm, zonas lisas (indicadas por la flecha amarilla) y polvo de mármol no adherido (indicado por las flechas azules) (Figura 22a). Después de la aplicación del esfuerzo mecánico a las probetas (en compresión o flexión), en las partículas de mármol se observan partículas con tamaños menores a $10\ \mu\text{m}$ (indicadas por la flecha azul) y pequeñas grietas (indicadas por la flecha verde) (Figura 22b), esto permite corroborar la parcial ruptura de las partículas de mármol después de ser sometidas a esfuerzos. Las imágenes mostradas en la figura 22 fueron tomadas a ampliificaciones de X100 y X1000, correspondientemente.

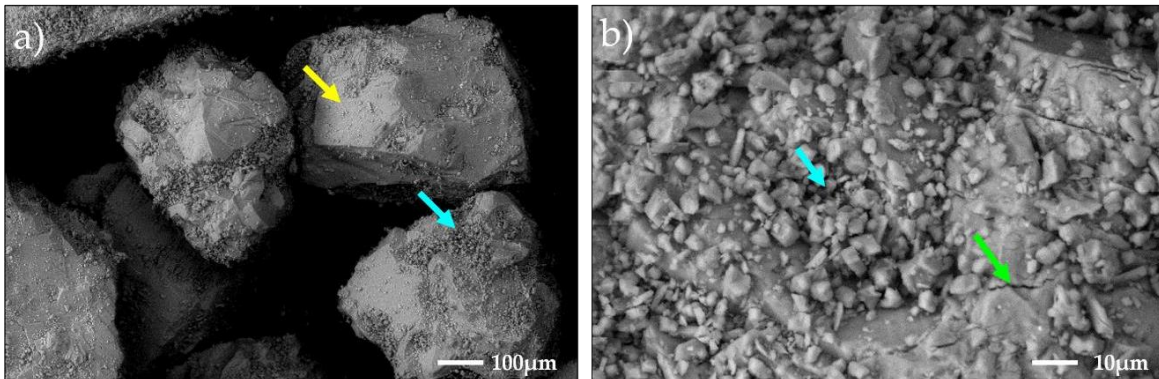


Figura 22. Imágenes de SEM de partículas de mármol de 0.3 mm.

En la figura 23, se muestran imágenes digitales de las caras laterales de las probetas elaboradas con mármol de 0.3 mm y concentraciones de 0, 10 y 30% de pellets de PLA. Las probetas sin PLA, exhiben una superficie porosa, con diferentes tamaños de poro (0.3 - 0.5 mm), (indicados por círculos amarillos). Después de adicionar 10% de PLA se observa poca adhesión de las partículas de PLA con la resina (indicada por el círculo en color azul), así como el desprendimiento de partículas de PLA (indicada por el círculo rojo), estos cambios ocasionan disminución de la resistencia a la compresión y a la flexión. En cambio, la imagen correspondiente a la probeta con 30% de PLA muestra una clara disminución de poros, así como una distribución

homogénea del PLA, lo cual ocasiona incremento en la resistencia a la compresión y a la flexión.

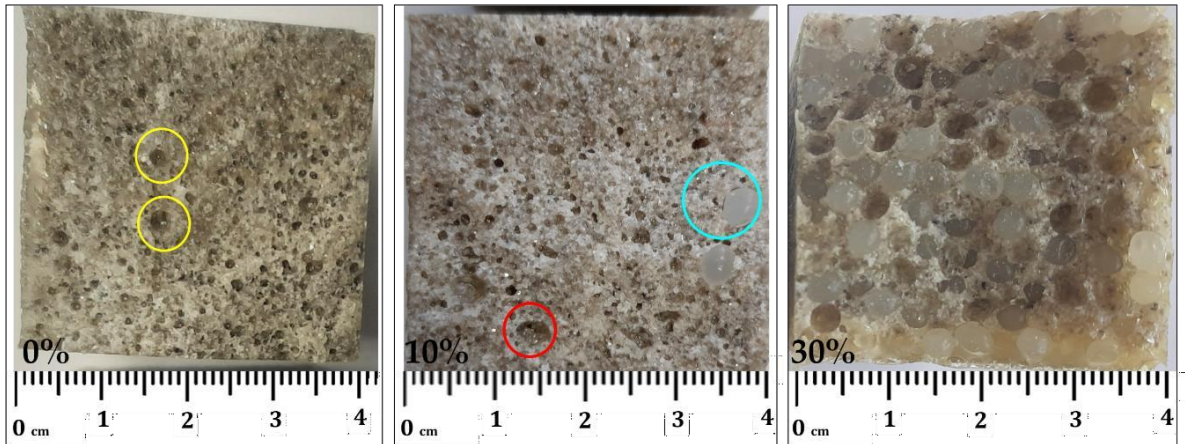


Figura 23. Probetas con mármol de 0.3 mm y diferentes contenidos de pellets de PLA.

En la figura 24 se muestran las zonas de fractura de probetas elaboradas con mármol de 0.3 mm y concentraciones de 1, 10 y 30% de pellets de PLA. Para probetas con 1% de PLA y aumento X100, se observa la unión interfacial entre la resina y el mármol, así como pequeñas partículas que resultan de la desintegración de los gránulos de mármol por acción de los esfuerzos aplicados (indicadas por la flecha amarilla). Un acercamiento de las probetas (X500) con 1% de PLA, muestra las partículas de mármol desprendidas, así como la aparición de grietas que se propagan por la resina (indicada por la flecha amarilla).

Se observa mayor compactación para las probetas con 10% de PLA, así como menor deterioro de las partículas de mármol, cuando se realiza una ampliación de la imagen (X500). Finalmente, con 30% de PLA, existe mayor separación de las partículas de mármol, lo que causa menor adhesión (indicada por la flecha amarilla), así como grietas en las partículas de mármol (indicadas por la flecha azul), pero sin desprenderse de la resina.

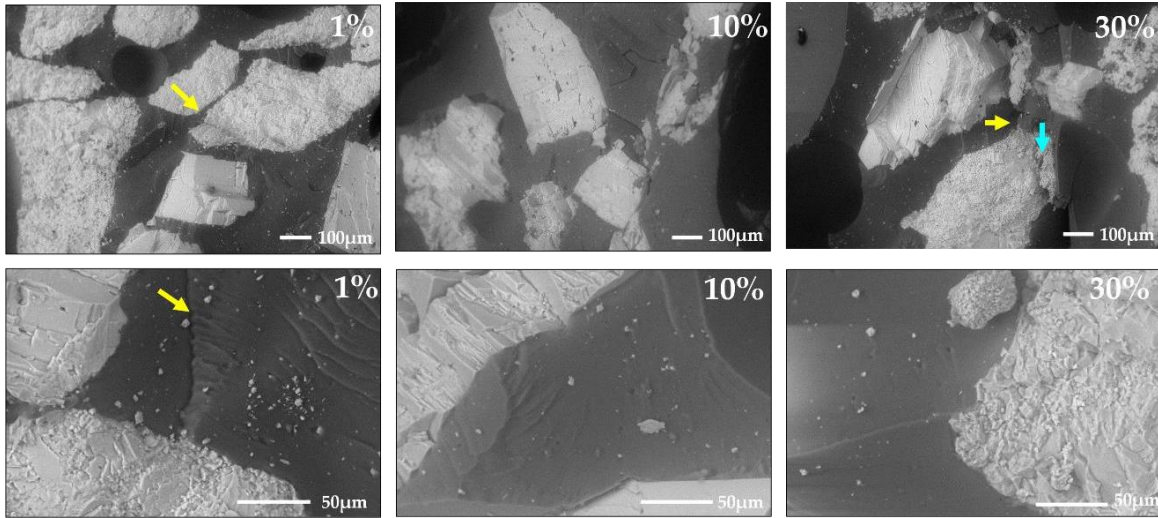


Figura 24. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 0.3 mm y PLA a concentraciones de 1, 10 y 30%.

- **Probetas con mármol de 1.18 mm.**

En la figura 25, se muestran las caras laterales de las probetas con mármol de 1.18 mm. Se observan poros (indicados por los círculos amarillos), localizados entre las partículas de mármol y el PLA. La presencia de estos poros, permite que las grietas se propaguen a través de las mismas, después de aplicar mínimos esfuerzos. También se observan los huecos dejados por las partículas de PLA (círculos rojos), una vez que se desprendieron después del ensayo de compresión. El desprendimiento se relaciona con la poca adhesión de las partículas con la resina.

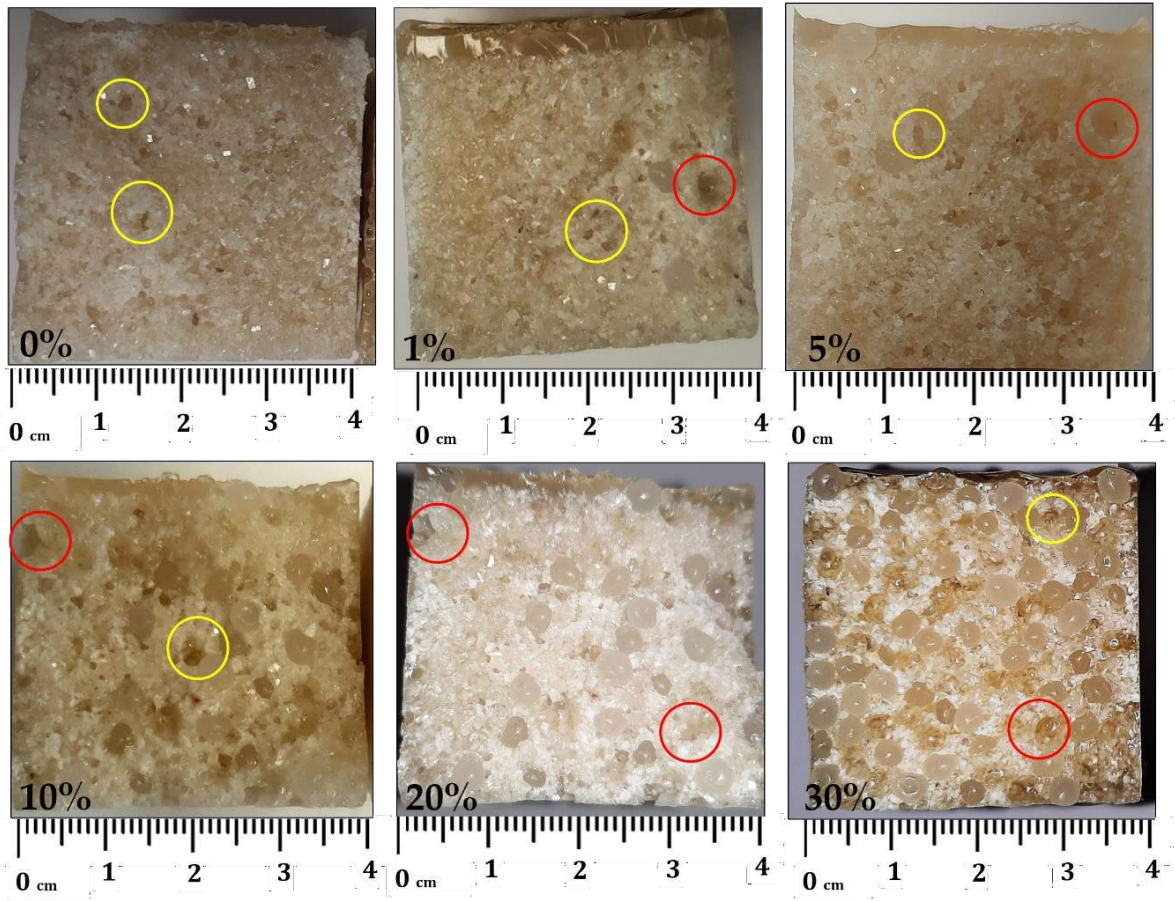


Figura 25. Probetas con mármol de 1.18 mm y diferentes contenidos de PLA.

Las partículas de mármol de 1.18 mm son irregulares y presentan superficies con zonas lisas (indicadas por las flechas rojas) (Figura 26a). Las zonas fracturadas de las partículas de mármol, muestran partículas sobre su superficie menores a $10\ \mu\text{m}$ y grietas (indicadas por la flecha verde) (Figura 26b).

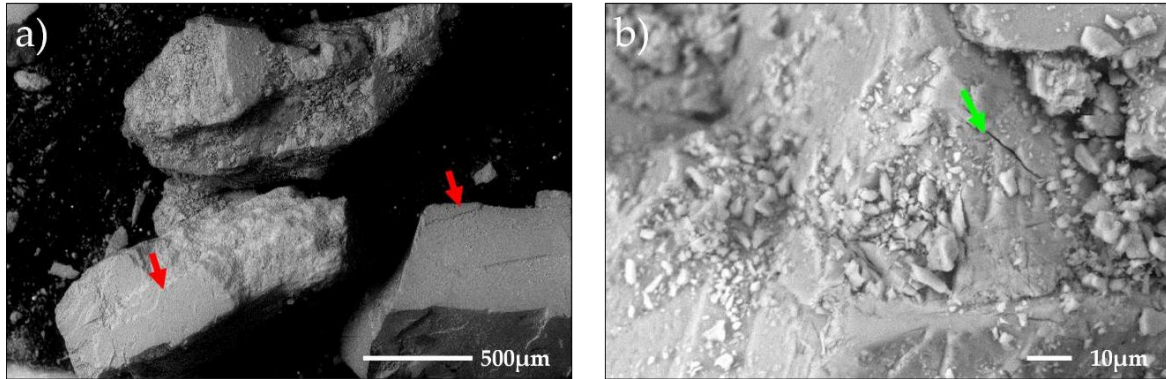


Figura 26. Imágenes de SEM de partículas de mármol de 1.18 mm.

En la figura 27 se muestran las zonas de fractura de probetas elaboradas con mármol de 1.18 mm a ampliaciones de X100 y X500 con concentraciones de 1, 10 y 30% de PLA. Para probetas con 1% de PLA, se puede distinguir la unión entre la resina y las partículas de mármol con cierta separación (indicada por la flecha azul) y algunas grietas sobre la superficie del mármol (indicadas por la flecha verde), debido a que presenta una estructura granular, está tiende a seccionarse como resultado del esfuerzo soportado. A una ampliación mayor se observa mejor la separación entre la resina y el mármol (indicada por la flecha azul), la cual, se transforma en defectos que causan la disminución en las propiedades mecánicas.

Para probetas con 10% de PLA, se observan grietas sobre la superficie del mármol (indicada por la flecha verde), así como zonas de desprendimiento de los pellets de PLA (indicadas por la flecha roja). La ampliación de esta zona, permite observar con más claridad la separación entre la resina y el mármol. Finalmente, en las probetas con 30% de PLA se observa mayor deterioro del mármol (indicado por la flecha amarilla) y menor adhesión con la resina (indicada por la flecha azul).

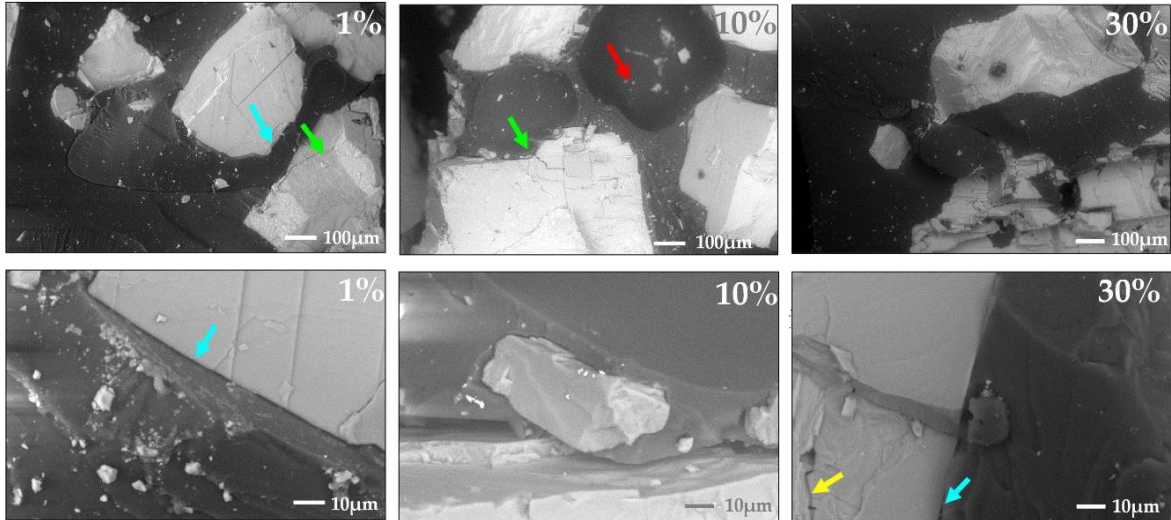


Figura 27. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 1.18 mm y PLA a concentraciones de 1, 10 y 30%.

3.3.2 Morfología de PLA/PP de platos biodegradables.

La disminución en los valores de resistencia a la compresión y flexión de las probetas con 10% de PLA/PP, así como del aumento de las mismas para probetas con 1% de partículas de platos biodegradables, puede relacionarse con la morfología de las mismas. En la figura 28 se muestran imágenes de SEM que exhiben la superficie de las partículas de platos biodegradables que contienen PLA en ampliificaciones de X100 y X1000, respectivamente.

La superficie a) muestra una apariencia rugosa, con pequeñas partículas inmersas. Un mayor acercamiento b), permite observar el borde lateral, cuya morfología es irregular, característica que puede beneficiar su adhesión con la matriz polimérica.

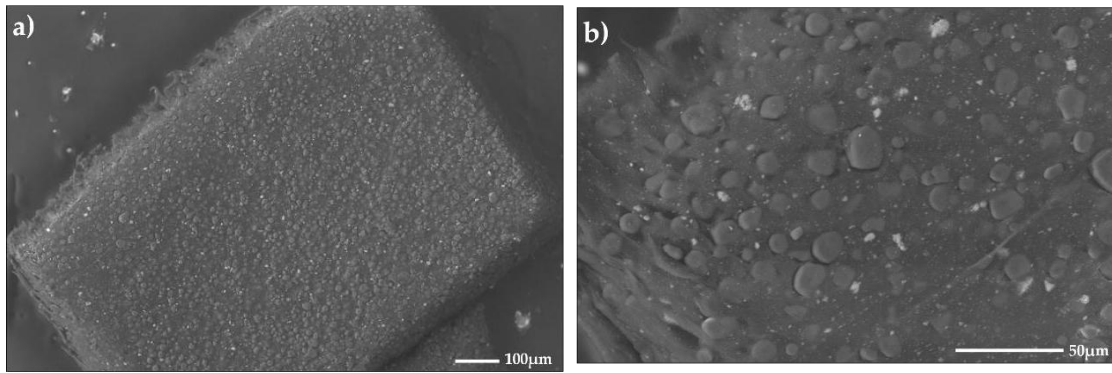


Figura 28. Imágenes de SEM de partículas de platos biodegradables.

- **Probetas con mármol de 0.3 mm.**

En la figura 29 se observa la zona de fractura de las probetas elaboradas con PLA/PP en concentraciones de 1, 5 y 10%. La distribución de las partículas de PLA/PP es homogénea para las tres concentraciones. A la concentración del 10% de PLA/PP se observan huecos con tamaño promedio de 1 a 3 mm. Esto puede atribuirse a la saturación de las partículas de PLA/PP, las cuales fueron seccionadas por la aplicación del esfuerzo, esto pone de manifiesto su adecuada adhesión y compatibilidad con la resina poliéster.

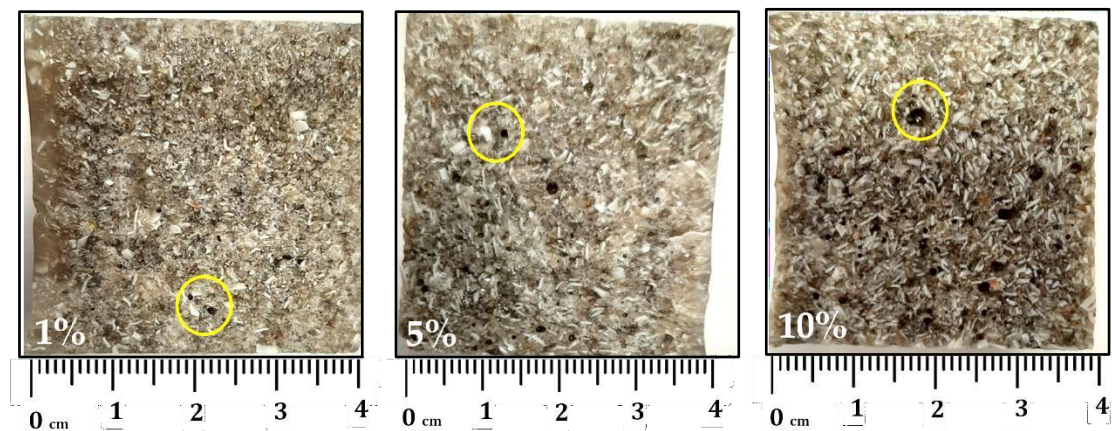


Figura 29. Probetas con mármol de 0.3 mm y diferentes contenidos de PLA/PP de platos biodegradables.

El análisis por SEM de las probetas con diferentes concentraciones de partículas de PLA/PP, permite observar el comportamiento de partículas tanto de mármol como

de platos biodegradables dentro de la resina poliéster. En la figura 30 se muestran las zonas de fractura de probetas elaboradas con mármol de 0.3 mm y concentraciones de 1, 5 y 10% de PLA/PP. Para probetas con 1% de PLA/PP, se puede distinguir la unión interfacial entre la resina y las partículas de mármol, así como grietas que se propagan en dicha interfaz (indicada por la flecha amarilla), sin embargo, no se observa el desprendimiento del mármol. También se aprecian grietas sobre la superficie del mármol (Flecha azul), ocasionados por acción del esfuerzo. Las partículas de menor tamaño dispersas en la superficie, son parte de la estructura de los granos de mármol, un acercamiento mayor permite apreciar de mejor manera el comportamiento descrito (Flecha roja). Esto indica que la resistencia de las probetas es limitada por fallas en el mármol.

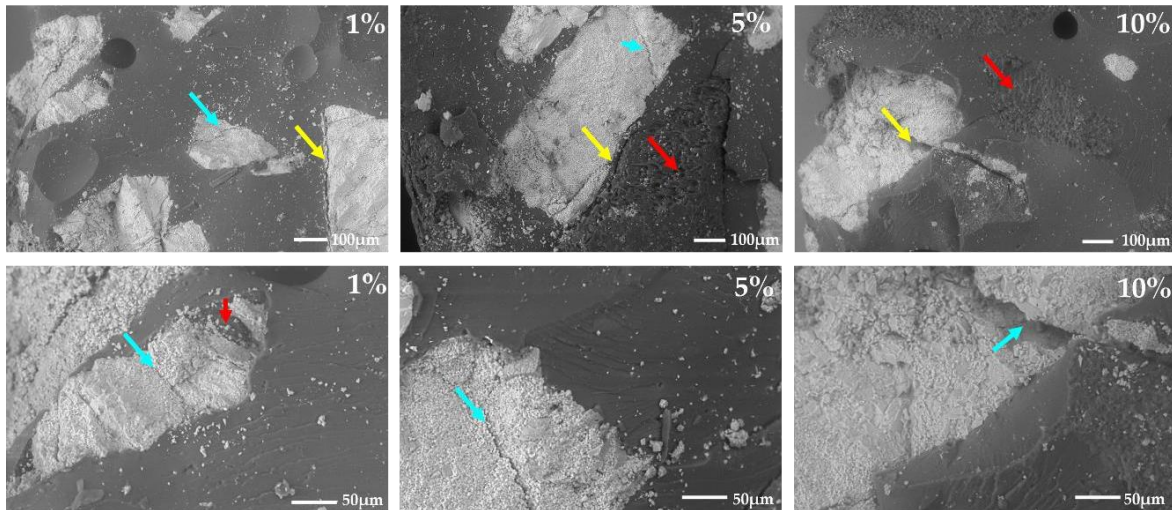


Figura 30. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 0.3 mm y PLA/PP de platos biodegradables a concentraciones de 1, 5 y 10%.

Al igual que las probetas con 1% de PLA/PP, las imágenes de SEM de probetas con 5% de partículas de platos biodegradables muestran grietas sobre la superficie del mármol, así como la unión interfacial (Flecha amarilla) con una partícula de platos biodegradables (Flecha roja). Se observan diminutas partículas de mármol dispersas en la superficie desprendidas por acción del esfuerzo. Así mismo, se observa una estructura en el grano de mármol propensa a fragmentarse (Flecha azul).

La imagen de SEM con 10% de PLA/PP exhibe una grieta que se propaga por la matriz y el mármol (Flecha amarilla), lo que indica que no hay problemas de adhesión ni compatibilidad. En esta imagen se aprecian partículas de PLA/PP (Flecha roja) que pueden distinguirse por su morfología, donde, además, puede observarse que se adhiere correctamente a la matriz. A una mayor ampliación puede apreciarse la fractura que se propaga por el mármol y la resina (Flecha azul), corroborando buena adhesión.

- **Probetas con mármol de 1.18 mm.**

La morfología de la zona de fractura para las probetas con mármol de 1.18 mm se muestra en la figura 31. Se observa una distribución homogénea de las partículas de PLA/PP, así como una superficie porosa, para las tres concentraciones de 1, 5 y 10% respectivamente, la cual se debe a un mayor espaciamiento entre las partículas de mármol de 1.18 mm.

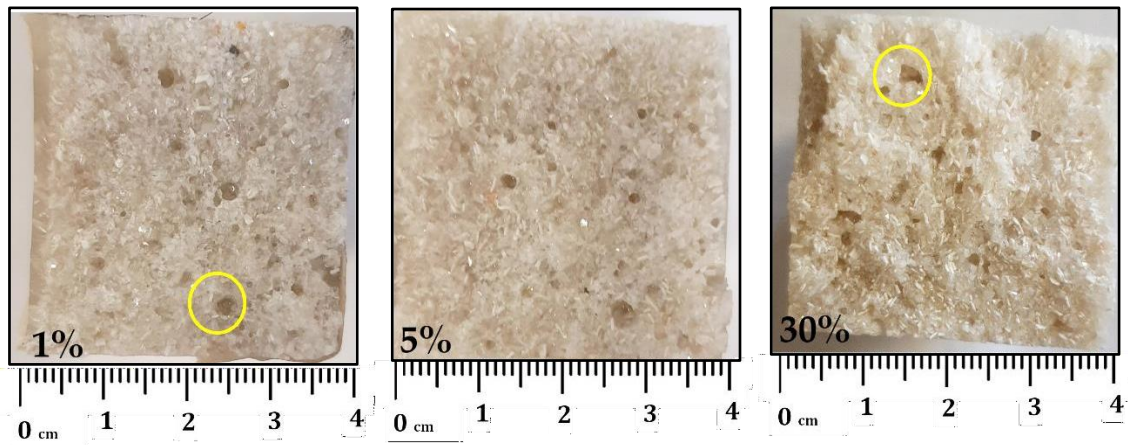


Figura 31. Probetas con mármol de 1.18 mm y diferentes contenidos de PLA/PP de platos biodegradables.

En la figura 32 se muestran las zonas de fractura de probetas elaboradas con mármol de 1.18 mm y concentraciones de 1, 5 y 10% de PLA/PP, con ampliaciones de X100 y X300, correspondientemente. Para probetas con 1% de PLA/PP, se puede distinguir la unión interfacial entre la resina y las partículas de mármol (indicada

por la flecha amarilla) que no presenta separación y es indicativo de la buena adhesión matriz-agregado mineral, lo que beneficia la resistencia del material. La superficie del mármol presenta una morfología lisa y regular en comparación con el mármol de 0.3 mm. No obstante, es posible distinguir grietas sobre la superficie de las partículas de mármol (Flecha azul). A concentraciones mayores (5% PLA/PP) se observan partículas de menor tamaño dispersas en el material, desprendidas del grano de mármol como resultado de su fragmentación por acción del esfuerzo (Flecha roja), tal evento puede ser la causa de la disminución en las propiedades mecánicas adicional a la sobresaturación de partículas de platos biodegradables. Además, se aprecian defectos en la unión interfacial (Flecha amarilla).

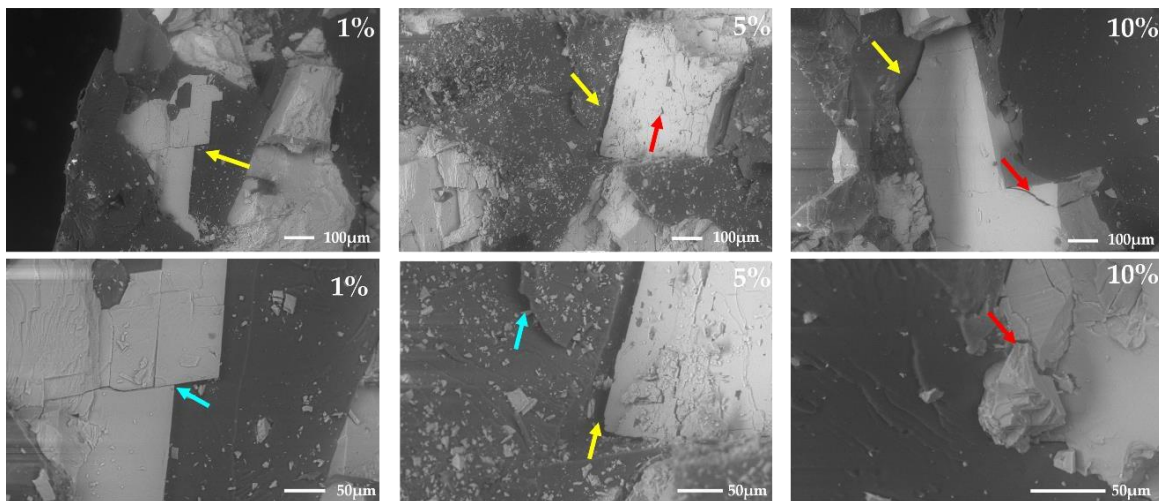


Figura 32. Imágenes de SEM de probetas elaboradas con mármol de 1.18 mm y PLA/PP de platos biodegradables a concentraciones de 1, 5 y 10%.

Para probetas con 10% de PLA/PP, se observan grietas sobre la superficie del mármol, así como separación en la unión interfacial con la matriz polimérica (Flecha amarilla), la cual es un defecto ocasionado por el empaquetamiento dentro de la probeta, saturada con partículas de platos biodegradables, siendo estos factores, responsables de la falla del material a menores esfuerzos. Adicionalmente, pueden apreciarse fracturas importantes en los granos de mármol (Flecha roja).

3.3 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

Mediante el análisis por EDS se determinó la composición química elemental de los pellets de PLA, el mármol y las probetas de resina/mármol/PLA. Los resultados se muestran en la tabla 7. Para los pellets de PLA se identificaron carbono y oxígeno. Mientras que, para el mármol, se tienen calcio, oxígeno y carbono principalmente, sin embargo, se pueden observar otros minerales que se encuentran inmersos en la roca caliza, de donde es extraído dicho material. Menor cantidad de calcio es identificada para las probetas. Estos resultados permiten conocer la composición principalmente, del agregado mineral que mantiene la estructura del concreto polimérico y cuyo comportamiento, así como compatibilidad son esenciales en las propiedades mecánicas finales del compuesto.

Tabla 7. Composición elemental de PLA y mármol.

Muestra	Elemento	% en peso
Pellets de PLA	C	54.65
	O	45.34
Mármol	Ca	44.75
	O	37.72
	C	15.51
	Al	1.71
	Si	0.17
	Mg	0.11
Probetas con resina, mármol y 30% de PLA	C	46.11
	O	31.85
	Ca	20.34
	Al	1.03
	Mg	0.56
	Si	0.082

3.4 Difracción de rayos X (DRX).

El patrón de difracción de rayos X de las probetas elaboradas con resina poliéster, mármol (0.3 mm y 1.18 mm) y 10% de PLA, se muestra en la figura 33. Es posible identificar un pico amplio en $2\theta = 19^\circ$ que corresponde a la resina poliéster, lo que indica que dicho material tiene una naturaleza amorfa, al igual que el PLA. Mientras

que los picos cristalinos del mármol (CaCO_3) con mayor intensidad se muestran en la tabla 8, de acuerdo a la tarjeta cristalográfica PDF 01-083-1762, así como los principales planos cristalográficos correspondientes a la red cristalina romboédrica. Se observa que, a mayor tamaño de las partículas de mármol, mayor es la intensidad de los picos. La estructura del agregado mineral es de suma importancia debido a que corresponde al 70% de la mezcla en cada probeta. Su naturaleza altamente cristalina y estructura granular son responsables de su desintegración al ser sometido a esfuerzos mecánicos.

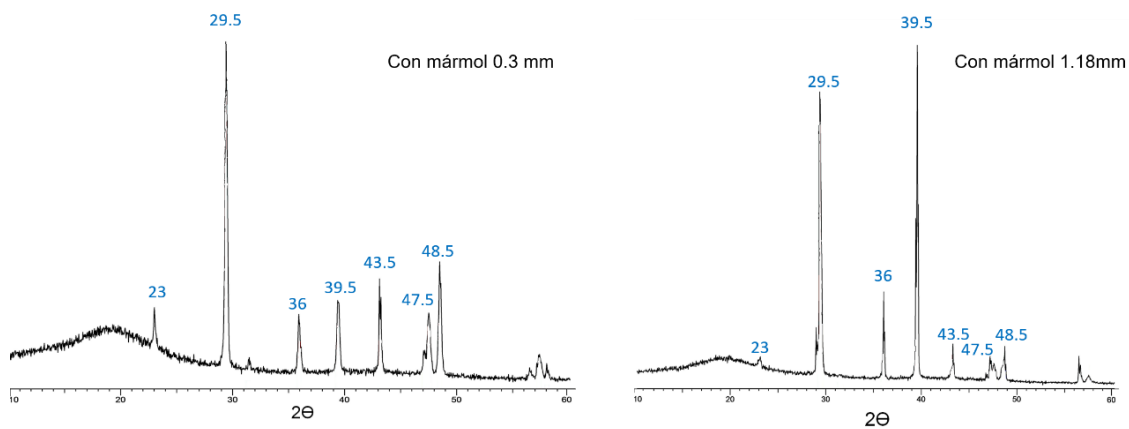


Figura 33. Difractogramas de probetas con mármol (0.3 mm y 1.18 mm) y 10% de PLA.

Tabla 8. Intensidad de los picos de difracción del mármol.

Pico (2θ)	Plano cristalográfico h k l	Intensidad	
		Mármol (0.3 mm)	Mármol (1.18 mm)
23	0 1 2	650	500
29.5	1 0 4	2 600	4 800
36	1 1 0	570	1 550
39.5	1 1 3	680	5 550
43.5	2 0 2	850	700
47.5	0 1 8	590	500
48.5	1 1 6	980	680

3.5 Probetas irradiadas de concreto polimérico con PLA.

3.5.1 Esfuerzo vs. Deformación en compresión.

Los resultados del ensayo de compresión para las probetas irradiadas se muestran en la figura 34 se observa mayores valores de rigidez para las probetas con mármol de 0.3 mm, es decir, soportan mayor esfuerzo y menor deformación.

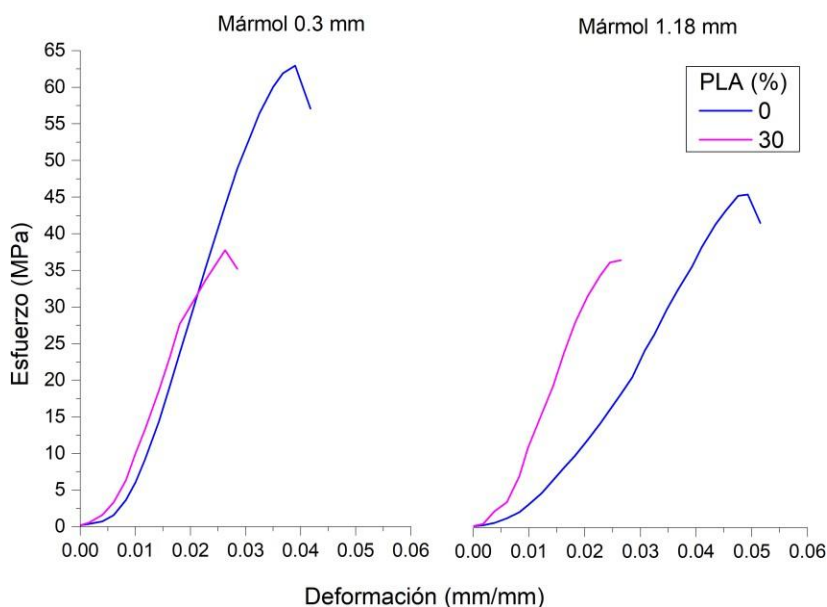


Figura 34. Esfuerzo vs. Deformación en compresión de probetas con PLA irradiadas.

3.5.2. Resistencia a la compresión.

En la figura 35 se muestran los resultados para el ensayo de compresión de las probetas sin irradiar e irradiadas a 100 kGy, sin PLA y con 30% del mismo, así como dos tamaños de las partículas de mármol.

I) Respecto a la dosis de radiación, el resultado es evidente, los valores de las probetas irradiadas son mayores que el de las probetas sin irradiar, llegando a tener un valor de 62 MPa, lo cual significa que tuvieron hasta un 148% de mejoramiento.

La radiación incrementa la rigidez de las probetas y mejora la adhesión interfacial entre la resina y las partículas de PLA, esto permite mayor transferencia de esfuerzos entre ellos. Como resultado de la irradiación gamma, la resina poliéster incrementa su grado de polimerización. El rompimiento de cadenas poliméricas y la producción de radicales libres facilitan la movilidad de las moléculas. Esto permite el reordenamiento y la recombinación con las moléculas de estireno en la estructura, lo que conlleva al incremento de los valores de resistencia mecánica.

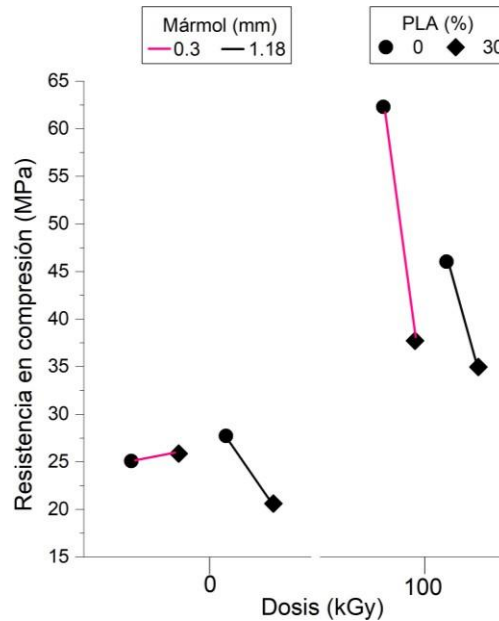


Figura 35. Resistencia a la compresión de probetas con PLA irradiadas.

II) Conforme a la concentración de pellets de PLA, los mayores valores fueron para las probetas sin PLA, es decir, la adición de partículas de PLA disminuye la resistencia mecánica, tanto para probetas sin irradiar e irradiadas. III) Finalmente, en el caso del tamaño de partículas de mármol, los mayores valores son para probetas con mármol de 0.3 mm. Los más notables son para probetas irradiadas, con mármol de 0.3 mm se logran 62 MPa, mientras que con el de 1.18 mm, 46 MPa, esto significa un mejoramiento de 34%.

3.5.3. Deformación en el punto de ruptura.

De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 36, I) respecto a la dosis de irradiación, los valores de deformación disminuyen considerable para las probetas irradiadas, hasta en un 42%. Tal disminución se atribuye al incremento en el grado de reticulación de la matriz causado por la radiación. De acuerdo a la concentración de PLA, los valores son menores hasta en un 22% para probetas con PLA, excepto para probetas sin irradiar y con partículas de 0.3 mm. III) Finalmente, respecto al tamaño de partículas de mármol, los valores de deformación son mayores cuando se utiliza mármol de 0.3 mm. Siendo los valores de las probetas con mármol de 1.18 mm, hasta un 53% menores.

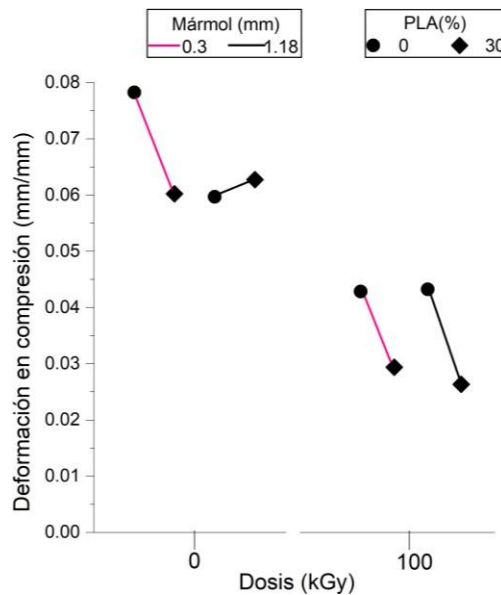


Figura 36. Deformación en el punto de ruptura de probetas irradiadas.

3.5.4 Módulo de Young.

I) Los valores de modulo elástico en compresión se incrementan considerablemente para las probetas irradiadas, como se aprecia en la figura 37. Es decir, los rayos gamma incrementan la rigidez del compuesto hasta en un 125%, primordialmente en probetas con mármol de 0.3 mm. II) En el caso de la concentración de pellets de PLA, los resultados son muy variantes, ya que o aumentan o disminuyen. III) Sucede algo similar con el tamaño de mármol ya que, en probetas sin irradiar, los valores aumentan cuando se usa mármol de 0.3 mm, pero disminuyen cuando se añade mármol de 1.18 mm. En el caso de probetas irradiadas, sucede todo lo contrario,

aumentan para 1.18 mm y disminuyen para 0.3 mm. No obstante, se logra un máximo del 100% de mejoramiento del módulo elástico cuando se utiliza mármol de 0.3 mm y se irradia a 100 kGy.

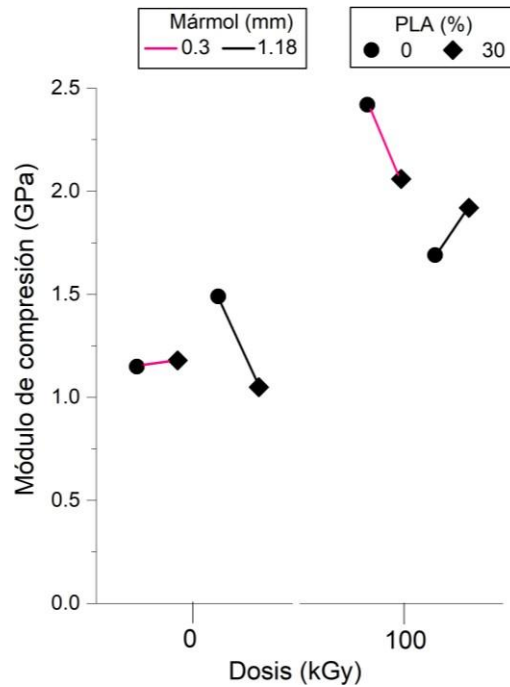


Figura 37. Módulo elástico en compresión de probetas irradiadas.

3.6 Probetas irradiadas de concreto polimérico con PLA/PP de platos biodegradables.

3.6.1 Esfuerzo vs. Deformación en compresión.

Los resultados del ensayo de compresión para las probetas irradiadas se muestran en la figura 38. Se observa mayor rigidez para las probetas con mármol de 0.3 mm, ya que soportan mayor esfuerzo con menor deformación.

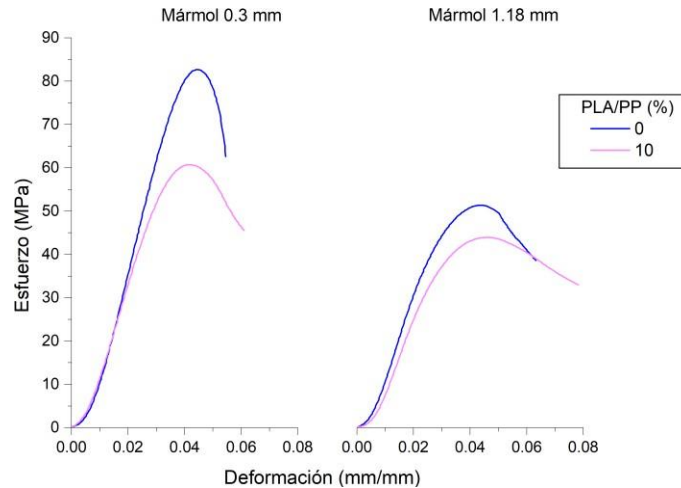


Figura 38. Esfuerzo vs. Deformación en compresión de probetas con PLA/PP irradiadas.

3.6.2. Resistencia a la compresión.

En la figura 39 se muestran los resultados para el ensayo de compresión de las probetas sin irradiar e irradiadas a 100 kGy, sin PLA/PP de platos biodegradables y con 10% del mismo, así como dos tamaños de partículas de mármol.

I) Respecto a la dosis de radiación, los resultados evidencian incrementos considerables en valores de resistencia a la compresión con respecto a los de probetas no irradiadas. Este comportamiento es un indicativo de que la radiación induce incrementos en la rigidez de las probetas y mejora la adhesión interfacial entre la resina y las partículas de platos biodegradables, lo cual garantiza mayor transferencia de esfuerzos. Como resultado de la irradiación gamma, la resina poliéster incrementa su grado de polimerización. La escisión de cadenas poliméricas y la producción de radicales libres disminuyen las restricciones internas impuestas por las cadenas reticuladas, facilitando la movilidad de las moléculas. Esto permite el reordenamiento y la recombinación con las moléculas de estireno en la estructura, lo que conlleva al incremento de los valores de resistencia mecánica.

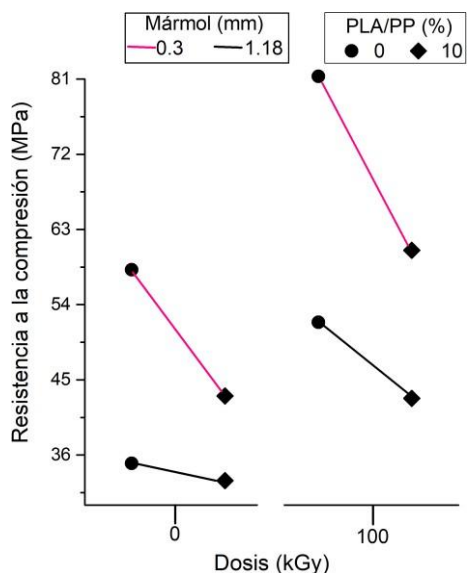


Figura 39. Resistencia a la compresión de probetas con PLA irradiadas.

II) Conforme a la concentración de PLA/PP, la mayor resistencia a la compresión se obtiene en probetas sin partículas de platos biodegradables. Sin embargo, para probetas con 10% de PLA/PP se observa un incremento de 40% con mármol de 0.3 mm, respecto a las probetas no irradiadas. III) En el caso del tamaño de partículas de mármol, las probetas con mármol de 0.3 mm exhiben los valores más altos; 81.3 MPa. Mientras que con mármol de 1.18 mm, el valor más significativo es de 51.8 MPa.

3.6.3. Deformación en el punto de ruptura

A partir de los resultados mostrados en la figura 40 se observa; I) respecto a la dosis de irradiación, los valores de deformación disminuyen drásticamente para las probetas irradiadas a 100 kGy, hasta en 45%. Tal disminución se atribuye al incremento en el grado de polimerización de la matriz causado por la radiación. II) De acuerdo a la concentración de partículas de platos biodegradables, los valores son mayores para probetas con 10% de PLA/PP. III) Finalmente, respecto al tamaño de partículas de mármol, los valores de deformación son mayores cuando se utiliza mármol de 0.3 mm sin radiación. Con dosis de 100kGy, la mayor deformación se estima para probetas con mármol de 1.18 mm.

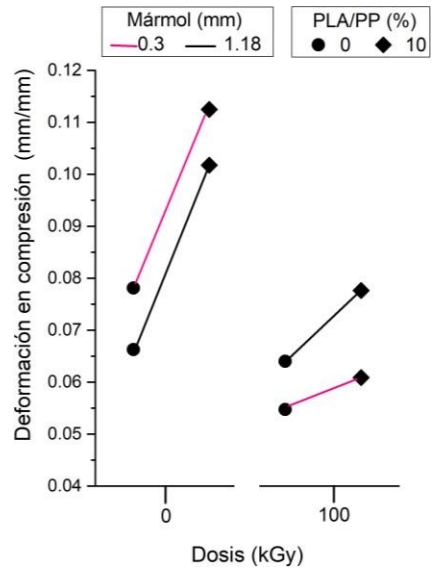


Figura 40. Deformación en el punto de ruptura de probetas irradiadas.

3.6.4 Módulo de Young

I) Los valores de modulo elástico en compresión se incrementan considerablemente para las probetas irradiadas, como se aprecia en la figura 41. Es decir, los rayos gamma incrementan la rigidez del compuesto hasta en 100%, primordialmente en probetas con mármol de 0.3 mm y 10% de PLA/PP. II) En el caso de la concentración de partículas de platos biodegradables, los valores más altos se obtienen sin la adición de estos. No obstante, el módulo incrementa con la dosis de radiación. III) Respecto al tamaño de mármol, los valores óptimos se obtienen con mármol de 0.3 mm a 0 y 100 kGy.

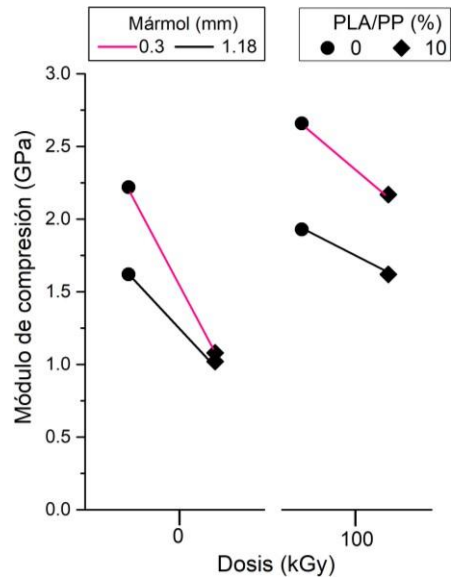


Figura 41. Módulo elástico en compresión de probetas irradiadas

3.7 Morfología de las probetas irradiadas

3.7.1 Morfología de PLA irradiado

Posterior a la irradiación se evaluó la morfología de pellets de PLA para identificar posibles cambios físicos ocasionados por la exposición a rayos gamma.

En la figura 42, se aprecian imágenes de SEM a ampliaciones de X100 y X500 de la sección transversal y superficie de los pellets, respectivamente. A partir de la cual, puede observarse un ligero incremento en la rugosidad, asociado a un posible movimiento entre las capas que integran al material, ya que como se observa en la figura 21, los pellets de PLA tienen una estructura laminar o en capas. Este evento puede atribuirse a la disociación de fuerzas secundarias por acción de la irradiación. Sin embargo, la superficie (Flecha amarilla) no muestra cambios en su morfología. Lo cual indica, en contraste con los resultados anteriores, que el evento predominante a dosis de 100kGy es la reticulación de cadenas poliméricas.

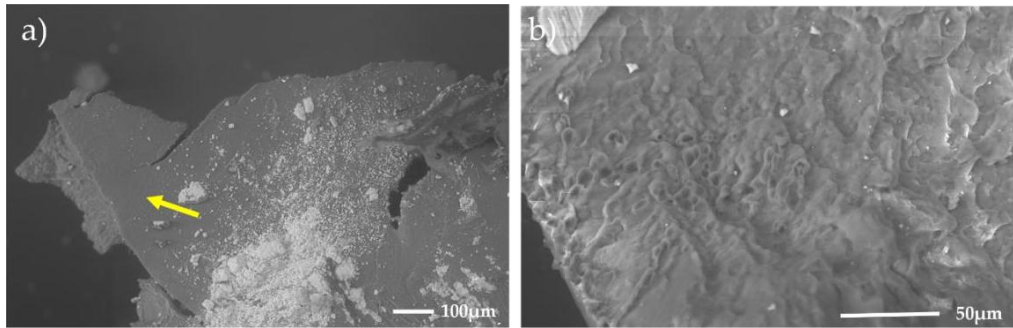


Figura 42. Imágenes de SEM de pellets de PLA irradiado.

3.7.1 Morfología de resina y mármol irradiado

En la figura 43 se muestran imágenes de SEM a diferente amplificación (X300 y X100) de probetas con resina y mármol de 0.3 mm. En éstas, es posible apreciar partículas de mármol adheridas a la matriz polimérica (Flecha azul), la morfología del mármol no muestra cambios aparentes con respecto al mármol no irradiado (Flecha roja), lo que indica que la radiación gamma a 100 kGy no induce cambios físicos en este material. Así mismo, puede apreciarse la resina poliéster, con zonas rugosas (flechas amarillas) que pueden asociarse a posible desplazamiento entre capas del polímero. No obstante, estos cambios morfológicos, en contraste con los resultados anteriores, no representan efectos negativos sobre la resina poliéster.

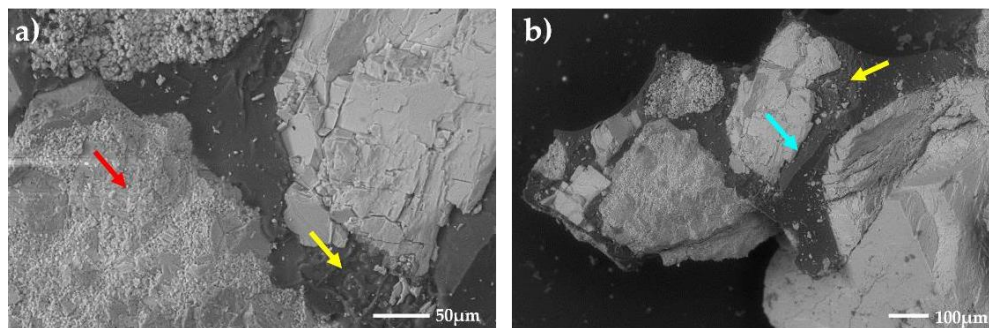


Figura 43: Imágenes de SEM de probetas irradiadas con mármol de 0.3 mm.

En la figura 44 se aprecian imágenes de SEM de probetas irradiadas, con mármol de 1.18 mm. Se observa la unión interfacial (Flecha azul) de partículas de mármol y resina. En la figura 44a, puede apreciarse a amplificación de X100, una fractura en la matriz polimérica (Flecha roja), resultado del esfuerzo al que fue sometido. Sin embargo, se aprecia una superficie lisa, similar a la que muestra la resina no irradiada. En el caso del mármol, se observan defectos propios del material (Flecha

amarilla), fisuras y partículas de menor tamaño desprendidas del grano de mármol por acción del esfuerzo. Este material exhibe una morfología similar al del mármol no irradiado.

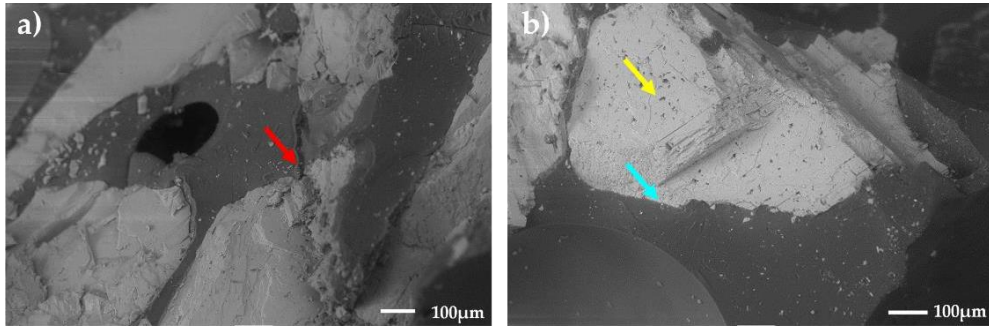


Figura 44. Imágenes de SEM de probetas irradiadas con mármol de 1.18 mm.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos de los concretos poliméricos elaborados con resina poliéster, mármol y ácido poli(láctico), se enuncian las siguientes conclusiones.

I). El tiempo de envejecimiento de la resina es un parámetro importante a considerar para la elaboración de concreto polimérico. El proceso de curado es retardado debido a restricciones internas formadas por una parcial reticulación que inicia naturalmente con el tiempo, limitando la movilidad de moléculas y cadenas poliméricas, lo cual incrementa la viscosidad del material. Para la resina con mayor envejecimiento, el proceso de reticulación es mayor a 60 min, lo que repercute en las propiedades físicas finales del compuesto.

II). La distribución, concentración y homogeneidad de partículas reforzantes en las mezclas, son características que modifican el comportamiento mecánico del concreto polimérico. En el caso de pellets de PLA, la mayor contribución en resistencia se obtiene con 30% en peso de este material. Mientras que, con partículas de platos biodegradables, los resultados óptimos se alcanzan con 1% en peso.

III). Los resultados obtenidos por EDS y DRX permiten conocer la naturaleza estructural de los componentes de la mezcla. Los polímeros (UPR y PLA) exhiben una estructura amorfa, mientras que el mármol es cristalino con un sistema hexagonal romboédrico y compuesto principalmente por carbonato de calcio.

IV). El tamaño de partícula y la morfología del mármol (agregado mineral) es determinante en la resistencia del material en pruebas de compresión y flexión. Estas características intervienen en la adhesión con la resina. Independientemente de las características de la matriz, las mezclas con mármol de 0.3 mm exhiben mayor ductilidad, a diferencia de las mezclas con mármol de 1.18 mm cuyo comportamiento es rígido.

V). La radiación gamma es un método útil para culminar el proceso de polimerización en resina poliéster insaturada. Este evento permite incrementar la rigidez del concreto polimérico. Lo cual permite garantizar el uso de resinas envejecidas en la elaboración de concreto polimérico y obtener propiedades semejantes a resinas recién fabricadas, cuyos valores de resistencia a la compresión

se encuentran en el intervalo de 40-150 MPa y resistencia a la flexión en el intervalo de 4-50 MPa [27].

VI). Los concretos irradiados con 30% en peso de pellets de PLA a 100 kGy exhiben un incremento en el módulo de elasticidad de 100% con respecto a las no irradiadas con mármol de 0.3 mm. Un incremento similar se obtiene para concreto con 10% en peso de partículas de platos biodegradables y el mismo tamaño de mármol.

VII). En los concretos elaborados, la dosis de 100 kGy no muestra efectos negativos en pellets de PLA ni en partículas de platos desechables con PLA, debido a que la matriz en la que se encuentra inmersos retarda su degradación. Así mismo, la irradiación gamma no induce cambios físicos en el agregado mineral.

VIII). Finalmente se puede concluir que la elaboración de concreto polimérico mediante el mezclado de PLA de productos de desecho, mármol y resina poliéster insaturada envejecida es un método viable y sustentable que permite dar un valor agregado a materiales cuya vida útil ha concluido.

Anexo 1

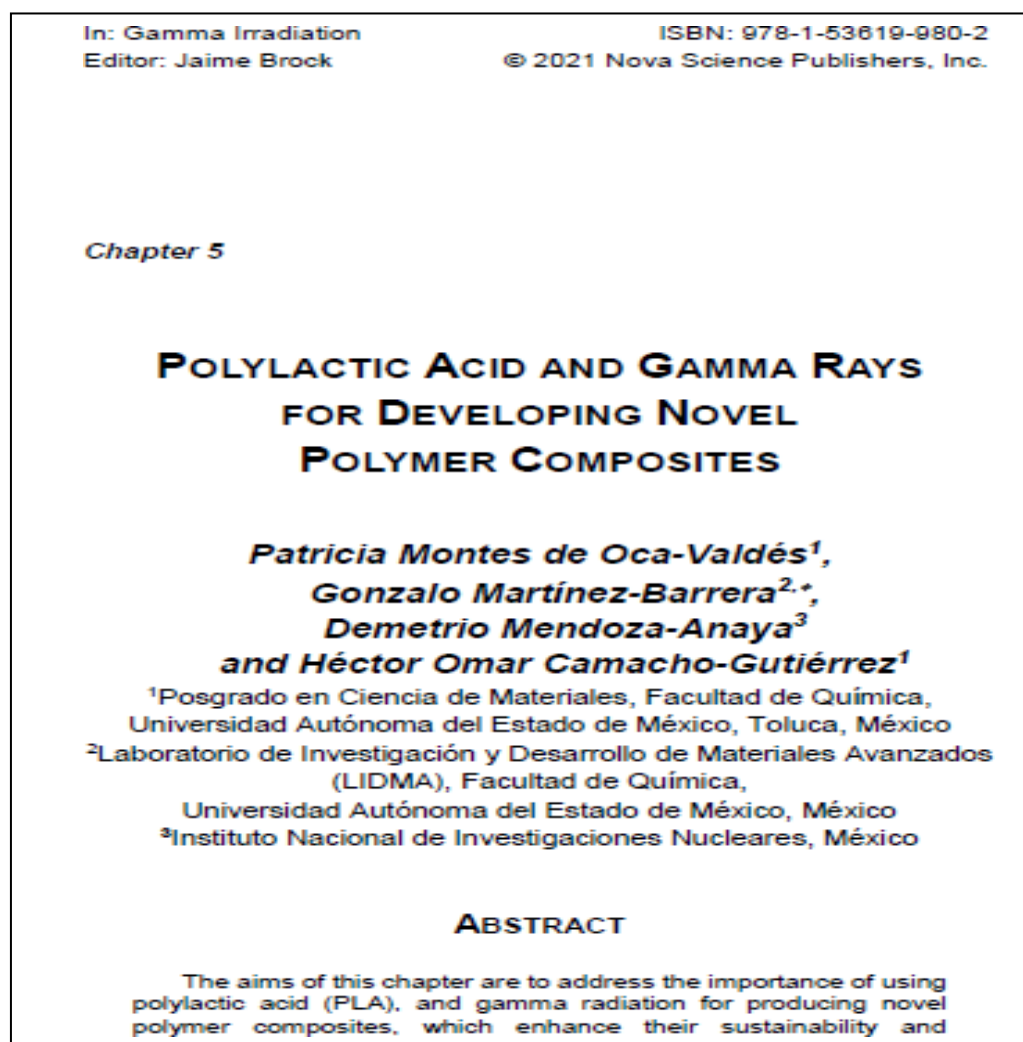
Producciones científicas

- **CAPÍTULO DE LIBRO**

P. Montes de Oca-Valdes, G. Martínez-Barrera, D. Mendoza-Anaya, H.O. Camacho-Gutiérrez, Polylactic acid and gamma rays for developing novel polymer composites (Chapter 5), in “Gamma Irradiation” (ed.: Jaime Brock), Hauppauge NY, USA: Nova Science Publishers, 121-143 (2021).

eBook: 978-1-53619-980-2

<https://www.amazon.com/-/es/Jaime-Brock/dp/153619980X>



- **CAPÍTULO DE LIBRO**

H.O. Camacho Gutiérrez, G. Martínez Barrera, L.I. Avila Córdoba, **P. Montes de Oca Valdes**, Fibras naturales y la radiación gamma en la elaboración de materiales compuestos (Capítulo 4), en “Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente” (eds. E. Viguera-Santiago, G. Martínez Barrera), Barcelona, España: OmniaScience. pp 95-120 (2022). ISBN: 978-84-123480-3-3.

DOI: <https://doi.org/10.3926/oms.409>

CAPÍTULO 4

FIBRAS NATURALES Y LA RADIACIÓN GAMMA EN LA ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

**Héctor Omar Camacho Gutiérrez¹, Gonzalo Martínez Barrera^{2*},
Liliana Ivette Ávila Córdoba³, Patricia Montes de Oca Valdés¹**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Toluca S/N, 50180 Toluca, México.

²Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México.

³Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Av: Universidad S/N, Cerro de Coatepec, Ciudad Universitaria; Toluca, México.

hocg6toe@hotmail.com, gonzomartinez02@yahoo.com.mx, liac07@gmail.com,
pathii.fis13@gmail.com

<https://doi.org/10.3926/oms.409.04>

- **CAPÍTULO DE LIBRO**

Martínez Barrera G., Martínez López M., **Montes de Oca Valdes P.**, Gamma Radiation as Tool for Modification of Jute Fibers and Their Composites. In What to Know about Gamma Radiation. Nova science publishers 2022. (**En Prensa**).

Chapter

**GAMMA RADIATION AS TOOL FOR MODIFICATION
OF JUTE FIBERS AND THEIR COMPOSITES**

G. Martínez-Barrera^{1,*}, M. Martínez-López², P. Montes de Oca-Valdes¹.

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México.

² Universidad Politécnica del Valle de Toluca, Carretera Toluca-Almoloya de Juárez km. 5.6, Santiaguillo Tlalcilcali, Almoloya de Juárez 50904, México.

ABSTRACT

As known traditional polymer composites are composed by a polymer matrix and fillers or reinforcement materials, either fibers or particulate. In the last two decades, the usage of natural fibers had given novel developments in several application fields. Natural fibers include Jute, kenaf, sisal, luffa sponge, coconut, and many more. Particularly, jute fibers have given interesting results. However, these are limited, thus jute fibers required structural modifications, by different methods as chemical, thermal and mechanical, for improvement of mechanical properties. A novel method is based on ionizing radiation, particularly those produced by gamma rays. There are limited information concerning to the effects of gamma rays on the composites produced with polymers and jute fibers. Thus, in this chapter is discussed the jute fibers nature, their modifications by gamma rays, as well as the effects on the polymers/jute fibers composites, mainly those referred to mechanical properties.

Keywords: Jute fibers, natural fibers, polymer composites, gamma radiation, mechanical properties.

Referencias

- [1]. Miravete, A., Castrejón, L. (2012). *Materiales compuestos I*. Barcelona. Ed. Reverte. pp. 56-67. ISBN: 978-84-291-9261-2.
- [2]. Askeland, D. R., Wright, W. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. México. Cengage Learning, séptima Ed., pp. 617-625. ISBN: 978-607-526-063-1
- [3]. Tello Gonzalez, J., Barrera Martínez, G., González Rivas, N. (2017). *Estudio de las propiedades mecánicas de bioplástico que contiene ácido poliláctico mediante pruebas de intemperismo (Tesis de Maestría)*. Toluca, México. Universidad Autónoma de Estado de México.
Disponible en:
<http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/79917>
- [4]. Martínez Barrera, G., Martínez López, A., Viguera Santiago, E., & Martínez López, M. (2020). Effects of Gamma Radiation on the Physicochemical Properties of Polyester Resin and Its Use in Composite Materials. In *Recycled Polyester*, Springer, pp. 15-27.
https://doi.org/10.1007/978-981-32-9559-9_2
- [5]. Hamad, K., Kaseem, M. yang, H., Deri, F., Ko y. (2015). Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Letters*, 9(5): 435-455.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.42>
- [6]. Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O., MasPOCH, M., (2010). Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure. *Polymer Degradation and Stability*, 95: 116-125.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>
- [7]. Kodal, M., Alchekh Wis, A. (2018). The mechanical, thermal and morphological properties of γ -irradiated PLA/TAIC and PLA/OvPOSS. *Radiation Physics and Chemistry*, 153: 214 -225.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.10.018>
- [8]. *Plastics Europe*. (2019). *The Facts, Plastics Europe; Association of plastics manufacturers*.

[Online] Available at:

<https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>

- [9]. Rodriguez Cuesta, A. (2012). Biodegradabilidad de materiales plásticos. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 22(3): 69-72. ISSN 0864-4497.
- [10]. SEMARNAT. (2020). Diagnóstico Básico para la gestión integral de los residuos 2020. [En línea] Disponible en: <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/prevencion-y-gestion-integral-de-los-residuos> [Último acceso: Diciembre 2020].
- [11]. Ureña Nuñez, F., Galindo, S. (2018). Investigation of the electron paramagnetic resonance signal response in gamma-irradiated poly(lactic acid) for high-dose dosimetry. *Revista Mexicana de Física*, 64(5): 472-477.
- [12]. Kittapon Sriwongsa, K. H. (2011). Radiation-Induced Crosslinking of Polylactic Acid: Effects of Air and Vacuum. TIChE International Conference 2011, pp.1-6. Hatyai Songkhla, THAILAND. Paper code: pp006.
- [13]. Reichhol, (2004). Boletim Tecnico: Composites Polylyte 33915-15, Brasil: Reichhol S.A de C.V. [En línea]. Disponible en: https://plastiquimica.cl/wp-content/uploads/2017/01/PQ_33915_L.pdf
- [14]. Asociación Nacional de Industrias del Plástico (ANIPAC), (2020). [En línea] Disponible en: <https://anipac.org.mx/boletines-anipac/>
- [15]. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, (2015). La industria Química en México, 2014. México, INEGI. 165p, series estadísticas sectoriales. [En línea] Disponible en: http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/IQM/702825072490.pdf
- [16]. Resnick, R., Halliday, D., Krane, K. (1999). Física (Vol. 2). México. Continental, cuarta Ed. pp. 659-661. ISBS0-471-54804-9.
- [17]. Yeliz yildirim., Ayhan, O. (2014). The influence of gamma-ray irradiation on the thermal stability and molecular weight of Poly (L- Lactic acid) and its nanocomposites. *Radiation Physics and Chemistry*, 96: 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.08.016>

- [18]. Medina Arujo, S., Reyes Torres, P. (2002). Radiaciones ionizantes y efectos sobre la materia. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 12: 31-39.
<https://doi.org/10.18359/rcin.1342>
- [19]. Madera Santana, T., Meléndrez, R., González García, G., Quintana Owen, P., Pillai, S. (2016). Effect of gamma irradiation on physicochemical properties of commercial poly(lactic acid) clamshell for food packaging. *Radiation Physics and Chemistry*, 123: 6-13.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.02.001>
- [20]. Charlesby, A., (1960). *Atomic Radiation and Polymers*. Oxford: Pergamon Press, 1, pp. 159 -177. ISBN: 9781483222790.
- [21]. Hocking, M. B., (2005). Addition (Chain Reaction) Polymer Theory. In *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*. (Third edition), 713–736.
<https://doi.org/10.1016/B978-012088796-5/50025-9>
- [22]. Matyjaszewski, K., Davis, T.P., (2002). *Handbook of Radical Polymerization*. Wiley interscience (First edition); 187-263.
<https://doi.org/10.1002/0471220450>
- [23]. Winkler Panamericana. (2019). Ficha técnica 20190104. MARMOLINA; Carbonato de calcio para mezclas. ID. Producto: 100104. Disponible en:
<https://winklerpanamericana.com/wpcontent/uploads/2019/10/MARMOLINA.pdf>
- [24]. Surender Kumar S. (2018). Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization (Chapter 9). *Handbook of Materials Characterization*. 10.1007/978-3-319-92955-2, 317–344.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9
- [25]. Velandia Cabra, J.R. (2017). Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja. *Rev. Ontare*, 5, 115-140.
<https://doi.org/10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005>
- [26]. Zhou W., Apkarian R., Wang Z.L., Joy D. (2006) *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. In: Zhou W., Wang Z.L. (eds)

Scanning Microscopy for Nanotechnology. Springer, New York, NY.

https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

- [27]. Kiruthika C., Lavanya Prabha S., Neelamegam M. (2021). Different aspects of polyester polymer concrete for sustainable construction. *Materials Today: Proceedings* (43) 2; 1622-1625.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.766>