

High-density polyethylene biocomposites filled with hydroxyapatite: Adhesive wear, impact resistance and hardness

Danny Chávez Novoa^{1*} ; Daniel Martínez-Cerna¹ ; Iván Eugenio Vásquez Alfaro¹ ; Dionicio Otiniano Méndez¹ ; Corali Palomino Becerra¹ ; Alex Fabián Díaz Díaz¹ ; Sofia Terrones Abanto¹ .

¹Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, dchavez@unitru.edu.pe, dmartinezc@unitru.edu.pe, ivasqueza@unitru.edu.pe, sotiniano@unitru.edu.pe, cmpalominob@unitru.edu.pe, adiazd@unitru.edu.pe, sterrones@unitru.edu.pe.

*corresponding autor:
dchavez@unitru.edu.pe

Abstract–The objective of this research was to determine the influence of the percentage of hydroxyapatite (HA) on impact strength, adhesive wear and shore hardness in biocomposites based on high-density polyethylene (HDPE). HA was obtained from eggshells after grinding, phosphating and calcination processes. The HDPE-HA biocomposites were manufactured by single-screw extrusion process, L/D: 20 to 0%, 10%, 20%, 30% and 40% weight of HA in a temperature range of 230-240°C. Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray diffraction confirmed the formation of HA. The best results of the mechanical properties studied were presented in biocomposites with 20% HA, achieving an impact strength of 23.10 KJ/m², an adhesive wear in terms of mass loss of 0.367g and a hardness of 19.77 Shore D. The research concludes that the addition of HA improves the properties of impact strength, adhesive wear and shore hardness in biocomposites with HDPE matrix, with 20% HA being the optimal addition percentage.

Keywords: Hydroxyapatite; high density polyethylene; impact strength; adhesive wear; shore hardness.

Biocompuestos de polietileno de alta densidad relleno con hidroxiapatita: Desgaste adhesivo, resistencia al impacto y dureza

Danny Chávez Novoa^{1*}; Daniel Martínez-Cerna¹; Iván Eugenio Vásquez Alfaro¹; Dionicio Otiniano Méndez¹; Corali Palomino Becerra¹; Alex Fabián Díaz Díaz¹; Sofia Terrones Abanto¹.

¹Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, dchavez@unitru.edu.pe, dmartinezc@unitru.edu.pe, ivasqueza@unitru.edu.pe, sotiniano@unitru.edu.pe, cmpalominob@unitru.edu.pe, adiazd@unitru.edu.pe, sterrones@unitru.edu.pe.

*corresponding autor:
dchavez@unitru.edu.pe

Resumen—El objetivo de esta investigación fue determinar la influencia del porcentaje de hidroxiapatita (HA) sobre la resistencia al impacto, el desgaste adhesivo y la dureza shore en biocompuestos a base de polietileno de alta densidad (HDPE: high density polyethylene). Se usó cáscaras de huevo como fuente de materia prima para sintetizar HA mediante procesos de molienda, fosfatación y calcinación. Los biocompuestos HDPE-HA se fabricaron mediante proceso de moldeo por extrusión usando una extrusora monohusillo con relación L/D: 20 a 0%, 10%, 20%, 30% y 40% en peso de HA en un rango de temperatura de 230-240°C. La caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X confirmó la formación de HA. Los mejores resultados de las propiedades mecánicas estudiadas se presentaron en biocompuestos con contenido de 20 % de HA consiguiendo una resistencia al impacto de 23,10 KJ/m², un desgaste adhesivo de 0,367 g y una dureza de 19,77 Shore D. Se concluye que la adición de HA mejora las propiedades de resistencia al impacto, desgaste adhesivo y dureza shore en biocompuestos de matriz HDPE, siendo el 20% de HA el porcentaje óptimo de adición.

Palabras clave: Hidroxiapatita; polietileno de alta densidad; resistencia al impacto; desgaste adhesivo; dureza shore.

I. INTRODUCCIÓN

La ciencia se va actualizando año tras año produciéndose nuevas tecnologías que exigen una investigación en materiales para aplicaciones cada vez más complejas. Entre estos avances, se evidencia mayor desarrollo de biomateriales lo cual permite contribuir a la salud y al bienestar de las personas [1]. Los biocompuestos de matriz polimérica reforzados con cerámicas bioactivas están diseñados con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y la bioactividad, permitiendo su fijación biológica al tejido óseo a través de un implante [2].

La literatura científica reporta la preparación de biocompuestos de matriz de polietileno de alta densidad y polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) con una variedad de rellenos biocerámicos usados para la biomedicina

como un análogo para reemplazo óseo [3]. El empleo del HDPE en biocompuestos se sustenta en su fácil procesabilidad polímero, bajo costo y buenas propiedades físicas, mecánicas y de biocompatibilidad, resultando adecuado para que permita ser utilizado en mezclas con rellenos o refuerzos minerales. Precisamente uno de los materiales de relleno que puede integrarse en mezcla con el HDPE es la hidroxiapatita (HA) que es un compuesto cerámico que otorga resistencia mecánica, rigidez, es biocompatible y bioactivo con el organismo además de tener propiedades osteoconductoras y antimicrobianas [4]. El HDPE es un polímero de naturaleza orgánica en tanto que la HA es un componente inorgánico que tiene una estructura reticular tipo apatita con iones calcio, fosfatos e hidroxilos en su composición $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$. La HA se encuentran presente de modo natural en huesos y dientes, sin embargo, se puede sintetizar mediante métodos como el hidrotérmico, precipitación química, sol gel y otros, a partir de fuentes de calcio para aplicaciones ortopédicas, odontológicas, en cirugías plásticas y maxilofacial, industria farmacológica, catálisis, etc. En virtud de lo anterior el compuesto HDPE-HA es un biomaterial inorgánico [5]. Hay pocas investigaciones sobre síntesis de HA a partir de cáscara de huevo, la gran mayoría se basan principalmente en fuentes de hueso de ganado bovino y porcino.

Actualmente, en biomedicina se viene utilizando al UHMWPE como principal polímero, por su excelente biocompatibilidad, gran resistencia y fijación mecánica como implante duradero en el cuerpo humano [6]. Pero el UHMWPE es un material muy caro por ser difícil de procesar y como biocompuesto tiene limitaciones para mezclarse con otros materiales dada su muy alta viscosidad en condición fundida generando pobre distribución y dispersión de aditivos o cargas [7]. En búsqueda de fuentes alternativas para obtener productos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, ya desde hace algunos años el interés se centra en las fuentes de naturaleza animal o vegetal que principalmente constituyen residuos, muchos de los cuales no son aprovechados [8]. En ese sentido surge la posibilidad de emplear cáscaras de huevo

que son residuos de procedencia animal y dado su constitución química (aproximadamente 94 % CaCO_3) se puede emplear en la síntesis de HA para ser usado como relleno mineral en mezcla con HDPE para su posible aplicación en implantes óseos o dentales, además de su excelente capacidad de integrarse con los tejidos blandos, [9].

Este biocompuesto basado en HDPE-HA resultaría siendo más económico por la gran disponibilidad y costo del polímero de grado comercial y sostenibilidad dada la procedencia del relleno mineral. Por ello, esta investigación tiene como objetivo estudiar el efecto que tiene el contenido de hidroxiapatita obtenida de cáscara de huevo sobre la capacidad de resistencia al impacto, desgaste adhesivo y dureza shore en un biocompuesto HDPE-HA. En ese sentido se busca identificar el nivel óptimo del contenido de HA para conseguir los mejores resultados que tengan más posibilidades de aplicación como implante biomédico brindando un aspecto favorable en materia ambiental, social y económica.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Material de estudio.

La matriz polimérica se obtuvo a partir de pellets de HDPE (MFI=20g/10min, 190°C y 2,16 kg) proporcionado por POLINPLAST Perú. La cáscara de huevo fue obtenida de puntos de venta de comida rápida. El ácido fosfórico 85% de pureza fue obtenido de industrias MERK.

El universo muestral estuvo constituido por biocompuestos HDPE-HA con niveles de 10%, 20%, 30% y 40% de HA con 5 repeticiones en cada nivel, además de las muestras de control sin relleno de HA. El formato geométrico para las muestras de estudio varió de acuerdo con las propiedades estudiadas. Las Fig. 1, 2 y 3 ilustra las características geométricas y dimensionales de las probetas que se usaron para estudiar las propiedades de impacto Charpy, dureza shore y desgaste adhesivo pin on disc, respectivamente. Las probetas para el ensayo de desgaste adhesivo consistieron en cubos del biocompuesto de 10 mm de lado y disco de acero de 30 mm de diámetro. El estudio tubo un enfoque experimental unifactorial.

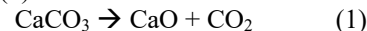
B. Procedimiento experimental.

1. *Limpieza y secado de cáscaras de huevo:* Se limpiaron con detergente y agua las cáscaras de huevo para eliminar toda la grasa superficial, además se retiró la membrana interna. Posteriormente se dejaron secar en estufa a 110°C por 24 horas.

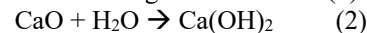
2. *Trituración y molienda de cáscaras de huevo:* Se trituraron las cáscaras de forma manual en mortero de alúmina y en seguida se procedió al pulverizado de las cáscaras de huevo secas en un molino de bolas de acero endurecido por 1 hora.

3. *Calcinación y tamizado:* Se procedió a calcinar el material molido en un horno eléctrico tipo mufla por un periodo de 3 horas a 900°C. El material resultante de CaO se trituró en mortero de alúmina y se tamizó por medio de la

mallá N. 200. La descomposición térmica se dio de acuerdo con la reacción (1):



Dado que el CaO es higroscópico y al ser expuesto a la humedad ambiental es posible su transformación a hidróxido de calcio de acuerdo con la siguiente reacción (2):



4. *Fosfatado y síntesis de HA:* La HA fue obtenido por el método de precipitación química. En un vaso de precipitados conteniendo 100 ml de agua destilada se depositaron 15 g de CaO y con agitación magnética a 105°C y 600 rpm se agregaron y mezclaron 15 ml de H_3PO_4 hasta que se evapore el líquido. Obteniendo de esta manera el fosfatado (fosfato de calcio). En seguida se sintetizó la HA a partir de mezclar 0,5 g. de CaO y 8,31 g de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y 100 ml de agua destilada en condiciones de agitación magnética de 300 rpm y 105 °C hasta evaporar el líquido. Finalmente se llevó a calcinación en horno eléctrico tipo mufla a 1000°C por 3 horas y se repitió el procedimiento hasta obtener la cantidad suficiente de HA. Finalmente después de esta última etapa la reacción esperada es la (3) [10]:

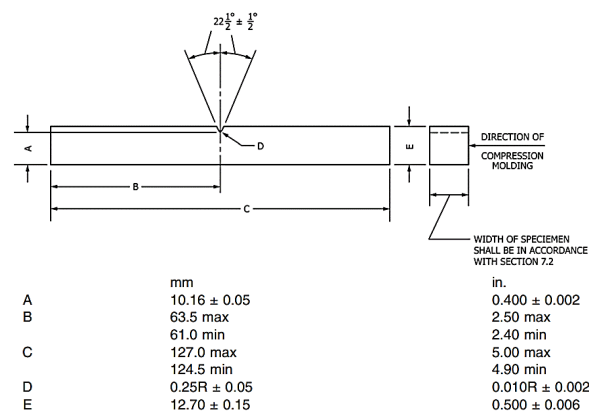
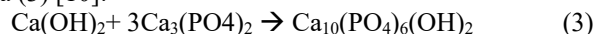


Fig. 1. Probetas para ensayo de impacto Charpy (ASTM D6110 – 10).

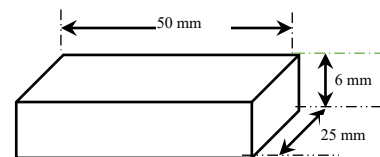


Fig. 2. Probetas para ensayo de dureza Shore (ASTM D2240-15).

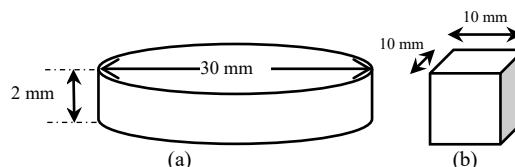


Fig. 3. Probetas para ensayo de desgaste adhesivo (ASTM G99 – 17).

5. Caracterización de la HA.

5.1. *Análisis Termogravimétrico (ATG).* Se empleó un analizador térmico Setaram Set Sys evolution – Francia, en un rango de 25°C – 1000°C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min y atmosfera inerte de N₂ con 10 ml/min de flujo.

5.2. *Difracción de Rayos X (DRX).* Se empleó un difractómetro Rigaku, Miniflex 600 USA, con rayos X de 0.154nm, en condiciones de ensayo de 40 kV y 15mA, a velocidad de barrido 2 theta de 2°/min y 0.02° de paso.

5.3. *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).* Se realizó esta caracterización empleando un espectrofotómetro marca PerkinElmer UATR Two – USA en un rango de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹.

6. *Preparación de biocompuestos:* Los biocompuestos se obtuvieron mediante extrusión en matriz HDPE y relleno al 10%, 20%, 30% y 40% en peso de HA y muestras patrón correspondientes al 100% de HDPE. Se usó una extrusora monohusillo con una relación longitud/diámetro: 20, trabajando a una velocidad de rotación promedio de 100 rpm. El procesamiento se realizó en un rango de temperatura de 220°C a 230°C. El producto extruido se obtuvo en forma de barras con sección rectangular de 25 mm x 15 mm.

7. *Ensayo de resistencia al impacto:* Previo acondicionamiento y dimensionado según la Fig. 1, las probetas de biocompuestos se sometieron a ensayo de resistencia al impacto Charpy según la norma ASTM D6110 – 10. Se utilizó un equipo de impacto de marca TERCO-Suecia, con carga máxima de 15 Joules con graduación de escala de 0,1 J.

8. *Ensayo de desgaste adhesivo:* Con las dimensiones mostradas en la Fig. 3, se realizó el ensayo de desgaste bajo la norma ASTM G99–17 siguiendo el método *pin on disc* usando un pin cúbico correspondiente a las muestras de biocompuestos HDPE-HA y disco de acero de 30 mm de diámetro. El procedimiento consistió en presionar el pin contra el disco de acero a una carga normal especificada de 3 kg en condición seca, por medio de un brazo palanca. La velocidad de rotación del disco fue de 590 rpm a una temperatura de contacto que varió entre 22-25°C recorriendo una distancia de 166,81 m en 3 min de ensayo. El valor del desgaste adhesivo fue obtenido mediante la técnica de diferencia de masa (pérdida de masa: antes y después del ensayo) utilizando una balanza de precisión marca KERN de 10⁻⁴g de sensibilidad y su posterior conversión a pérdida de volumen. El valor medido de la pérdida de masa fue dividido por la distancia de deslizamiento en metros para obtener la velocidad de desgaste. El ensayo de desgaste se ilustra en la Fig. 4.

9. *Ensayo de dureza Shore:* Previo acondicionamiento y dimensionado según la Fig. 2, las probetas de biocompuestos se sometieron a ensayo de dureza tipo Shore D bajo la norma ASTM D2240-15 usando un durómetro portátil marca Zwick/Roell-Alemania, denominación D aplicando una carga de 50N en 3 puntos equidistantes.

10. *Análisis estadístico:* Se realizó el análisis de datos mediante ANAVA trabajando con 95% de nivel de confianza para determinar la influencia de la variable de estudio sobre

las propiedades de los biocompuestos para el diseño de investigación desarrollado.

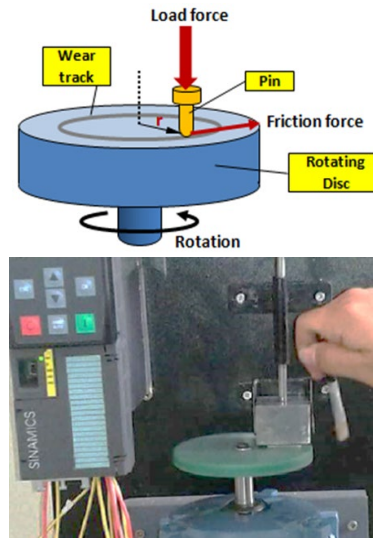


Fig. 4. Esquema representativo del ensayo de desgaste *pin on disc*.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. Caracterización térmica de cáscara de huevo.

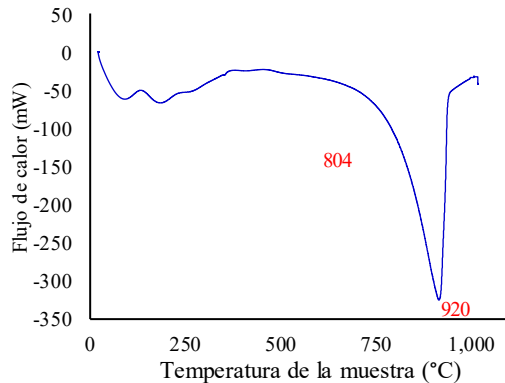
La caracterización mediante ensayo ATD permitió determinar la temperatura a la que fue calcinada la materia prima de cáscara de huevo. La Fig. 5(a) muestra una curva térmica ATD en la que se observa un rango de absorción térmica (800°C – 950°C) con pico endotérmico en 920 °C, que indica la descomposición del carbonato de calcio de la cáscara de huevo. En ese proceso el material, predominantemente carbonato de calcio, se transforma en óxido de calcio a través de la reacción de descomposición (1) [11]. En virtud de lo anterior se tomó la temperatura de 900°C para la calcinación de las cáscaras de huevo permitiendo la transformación a CaO necesario para la síntesis de HA.

La Fig. 5(b) muestra la curva ATG de la cáscara de huevo. En ella se puede observar la masa residual del material conforme la temperatura se va incrementando, manteniendo una estabilidad térmica hasta aproximadamente 750°C [12]. Estos resultados permiten confirmar la descomposición del CaCO₃ a través de la pérdida de masa y su consecuente transformación en CaO a través de la ecuación (1). Los resultados de la Figura 5(b), además, sirvieron para poder calcular la cantidad de cáscara de huevo que se debía usar para conseguir la cantidad requerida de CaO empleada para sintetizar la HA que debía usarse en la elaboración de los biocompuestos HDPE-HA. Con esta curva térmica se determinó que la cáscara de huevo pierde el 27 % de su masa cuando se calcina a 900 °C. Estos resultados son consistentes con lo reportado por investigación previas [13][14].

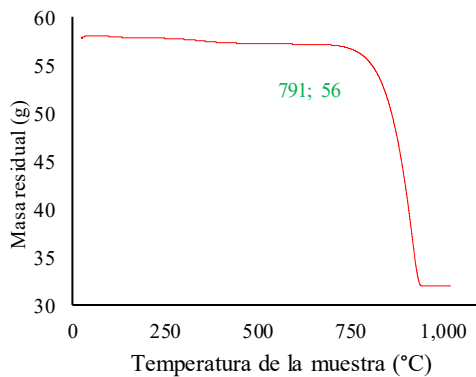
B. Caracterización de HA.

1. *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier:* La Fig. 6 muestra el espectro infrarrojo en un rango de número de onda (4000 – 400) cm⁻¹ del material resultante

de la fosfatación y calcinación del CaO obtenido de cáscara de huevo. En este espectro se pueden identificar los componentes característicos de la HA, los cuales son el grupo funcional hidróxido (OH^{1-}) que caen en 3608 y 3572 cm^{-1} donde se presenta una banda estrecha y corta a 3566 cm^{-1} que representa grupos (OH^{1-}), lo que la distingue de otros fosfatos de calcio. Estos resultados son correspondientes a resultados obtenidos por otros investigadores [15] [16]. También se identificó el grupo funcional carbonato (CO_3^{2-}) en 1473 cm^{-1} , 1427 cm^{-1} y 875 cm^{-1} , pues como lo reporta la literatura científica si la muestra de HA tiene grupos carbonatos (CO_3^{2-}) los espectros aparecen en picos a 1480 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} y 870 cm^{-1} . Estos carbonatos podrían deberse a la disolución del CO_2 del ambiente en la reacción [17]. Finalmente se identificó el grupo funcional fosfato (PO_4^{3-}) en 1653 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} , pues una hidroxiapatita típica presenta bandas en la región 1040 ; 1092 cm^{-1} , atribuibles al modo de estiramiento antisimétricos de los grupos fosfato (PO_4^{3-}) consecuencia de la radiación infrarroja [18].



(a)



(b)

Fig. 5. Termogramas (a) ATD, y (b) ATG de la cáscara de huevo.

2. *Análisis termogravimétrico:* Según el ATG realizado a la HA sintetizada experimentalmente (Fig. 7) se puede observar que la masa residual se mantiene estable con la temperatura, pues la masa apenas cae 1% respecto a su condición de masa inicial. Esto demuestra que la hidroxiapatita no sufrió descomposición al menos hasta los

1000°C y de este modo confirma su buen comportamiento de alta resistencia térmica propio de los materiales cerámicos. Esto es consistente con lo que refiere algunos investigadores sobre la estabilidad hasta 1000°C [19][20]. Se puede notar claramente que la HA no tendrá problemas en mantener su condición sólida dura a temperaturas que corresponden al proceso de moldeado en el rango 220°C - 260°C aplicable para la extrusión del HDPE.

3. *Difracción de rayos X:* La Fig. 8 muestra los resultados de DRX para la HA sintetizada con un tiempo de calcinación de 3h a 1000°C . Comparando con investigaciones previas y el difractograma patrón para HA, existen varias coincidencias de los picos de difracción a determinados ángulos correspondientes a característicos planos cristalográficos. En esta información preliminar de la literatura científica se indica que la HA presenta ángulos de difracción 2θ de $25,80$; $31,80$; $32,80$; $34,00$; $39,80$; $46,70$; $49,05$ y $53,20$ lo que corresponde a los planos cristalográficos (002); (211); (112); (030); (130); (222); (213); (004); respectivamente [21]. El difractograma también reporta otros picos cristalográficos a ángulos 2θ de $11,60$; $21,00$ y $41,62$ lo que corresponde a otros componentes como carbonatos, esto indica que la HA es de tipo carbonatada [16].

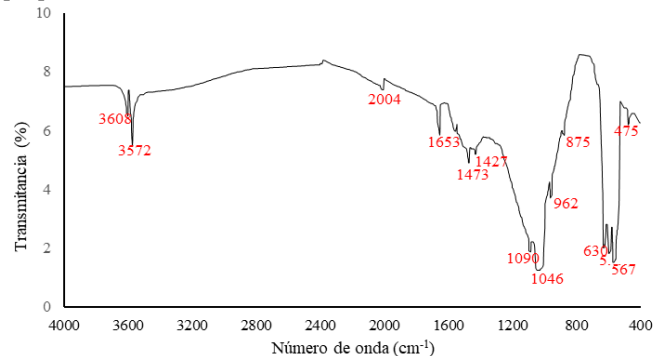


Fig. 6. Espectro infrarrojo de HA.

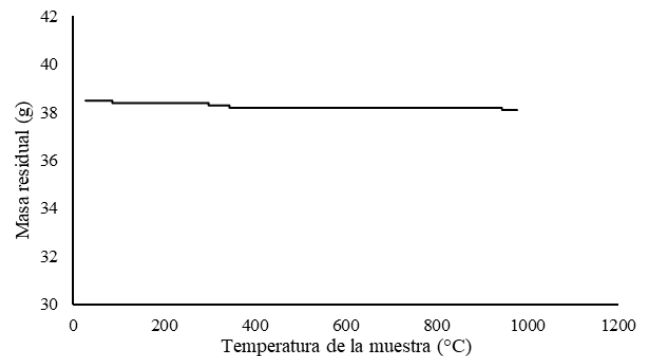


Fig. 7. Curva ATG para la HA.

C. Ensayo de resistencia al impacto.

La Fig. 9(a) muestra los resultados de resistencia al impacto obtenido para los biocompuestos en el rango de 10% a 40% de HA. Como se puede observar la resistencia al impacto para la muestra sin relleno de HA presenta una resistencia al impacto de $10,2\text{ KJ/m}^2$ en tanto todos los

biocompuestos con contenido del 10% al 40% de HA presenta una resistencia al impacto mayor. Esto quiere decir que el relleno de HA funciona como partículas que dificulta la propagación de grietas en la matriz de HDPE antes condiciones de cargas de impacto. Podemos apreciar también que a medida que va aumentando el contenido de HA hasta el 20% de HA la resistencia al impacto aumenta hasta alcanzar un máximo valor de 23,1 KJ/m² (representando un incremento de casi 130%). Estos resultados son superiores a los obtenidos en compuestos HDPE relleno con minerales calizos consiguiendo valores entre 3,6 KJ/m² [22]. Sin embargo, cuando se incrementa la cantidad de HA por encima del 20% los resultados tienden a disminuir mostrando una caída significativa hasta conseguir el mínimo valor de 12,7 KJ/m² cuando los biocompuestos son relleno con 40% de HA. Aun así, este valor sigue siendo superior al del material sin relleno, con mejor resistencia al impacto. Dado que la naturaleza fisicoquímica de la HA es diferente a la del HDPE, la cantidad de los componentes que intervienen en las mezclas afecta su consistencia, sus propiedades mecánicas y la facilidad en la que las partículas de relleno se dispersen o distribuyan en la matriz de HDPE. La Fig. 9(b) muestra los resultados de energía específica versus porcentaje de HA. Se puede observar un comportamiento similar en el incremento de esta propiedad específica generando un incremento de algo más de 150 % de resistencia al impacto cuando los biocompuestos se hacen con 20% de HA. Existen varios factores que contribuyen a restringir la propagación de grietas por cargas de impacto, algunas de ellas tenemos a la densidad, dureza, cantidad, distribución, tamaño, dispersión de las partículas de relleno además de su adherencia firme con la matriz polimérica. Si se dan las combinaciones más favorables de estos factores los biocompuestos tendrían un mejor desempeño frente a la propagación de grietas y resistiría mejor el impacto. Grupos de investigación han descubierto experimentalmente que la capacidad de reforzar mediante micropartículas inorgánicas resulta eficaz para matrices poliméricas termoplásticas para mejorar las propiedades mecánicas. Pero la mejora depende del contenido del volumen de relleno. La calidad de la interfaz de los componentes normalmente juega un papel muy importante en la capacidad de los materiales para transmitir tensiones y deformaciones elásticas desde la matriz al relleno [23-25].

Si la interacción del relleno es pobre, las partículas no pueden sostener ninguna parte de la carga externa, en esa situación la resistencia del biocompuesto disminuye. Esto explica la disminución en la resistencia al impacto obtenida para contenidos de HA de 30 % y 40% que al existir mayor contenido de relleno requería mayor energía de mezclado (dispersión y distribución). A 30% y 40% de HA se produjeron aglomeraciones que entorpeció la interacción entre el relleno y la matriz. Esto provocó poca adhesión y una interfaz poco rígida y como consecuencia mayor facilidad para la propagación de grieta por cargas de impacto. Lo anterior se comprueba con la imagen de estereoscopia que se muestra en la Fig. 10 que evidencia la presencia de microcavidades y

aglomeraciones del relleno posiblemente por un déficit en la energía dispersiva del equipo extrusor mezclador, en biocompuestos de 40 % HA lo que obstruye la distribución de la tensión e induce a un aumento de la fragilidad, [26].

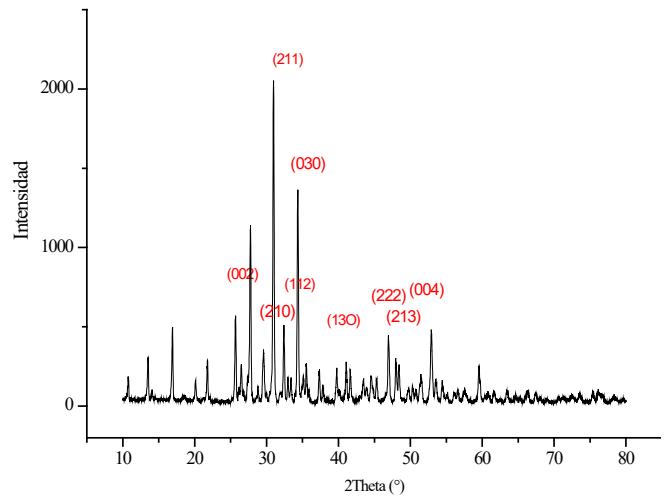


Fig. 8. Difractograma de HA.

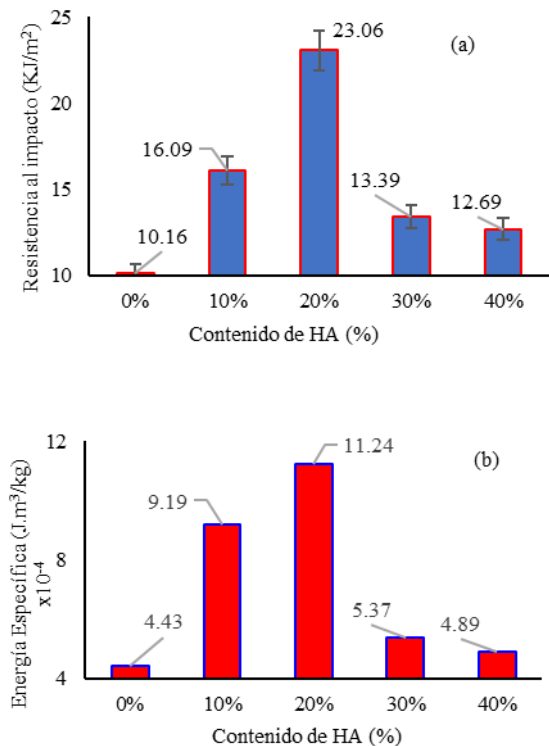


Fig. 9. (a) Resistencia al impacto y (b) Energía específica para muestra patrón y biocompuestos HDPE-HA.

D. Ensayo de desgaste adhesivo Pin on Disk.

La medida de desgaste se reporta como la pérdida de volumen del material expresado en mm³. Una mayor resistencia al desgaste se atribuirá a la muestra que pierde menos peso o volumen de material. La Tabla 1 muestra los resultados de pérdida de volumen de las muestras estudiadas y se comprueba que se pierde menos volumen en las muestras

con 20% de HA. La Fig. 11 indica la pérdida de masa por desgaste y la velocidad de desgaste para las probetas de HDPE sin relleno y los biocompuestos HDPE-HA. La evaluación del desgaste del pin de HDPE sobre el disco de acero proporciona información sobre el desgaste en el punto de contacto que permanece bajo carga durante toda la duración de la prueba. Como se puede observar todos los biocompuestos HDPE-HA resisten mejor al desgaste, y por ello sufren menos pérdida de masa y su velocidad de desgaste es menor, que la correspondiente muestra sin relleno de HA debido a que ésta última corresponde al material 100% polímero blando que se desgasta más rápido. Las muestras con 20 % HA son las que resisten mejor el desgaste adhesivo consiguiendo menores valores de $0,37 \times 10^{-2}$ g y $0,22 \times 10^{-4}$ g/m de pérdida de masa y velocidad de desgaste, respectivamente. El comportamiento tribológico es resultado integral de la rigidez de los componentes que constituye el compuesto polimérico [27]. El menor desgaste en los biocompuestos se atribuye a las partículas duras y rígidas de la HA que reduce el arrancamiento de la matriz polimérica y la transferencia hacia el acero durante el proceso de desgaste [22]. Los resultados indican que el desgaste es mayor en biocompuestos rellenos con 30% y 40% de HA, esto puede atribuirse a ciertas aglomeraciones de partículas de HA que se acumularon y dejaron empobrecidas regiones de la matriz que fueron más fácilmente desprendidas. Sumado a lo anterior, las aglomeraciones entre partículas de HA podrían haber provocado que estas tengan una baja adherencia con la matriz polimérica provocando que estas partículas sean más fácilmente arrancadas. La mejora de las propiedades de desgaste solo se permite hasta un 20% del relleno mineral tal como lo consiguieron otros investigadores para la misma matriz HDPE pero con otros minerales como concha de molusco pulverizada [28][29].

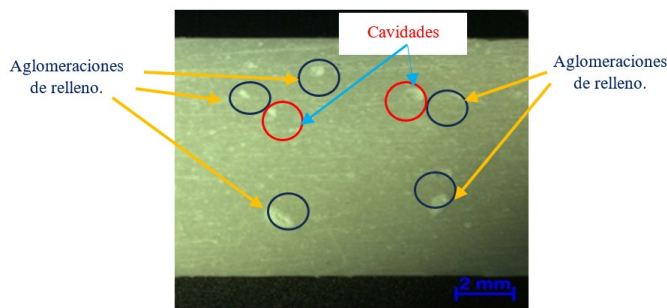


Fig. 10. Imagen estereoscópica de la superficie de una muestra a 40% HA.

E. Ensayo de dureza.

Los resultados del ensayo de dureza se muestran en la Fig. 12. Como se puede observar las muestras rellenas con HA tienen una dureza ligeramente mayor que las muestras a 100% HDPE, este incremento es poco significativo. Los mayores valores de dureza se manifiestan en biocompuestos con 20 % de HA (19.8 Shore D) representando un incremento de dureza del 17%. Este valor resulta siendo menor a incrementos de dureza conseguida por otros investigadores que lograron 30%

de incremento con adiciones de hasta 30% de relleno mineral calizos, aunque con partículas más finas, malla # 400 [22] y 25% de incremento de dureza en compuestos de 20% de relleno y $50\mu\text{m}$ de tamaño promedio de partícula [28]. Aun así, la mejora de la dureza en la presente investigación es mayor a lo conseguido en otros trabajos con dosis de 10% de esferas de vidrio de silicato de alúmina o 10% de carbonato de calcio o 10% de talco mineral en HDPE, todas ellas consiguieron apenas 10% de incremento de dureza [30]. El aumento de dureza, aunque muy levemente se explica por la presencia de partículas duras adecuadamente dispersas y distribuidas en los biocompuestos de 10% y 20% de HA. Sin embargo, la dureza cae a 17,9 Shore D en biocompuestos de 40% HA, para estos mayores porcentajes de HA (30% y 40%) las aglomeraciones resultantes hacen que la matriz esté empobrecida de HA en algunas zonas dejando expuesta a la matriz polimérica blanda. Las propiedades de dureza, incluso de resistencia al desgaste e impacto se pueden ver beneficiadas con partículas más fina, mejor dispersidad en la matriz y compatibilizándolas con agentes de acoplamiento para adherirlas más firmemente en la matriz polimérica [31].

TABLA I.
VALORES DE DESGASTE PROMEDIO EN TÉRMINOS DE MASA Y VOLUMEN PERDIDO

HA (%)	Masa perdida (mg)	Densidad HDPE-HA (g/cm ³)	Volumen perdido (mm ³)
0%	$21,13 \pm 0,9$	0,96	21,9
10%	$4,67 \pm 0,2$	1,18	3,9
20%	$3,67 \pm 0,3$	1,40	2,6
30%	$11,33 \pm 0,5$	1,62	7,0
40%	$12,33 \pm 0,5$	1,84	6,7

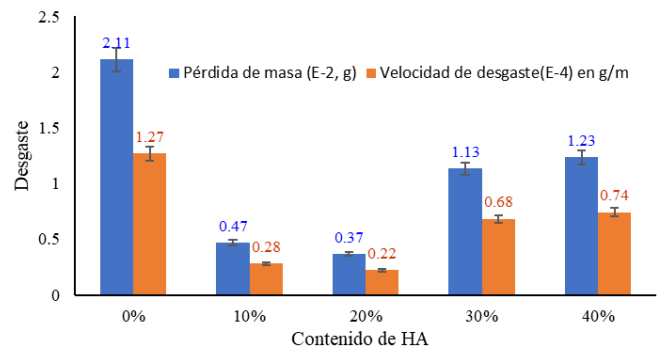


Fig. 11. Resultados de desgaste por medio de la pérdida de masa y velocidad de desgaste.

IV. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar hidroxiapatita a partir de cáscaras de huevo, pudiéndose confirmar con los resultados de la caracterización mediante FTIR, DRX y ATG.

Se determinó la resistencia al impacto, la dureza y la resistencia al desgaste adhesivo en biocompuestos HDPE-HA con incorporaciones del 10% al 40% de HA, encontrándose que en todos los niveles de adición del relleno mejora estas propiedades en comparación al del material 100% HDPE, siendo el porcentaje óptimo el 20% de HA que consigue una

resistencia al impacto de 23,1 KJ/m² (incremento del 130 %), una pérdida de volumen de 2,6 mm³ (reducción del 88%) y una dureza de 19,8 Shore D (incremento del 17%).

Las Pruebas de estereoscopia comprobaron que las muestras con contenidos de 40% HA generaron aglomeraciones de partículas que se acumularon en ciertas regiones y generaron empobrecimientos de otras zonas del material, posiblemente por un déficit en la energía dispersiva del equipo extrusor mezclador. Esto repercutió en seguir incrementando el valor de las propiedades estudiadas en esta investigación.

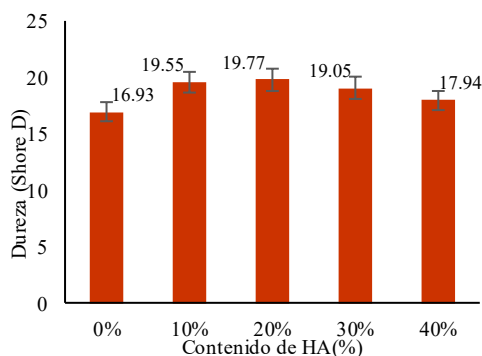


Fig. 12. Efecto del contenido de HA sobre la dureza Shore D.

REFERENCIAS

- [1] C. Abad Coronel, Artist, *Caracterización microestructural y propiedades mecánicas de materiales dentales utilizados para sistemas CAD/CAM* [Tesis de doctorado, Universidad Complutense de Madrid]. [Art]. Repositorio Institucional, 2018.
- [2] P. R. S. Reis, J. G. Santana, R. R. Oliveira, V. K. Rangari, F. R. Lourenço y E. A. B. Moura, «Development of Biocomposite Materials from Biodegradable Polymer and Bio-hydroxyapatite Derived from Eggshells for Biomedical Applications,» de *The Minerals, Metals & Materials Series-Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019*, Springer Nature, 2019.
- [3] M. Wang, S. Deb y W. Bonfield, «Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: processing and characterisation,» *Materials Letters*, vol. 44, n° 2, pp. 119-124, 2000.
- [4] G. Pandey, K. N. Dhakal, A. K. Singh, S. K. Dhungel y R. Adhikari, «Facile methods of preparing pure hydroxyapatite nanoparticles in ordinary laboratories,» *BIBECHANA*, vol. 18, n° 1, pp. 83-90, 2021.
- [5] K. O'Hagan-Wong, J. Enax, F. Meyer y B. Ganss, «The use of hydroxyapatite toothpaste to prevent dental caries,» *Odontology*, vol. 110, n° 2, p. 223-230, 2021.
- [6] M. R. Senra, M. d. F. Vieira Marques y D. d. H. Saboya Souza, «Ultra-high molecular weight polyethylene bioactive composites with carbonated hydroxyapatite,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 110, n° 103938, 2020.
- [7] H. Zhang y Y. Liang, «Extrusion Processing of Ultra-High Molecular Weight,» de *Extrusion of Metals, polymers and Food Products*, Intechopen, 2018, pp. 165-179.
- [8] M. R. Mansor, Z. Mustafa, S. H. Fadzullah, G. Omar y M. Z. Akop, «3 - Recent Advances in Polyethylene-Based Biocomposites,» *Natural Fiber Reinforced Vinyl Ester and Vinyl Polymer Composites*, pp. 71-96, 2018.
- [9] T. Liu, K. Huang, L. Li, Z. Gu, X. Liu y X. Peng, «High performance

high-density polyethylene/hydroxyapatite nanocomposites for load-bearing bone substitute: fabrication, in vitro and in vivo biocompatibility evaluation,» *Composites Science and Technology*, vol. 175, pp. 100-110, 2019.

- [10] I. Camacho Díaz, M. Vela Rodríguez, L. Villanueva Aburto, A. Borja Villanueva, F. Montalvo Amanca y J. Quispe Marcatoma, «Hidroxiapatita sintetizada a partir de cáscara de huevo como potencial sustituto en defectos periodontales y periimplantarios,» *ODONTOLOGÍA SANMARQUINA*, vol. 21, n° 4, pp. 296-301, 2018.
- [11] M. Kristl, S. Jurak, M. Brus, V. Sem y J. Kristl, «Evaluation of calcium carbonate in eggshells using thermal analysis,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 138, n° 4, pp. 2751-2758, 2019.
- [12] Y. Reyes-Delgado, I. Cabrera-Estrada y G. Iglesias-Barreto, «Evaluación del secado de cáscaras de huevo a escala de laboratorio para su aprovechamiento industrial,» *Tecnología Química*, vol. 44, n° 2, pp. 288-300, 2024.
- [13] C. Rodríguez Fernández, Artist, *Empleo de la cáscara de huevo como adsorbente para la eliminación de contaminantes emergentes y refractarios en aguas residuales, [Trabajo de máster, Universidad de Oviedo]*. [Art]. Repositorio Institucional, 2021.
- [14] N. Razali, N. Jumadi, A. Y. Jalani, N. Z. Kamarulzaman y K. F. Pa'ee, «Thermal decomposition of calcium carbonate in chicken eggshells: study on temperature and contact time,» *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 26, n° 2, pp. 347 - 359, 2022.
- [15] S. Hossain y S. Ahmed, «FTIR spectrum analysis to predict the crystalline and amorphous phases of hydroxyapatite: a comparison of vibrational motion to reflection,» *RSC Advances*, vol. 13, p. 14625-14630, 2023.
- [16] J. L. Torres Fuentes, Artist, *Obtención y caracterización de hidroxiapatita porosa a partir de cáscara de huevo y tunicina, [Tesis de Titulación-Universidad de Chile]*. [Art]. Repositorio institucional, 2010.
- [17] J. K. Abifarin, D. O. Obada, E. T. Dauda y D. Dodoo-Arhin, «Experimental data on the characterization of hydroxyapatite synthesized from biowastes,» *Data in brief*, vol. 26, 2019.
- [18] S. E. Cahyaningrum, N. Herdyastuty, B. Devina y D. Supangat, «Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Wet Precipitation Method,» *IOP Publishing-IC2MS*, vol. 299, 2018.
- [19] A. L. Rosa, L. R. Farias, V. P. Dias, O. B. Pacheco, F. D. Morisso, L. F. Rodrigues, L. R. Sagrillo, A. Rossato, L. L. Santos y T. M. Volkmer, «Effect of synthesis temperature on crystallinity, morphology and cell viability of nanostructured hydroxyapatite via wet chemical precipitation method,» *International Journal of Advances in Medical Biotechnology*, vol. 4, n° 2, pp. 29-36, 2022.
- [20] Y. Huang, X. Niu, L. Wang, J. Fan, X. Li, G. Zhou, Q. Feng y Y. Fan, «Effects of hydroxyapatite/collagen composite on osteogenic differentiation of rat bone marrow derived mesenchymal stem cells,» *Journal of Composite Materials*, vol. 48, n° 16, p. 1971-1980, 2014.
- [21] S. Alamri, S. Nafady y A. El-Sagheer, A.M.; El-Aal, «Current Utility of Arbuscular Mycorrhizal Fungi and Hydroxyapatite Nanoparticles in Suppression of Tomato Root-Knot Nematode,» *Agronomy*, vol. 12, n° 3, p. 671, 2022.
- [22] P. H. Da Silveira, M. D. N. Da Conceição, D. N. De Pina, P. A. Paes, S. N. Monteiro, N. D. L. C. Tapanes, R. C. Ribeiro y D. Bastos, «Impact of Different Mineral Reinforcements on HDPE Composites: Effects of Melt Flow Index and Particle Size on Physical and Mechanical Properties,» *Polymers*, n° 16, p. 16, 2024.
- [23] A. N. Rashid, «Improving the impact strength of polymer matrix composite through the additions of different additives,» *International Journal of Mechanical and Production*, vol. 9, n° 5, pp. 353-360, 2019.
- [24] K. Shirvanimoghaddam, K. Balaji, R. Yadav, O. Zabihi, M. Ahmadi, P. Adetunji y M. Naebe, «Balancing the toughness and strength in polypropylene composites,» *Composites Part B*, n° 223, 2021.
- [25] L. F. Low y A. A. Bakar, «Fracture Toughness and Impact Strength of Hollow Epoxy Particles-Toughened Polyester Composite,» *Sains*

Malaysiana, vol. 42, n° 4, p. 443–448, 2013.

- [26] L. Jiang, Y. Zhou, F. Jin y Z. Hou, «Influence of Polymer Matrices on the Tensile and Impact Properties of Long Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites,» *Polymers*, n° 408, p. 15, 2023.
- [27] W. Zhong, S. Chen y Z. Tong, «High-Temperature Tribological Behavior of HDPE Composites Reinforced by Short Carbon Fiber under Water-Lubricated Conditions,» *Materials*, n° 4508, p. 15, 2022.
- [28] B. Sidia y W. Bensalah, «Tribological properties of High Density Polyethylene based composite: The effect of mollusc shell particles under dry condition,» *Journal of Composite Materials*, vol. 0, n° 0, pp. 1-12, 2020.
- [29] A. P. Harsha, R. Wasche y T. J. Joyce, «Friction and wear of two polyethylenes under different tribological contact conditions,» *Polymers and Polymer Composites*, pp. 1-12, 2020.
- [30] M. Tasdemir y S. Ersoy, «Mechanical, morphological and thermal properties of HDPE polymer composites filled with talc, calcium carbonate and glass spheres,» *Romanian journal of materials*, vol. 45, n° 2, pp. 147-154, 2015.
- [31] M. Ezzahrae, A. Nacer, E. Latifa, Z. Abdellah, I. Mohamed y J. Mustapha, «Thermal and mechanical properties of a high-density polyethylene (HDPE) composite reinforced with wood flour,» *Materials Today: Proceedings*, p. 8, 2023.