

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES



“ Desarrollo y Caracterización Mecánica y Acústica de Estructuras con Comportamiento Auxético de Ácido Poliláctico reforzado con Queratina mediante impresión 3D”.

TESIS

Que para obtener el Título de Doctor en Ciencias

Presenta

M.I Vicente Amaya Amaya.

Dirigido por:

Dr. Gonzalo Martínez Barrera

Dra. Ana Laura Martínez Hernández.

Dr. Miguel de Icaza Herrera.

2023

Resumen

Los materiales auxéticos se distinguen de los convencionales, por tener, como característica principal, un cociente de Poisson negativo, ya que, al ser estirados, aumentan en lugar de disminuir su sección transversal. Este comportamiento los hace atractivos e interesantes en muchas áreas de aplicación de la ingeniería de materiales, donde la absorción de energía de impacto y resistencia al corte, dureza y propiedades tribológicas, son factores importantes, entre las que podemos destacar el diseño de: ropa de protección, equipo militar, materiales balísticos, materiales con propiedades acústicas también inusuales. En lo que respecta a los materiales de impresión 3D, el ácido poliláctico (PLA) es uno de los polímeros más ampliamente utilizados, no obstante, sus propiedades mecánicas son muy limitadas. Una alternativa a ese inconveniente, es reforzar una matriz de dicho material con fibras de queratina, que, entre otras propiedades, posee buena resistencia al esfuerzo de tensión y baja densidad. Tanto la matriz como el refuerzo, son polímeros biodegradables, y por lo tanto, ecológicamente amigables. Este trabajo, tiene como objetivo, la sinergia de propiedades y geometría de sistemas auxéticos impresos a partir de un material compuesto, cuya fase continua es el PLA, mientras que el refuerzo consiste de fibras de queratina. Estas últimas obtenidas a partir de las dos estructuras principales de la pluma, de la subespecie doméstica, *Gallus gallus domesticus*. A lo largo de esta investigación, se determinaron algunas propiedades mecánicas y acústicas, encontrando una clara influencia del refuerzo sobre la matriz pura, que se refleja en un aumento en los valores de la resistencia al esfuerzo de compresión, del módulo elástico y de la capacidad para absorber el sonido. Es importante señalar que los métodos y las técnicas, para determinar esta capacidad, fueron desarrollados, atendiendo un modelo teórico, cuyas particularidades son detalladas en este documento.

Palabras clave: Auxético, Absorción de Sonido, Impresión 3d, Queratina, Compuesto.

Abstract

Material Science distinguishes Auxetic materials from conventional ones for their negative Poisson ratio, increasing, instead of decreasing, their transversal section when elongated. This behavior makes them interesting and attractive in many areas of materials engineering, where the absorption of impact energy, resistance to shear strains, hardness and tribologic properties are important factors, for the design of personal and military protective equipment, ballistic materials and, especially, the creation of materials with rare acoustical properties. Concerning the materials used in 3D printing, polylactic acid (PLA) is widely used. However, its mechanical properties are a limiting factor. An alternative to this difficulty is the reinforcement of its matrix employing another material, which, among other things, possesses good resistance to tension, while having a low density. Both the matrix and reinforcement are biodegradable polymers, ecologically friendly. The object of this work is the synergy of properties and geometry of printed auxetic materials to form a composite material where the PLA is the continuous phase, while the reinforcement is made from queratine fibers. These are obtained from the two main feather structures, the domestic species *Gallus gallus domesticus*. In this work, we have determined several mechanical and acoustical properties and found a clear influence of the reinforcement on the original matrix, as reflected by an increase of the resistance to load compression, of the elastic modulus, and also, of the capacity to absorb sound. For the evaluation of the coefficient of sound absorption, an electro-acoustic experiment was implemented. The sound absorption capacity for all the investigated systems is superior to conventional (honeycomb) without reinforcement. The methods and techniques to determine these changes were developed under a theoretical model to be detailed in this document.

Keywords: Auxetic, Sound Absorption, 3D Printing, Keratin, Composite.

Capítulo 1

Introducción

Los materiales auxéticos son relativamente nuevos y, lo que los hace tan extraordinarios en la ciencia e ingeniería de los materiales, es que poseen un cociente de Poisson negativo, hecho inusual ya que la mayoría de materiales tiene tales cocientes entre 0 y 0.5 positivos (Kolken & Zadpoor, 2017). Este coeficiente es una constante propia de cada material que conecta su estiramiento con la correspondiente contracción transversal. (Beer, Johnston, & DeWolf, 2008) .

Para que todo esto ocurra tiene que haber una estructura en ese material un tanto peculiar, y actualmente, se están desarrollando materiales auxéticos con estructuras internas muy variadas, y a cada cual más compleja (Vogiatzis, Chen, Wang, Li, & Wang, 2016). Típicamente, los materiales auxéticos tienen una baja densidad. Todo lo anterior, contribuye a que en la llamada, zona de bisagra de las microestructuras auxéticas, aumenten, entre otras propiedades, su resistencia a la flexión (Gatt, Mizzi, Azzopardi, & Azzopard).

Los materiales auxéticos pueden ser estructuras particulares a escala macroscópica que han mostrado propiedades superiores con respecto a materiales con arreglos geométricos como los el típico panal de abejas (honeycomb), que utilizan la disposición tipo re-entrante, en las que se miden tanto una mayor resistencia a la fractura y a la penetración (Kolken & Zadpoor, 2017), así como una mejor capacidad de amortiguamiento, o lo que resulta equivalente, una mayor absorción de sonido.

En la mayoría de los casos para desarrollar dichas estructuras se utiliza la técnica de impresión 3D, que conlleva grandes ventajas en cuanto a ahorro de material, ya que tiene menos o casi nulo desperdicio. Los diseños pueden ser modificados y de manera virtual, antes de ser construidos.

Aunque la tecnología actual permite utilizar casi cualquier material como material de impresión, uno de los más utilizados es el ácido poliláctico debido a que es un polímero muy versátil obtenido de productos agrícolas renovables. Por su biocompatibilidad, biodegradabilidad y propiedades mecánicas ha sido utilizado en una gran cantidad de aplicaciones entre las que destaca su uso en medicina. Por el contrario, el PLA no posee buena tenacidad y es ligeramente quebradizo (Cheng, tak Lau, Liu, Zhao, Man Lam, & Yin, 2009). El uso de refuerzos como fibras de origen natural como la queratina ha demostrado mejorar las propiedades dinamo-mecánicas de algunos polímeros e incluso de absorción de sonido (Amaya A., 2017).

Respecto de materiales compuestos reforzados con fibras naturales, la queratina posee un arreglo estructural que la distingue de otras fibras, por ejemplo las de origen vegetal que (son las mayormente utilizadas), lo que le confiere entre otras cosas propiedades físicas superiores tales como resistencia a la tensión, baja densidad, baja o nula abrasión; químicamente insoluble en solventes orgánicos, tiene además comportamiento hidrofóbico lo cual favorece su dispersión dentro de matrices poliméricas (Martínez Hernández, Velasco Santos, de Icaza, & Castaño, Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers, 2005).

Debido a lo anterior, se ofrece una excelente oportunidad para producir metamateriales acústicos combinando la impresión 3D de formas auxéticas con materiales que tienen la capacidad de absorber el sonido, como la queratina. Los materiales de queratina a utilizar diversifican aún más las opciones del estudio puesto que mientras el raquis, de la pluma de ave, tiene una estructura tipo panal, la barba y bárbula son estructuras sólidas. Ambas han mostrado que contribuyen a la absorción del sonido en los polímeros. De esta manera, es importante resaltar que no se tienen estudios que combinen la diversidad de formas que se pueden lograr con la impresión 3D. Específicamente, de materiales auxéticos, combinados con un refuerzo, descrito líneas arriba, modifique la capacidad de absorción del sonido, respecto al polímero base.

En el presente trabajo investigamos, donde las propiedades mecánicas y acústicas se asocian a la geometría, la concentración y la forma del refuerzo, considerando que el efecto sinérgico que se puede efectuar debido a esta combinación puede generar una gama de meta-materiales cuyas capacidades mecanico-acusticas se puedan controlar en función de los parámetros mencionados, generando así una nueva posible gama de metamateriales dependientes de la geometría y la concentración de refuerzo.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Meta-materiales

Los meta-materiales se componen de elementos estructurales cuyas propiedades son resultado de la configuración o del arreglo de dichos elementos, más que de la constitución del material en sí. Mediante el diseño de un elemento estructural como el componente básico de un metamaterial, se pueden obtener muchas propiedades interesantes. La optimización de la estructura, puede mejorar las propiedades elásticas, de absorción y de disipación de energía, transferencia de calor, propiedades ópticas o fónicas. Actualmente el diseño de meta-materiales está limitado por los métodos de fabricación. Sin embargo, durante los últimos años, se han desarrollado y perfeccionado técnicas tales como escritura laser e impresión 3D, permitiendo la fabricación de complejas estructuras en tres dimensiones. Hasta ahora, la mayoría de los meta-materiales están diseñados con respecto a las propiedades lineales y el régimen no lineal ha sido sólo parcialmente explorado. Los meta-materiales pueden, sin embargo, alcanzar propiedades no lineales de la deformación geométrica o de las inestabilidades estructurales. Además, se pueden usar estructuras inestables para generar propiedades de material programables. Por ejemplo una forma de programar el comportamiento de esfuerzo-deformación efectivo inducido por la transformación de disposición de agujeros elípticos y cilíndricos. Recientemente se trabaja en el diseño de meta-materiales para aplicaciones de amortiguación y absorción de energía. Además de optimizar la energía disipada, la estructura interna inestable puede diseñarse de forma que la deformación sea reversible y que el material pueda así absorber múltiples impactos sin perder su funcionalidad. Esto es posible mediante el diseño de un metamaterial en el que la disipación de energía es ocasionada por deformaciones elásticas (Findeisen, Hohe, & Kadi, 2017).

2.1.1 Meta-materiales acústicos.

Siempre ha existido un dilema en cuanto a que espesor de material utilizar cuando se pretende absorber sonido a bajas frecuencias. Metamateriales como cristales-lamelares porosos pueden absorber a frecuencias alrededor de los 500 Hz con un espesor de 0.5m, se ha encontrado que, agregando resonantes locales metálicos, este rango puede extenderse significativamente (Matlacka, Bauhofer, Krödela, Palermo, & Daraio, 2016). Lo que me parece incorrecto de este párrafo es que dice que pueden absorber y eso lo hacen todos los materiales. Otra cosa muy diferente es que la absorción sea significativa, pero entonces debe indicarse en cuánto disminuye la amplitud para algunos espesores diferentes.

2.1.2 Polímeros Auxéticos:

La existencia en la naturaleza de materiales poliméricos auxéticos desde la perspectiva tradicional mecánica se mantiene en controversia, aunque algunos investigadores la hayan en tendones, estructuras de la piel viva e incluso cartílagos. Su relación de Poisson peculiar fue observada en la geometría o microestructura y la forma en que esta se deforma bajo carga uniaxial.

Hay reportes (Kolken & Zadpoor, 2017) de que ya se han desarrollado as esponjas poliméricas auxéticas, las estructuras tipo “panal de abejas” (honeycomb) re-entrante en dos y tres dimensiones, así como estructuras quirales poliméricas. Esto se debe a la gran versatilidad de la impresión en 3D y de los materiales poliméricos, en este marco de materiales con cociente de Poisson negativo. (Kolken & Zadpoor, 2017).

2.1.3 Materiales compuestos (auxéticos).

Los compuestos auxéticos son un tipo especial de compositos que tienen un cociente de Poisson negativo (ν). Se dilatan lateralmente cuando se estira o se contraen lateralmente cuando se comprimen longitudinalmente. Pueden ser hechos de materiales convencionales, tales como laminado, en el que las

capas se apilan en una secuencia especial. También se pueden hacer de materiales auxéticos, por ejemplo, usando inclusiones auxéticas con diferentes geometrías, en distintas proporciones. (Wang & Zulifqar, 2016). Al igual que otros compositos, los auxéticos poseen muchas ventajas que ya han sido expuestas aquí, sin embargo comparadas con compositos convencionales, los auxéticos han demostrado tener propiedades superiores, debido a ello son muy atractivos en industria de alto perfil, tales como la automotriz y aeroespacial. La alta resistencia al corte así como el peso reducido los hace muy rentables en la industria aeronáutica (Wang & Zulifqar, 2016).

2.1.3.1 Tipos de estructuras auxéticas:

Existen tres clases principales de configuraciones en los materiales auxéticos, re-entrantes, quirales y estructuras rotantes semirígidas:

2.1.3.2 Estructuras tipo Re-entrante.

Re-entrante, se refiere a “dirigido hacia adentro”, cuando los elementos estructurales de las celdas de las que están constituidos poseen un ángulo negativo. La deformación de estos materiales está regida por la realineación de las celdas, produciendo un efecto de “bisagra” en los elementos, responsable del comportamiento auxético. Estos arreglos existen en dos y tres dimensiones (Kolken & Zadpoor, 2017). (Figura. 1) a) y b). El cociente de Poisson es negativo.

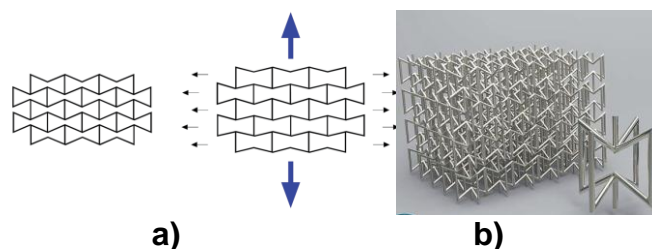


Fig.1 Arreglos re-entrantes. a) bidimensional, en reposo y bajo efecto de carga de flexión, b) tridimensional (Bitzer, 1997).

2.1.3.3 Estructuras Quirales:

Una estructura de tipo quiral se compone de un cilindro central encapsulado dentro de ligamentos tangencialmente unidos, que no se superponen sobre su imagen especular. La configuración puede estar orientada a la derecha o a la izquierda, originando una estructura quiral o antiquiral respectivamente. Los cilindros rotan bajo carga mecánica, Figura.2, ocasionando que los ligamentos que los unen se flexionen. Esto resulta en doblamientos o desdoblamientos de la estructura, dependiendo de sus características geométricas. Admite valores del cociente de Poisson cercanas a -1 (Kolken & Zadpoor, 2017).

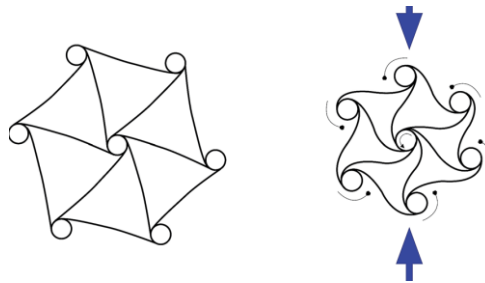


Figura.2 Estructura auxética quiral, a) libre, b) bajo compresión. Referencia:
(Kolken & Zadpoor, 2017).

2.1.3.4 Estructuras rotantes.

Una estructura rotante consta de figuras (originalmente cuadros) unidas mediante simples "bisagras", Figura 3. Cuando este sistema es sometido a un esfuerzo, las figuras rotan alrededor de los vértices, expandiendo o contrayendo la estructura, según el tipo de carga aplicada. Actualmente se ha extendido el concepto a rectángulos, triángulos, rombos y paralelogramos.

El comportamiento del cociente de Poisson para este tipo de estructuras, según si las unidades (cuadrados, triángulos, etc), son semi-rígidos, dependerá de la rigidez relativa de estas con respecto de la rigidez de las bisagras, así como de la dirección de la carga aplicada, pero idealmente tomará valores cercanos a -1.

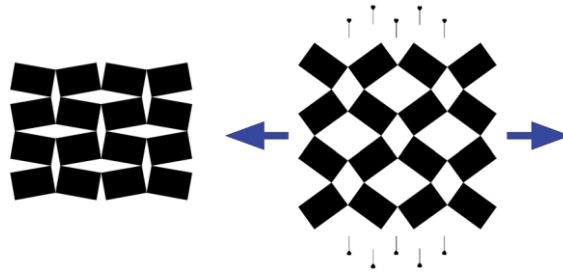


Fig.3 Estructura auxética rotante. a) En reposo. b) sujeta a esfuerzo de tensión.

Referencia: kolken & Zadpoor, 2017.

2.2 Cociente de Poisson.

Todo material sometido a un estiramiento en una cierta dirección presenta, al mismo tiempo, una reducción en su diámetro transversal. Si llamamos l y d la longitud y diámetro iniciales de la muestra, el cociente σ del incremento en el diámetro al de la longitud, se conoce como el cociente de Poisson.

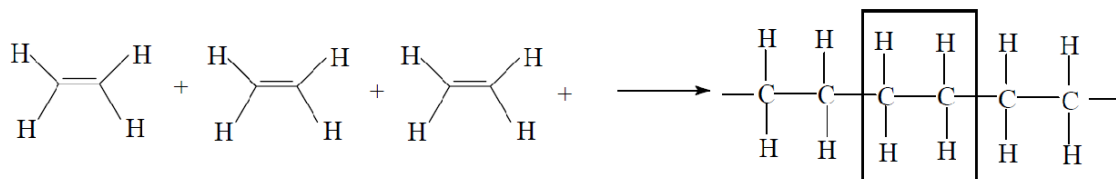
$$\sigma = - \frac{\Delta d}{\Delta l} \quad (1)$$

Al estirar un material normal, (Δd) es positivo, que se ve acompañado de un (Δl) negativo, ya que el material se adelgaza.

En la ecuación anterior se ha incluido un signo negativo, de manera que la propiedad pueda reportarse como un número positivo.

2.3 Polímeros.

Se trata de sustancias compuestas por moléculas en las que se repite uno o más tipos de monómeros (Figura 4) –la unidad repetitiva. Normalmente corresponden a cadenas muy largas en las que se disponen muchos átomos en fila. Los monómeros son sustancias químicas de bajo peso molecular que pueden reaccionar entre sí o con otras sustancias para formar un polímero.



Monómeros o unidades de etileno

Cadena de etilenos (polietileno)

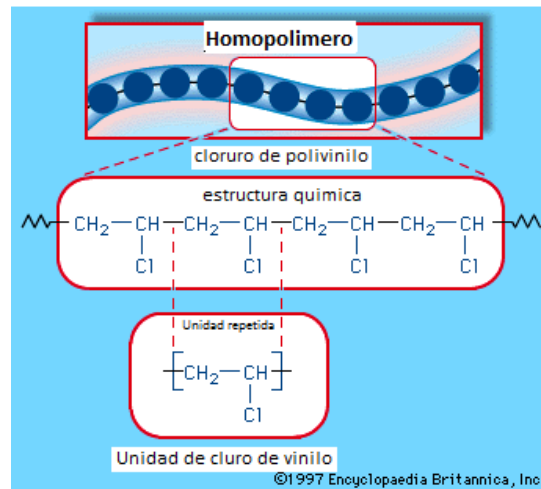


Fig.4: Ejemplo de la estructura de un homopolímero. (Tomada de Encyclopaedia Britannica, inc, 1997)

La unidad que se repite, se nombra unidad repetitiva.

2.3.1 Clasificación de los polímeros.

Por su estructura la clasificación de los polímeros no resulta sencilla, si bien habitualmente se agrupan en función de la distribución espacial de sus cadenas, que puede ser sencilla (cadenas lineales o ramificadas), o compleja (estructuras reticuladas), existen otras clasificaciones no menos importantes a continuación se describen algunas:

2.3.1.1 Clasificación de acuerdo a su estructura.

a) **Lineales** (Figura.5): Formados por monómeros difuncionales en cadenas moleculares con forma de espagueti, es decir no necesariamente rectas. Ejemplos: Polietileno, poliestireno, kévlar. (Askeland & Phulé, 2004)

b) **Ramificados** (Figura.5): Formados por monómeros trifuncionales, en un polímero ramificado hay cadenas primarias de polímero y cadenas más pequeñas secundarias (ramales) que nacen de las cadenas principales. Ejemplo: Glicerol. (Askeland & Phulé, 2004)

c) **Entrecruzados** (Figura.6 a): Cadenas lineales adyacentes unidas linealmente con enlaces covalentes. Ejemplo: Caucho. (Callister & Rethwisch, 2010)

d) **Reticulados** (Figura.6. b): Con cadenas ramificadas entrelazadas en las tres direcciones del espacio. Ejemplo: Epoxi. (Smith, 1998)

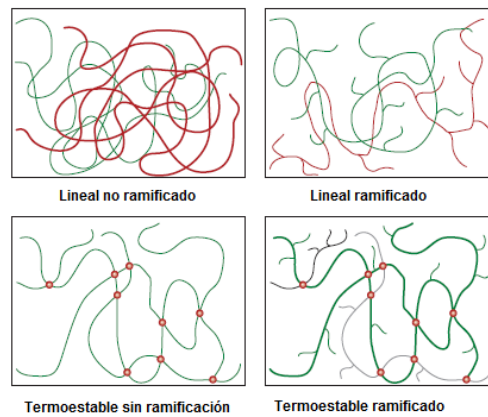


Fig.5: Clasificación de tipos de polímeros de acuerdo a su estructura. (Referencia: Callister & Rethwisch, 2010).

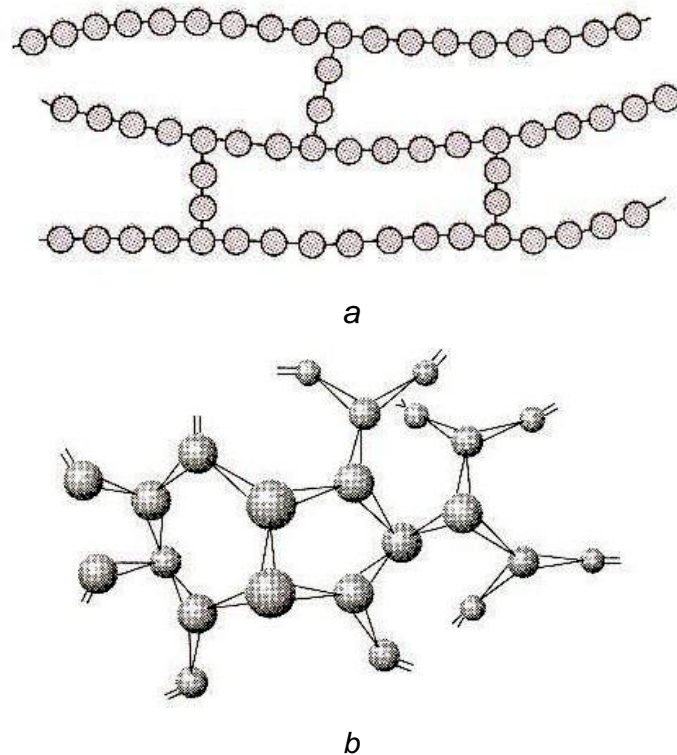


Fig.6: Polímeros entrecruzados a), reticulados b). (Tomada de Callister & Rethwisch, 2010)

2.3.1.2 Clasificación por el tipo de polimerización.

Es un proceso químico que, mediante la acción de un catalizador, la luz o el calor se unen los monómeros para formar una cadena larga llamada polímero. Toda polimerización comienza con moléculas pequeñas, que se van uniendo entre sí para formar moléculas mucho más grandes (*Figura.7*). Así los procesos aunque diferentes en su mecanismo persiguen la obtención de estructuras de alto peso molecular partiendo de unidades de bajo peso molecular.

Las reacciones de condensación y adición son las principales, pero no las únicas, para la producción de polímeros obtenidos por polimerización.

Cada uno de estos procesos lleva el nombre del mecanismo del que surge:

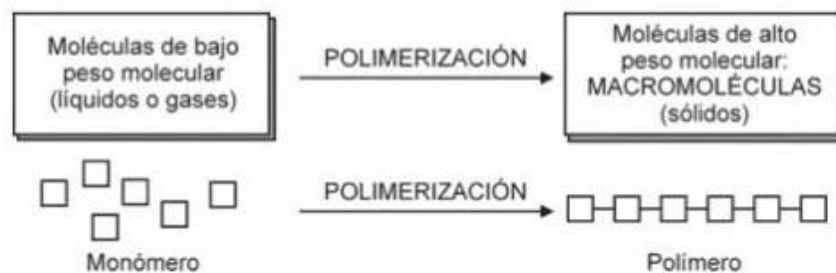


Fig.7: Proceso de polimerización (Referencia: Billmeyer, 1978).

2.3.1.2.1 Polimerizados por adición.

Para la formación de polímeros, el mecanismo de reacción es una cadena con tres pasos bien diferenciados;

- ✓ INICIACIÓN
- ✓ PROPAGACIÓN
- ✓ TERMINACIÓN

Partiendo del monómero se obtiene una especie reactiva, que participa en una reacción que lo consume, y que a su vez genera otra especie similar, por lo que a este mecanismo se le denomina reacción en cadena. Las especies reactivas pueden ser radicales, cationes o aniones. Este mecanismo no produce subproductos. (Billmeyer, 1978).

La ruptura del enlace, está determinada por las condiciones de reacción y principalmente por la acción de un iniciador que rompe el doble enlace ya sea en una ruptura homolítica (esto ocurre cuando cada átomo que se separa, retiene uno de los dos electrones que forman los radicales libres del enlace) o heterolítica (uno de los átomos separados acepta los dos electrones que formaron el enlace, y forma un catión o anión) (Seymour. & Carrahe, 1998).

En esta reacción se sintetizan polímeros a partir de monómeros de vinilo, o sea, pequeñas moléculas que contienen dobles enlaces carbono-carbono (C=C). Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales se encuentran el poliestireno, el polimetilmetacrilato, el polivinilacetato y el polietileno ramificado.

El iniciador más utilizado es el peróxido de benzoílo, su reacción de descomposición térmica (se descompone muy fácilmente) o generación de radicales libres se describe en (Figura.8):

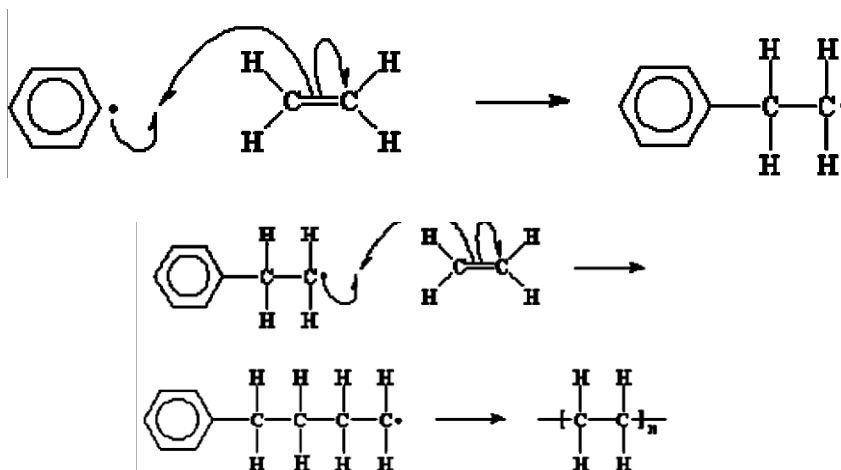


Fig.8: Ejemplo de polimerización por adición. (Referencia: Askeland & Phulé, 2004).

2.3.1.2.2 Polímeros por mecanismo de condensación:

Se produce mediante una reacción en la que se condensan dos compuestos orgánicos. En esta reacción, se genera una separación, de algún tipo de moléculas simples, que pueden ser, por ejemplo: HCl, NH₃, H₂O, CH₃OH, etc. (Figura.9). (Billmeyer, 1978)

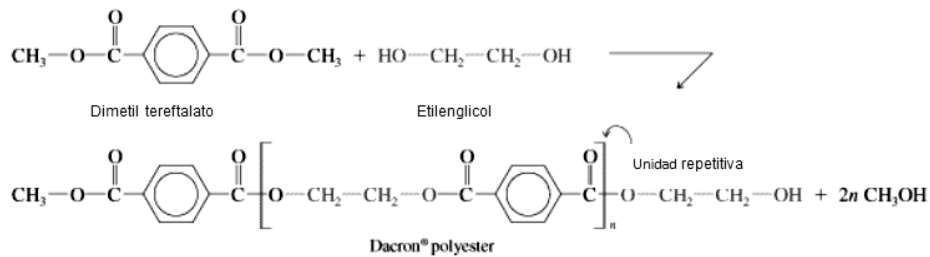


Fig.9: Ejemplo de reacción por condensación del poliéster Dacron®. (Fuente: McMurry, 2008).

La condensación ocurre a través de la reacción de dos monómeros diferentes, cada uno, con dos grupos funcionales, en cada extremo de la molécula, hay uno. La unión, requiere la eliminación de una pequeña molécula, generalmente agua.

La reacción ocurre en pasos, son además, heteropolímeros.

2.3.1.3 Tipos de polímeros por su origen.

2.3.1.3.1 Polímeros semisintéticos.

Se consiguen por la transformación de polímeros naturales.

2.3.1.3.2 Polímeros sintéticos.

Se consiguen de manera industrial, partiendo de los monómeros, ejemplo el cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno, (Billmeyer, 1978)

2.3.1.3.3 Ácido Poliláctico (PLA).

Biopolímero termoplástico su molécula base, es el ácido láctico. Por su biocompatibilidad, propiedades de barrera y biodegradabilidad, este polímero

tiene una gama muy amplia de propiedades, desde amorfas, hasta cristalinas, propiedades obtenidas por manipulación del peso molecular, copolimerización, etc. El ácido láctico, para producir el biopolímero, debe ser muy puro. Los polímeros a base de ácido láctico se pueden preparar mediante una variedad de caminos de polimerización (Fig. 10). El primer camino, una policondensación del monómero precursor, después, por una depolimerización al dímero diláctido, este, puede polimerizar, rompiendo el anillo. El segundo camino, el monómero precursor, policondensa ante monómeros difuncionales como dioles o diácidos, creando un polímero telequérico, este pueden acoplarse a otro polímero para producir un polímero de alto peso molecular. Un tercer camino, policondensa directamente el ácido láctico en polímeros de alto peso molecular manipulando el equilibrio de ácido láctico, agua y ácido poliláctico en un disolvente orgánico. Tales reacciones son por simple calentamiento, o por la acción de catalizadores. (M.Ovitt & W.Coates, 1999).

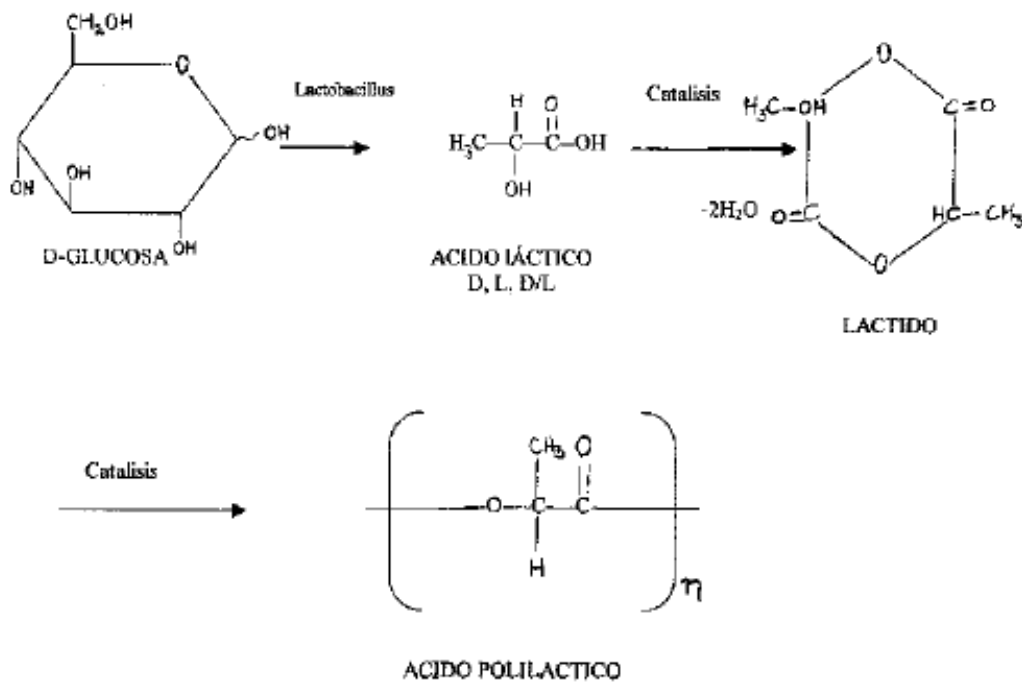


Fig. 10: Síntesis del PLA. (M.Ovitt & W.Coates, 1999)

2.3.1.3.2 Polímeros naturales.

Presentes en la naturaleza en forma de biomoléculas que componen los seres vivos, como polisacáridos, proteínas.(Billmeyer, 1978).

2.3.1.3.2.1 Péptidos y Proteínas.

Los péptidos y las proteínas son cadenas de aminoácidos. Los cuales son ácido carboxílico con un grupo amino en el carbono α . Las unidades repetidas se denominan residuos de aminoácidos (*Figura. 11*).

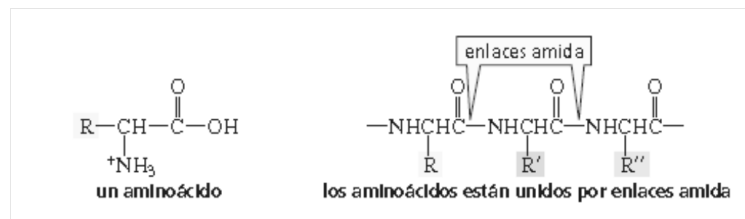


Fig. 11: Aminoácido y su cadena. (Referencia: Fessenden & Fessenden, 1983).

Un dipéptido contiene dos de estos residuos, un polipéptido contiene muchos, las proteínas son polipéptidos naturales formados por 40 a 4000. Las proteínas y los péptidos desempeñan muchas funciones en los sistemas vivos. (Walsh, 1978).

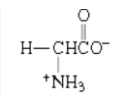
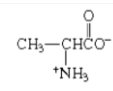
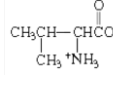
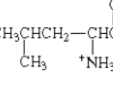
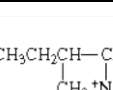
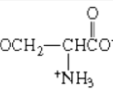
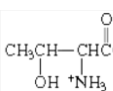
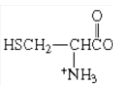
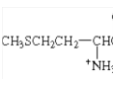
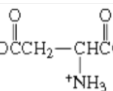
Las proteínas se dividen aproximadamente en dos clases. Las proteínas fibrilares que contienen cadenas largas de polipéptidos; Estas proteínas, son insolubles en agua. Todas las proteínas estructurales son fibrilares. Las proteínas globulares tienden a tener formas esféricas y son solubles en agua. (Walsh, 1978)

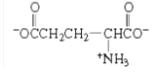
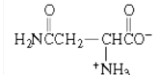
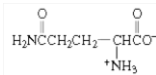
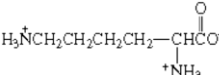
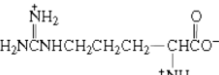
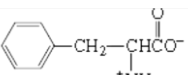
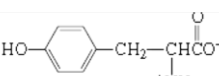
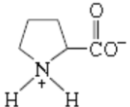
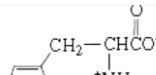
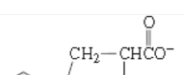
Las estructuras de los 20 aminoácidos más comunes que existen en forma natural y la frecuencia con que se presenta en cada una de las proteínas se muestran en la tabla 1 Los aminoácidos difieren sólo en el sustituyente (R) unido al carbono α . La amplia variedad de estos sustituyentes, llamados cadenas laterales, es lo que da a las proteínas sus grandes diferencias estructurales y, como consecuencia, su amplia diversificación funcional

Las estructuras de los aminoácidos naturales más comunes, y la frecuencia con la que se encuentran en cada proteína, se muestran en la Tabla 1. Los aminoácidos se diferencian, solo en el sustituyente (R) unido al carbono α . La

gran variedad de estos sustituyentes, llamados cadenas laterales, confiere a las proteínas su gran diferencia estructural y en consecuencia su diversificación funcional. (Walsh, 1978).

Tabla1: Aminoácidos esenciales (*).

	Fórmula	Denominación	Abreviatura	Abundancia promedio.
Aminoácidos de cadena lateral alifáticos		Glicina	Gli G	7.5%
		Alanina	Ala A	9.0%
		Valina	Val V	6.9%
		Leucina	Leu L	7.5%
		Isoleucina	Ile I	4.6%
Aminoácidos que contienen hidroxilo		Serina	Ser S	7.1%
		Treonina	Tr T	6.0%
Tabla 1 continuación.				
	Fórmula	Denominación	Abreviatura	Abundancia promedio
Aminoácidos que contienen azufre		Cisteína	Cis C	2.8%
		Metionina	Met M	1.7%
Aminoácidos ácidos		Aspartame	Asp D	5.5%

		Glutamato	Glu E	6.2%
Amidas de aminoácidos ácidos		Asparagina	Asn N	4.4%
		Glutamina	Gln Q	3.9%
Aminoácidos básicos		Lisina	Lis K	7.0%
		Arginina	Arg R	4.7%
Aminoácidos que contienen un anillo de benceno		Fenilalanina	Fe F	3.5%
		Tirosina	Tir Y	3.5%
Aminoácidos heterocíclicos		Prolina	Pro P	4.6%
		Histidina	His H	2.1%
		Triptofano	Trp W	1.1%

(*) Referencia: (McMurry, 2008)

2.3.1.3.2.1.1 Estructuras de las proteínas.

Las moléculas de proteínas se describen mediante estructuras de varios niveles. La estructura primaria de una proteína consta de la secuencia de aminoácidos en la cadena así como en la ubicación de todos los puentes disulfuro. La estructura secundaria describe las conformaciones repetidas que asumen los segmentos de la cadena de la columna vertebral de la proteína. La estructura terciaria describe la estructura tridimensional de todo el polipéptido.

Si una proteína tiene más de una cadena polipeptídica, también tiene una estructura cuaternaria. La estructura cuaternaria de una proteína es la forma en que las cadenas de proteínas individuales se ordenan con respecto una de otra.

La estructura primaria consiste en una secuencia de aminoácidos unidos entre sí a través de enlaces peptídicos e incluye los puentes disulfuro que existan. El polipéptido resultante puede estar enrollado en unidades de estructura secundaria, tales como una hélice α . La hélice es una parte de la estructura terciaria del polipéptido plegado, el cual es en sí mismo una de las sub unidades que constituyen la estructura cuaternaria de una proteína multisubunidad

Las moléculas proteicas se describen por mediante diferentes niveles estructurales. La estructura primaria es la secuencia de aminoácidos en la cadena y en el sitio de todos los puentes disulfuro. La estructura secundaria define las configuraciones repetidas adoptadas por los segmentos de la cadena de la columna vertebral de proteínas. La terciaria, define la configuración tridimensional de todo el polipéptido. Si una proteína posee más de una cadena polipeptídica, tendrá una estructura cuaternaria. La estructura cuaternaria de una proteína es la forma en que las cadenas proteicas individuales se organizan unas con respecto a otras. (Zhang & Zeng, 2011). (Figura. 12).

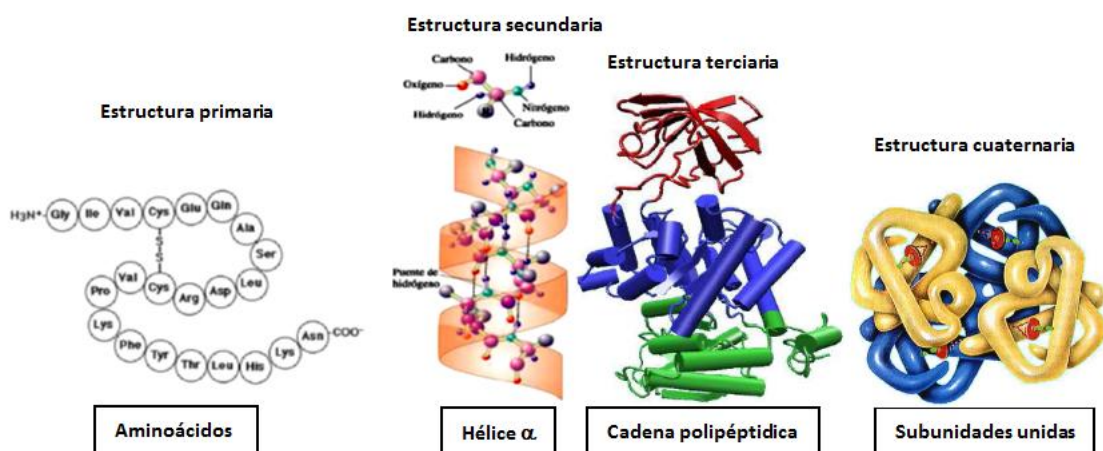


Fig. 12: Estructuración de las proteínas. (Tomada de: Walsh, 1978)

2.3.1.3.2.2 Queratina.

La queratina es una proteína (*Figura. 13*) fibrilar, compuesta por diferentes aminoácidos, que poseen una alta estabilidad estructural. Esta proteína es durable, insoluble, no reactiva químicamente y flexible; por otra parte, puede recuperar sus propiedades mecánicas originales con poca pérdida, después de repetidas deformaciones (Wang W. Y., 2015).

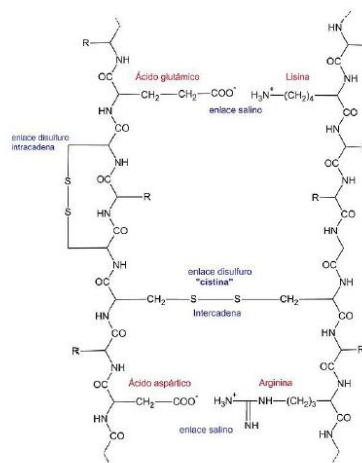


Fig. 13: Estructura general de la queratina.

La queratina contiene un inusual número de residuos de cisteína que le proporcionan muchos puentes disulfuro (*Figura. 14*) para mantener su estructura tridimensional (Wang W. Y., 2015).

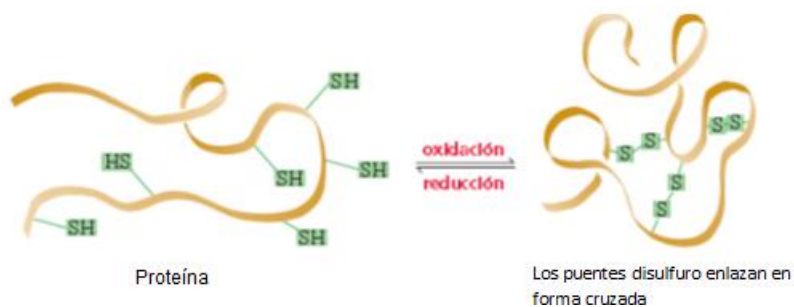
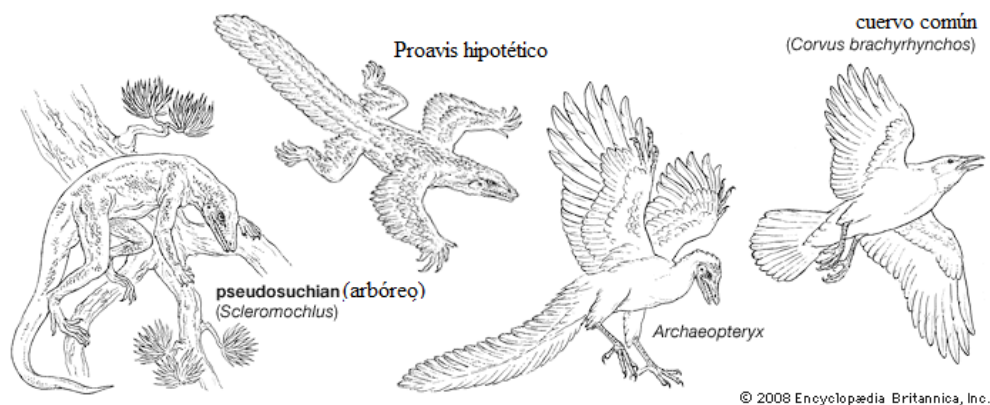


Fig.14: Puentes de sulfuro.

2.3.1.3.2.2.1 Queratina de plumas.

La queratina es una proteína natural muy abundante y común en varios grupos de vertebrados, que podemos encontrar en el pelo, las uñas de los mamíferos y las escamas de los reptiles (Martínez Hernández, Velasco Santos, de Icaza, &

Castaño, Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers, 2005). Las plumas, al igual que los pelos y escamas, (Figura. 15 a y b), son apéndices tegumentarios, es decir, órganos de la piel que se forman mediante una proliferación controlada de células de la epidermis, que produce queratina. (Evolutivamente se considera que las plumas son escamas modificadas pues el registro fósil de las aves se remonta a los dinosaurios en particular a los terópodos carnívoros de finales del cretácico superior, e incluso del jurásico).



a)



b)

Fig. 15: Evolución de las aves a) Cuatro etapas en la evolución de las aves, b) Fósil de archaeopteryx. (Fuente: Encyclopedia Britannica, Inc. 2008).

La estructura secundaria de la queratina de plumas ha sido estudiada usando espectroscopias infrarroja y Raman, difracción de rayos X y microscopia

electrónica (Martínez Hernández & Velasco Santos, keratin fibers from chicken feathers: structure and advances in polymer composites, 2012). En dichos estudios se demostró que existen diferentes tipos de queratina (*Figura 16*) incluso en la misma especie aviar, ya que se encontró que incluso hay variaciones de estructuras secundarias (véase: tabla 2) en los mismos elementos del apéndice tegumentario.

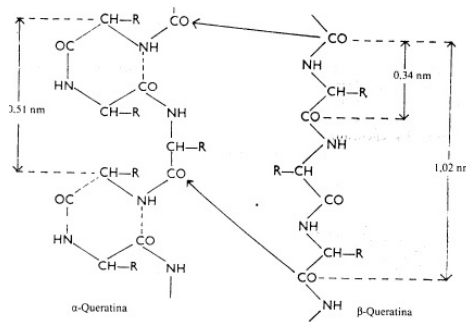


Fig. 16: Queratina α y β . (Fuente: Wang, 2015).

Tabla 2. Estructura secundaria de la queratina de plumas en diferentes especies de aves (*)

Parte de la pluma	Especie aviar	Estructura secundaria propuesto
Bárbulas	Cacatúa	lamina β
Barbas	No definida	30% lamina β , giros β y ovillo indefinido
	Pingüino rey, cigüeña de la madera, cuervo americano.	lamina β
	Gallo doméstico	Tipo α -queratina
Quil	Gaviota	Tipo β , estructura queratina de la pluma.
	Palomo/Pichón	Predominante lamina β con presencia mínima de hélice α .
Raquis	No especificado	Hélice α , lámina de hoja plegada.
	No definida Gaviota	Estructura de la queratina de la pluma parecida α -queratina.
	Gallo doméstico	78% lamina β , 18% hélice de hoja torcionada, el resto de giros β y otros arreglos.
	Gaviota	Formación helicoidal de β cristales.
Cálamo	Ganso	Conformación β α -proteína.
No especificada	No especificada	Mezcla de estructura α y lamina β .
	No especificada	88% lamina β , 4% hélice α .
	No especificada	Hélice β
	No especificada	Estructuras helicoidales.
	Emú	Hoja β torcionada.
	Gallo doméstico	9.38% de hélice α , 47.19% de hoja β , 32.25% de giro β y 11.18% de ovillo indefinido.
	Gallo doméstico	41% de hélice α , 38% de hoja β , 21% de ovillo indefinido

(*) Referencia: (Martínez Hernández & Velasco Santos, keratin fibers from chicken feathers: structure and advances in polymer composites, 2012)

2.4 Materiales compuestos y estructura tipo panel:

Los composites acoplan materiales con el objetivo de cambiar las propiedades físicas. Por ejemplo, el comportamiento flexible y ligereza de un polímero, con la dureza o modulo elástico de un cerámico. Este procedimiento recibe el nombre de “sinergia”, (*Figura. 17*). Un material compuesto es, en este contexto, un material hecho artificialmente, mientras que sus constituyentes son químicamente distintos y separados por diferentes interfaces.

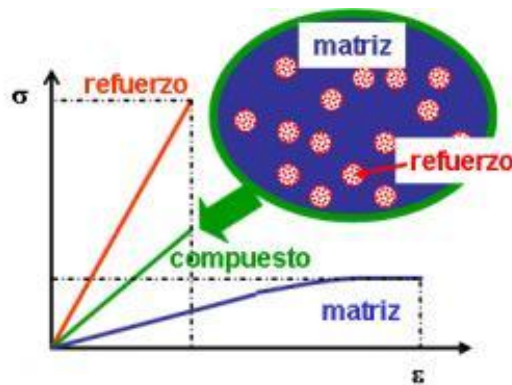


Fig.17: Efecto combinado de matriz y refuerzo.

Conviene, sin embargo, reconocer que hay ejemplos de composites en la naturaleza, como la madera (celulosa, soportada por lignina) o los huesos (colágeno y mineral de apatita). (Askeland & Phulé, 2004)

2.4.1 Elementos de los materiales compuestos.

2.4.1.1 Matriz.

Conocida también como la fase continua, cuyo objetivo, es dirigir el esfuerzo a otras fases y preservar la fase dispersa del entorno. Concretamente, se clasifican en las matrices metálica, cerámica y polimérica (Askeland & Phulé, 2004). (Askeland & Phulé, 2004).

2.4.1.2 Fase dispersa o refuerzo.

Su propósito es aumentar las propiedades de la matriz.

2.4.1.3 Materiales compuestos reforzados con partículas.

2.4.1.3.1 Partículas grandes.

El refuerzo de la matriz son macropartículas y las interacciones entre ambos (refuerzo-matriz) se describen mediante la mecánica continua.

2.4.1.3.2 Consolidados por dispersión o nano reforzados.

El refuerzo de la matriz puede realizarse con partículas que, siendo grandes, las interacciones entre ambos (refuerzo-matriz) se pueden describir mediante la llamada mecánica continua. También pueden ser consolidados por dispersión o nano reforzados, con partículas pequeñas que van de los 10 a 100 nanómetros

2.4.1.4 Materiales compuestos reforzados con fibras.

La fase continua, está reforzada por fibras cortas (discontinuas) o largas (continuas). Las fibras generalmente son anisotrópicas, es decir algunas de sus propiedades físicas por ejemplo la elasticidad varía según su alineación. En general este tipo de compositos presentan resistencia elevada y rigidez a baja densidad, estas características se expresan mediante los parámetros

Resistencia mecánica específica = resistencia a la tensión/peso específico. (3)

Módulo específico = Módulo de Young/peso específico. (4)

2.4.1.4.1 Importancia del tamaño de la fibra.

La resistencia mecánica del composito, es más eficiente, cuando la relación de aspecto es grande. Las fibras a menudo se rompen debido a defectos en la superficie. Al hacer los diámetros lo más pequeños posible, las fibras tendrán menor área superficial y, por lo tanto, menos defectos que puedan extenderse durante el procesamiento o bajo estrés. También son mejores las fibras largas. Las puntas de una fibra toleran menos carga que el resto de la longitud; Por tanto, entre menos extremos existan, más grande, será la capacidad de carga de las fibras. (Askeland & Phulé, 2004).

En muchos sistemas, se hace uso de fibras discontinuas, con una relación dimensional mayor a una cantidad crítica, para llegar a un promedio razonable, entre propiedades y procesamiento fácil, se puede conseguir definir, un tamaño crítico de la fibra l_c , para un diámetro dado (Askeland & Phulé, 2004):

$$l_c = \frac{TS_f d}{2\tau_i} \quad (5)$$

Donde TS_f es el valor de la resistencia a la tensión de la fibra y τ_i esta conectada, con la resistencia de acople entre la matriz y la fibra, o con el esfuerzo con que la fase continua, inicia la deformación. En el caso de que la dimensión de la fibra l es menor a l_c , se manifestará un efecto debil en el refuerzo; si l es más grande que cercana a $15l_c$, la fibra se conducirá, casi como si fuese continua. La resistencia mecánica del composito puede calcularse (6) (Askeland & Phulé, 2004):

$$\sigma_c = f_f TS_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + f_m S_m \quad (6)$$

Sea S_m el esfuerzo ejercido en la matriz, una vez que las fibras fallan, f_f es la fracción volumétrica de la fibra y f_m fracción en volumen, de la fase continua. (Askeland R. D., 2005).

2.4.2 Estructura tipo Panal

Las estructuras tipo panal o “Honeycomb”, son estructuras que están presentes en la naturaleza o fabricadas, su geometría es de un panal, esto minimiza, el material, lo cual impacta en el peso y el costo. La configuración estructural de puede ser variada, pero todas estas variedades, tienen en común, filas con celdas vacías, con paredes de bajo espesor (Bitzer, 1997). Usualmente las celdas son columnas y con un perfil hexagonal. Estas estructura poseen baja densidad y resistencia a la compresión y esfuerzo cortante (Bitzer, 1997).

Ejemplos de materiales de fabricación, son, Metálicos (acero, aluminio), no metálicos (cartón, fibra de vidrio). Tales estructuras, cuentan con los siguientes elementos: **Nodos:** Área de unión entre células **Espesor de pared:** Espesor de la lámina que forma la célula **Dirección longitudinal:** Dirección perpendicular a la dirección de extensión del núcleo o la recta paralela a los nodos (llamada banda y representada por la letra L). **Diámetro:** Diámetro del círculo inscrito en una celda. **Altura:** Distancia entre las superficies exteriores del núcleo. **Densidad:** parámetro que conecta el espesor de la placa, el material y del diámetro de la celda. (Véase Fig. 18).

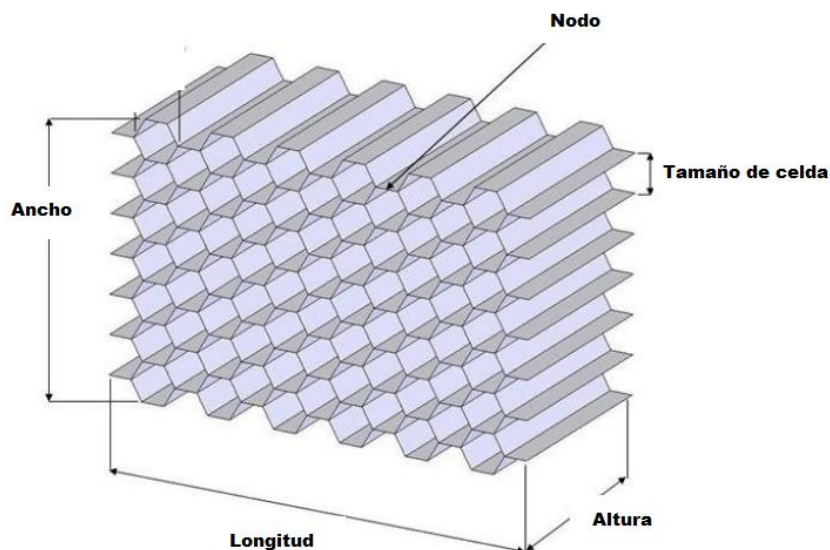


Fig.18: Elementos de una estructura tipo panal (Bitzer, 1997)

2.5 Ondas.

Los fenómenos ondulatorios abundan en la naturaleza. Los hemos visto en el agua, en el aire e incluso, la luz que constituye una onda electromagnética que percibimos. (Beranek, 1969)

Entre las variables que nos permiten describir un movimiento ondulatorio destacan el periodo T , que es el tiempo necesario para realizar una oscilación, la longitud de onda λ , es la distancia que entre dos crestas o entre dos valles, la frecuencia ν , se relaciona con el periodo, por medio de la expresión:

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (7)$$

El periodo se mide en segundos, la frecuencia en s^{-1} , o Hertz (Hz). (Beranek, 1969)

La velocidad c de una onda viajera, está dada por:

$$c = \lambda\nu \quad (8)$$

Las ondas se conocen como “transversales” (“longitudinales”) cuando la variable física transmitida está representada por un vector perpendicular (paralelo) a la dirección de movimiento de la onda.

Las frecuencias del sonido percibido por el oído humano se encuentran en el intervalo que va de 20 Hz a 20 kHz, aproximadamente. Si el rango de frecuencia está por encima de los 20 kHz, se habla de ultrasonido. (Resnick, Halliday, & Krane, 2009)

2.5.1.2 Onda sonora.

La onda sonora es una perturbación viajera que se produce en un medio material, a una velocidad que depende del medio en el que se desplaza. Las vibraciones producen fluctuaciones de densidad y desplazamiento de las moléculas, respecto a sus posiciones de equilibrio. Podemos describir una

onda como una función de las coordenadas y del tiempo, cuyos valores corresponden con la variable física transmitida.

$$\varphi = f(x, t). \quad (9)$$

En el caso de una onda viajera, podemos poner explícitamente:

$$\varphi = f(x - ct). \quad (10)$$

que corresponde con una onda que se desplaza hacia la derecha con velocidad c . En la ecuación anterior, el perfil de la onda que se propaga hacia la derecha puede determinarse calculándolo al tiempo $t = 0$.

Después de un tiempo t , el pulso se desplaza una longitud ct sobre el eje x . En un sistema de coordenadas S' que se desplaza con el pulso a velocidad c , la onda se observa fija, con un perfil estacionario dado por:

$$\varphi = f(x). \quad (11)$$

Tomando como punto de partida la ecuación 5, más arriba, calculemos su segunda derivada respecto de x :

$$\frac{d^2}{dx^2} f(x - ct) = f''(x - ct). \quad (12)$$

que queremos comparar con su segunda derivada, pero ahora respecto del tiempo, sin embargo, hay que tomar en cuenta que la onda se mueve. Para la primera derivada respecto del tiempo debemos usar la fórmula de la cadena, es decir, tenemos que es igual a la primera derivada respecto de la posición x , multiplicada por la derivada de x , la posición de la onda como función del tiempo, respecto del tiempo, es decir,

$$\frac{d}{dt} f(x - ct) = \frac{d}{dx} f(x - ct) \times \frac{d}{dt} x = f'(x - ct)(-c) = -cf'(x - ct). \quad (13)$$

mientras que para la segunda derivada obtenemos simplemente:

$$\frac{d^2}{dt^2} f(x - ct) = f''(x - ct)(-c)^2 = c^2 f''(x - ct). \quad (14)$$

Las ecuaciones 7 y 8 nos permiten deducir de cada una de ellas el factor $f''(x - ct)$, que siendo el mismo nos lleva a deducir que

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 f}{dt^2} = 0. \quad (15)$$

La anterior es la llamada *ecuación de onda* que resulta ser el punto de partida para todo análisis ondulatorio y constituye, al mismo tiempo, el concepto de onda: un perfil que no se deforma moviéndose a velocidad constante. La ecuación 15 puede generalizarse al problema en tres dimensiones,

$$\nabla^2 f - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 f}{dt^2} = 0. \quad (16)$$

En este último caso, f es una función de las tres coordenadas cartesianas y del tiempo, pudiendo ser un escalar, un vector o un tensor. Las ecuaciones 15 y 16 son ambas validas tanto para las ondas que se transmiten con la velocidad del sonido en un medio material, como para las ondas electromagnéticas. En este caso, el punto de partida son las leyes de Maxwell, mientras que en aquel, las leyes de Newton. Para nuestro problema la f que figura en la ecuación 10 es la variable que nos interesa describir. Puede ser la densidad del medio, la presión en el caso de un medio isótropo o el tensor de esfuerzos en caso contrario, la temperatura, o incluso el desplazamiento producido por la onda en el medio. Incluso puede ser la temperatura. En las ecuaciones citadas, c es la velocidad de propagación, que puede depender de la dirección de propagación así como de si se trata de una onda longitudinal o transversal. La forma de onda más simple corresponde al perfil de la gráfica de un coseno, conocida como una onda senoidal.

$$\varphi(x, t) = A \text{sen}[k(x - ct)] = A \text{sen}[kx - \omega t] \quad (17)$$

donde A es la amplitud de la onda; $k = 2\pi/\lambda$, el vector de onda; λ , la longitud de onda y $\omega = kc = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular. La constante A debe tener las unidades de la variable cuya propagación estudiamos. La onda sonora puede ser descrita mediante la densidad ρ (escalar), la presión p (escalar), el desplazamiento s (vector) y la llamada velocidad euleriana u (vector), como se muestra en la figura 20. La fig. 21 muestra el detalle que permite analizar el movimiento $s(x, t)$, del material que originalmente se encontraba en x , que se ve desplazada hasta la posición $x+s(x, t)$. Aquí, podemos imaginar el movimiento de un corcho en la superficie del agua como consecuencia del paso de la onda. La velocidad aludida más arriba es precisamente la velocidad del corcho, no la de la onda.

Las ondas sonoras generadas en el aire a lo largo de un tubo, pueden ser producidas ya sea por un pistón en movimiento o por el cono móvil de una bocina que hemos representado en la figura 19. Las líneas verticales corresponden con puntos del medio que tienen la misma fase.

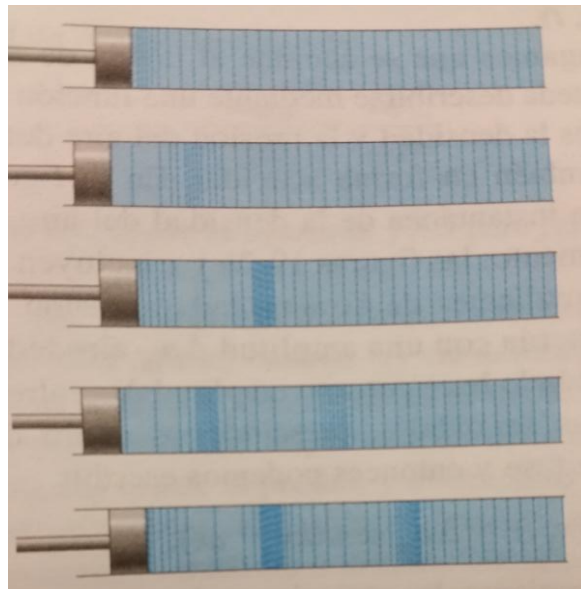
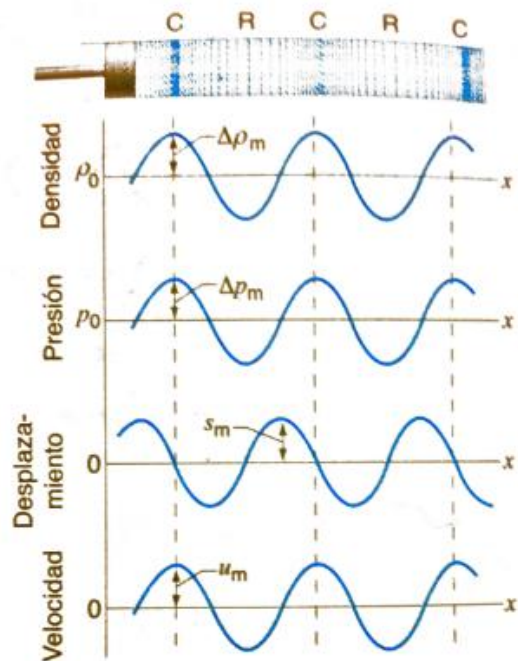


Fig.19: pulso sonoro. (Resnick, Halliday, & Krane, 2009).

La onda Sonora puede ser descrita a partir de la variación de la densidad ($\Delta\rho$) la presión (Δp) el desplazamiento (s), y velocidad (u). (Figura.20) El

desplazamiento longitudinal que se muestra en todos los lugares x como un elemento pequeño de aire ha sido desplazado de su posición de equilibrio (Figura. 21).



$$\Delta\rho = \Delta\rho_m \text{sen}(kx - \omega t)$$

$$\Delta p = \Delta p_m \text{sen}(kx - \omega t)$$

$$s(x, t) = s_m \cos(kx - \omega t)$$

$$u_x(x, t) = \frac{\partial s}{\partial t} = u_m \text{sen}(kx - \omega t)$$

Fig.20: Cuatro descripciones equivalentes de una onda en un material. (Resnick, Halliday, & Krane, 2009).

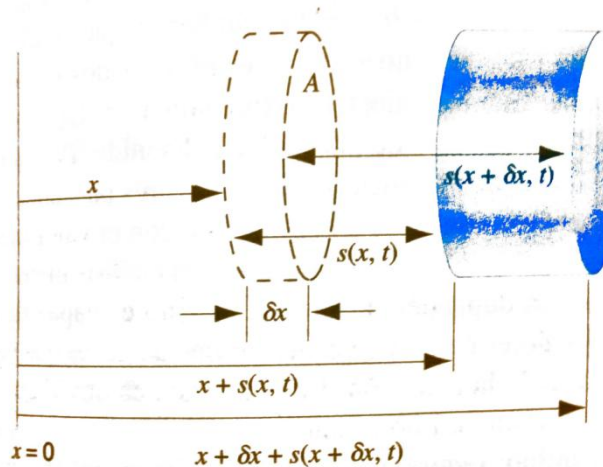


Fig.21: Detalle del movimiento $s(x, t)$ inducido por el paso de una onda. (Resnick, Halliday, & Krane, 2009).

2.5.1.3 Frente de onda.

El conjunto de puntos en la onda de sonido que están en fase, es decir, en una superficie continua alcanzada por la perturbación en el mismo instante se llama frente de onda. Teniendo en cuenta la forma del frente de onda, las ondas se nombran esféricas, planas, cilíndricas, etc (Saposhkov, 1970)

2.5.1.4 Onda longitudinal.

Cuando la perturbación es un desplazamiento y este es paralelo a la dirección de movimiento se habla de una onda longitudinal. Un resorte en espiral que se comprime en un extremo y luego se suelta, experimenta una onda de compresión que recorre su longitud, seguida de un estiramiento; un punto en cualquier bobina del resorte se moverá con la onda y regresará por el mismo camino, pasando por la posición neutral y luego invirtiendo su movimiento nuevamente. El sonido que se mueve a través del aire, también comprime y enrarece el gas en la dirección de viaje de la onda de sonido a medida que vibra de un lado a otro.(Saposhkov, 1970)

2.6 Absorción de sonido.

En las ondas mecánicas hay fricción conectada con el desplazamiento relativo entre las diferentes capas, lo que disminuye su amplitud. La intensidad de la onda también disminuye con la distancia avanzada, ya que resulta proporcional al cuadrado de la amplitud. La absorción en una onda, puede entenderse como el fenómeno en el que su intensidad va disminuyendo, como consecuencia de la disipación del medio en que se propaga. (Möser & Barros, 2009)

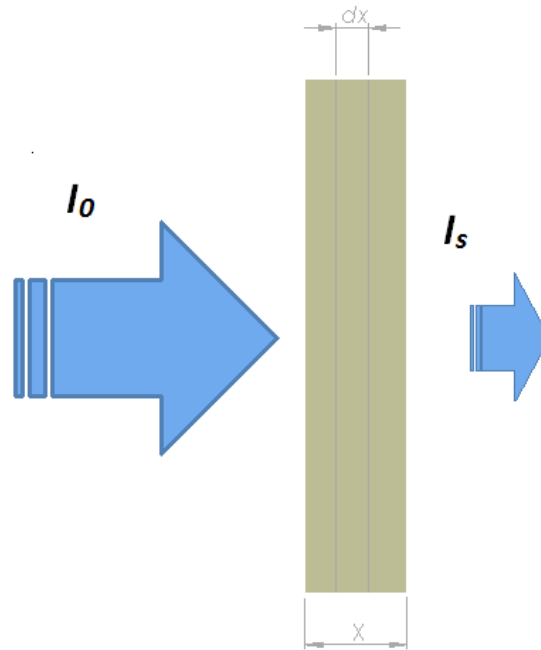


Fig.22: Sea una onda con intensidad I_0 , que alcanza un medio absorbente, como el PLA de espesor x , al atravesarlo, la onda resultará con menor intensidad I_s .

El cambio ΔI en la intensidad I que se produce como consecuencia del avance de la onda en una distancia Δx en un elemento de volumen del ácido poliláctico (Fig. 22), puede ser expresada como:

$$\Delta I = -\alpha I \Delta x \quad (23)$$

en donde podemos destacar que la disminución ΔI es proporcional tanto a la misma intensidad como al espesor de material. α juega, en la ecuación 23 el papel de coeficiente de absorción. La ec. 23 tiene la misma forma que la ecuación de decaimiento radiactivo. En el caso de una onda de choque, las variaciones producidas en las propiedades del material son grandes. Por el contrario, en el caso de ondas de amplitud pequeña, tales variaciones son despreciables, lo que nos permite integrar la ecuación 23 obteniendo:

$$I = -I_0 \exp(-\alpha x) \quad (24)$$

donde I_0 es la intensidad *incidente* y x , el espesor del material. Como consecuencia de esta ecuación, se dice que la intensidad disminuye exponencialmente con la distancia. Podemos describir la atenuación de una

onda plana senoidal usando directamente el vector de onda: en lugar de $k = 2\pi/\lambda$ utilizaremos

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} + i \frac{\alpha}{2} \quad (25)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y α es el coeficiente introducido más arriba. Esto se debe a que resulta mucho más práctico describir la onda acústica utilizando la representación compleja.

$$\varphi(x, t) = \Lambda \exp\{i(kx - \omega t)\} \quad (26)$$

Es importante dividir entre 2, como lo hemos hecho en la ec. 25, ya que la intensidad se comporta como el cuadrado de la amplitud de la onda.

2.7 Velocidad del sonido

Puede haber dos tipos de onda de presión en un sólido isótropo, las correspondientes a las ondas longitudinales y transversales respectivamente, según que el desplazamiento inducido en el material por la onda sea paralelo o perpendicular a la dirección de movimiento. Las ondas en una cuerda de guitarra son transversales, mientras que las que corresponden a la propagación del sonido en el aire son longitudinales. La velocidad del sonido c_l de una onda longitudinal (Landau & Lifshitz, 1970) dada por

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (27)$$

Mientras que la de la onda transversal mediante

$$c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad (28)$$

2.8 Antecedentes generales.

Los composites de PLA/queratina procesados mediante extrusión, a una temperatura uniforme de 180°C, son superiores a los de PLA puro hasta en un 73 %, en cuanto al valor del módulo de almacenamiento¹. Por otro lado, el módulo de rigidez también muestra valores hasta 31 % más altos. Estos últimos se obtienen con un 5 por ciento en peso de queratina. El amortiguamiento, por el contrario, presenta valores menores. Lo anterior demuestra que existe un efecto de reforzamiento de la queratina sobre la matriz de PLA. (Cheng, tak Lau, Liu, Zhao, Man Lam, & Yin, 2009).

Las propiedades mecánicas y acústicas de los materiales compuestos de pluma de pollo como refuerzo de un polímero han sido también comparadas, incluso con composites reforzados con otras fibras naturales, a saber, un biocomposito de PP (polipropileno) consolidado con yute, en el que también se encontró mejor afinidad entre el polímero sintético y el raquis que con la fibra de yute (Huda & Yang, 2007) .

Por otro lado se han estudiado compuestos optimizados de raquis-PP con una resistencia similar a la flexión y a la carga de fluencia, no obstante, estos materiales han presentado más bajo módulo de elasticidad y menor resistencia

a la tensión, en comparación con materiales compuestos de yute-PP optimizados. El coeficiente de reducción de ruido (NRC)² de los materiales reforzados con raquis es 71% más alto que el de los compuestos de yute en condiciones optimizadas en términos de propiedades de flexión. El contenido de vacíos (estructura cavernosa en forma de panal), el efecto de la concentración y la densidad del raquis en la absorción sonido se han relacionado positivamente (Huda & Yang, 2007).

Las propiedades mecánicas inferiores del raquis-PP son mayormente debidas a la baja relación dimensional longitud-diámetro, en comparación al yute-PP, sin embargo, como ya se mencionó la compatibilidad es mejor (Huda & Yang, 2007).

¹ Representa la rigidez de un material viscoelástico y es proporcional a la energía almacenada durante el ciclo de carga.

² El coeficiente de reducción del sonido (NRC) de un material acústico define el grado de absorción promedio en el rango de frecuencias entre 250 Hz y 2.000 Hz. El NRC refleja las propiedades de absorción acústica de un material.

Estos resultados demuestran que las plumas de pollo pueden ser útiles para obtener nuevos refuerzos que sirvan para desarrollar composites verdes proporcionando mejores propiedades, que la matriz polimérica.

En el marco de los materiales auxéticos, ya se han comparado previamente las estructuras tipo panal³ auxéticos, con arreglos tipo panal convencional, elaborado con polímero ABS. La mayoría de los datos obtenidos corresponden con estructuras modeladas en software usando *elemento finito*, que corresponden aceptablemente bien con los pocos datos obtenidos experimentalmente. Es por ello necesario realizar más investigación al respecto (L. Boldrin, 2016).

2.8.1 El módulo de Young en las plumas y resistencia a la tensión.

En un estudio sobre el módulo elástico se revela mediante difracción de rayos X, que a lo largo de la longitud del raquis, de cálamo a la punta, las moléculas de queratina se vuelven más alineadas que en el cálamo, antes de regresar a un estado de mayor desorden hacia la punta del raquis. Se ha confirmado la tendencia general de aumento en el módulo de Young con la distancia a lo largo del raquis. Se presenta una clara diferencia en los patrones de orientación de β -queratina de las plumas de las aves voladoras y no voladoras. La tendencia de aumento de módulo de Young a lo largo de las plumas de los pájaros voladores está ausente en el avestruz no volador (Cameron, Wess, & Bonser, 2003) y consecuentemente en el gallo doméstico que es el objeto de investigación en este trabajo.

Por otra parte, han sido incluso, evaluadas la resistencia a la tensión de varios apéndices tegumentarios (*Fig. 23*) constituidos por queratina en diferentes organismos, y se observa una clara superioridad de las plumas en este caso caudales con respecto a los mismos. (Wang W. Y., 2015). Es interesante notar,

³Honeycomb

que incluso posee mayor resistencia que el pico, el cual está sometido a esfuerzos considerablemente elevados, además de fuerzas de impacto.

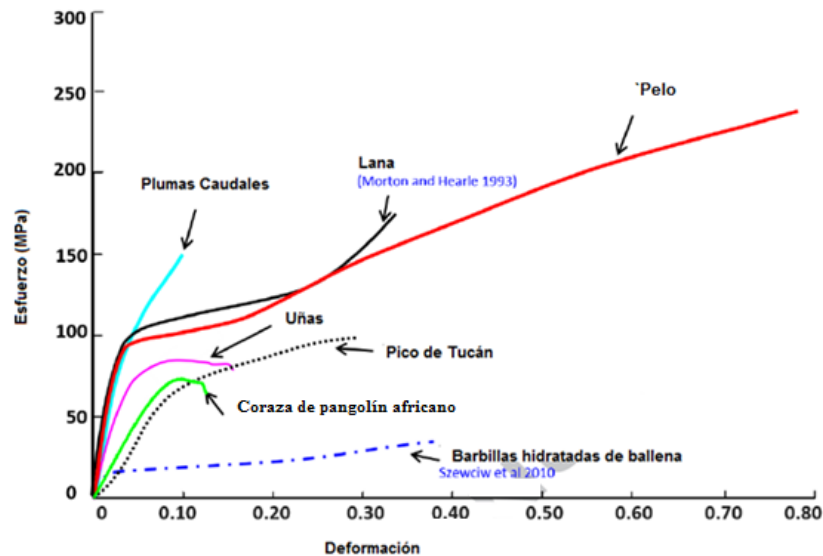


Fig. 23: Resistencia a la tensión de varios apéndices constituidos de queratina, en diferentes organismos (Tomada de: Wang, 2015).

2.8.2 Biocompositos reforzados con queratina.

El comportamiento de las fibras de queratina en tanto que refuerzo de diversas matrices, comparado con el de la matriz pura, en general presenta mejoras. Se encontró que la adición de queratina aumenta la estabilidad térmica y el módulo de almacenamiento. Por otro lado, la morfología evaluada por microscopía electrónica de barrido, indicó una dispersión uniforme de la queratina en la matriz de quitosano-almidón como resultado de la buena compatibilidad entre estos biopolímeros. (Flores Hernández, y otros, 2014).

En otro trabajo, en el que se utilizó una matriz de polipropileno reciclado reforzado con raquis en porcentajes en peso de 5, 10 y 15, se encontró una buena dispersión que fue confirmada por la apariencia física de los compuestos, debido a la naturaleza hidrófoba de la queratina de la pluma. Todos los compositos presentan un mayor módulo de almacenamiento que el polímero simple, siendo el sistema reforzado con raquis al 5 % el que resulta superior a todos los otros

compuestos. Este mismo comportamiento también se observa en el análisis de la tangente δ^3 , donde puede verse que casi todos los composites poseen menos valores de factor de pérdida respecto del polipropileno sin refuerzo (véase Fig. 24). También se observó que la estabilidad térmica está fuertemente relacionada con el contenido de raquis, presente en el compuesto (Jiménez Cervantes Amieva, Velasco Santos, Martínez Hernández, Rivera Armenta, Mendoza Martínez, & Mendoza Castaño, 2014).

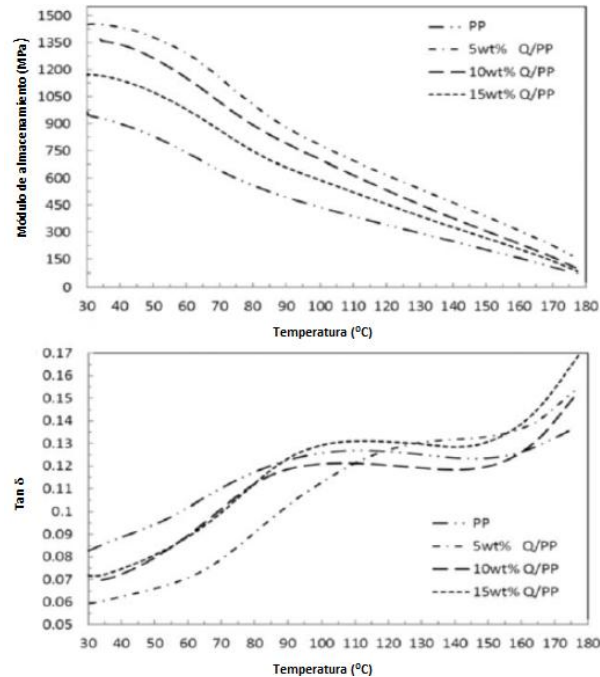


Fig. 24. Curvas de DMA⁴ a) Módulo de almacenamiento y b) Tangente δ contra temperatura para sistemas de polipropileno reforzados con raquis. (Graficas tomadas de Jiménez Cervantes Amieva, y otros, 2014)

Las propiedades mecánicas y acústicas de los materiales compuestos de pluma de pollo como refuerzo de un polímero han sido también comparadas, incluso con composites reforzados con otras fibras naturales, a saber, un biocomposito de PP (polipropileno) consolidado con yute, en el que también se encontró mejor afinidad entre el polímero sintético y el raquis que con la fibra de yute. (Huda & Yang, 2007). Los composites optimizados de raquis-PP comparados contra los de yute-PP presentan una resistencia similar a la flexión y a la carga de fluencia, aunque tienen valores más bajos tanto del módulo de elasticidad como de la resistencia a la tensión, así como un mayor coeficiente de reducción de ruido (NRC) (71 % más alto) en términos de propiedades de flexión. (Véase Fig. 25). Por otro lado, el contenido de vacíos (estructura cavernosa en forma de panal), el efecto de la concentración y la densidad del raquis en la absorción sonido se han relacionado positivamente. (Huda & Yang, 2007).

³Es la razón entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, se expresa en términos de la energía recuperable y representa la cedencia mecánica o la fricción interna en un sistema viscoelástico.

⁴"Dynamical Mechanical Analysis" por sus siglas en ingles.

Tabla 3* Comparación de propiedades de resistencia a la tensión y al impacto entre los compuestos de raquis molido-polipropileno y yute-polipropileno a 185°C y un espesor de 3.2mm

Material compuesto	Contenido de vacíos internos(cm ³ /cm ³)	Contenido de vacíos externos (cm ³ /cm ³)	Resistencia al impacto (J/m)	Resistencia a la tensión(MPa)	Módulo de tensión(MPa)
Raquis (%)					
20	0.034	0.478	27.6±2.0	5.0±0.1	211.5±3.2
30	0.051	0.477	63.6±4.8	4.4±0.1	192.3±9.0
35	0.059	0.477	64.4±5.0	3.4±0.4	159.6±9.1
40	0.068	0.477	73.5±5.1	3.1±0.3	135.2±9.6
50	0.084	0.476	67.8±8.8	3.0±0.1	125.3±9.3
Yute (%)					
40	0.006	0.563	81.2±8.0	10.6±1.0	597.8±30.1
50	0.008	0.583	123.6±5.4	11.1±0.9	483.3±47.2
60	0.010	0.604	111.2±9.6	7.0±0.4	466.2±28.6
70	0.011	0.625	83.8±8.1	4.0±0.4	328.6±24.6

(*) Fuente: (Huda& Yang, 2007).

Tabla 4* Comparación de propiedades acústicas y de flexión, entre los compuestos raquis molido-polipropileno y yute polipropileno.

Material compuesto	Concentración de material de refuerzo (% peso)	Propiedades de flexión optimizadas		
		Resistencia de flexión (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Carga de fluencia (N)
Raquis molido	35	10.2±1.2	779±90	20.0±2.2
Yute	60	9.0±0.4	1830±96	22.1±0.5
Coefficiente de reducción de sonido (NRC) en condiciones optimizadas.				
Raquis molido	35	0.12	Raquis molido	35
Yute	60	0.07	Yute	60

(*) Fuente: (Huda& Yang, 2007).

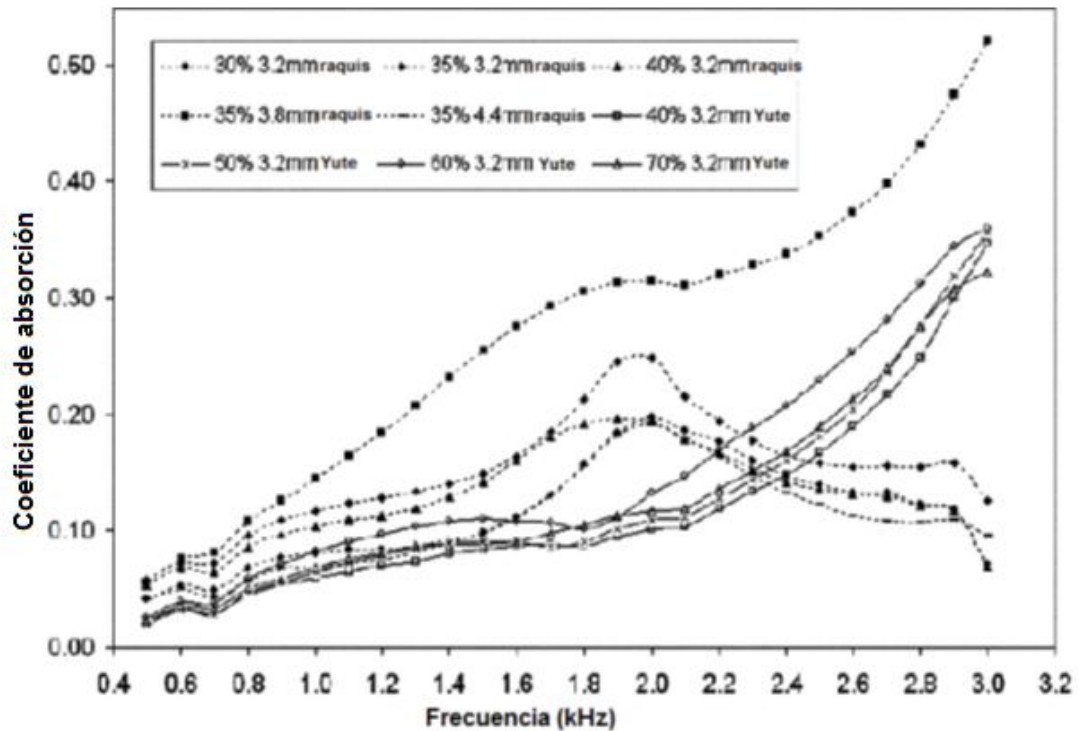


Fig. 25: Coeficientes de absorción de sonido de raquis-PP y Yute-PP preparados a 185°C por 80s. Referencia: (Huda & Yang, 2007).

Las propiedades mecánicas inferiores del raquis-PP son mayormente debidas a la baja relación dimensional longitud-diámetro, en comparación al yute-PP, sin embargo como ya se mencionó la compatibilidad es mejor. (Huda & Yang, 2007)

Estos resultados demuestran que las plumas de pollo pueden ser útiles para obtener nuevos refuerzos que sirvan para desarrollar compositos verdes proporcionando mejores propiedades, que la matriz polimérica.

Capítulo 3

Metodología

El esquema de la Fig. 26 resume el procedimiento que se siguió durante el desarrollo de este proyecto.

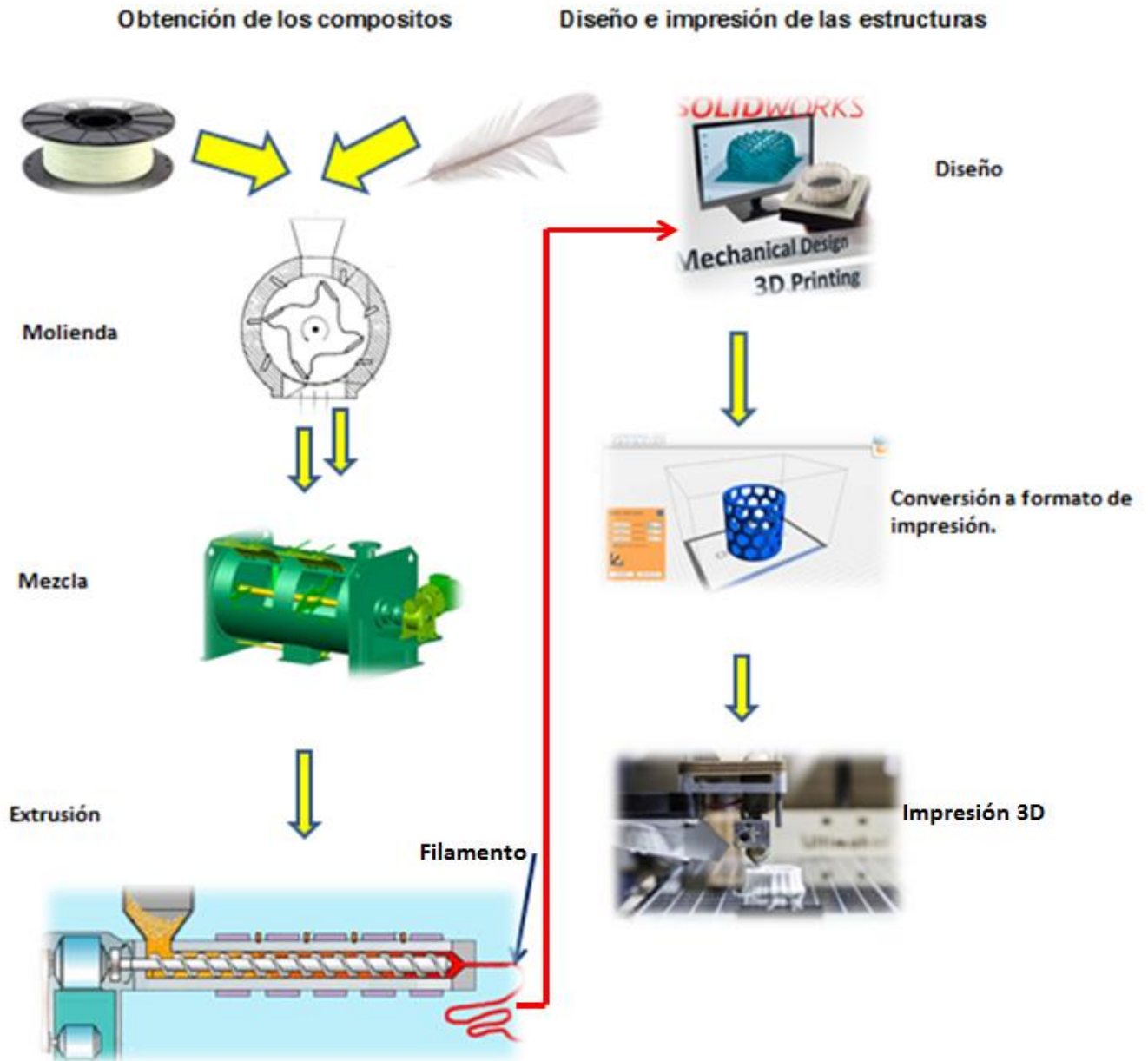


Fig. 26: Esquema simplificado de la metodología.

3.1 Obtención de los refuerzos de queratina.

Las fibras de queratina se obtuvieron a partir de la pluma, proporcionada por productores avícolas independientes del municipio de Cadereyta de Montes, Qro. Como se mencionó anteriormente, se trata de un desecho al que no se le da otra utilidad y no representa ningún ingreso económico.

La pluma fue primero lavada con una solución de agua y etanol al 50% para retirar residuos de grasa y sangre. Posteriormente fue secada totalmente, y finalmente, se procedió a separar de manera manual, la barba del raquis (*Fig. 27 a y b*).

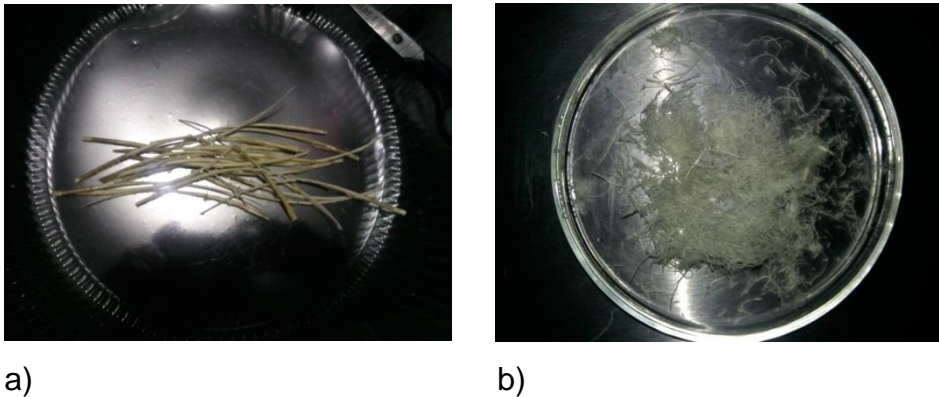


Fig.27 Muestras preparadas de: a) raquis, b) barba de pluma.

La barba fue simplemente separada del cálamo. En cuanto al raquis, fue necesario reducirlo longitudinalmente con ayuda de tijeras manuales. Ambas fibras, fueron molidas, Para esto utilizamos un molino de la marca IKA MF10 (*Fig. 28*) operado a una potencia de 500 ± 75 W y un tamaño de criba de 1 mm,

- Para las fibras de queratina una velocidad de rotación de 3200 rpm y en un tiempo de 900 s.
- Para el PLA, una velocidad de rotación de 3100 rpm y por un tiempo de 600s.

El procedimiento anterior nos permitió obtener fibras de queratina, con una relación de aspecto aproximada de 1mm, valor que queda determinado por el tamaño de criba utilizado en la molienda.



Fig.28. molino IKA MF10

Una parte de los refuerzos obtenidos fue sometida al siguiente tratamiento químico con el objeto de mejorar los refuerzos de fibra y raquis así como la afinidad con la matriz polimérica. En una solución bajo un pH básico de 13, utilizando hidróxido de sodio (NaOH), de acuerdo con la referencia del papel indicador marca CRISA (Fig. 29.), se colocaron 5 g de refuerzo y 500 mL de solución de NaOH 0.1 N, que se calentó durante 5 horas para mantener una temperatura de 50 ± 02 °C, con agitación magnética (Franco Castillo, 2013) a 125 rpm. (Franco Castillo, 2013).

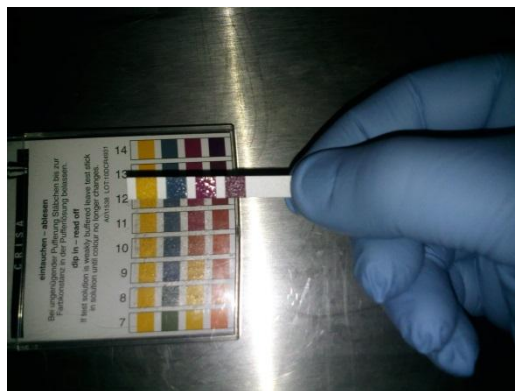


Fig. 29. Verificación del pH de la solución, con la escala de referencia.

3.2 Programación de experimentos:

Nuestro propósito consiste en estudiar el sistema PLA-Queratina, cubriendo tanto la geometría hexagonal como la auxética, cada una con tres diferentes porcentajes de refuerzo y cuatro diferentes tipos de refuerzo. El programa anterior corresponde, por lo tanto, con 24 materiales diferentes. La nomenclatura que permite distinguir los 24 materiales se detalla en la tercera columna de la tabla 7, tomando en cuenta que cada una debe ser precedido por una A o una H según si la geometría es auxética o hexagonal. Por ejemplo, correspondiente a PLAB2 tenemos tanto APLAB2 como HPLAB2 con un porcentaje de barba del 0.5 %.

Tabla 7: Nomenclatura de ácido poliláctico, reforzado con fibras de queratina.

Refuerzo	Porcentaje en Peso (wt%)	Nomenclatura ¹
Barba	0.5, 0.75, 1	PLAB2, PLAB3, PLAB4 ²
Barba Modificada	0.5, 0.75, 1	PLAmB2, PLAmB3, PLAmB4
Raquis	0.5, 0.75, 1	PLAR2, PLAR3, PLAR4
Raquis Modificado	0.5, 0.75, 1	PLAmR2, PLAmR3, PLAmR4

(1) La etiqueta de cada composito, será precedido por una "A" o "H" respectivamente si es una geometría auxética o hexagonal.

(2) Los índices 2, 3 y 4 son el número de múltiplos de 0.25% que corresponden a la cantidad de refuerzo.

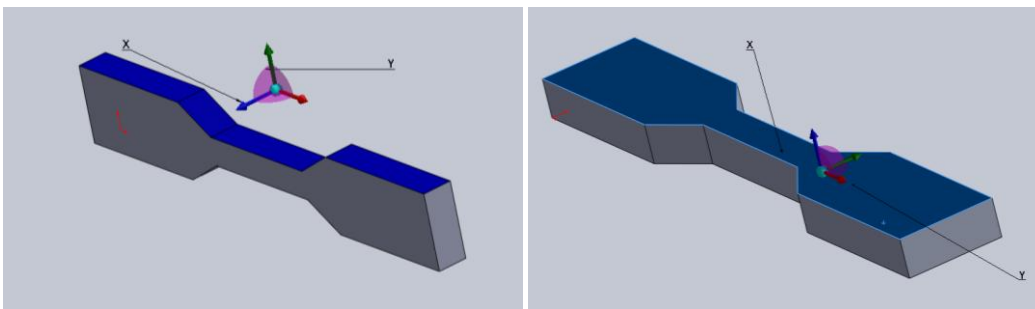
3.3 Diseño de las estructuras

Se han determinado mediante ensayos uniaxiales de tensión (Figura. 30 a y b) las propiedades mecánicas de máxima resistencia a la ruptura, modulo elástico (E), deformación, resistencia máxima a la tensión, con ayuda de un equipo de maquina universal marca INSTRON, con la colaboración de CINVESTAV.



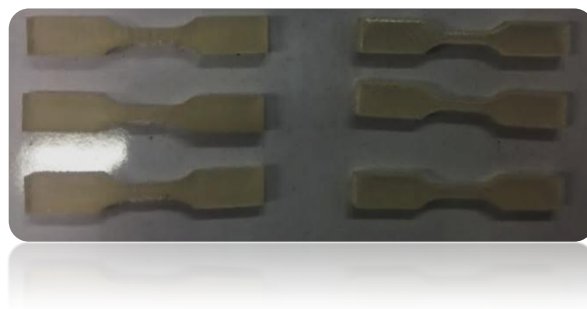
Fig 30 Ensayo de tensión a probeta de filamento de PLA

Dichas propiedades fueron obtenidas, de probetas impresas en dos direcciones, esto es así pues como ya se había abordado antes, en base a la literatura es preciso obtener, propiedades es dos ejes, que corresponden a al menos dos posibles orientaciones en la manera de imprimir. A. Hao, A. y Liang, R. (2017). Fig. 31



a)

b)



c)

Fig.31 Probetas para ensayos de tensión: a) Impresa perpendicular al eje y, b) perpendicular a x, c) probetas finales.

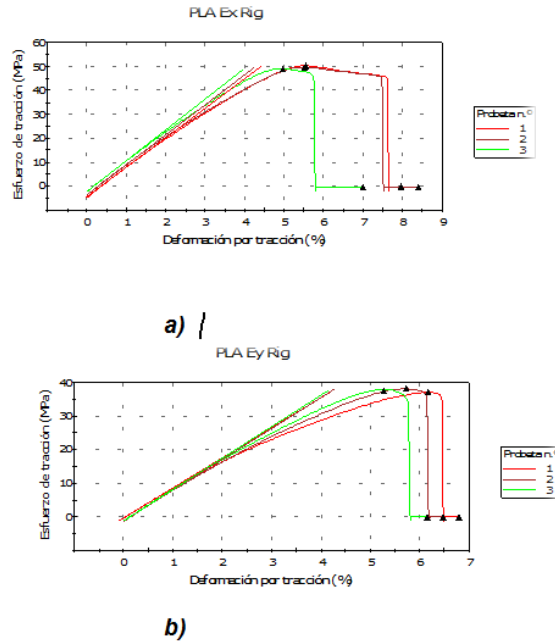


Fig 32. Graficas de esfuerzo-deformación; a) en la dirección x, b) dirección y.

Los resultados de las pruebas uniaxiales demuestran que el PLA rígido es superior en cuanto a resistencia a la tensión, de la misma manera que sus pendientes asociadas al módulo de Young, pese a no ser suficientes los especímenes para calcular esta última y por consiguiente lo limitado de las iteraciones del equipo. Figura 32. a y b. No obstante su deformación asociada a este mismo esfuerzo es mucho menor en comparación al PLA flexible. Figura 32. c y d.

Lo anterior se resume en la siguiente tabla:

Tabla:8 Propiedades obtenidas del ensayo de tensión.

PLA	Esfuerzo de tracción a Rotura (Estándar) (MPa)	Deformación por tracción a Rotura (Estándar) (%)	Módulo (Automático de Young)(MPa)	Máximo Esfuerzo de tracción (GPa)
Ey rig	37.7	6.47	917.27	0.056
Ex rig	49.6	7.78	1257.30	0.34

De la tabla anterior y conociendo los valores intrínsecos de los módulos, se pueden resolver las siguientes ecuaciones simultáneas (29 y 30) (Ingrole, Hao, & Liang, 2017) y de esta manera determinar los parámetros h y t , correspondientes a las dimensiones de las estructuras auxéticas y convencionales:

$$E_1 = E_s \left(\frac{t}{\ell} \right)^3 \frac{\cos \theta}{\left(\frac{h}{\ell} + \sin \theta \right) \sin^2 \theta} \quad (29)$$

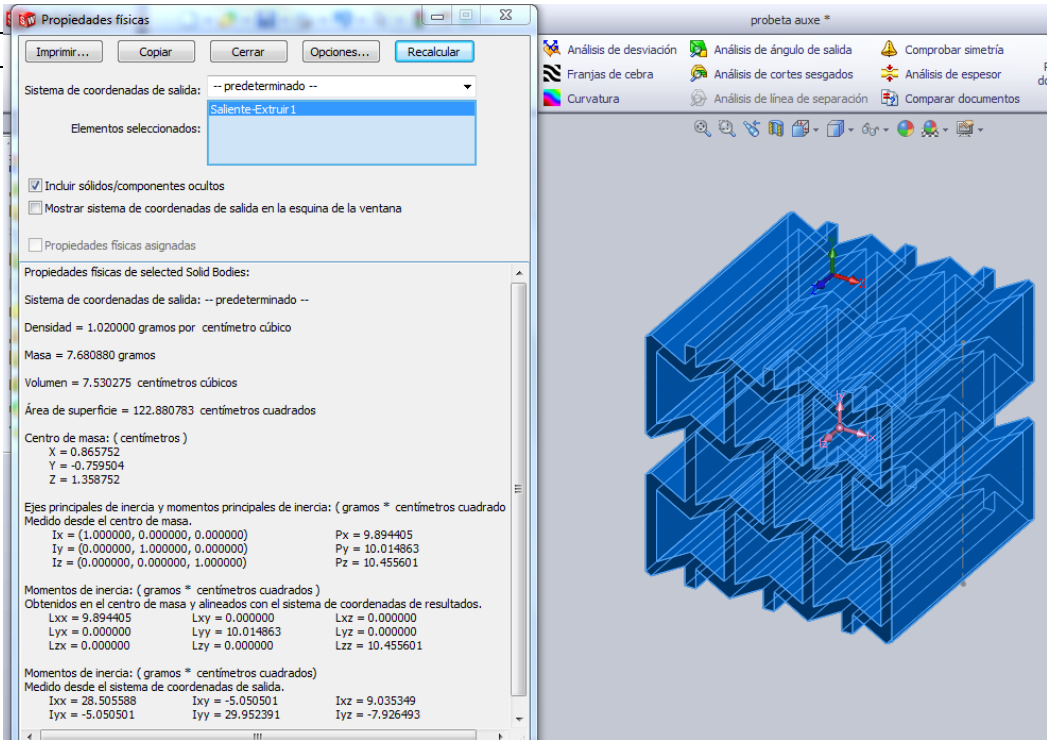
$$E_2 = E_s \left(\frac{t}{\ell} \right)^3 \frac{\frac{h}{\ell} + \sin \theta}{\cos^3 \theta}; \quad (30)$$

$$\nu_y^* = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_y} = \frac{(h/l + \sin \theta) \sin \theta}{(\cos \theta)^2} \quad (31)$$

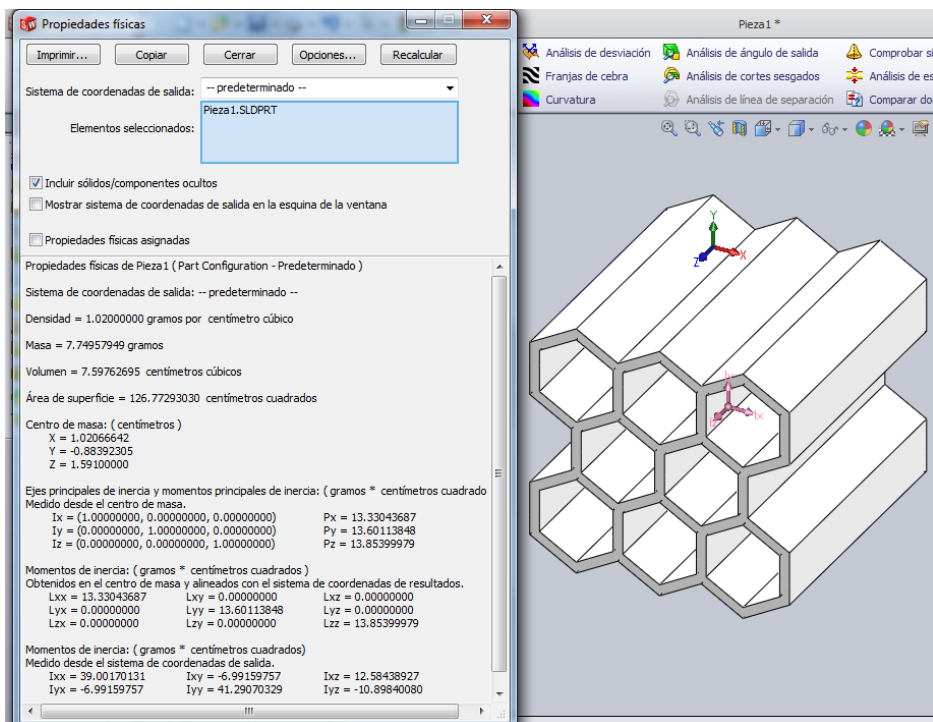
$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{t/l(h/l + 2)}{2 \cos \theta (h/l + \sin \theta)} \quad (32)$$

$$G_{12} = E_s \left(\frac{t}{\ell} \right)^3 \frac{\frac{h}{\ell} + \sin \theta}{\left(\frac{h}{\ell} \right)^2 \left(1 + \frac{h}{4\ell} \right) \cos \theta} \quad (33)$$

Por otra parte con la ayuda del software, solids Works, se calculó la densidad relativa sustituyendo en (32), dicho valor y el de la densidad intrínseca, para cada geometría propuesta. Figura. 33 a y b.



a)



b)

Fig 33. Aproximación de la densidad para las geometrías: a) Auxético, b) hexagonal.

		Auxético	Convencional
l	Longitud de los ligamentos inclinados	5.2mm	5.2mm
h	Longitud de los ligamentos horizontales	21.435mm (res.29 y30) 11.31mm (ec.32)	5.2mm
t	Espesor de ligamentos	0.0012mm	0.0012mm
θ	Ángulo de ligamento inclinado	-30°	30°
ρ	densidad de la estructura.	1.020g/cm³	1.0199g/cm³
ρ_s	Densidad intrínseca	1.25g/cm ³ (*)	1.25g/cm ³ (*)
ρ/ρ_s	Densidad relativa	0.816	0.815
E_1	Modulo E en el eje x	1.275x10⁹Pa	1.275x10⁹Pa
E_2	Modulo E en el eje y	.917x10⁹Pa	.917x10⁹Pa
E_s	Modulo E intrínseco	3.6x10 ⁹ Pa (*)	3.6x10 ⁹ Pa (*)

Tabla 9. Parámetros obtenidos, para dimensiones de las celdas unitarias

(*) Fuente: Akbary, A. y Majumder, M. (2016) *Polylactic Acid (PLA)Carbon Nanotube Nanocomposites*. 283-294.

De la tabla 9. Se advierte que después de resolver (29 y 30), el valor de h, está por encima del propuesto inicialmente en este proyecto que es de **11.29mm**, de acuerdo a la geometría del trabajo que sirvió de referencia a este proyecto. Por el contrario aquel calculado mediante la densidad relativa, se ajusta muy bien.

De esta manera finalmente los diseños de las estructuras unitarias, tipo panel, han quedado satisfactoriamente justificados. Figura.34.

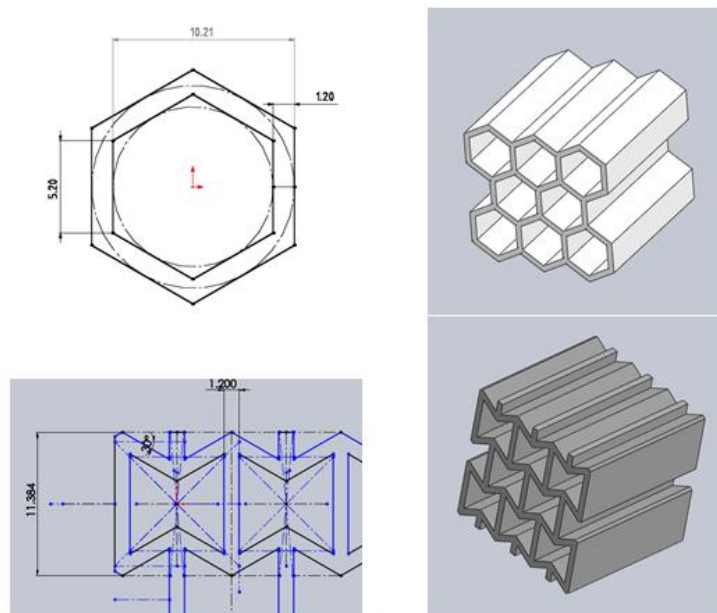


Fig. 34. Diseño final de celdas unitarias y probetas mediante solids Works.

3.4 Síntesis de los materiales compuestos.

Una vez que el diseño las geometrías han quedado finalmente establecidas, se procedió a establecer los parámetros de extrusión que consisten en tiempo de mezclado (el cual se fijó en media hora a aproximadamente 200 rpm) e intervalo de temperaturas de los materiales compuestos, es decir, los filamentos con los cuales se imprimieron las estructuras anteriores. Después de evaluar diferentes rangos de temperatura se establecen los siguientes intervalos, ya que estos presentaron mejor calidad en el filamento obtenido, caracterizado por una sección transversal constante, menos burbujas de aire y un flujo también constante tabla 10.

Tabla 10. Intervalo de temperaturas para extrusión de los sistemas.

Refuerzo	%Refuerzo (fibras de Queratina)	(DT°C)
Raquis y raquis modificado	0.5, 0.75, 1	(189-196.3)
Barba y barba modificada.	0.5, 0.75, 1	(185-191.5)

De esta manera ha podido ser extruidos ya parte de los filamentos que se utilizaron, todos con un calibre aceptable de $1.8\pm 0.2\text{mm}$, Fig.35.



Fig.35 Aspecto de los filamentos de los sistemas PLA-Queratina

3.5 Impresión 3D

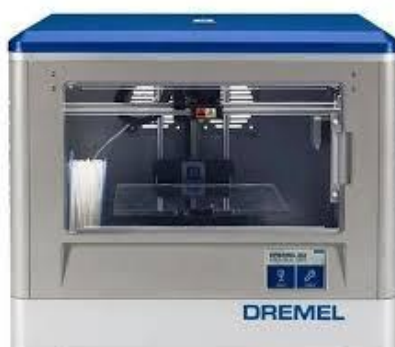
Cualquiera de varios procesos para fabricar objetos tridimensionales, mediante la superposición secuencial de secciones transversales bidimensionales, una encima de otra. El proceso es análogo a la fusión de tinta o tóner sobre papel en una impresora (de ahí el término impresión), pero en realidad, es la solidificación o unión de un líquido o polvo, en cada punto de la sección transversal horizontal, donde se deposita material sólido. En el caso de la impresión 3D, la estratificación se repite cientos o miles de veces hasta concluir todo el objeto, en toda su dimensión vertical. Con frecuencia, la impresión 3D se emplea, para producir rápidamente prototipos de plástico o metal durante el diseño de nuevas piezas, aunque también se puede utilizar para fabricar productos listos, para la venta a los clientes. Los objetos fabricados en impresión 3D van desde figuras de plástico y patrones de moldes, hasta piezas de acero para maquinaria o implantes quirúrgicos de titanio. (Garzon Hernandez, Garcia Gonzales, Jérusalem, & Arias, 2020) .

3.5.1 Modelado por deposición fundida (FDM)

Es una tecnología de impresión 3D basada en extrusión a una temperatura usualmente de 200°C, necesaria para que el material, se funda. Los materiales de construcción utilizados en FDM, son polímeros termoplásticos y vienen en forma de filamento. En FDM, una pieza se fabrica depositando selectivamente material fundido capa por capa en una ruta definida por el modelo CAD. Debido a su alta precisión, bajo costo y gran selección de materiales, FDM es una de las tecnologías de impresión 3D más utilizadas en todo el mundo.

3.5.2 Impresión

El diseño realizado



de las estructuras.

en solids works, con

fomato .STL, (Figura.33) fue convertido a formato .G3DREM con el programa DREMEL 3D IDEA BILDER, como se observa en la (Figura. 37). El cual proporciona las instrucciones y coordenadas que seguirá la impresora 3D Dremel 3D20 (Figura.36). En este programa se establecen los parámetros de impresión: temperatura de extrusor de 230°C; velocidad de deposición de 45 mm/s; velocidad de desplazamiento de 80 mm/s; orientación del entramado de 45°; y densidad del 100%. Dada la sección destacadamente constante de los filamentos, no fue necesario rectificado alguno y la impresora fue alimentada directamente. Finalmente, fueron impresas las probetas correspondientes a cada sistema a caracterizar. (Figura 38)

Fig.36 Impresora DREMEL®3D20.

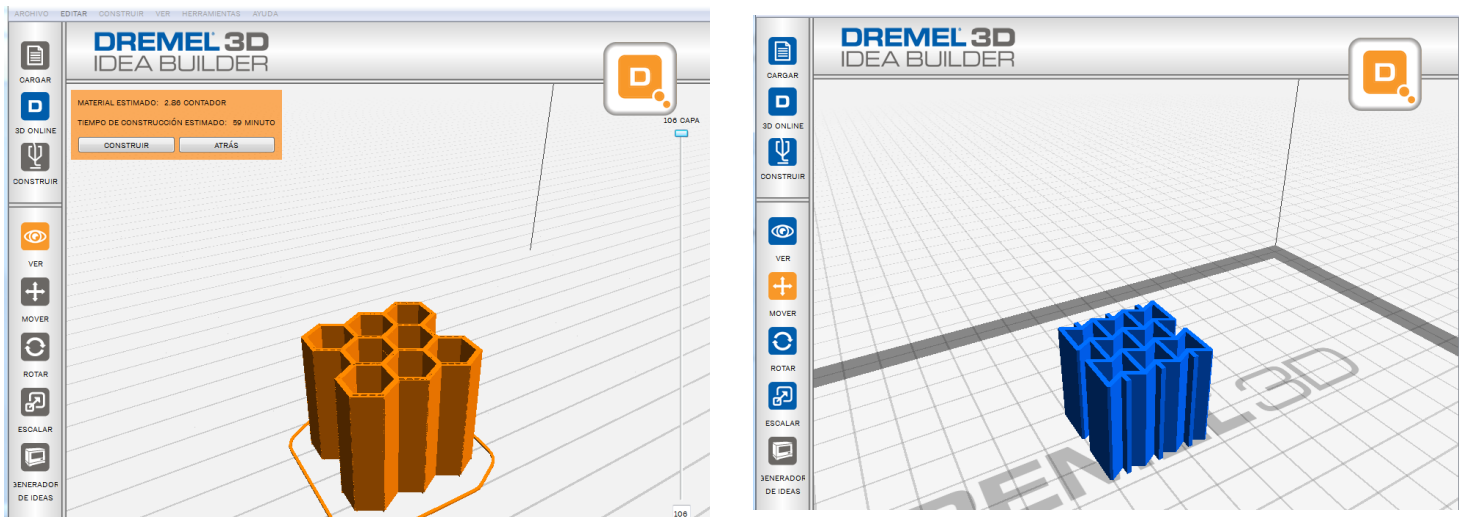
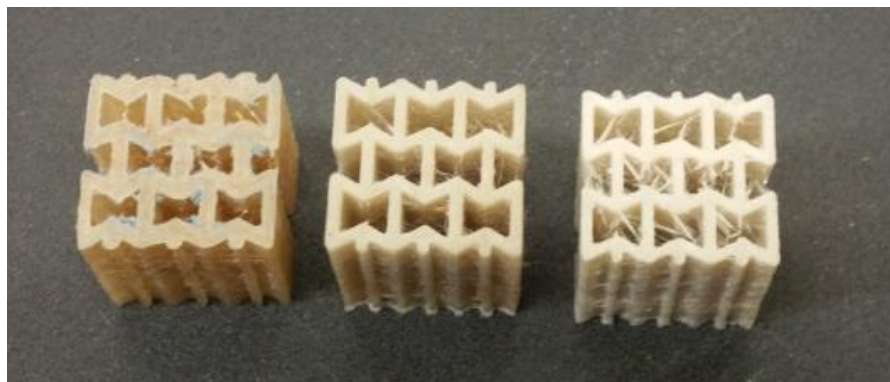


Fig.37 Modelos en formato.G3DREM.



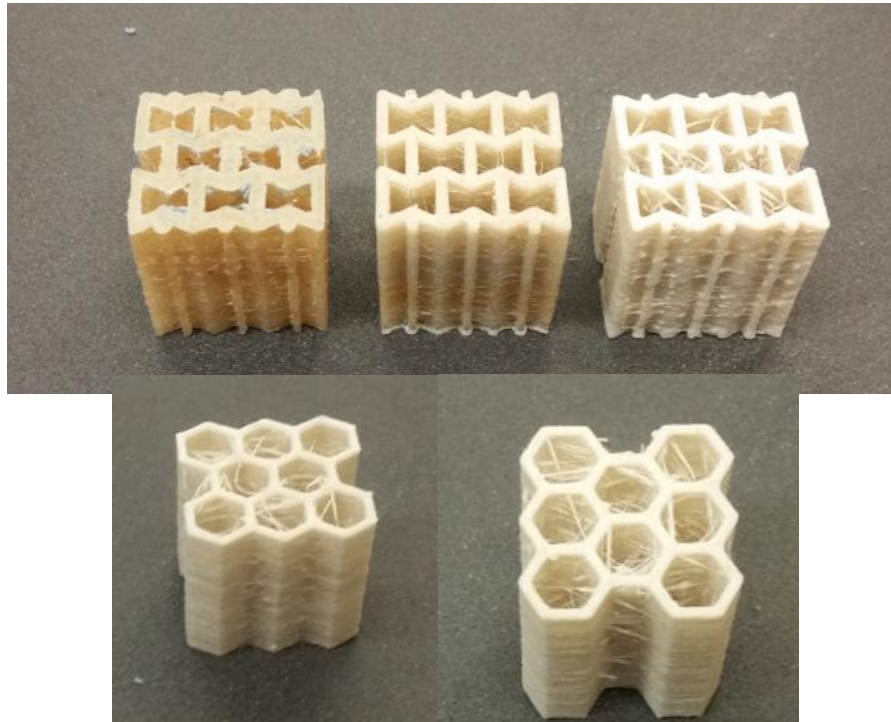


Fig.38 Probetas tipo panel.

3.6 Técnicas de Caracterización.

3.6.1 Microscopio electrónico de barrido.

Microscopio electrónico, diseñado para estudiar directamente las superficies de objetos sólidos, que utiliza un haz de electrones enfocados, de energía relativamente baja, como una sonda de electrones que se escanea de manera regular sobre la muestra. La acción del haz de electrones, (*Figura. 39*) estimula la emisión de electrones retrodispersados de alta energía y electrones secundarios de baja energía desde la superficie de la muestra.

No se requieren técnicas elaboradas de preparación de muestras para el examen en el SEM, y se pueden acomodar muestras grandes y voluminosas. Es deseable que la muestra se vuelva eléctricamente conductora; de lo contrario, no se obtendrá una imagen nítida. La conductividad generalmente se logra, depositando una película de metal, como el oro, de 50 a 100 angstroms de espesor sobre la muestra en el vacío (dicho espesor no afecta

materialmente la resolución de los detalles de la superficie). Sin embargo, si el SEM puede funcionar con 1 a 3 kilovoltios de energía, incluso las muestras no conductoras pueden examinarse sin necesidad de un revestimiento metálico.

Los electrones acelerados en un SEM, transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por las interacciones de la muestra de electrones, cuando los electrones incidentes se desaceleran en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes SEM), electrones retrodispersados, electrones retrodispersados difractados, fotones y calor. Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados se utilizan comúnmente para obtener imágenes de muestras: los electrones secundarios son más valiosos para mostrar la morfología y la topografía de las muestras.

El análisis SEM se considera "no destructivo"; es decir, los rayos X generados por interacciones de electrones no conducen a la pérdida de volumen de la muestra, por lo que es posible analizar los mismos materiales repetidamente. (Montalvo Arenas, 2010).

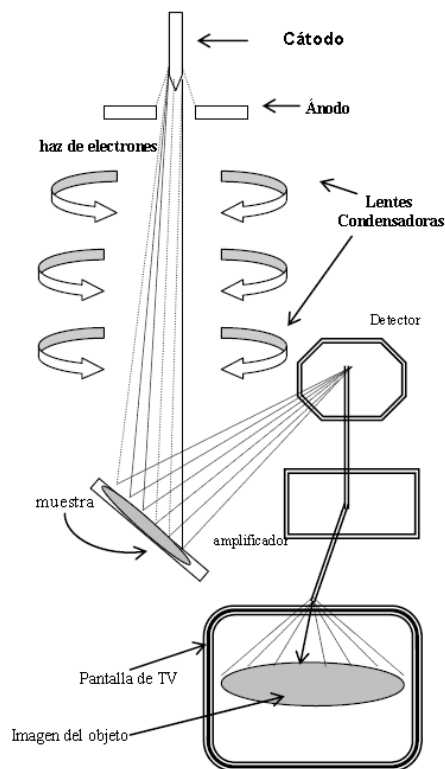


Fig. 39. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y sus componentes. (Fuente: Montalvo Arenas, 2010)

Para poder observar las muestras de refuerzos de queratina mediante SEM; estas se depositaron sobre un porta muestra conductor o "stub", posteriormente, el espécimen es recubierto con una capa de oro, para que la superficie pueda ser conductora (*Figura. 40*), dicha capa debe de ser lo más uniforme posible, de lo contrario las discontinuidades o aglutinamientos del recubrimiento, comprometerían la calidad de la imagen, dificultando con ello su posterior análisis.



Fig. 40. Muestra de queratina sobre "stub".

3.6.2 Espectrografía Infrarroja.

La parte infrarroja del espectro corresponde a frecuencias en el rango de 8×10^5 cm a 8×10^2 cm. Los dispositivos infrarrojos funcionan en el medio de este rango, que corresponde a energías de 1,1 a 11 kcal/mol. Los fotones transportados por la radiación infrarroja, no tienen suficiente energía para ocasionar transiciones electrónicas, pero pueden inducir vibraciones en los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas. La energía que se necesita, para conseguir una transición vibratoria, depende de la naturaleza de los átomos y de la clase de enlace que los une. Los átomos no son estáticos en una molécula, sino que se encuentran en constante movimiento entre sí, vibrando a frecuencias constantes alrededor de los enlaces que los conectan. Si los átomos se aproximan, las fuerzas repulsivas, aumentan y, si se alejan, la atracción disminuye.

El movimiento de tensión alternante, estiramiento y compresión (*Figura. 41*) se asemeja a dos cuerpos unidos por un resorte.

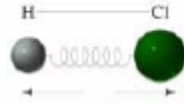


Fig.41. Vibración por tensión. (Fuente: Pavla, Lampman, Krlz, & Vyvyan, 2015).

Cuando dos átomos de diferente masa atómica se unen mediante un enlace, el átomo más ligero se aleja más que el más pesado. La absorción de energía infrarroja conduce a un aumento en la frecuencia vibratoria.

Cuando la molécula es diatómica como en (Figura. 41), solo hay un modo de vibración de estiramiento, pero cuando la molécula consta de más de dos átomos, puede haber dos modos de vibración de estiramiento, considerando el número y las posiciones relativas de dos átomos, que están unidos a un tercero. Sea el grupo metileno, (-CH₂-) del propano (CH₃CH₂CH₃), ambos enlaces C-H del metileno, pueden estirarse o comprimirse simétrica o asimétricamente:

Tensión simétrica. Sucede cuando ambos enlaces C-H del metileno del centro del propano se comprimen o se estiran de forma simultánea, (ver Figura. 41 a).

Tensión asimétrica. Sucede si uno de ambos enlaces C-H del metileno del centro del propano se comprime, a la vez que el otro se estira (Figura. 42 b).

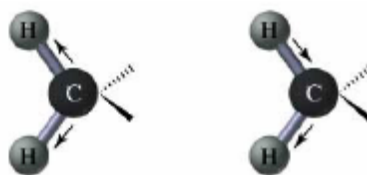


Fig. 42. Deformaciones por tensión. a) Simétrica, b) asimétrica. (Fuente: Pavla, Lampman, Krlz, & Vyvyan, 2015).

Adicional a los anteriores, existen otros tipos de vibración, como el que ocasiona variaciones en el ángulo de enlace (flexión). Este modo de vibración del enlace, cambia la posición relativa de dos átomos enlazados a otro. Sea el metileno (-CH₂-) en el propano (CH₃CH₂CH₃), ambos hidrógenos, se aproximan y se repelen, lo que provoca que el ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno

disminuya o aumente. Dependiendo del movimiento de dos átomos con respecto a otro, cada cambio en el ángulo de enlace, puede resultar en hasta cuatro modos de vibración a través de la flexión:

Cuando se produce la flexión, los tres átomos involucrados permanecen en el mismo plano:

Flexión simétrica en el plano (“Tijereteo”):

Sucede que el ángulo de enlace, incrementa y decrece a medida que los dos átomos extremos, se aproximan o se separan uno del otro. Esta distancia de aproximación, se produce en el mismo plano de los tres átomos. Este movimiento es similar a la apertura y cierre de unas tijeras. (Pavla, Lampman, Krlz, & Vyvyan, 2015) (*Figura. 43 a*).

Flexión asimétrica en el plano (“rock”): El ángulo de enlace incrementa y decrece, debido a que el átomo del centro, se aproxima a uno de los extremos y en consecuencia, se aparta del otro, conservando el mismo plano, los tres átomos, su nombramiento “rock” se deriva, de asemejarse entre esta vibración, y el movimiento de dos personas, danzando “rock-and-roll” (Pavla, Lampman, Krlz, & Vyvyan, 2015) (*Figura. 43 b*).



Fig. 43. Deformaciones por flexión en el plano. a) Simétrica tijereteo. b) asimétrica “rock”. (Fuente: Pavla, Lampman, Krlz, & Vyvyan, 2015).

Existirán dos tipos de flexión, si la vibración, coloca a los tres átomos que participan, fuera del plano original que tienen en común o xy:

Flexión simétrica fuera del plano (“torsión”): El ángulo que los enlaza decrece e incrementa, debido a que los dos átomos extremos, se aproximan o se retiran entre sí. Esto sucede fuera del plano construido por los átomos que participan. (*Figura. 44 a*).

Flexión asimétrica fuera del plano (“Aleteo El ángulo que los enlaza decrece e incrementa, debido a que el átomo del centro, se aproxima a uno de los extremos y en consecuencia, se aparta del otro, conservando el mismo plano. Esta vibración del átomo del centro, sucede fuera del plano integrado por los tres átomos participantes. (Figura. 44 b).

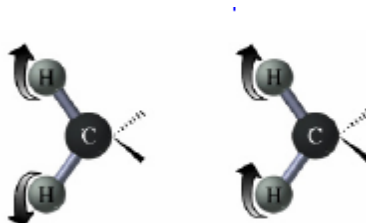


Fig. 44. Vibraciones por flexión fuera del plano. a) Simétrica (torsión). b) asimétrica aleteo. (Fuente: Pavla, Lampman, Krlz, & Vyvyan, 2015).

No obstante, el movimiento vibrante, de los enlaces, se acaba de explicar comparándolo, con el de un resorte, cabe señalar, que no es del todo exacto. En un resorte, las dos masas oscilantes, pueden vibrar en cualquier amplitud o frecuencia, mientras que las vibraciones de las moléculas tienen valores discretos o cuantizados, conocidos como estados vibratorios. La molécula absorberá radiación infrarroja, únicamente, si la energía de los fotones, esté cercana a la diferencia de energía, entre un estado vibratorio y el inmediato arriba de este. De manera general, las moléculas están en el mínimo estado de energía, y la absorción de luz que da como resultado un espectro infrarrojo es una consecuencia de que las moléculas se elevan al siguiente estado superior (Pavla, Lampman, Krlz & Vyvyan, 2015). La absorción de radiación infrarroja por una molécula, precisa, que el enlace que va a vibrar, posea un momento dipolar, para que vibre a una frecuencia más elevada. Está directamente conectada la intensidad de absorción de la luz infrarroja, con la magnitud del momento dipolar, en consecuencia, entre más grande sea el momento dipolar, mayor será la absorción. Sea la absorción infrarroja de O-H es mayor que la de C-H por ser O-H, más polar (Pavla, Lampman, Krlz & Vyvyan, 2015).

Casi todos los grupos funcionales, tienen bandas de absorción distintivas, entre 4.000 y 600 cm^{-1} . Los espectros infrarrojos se trazan como gráficos de absorbancia versus número de onda (Pavla, Lampman, Krlz & Vyvyan, 2015).

3.6.2.1 Espectrómetro infrarrojo.

El espectrofotómetro infrarrojo (*Figura. 45 a y b*) consta de un emisor de radiación infrarroja, generalmente en una varilla de material cerámico. Se divide en dos haces la radiación emitida por este emisor conforme pasa a través de un conjunto de espejos. Uno de los dos haces pasa por una cubeta que contiene una solución del compuesto orgánico a analizar (haz de muestra), a la vez que el otro, pasa por una cubeta que contiene únicamente el disolvente (haz de referencia). Luego, los dos haces se dirigen a un dispositivo que pasa alternativamente un haz y luego el otro (interruptor giratorio). El haz es conducido a la rejilla de difracción, donde se descompone en sus componentes de longitud de onda (espectro IR). Tales radiaciones, separadas según su valor de longitud de onda, atraviesan una rendija y llegan al detector. Este último, es un alambre embobinado, y su resistencia se incrementa, como consecuencia al calor generado por la radiación que incide. De esta manera, la resistencia del detector, es función de la radiación y su intensidad. El interruptor giratorio, alterna la llegada de los haces de muestra, al detector, del haz de referencia, se puede entonces comparar tales señales, por medio de circuitos eléctricos. Dado que la absorbancia del solvente es la misma en ambas cubetas, su efecto se puede restar y el registrador solo obtiene las señales debido a la absorbancia de la muestra.

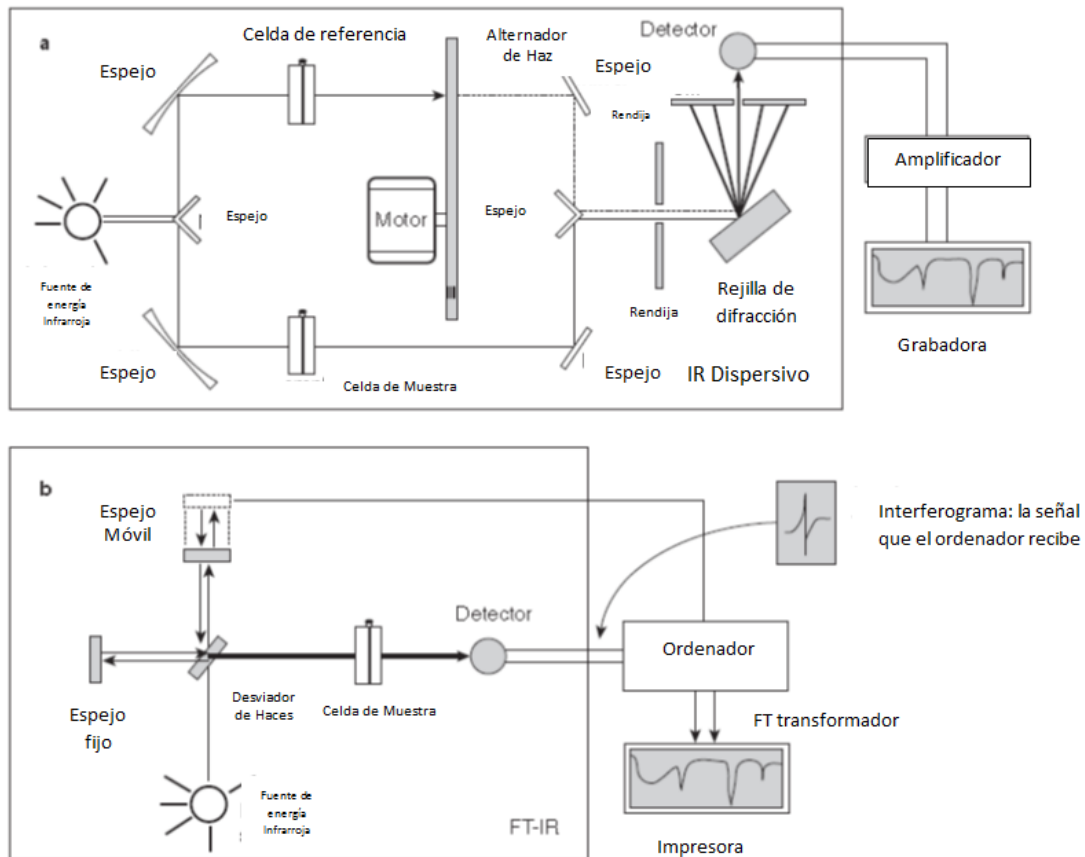


Fig. 45: Espectrómetro de Infrarrojo a) Dispersivo, b) Por transformada de Fourier. (Fuente: Pavla, Lampman, Kriz, & Vyvyan, 2015).

La técnica con la que se caracterizó estructuralmente los refuerzos, fue la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (*Figura. 44. b*) (FTIR, por sus siglas en inglés), la cual se utilizó para identificar los grupos funcionales,. Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular.

3.6.3 Caracterización Acústica.

3.6.3.1 Determinación experimental del coeficiente α

Debido a que no se dispone de un método o instrumento específico para determinar esta propiedad física, a saber, se realizó un intento con transductores de alta frecuencia (ultrasónicos), que sin embargo no se consiguió detectar repuesta alguna en estos materiales, fue necesario montar

un experimento cuyos detalles se describen a continuación, y hacer continuas modificaciones en el proceso.

3.6.3.1.1 Transductor electroacústico.

Un transductor electroacústico convierte las oscilaciones acústicas en eléctricas y recíprocamente los campos eléctricos en ondas mecánicas. La mayoría de ellos convierte la energía acústica en eléctrica (Amaya A., 2017). Una de sus características principales, es la sensibilidad D , que es la relación entre la tensión (U) de salida del transductor y la presión sonora (p) que actúa sobre él. (Saposhkov, 1970)

$$D = \frac{U}{p} \quad (46)$$

3.6.2 Transductor piezoeléctrico.

Este tipo de transductores utiliza el efecto piezoeléctrico al deformarse la lámina generalmente algún cerámico (titanato de bario y otros), se produce su polarización, es decir, en las caras de la lámina aparecen cargas eléctricas. Pegando electrodos metálicos a las dos caras opuestas de la lámina, entre ellos se obtendrá una diferencia de potencial proporcional a la magnitud de la deformación de la lámina, originado por su flexión transversal (Amaya A., 2017).

El factor de acoplamiento electromecánico de los transductores es inversamente proporcional a la frecuencia.

$$K_{ac} = \frac{K_0 l^2}{\omega h^2} \quad (47)$$

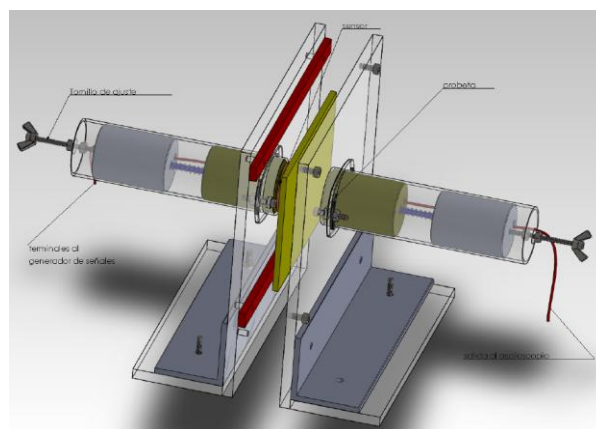
Donde h es el espesor de la lámina, l su longitud y K_0 el coeficiente de efecto piezoeléctrico.

Los materiales que mejor sirven para la elaboración de transductores son el titanato de bario y otros materiales similares de cerámica, que trabajan en cualquier rango de temperaturas. (Saposhkov, 1970)

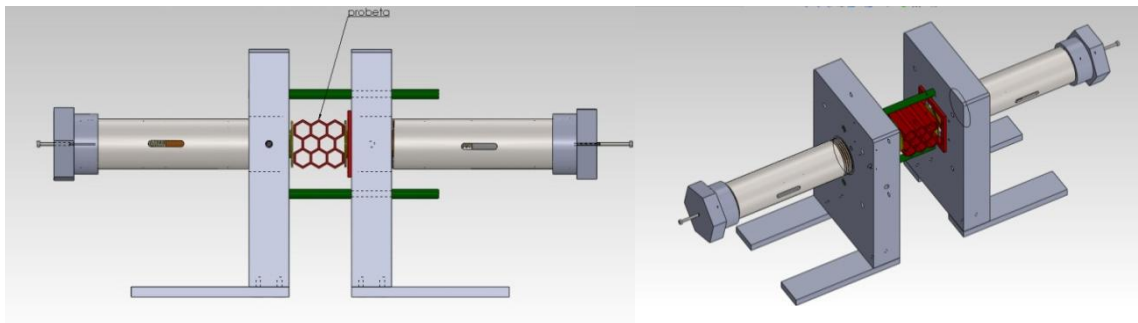
3.6.3.1.2 Diseño e instrumentación para obtener el coeficiente α

Sin embargo los transductores, por si solos dejan pasar mucho ruido a la señal que se desea estudiar, pues son sensibles a cualquier perturbación, como vibraciones del entorno, debido a ello fue necesario diseñar un dispositivo capaz de reducir esas perturbaciones, el cual además asegura que gran parte de la señal emitida, sea convenientemente dirigida a las probetas (*Figura.46*).

En esta investigación se utilizó el dispositivo que le precede a este trabajo (Amaya A., 2017), pero se encuentra que el momento generado por las cargas de los extremos, induce a lecturas erróneas, dado el creep, y la nada despreciable flexión de los materiales ahí utilizados. (*Figura.46, a*). Se decide, diseñar un dispositivo con la misma configuración, pero sustituyendo los materiales poliméricos por aluminio industrial, esto permitió, reducir notablemente los efectos anteriores producto de las cargas estáticas. (*Figura.46, b,c y d*).

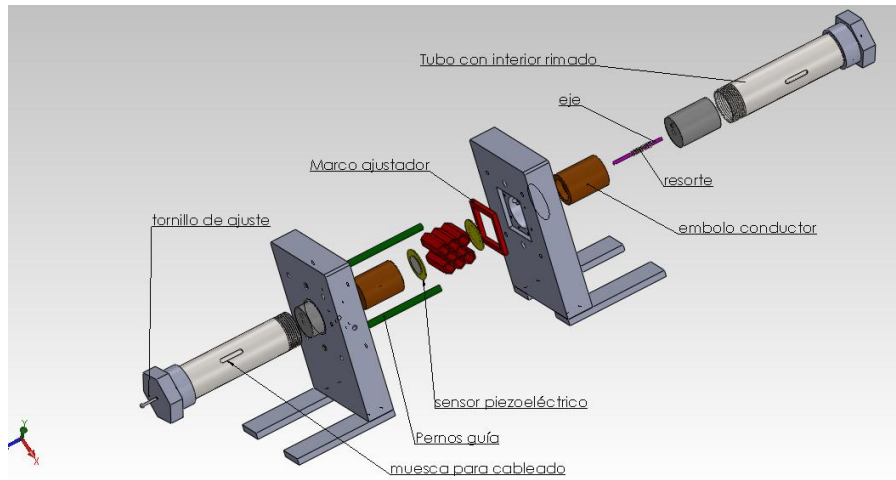


a)



b)

c)



d)

Fig 46 Diseño implementado para la obtención del coeficiente de absorción acústica. Diseñado en solids works®. a) Dispositivo utilizado en (Amaya A., 2017). Diseño modificado b) vista frontal, c) vista isométrica y d) elementos.

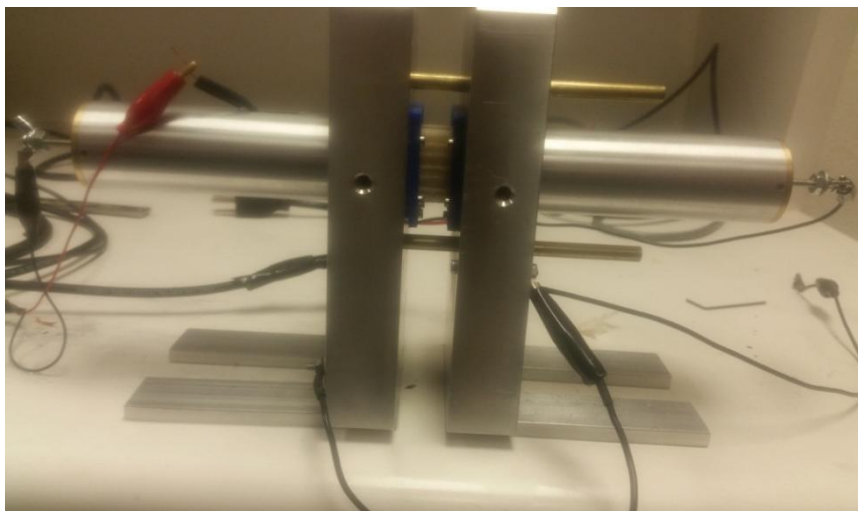


Fig 47 Dispositivo implementado final.

El dispositivo (Fig. 47) fue implementado a un montaje, para completar la instrumentación del experimento (Fig. 48 y 49) y de esta manera, obtener el coeficiente de absorción de sonido.

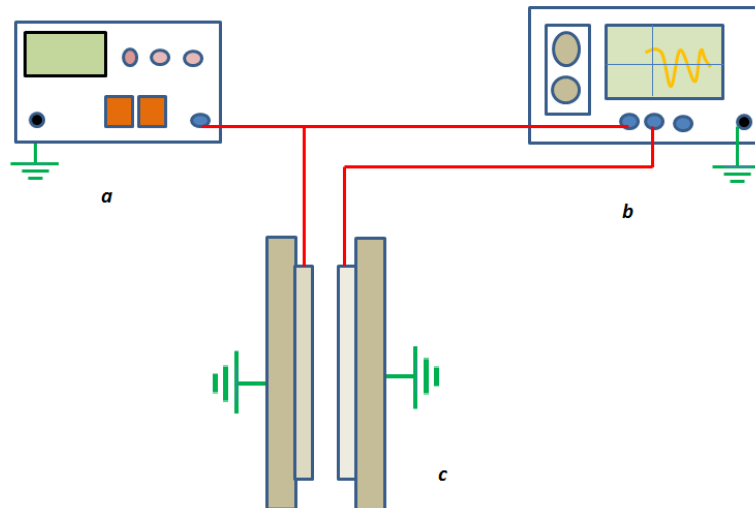


Fig. 48: Instrumentación del experimento acústico. a) Generador de señales, b) osciloscopio, c) sensores.

Dicho montaje además del dispositivo desarrollado, está integrado por un generador de señales que permite producir diferentes trenes de onda, y un osciloscopio digital Tektronix TBS1164[®].



Fig.49 Montaje del experimento de determinación de α .

En el montaje, se induce una señal senoidal de voltaje, mediante el generador de señales, a una frecuencia de aproximadamente 5 KHz, esta señal eléctrica se convierte en una onda mecánica que viaja a través del material, hasta

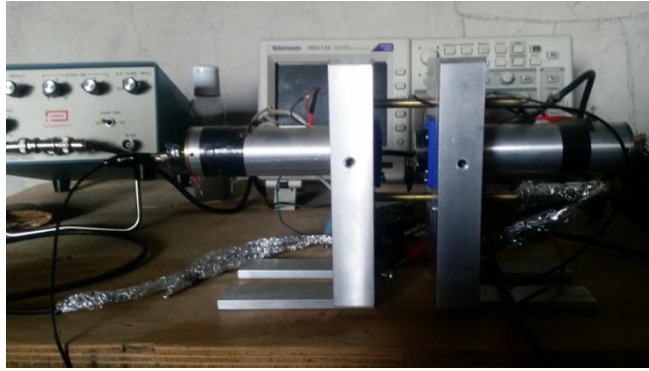
alcanzar el otro sensor, el cual vuelve a convertir esta onda en una señal eléctrica, que puede ser procesada en el osciloscopio, ambas señales, tanto la de entrada como la de salida, son registradas y caracterizadas en el osciloscopio.

3.6.3.1 Determinación experimental de la velocidad del sonido

Adicional a la obtención del coeficiente de absorción, se obtuvo la velocidad del sonido en para cada estructura. Modificando el dispositivo original, el primer intento para medir esta velocidad, fue utilizando el experimento anterior(Figura.48), pero sustituyendo el generador de señales por un circuito generador de pulsos (Figura.50). Sin embargo no fue posible, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios. Se decidió entonces sustituir uno de los sensores piezo eléctricos, por una aguja estereofónica (Figura.51) y el resultado mejoro mucho, a este montaje. Se le agregó además un circuito amplificador que mostró una señal mucho más clara, finalmente se rediseña el dispositivo original, como se ve en (Figura.52) y es con este que se logra determinar la velocidad para cada sistema, cabe destacar que las piezas de este nuevo dispositivo, fueron manufacturadas en su totalidad con impresión (FDM).



a)



b)

Fig.50 Experimento para determinar la velocidad del sonido. a) circuito generador de pulsos, b) Dispositivo.

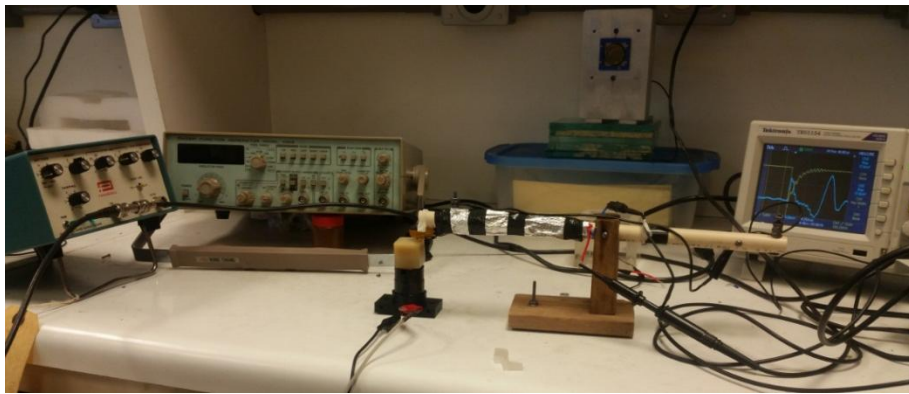
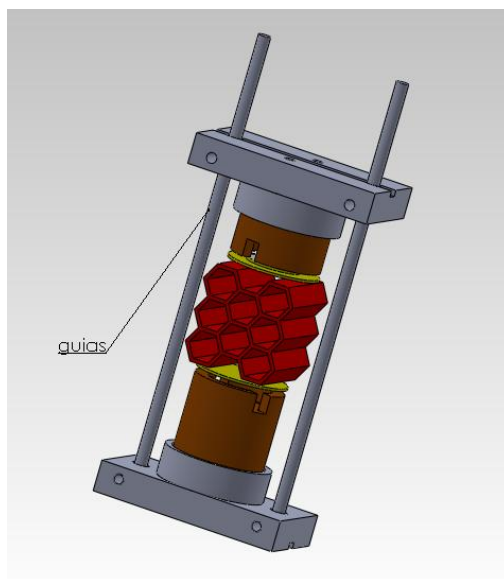


Fig.51 Aguja estereofónica.



a)

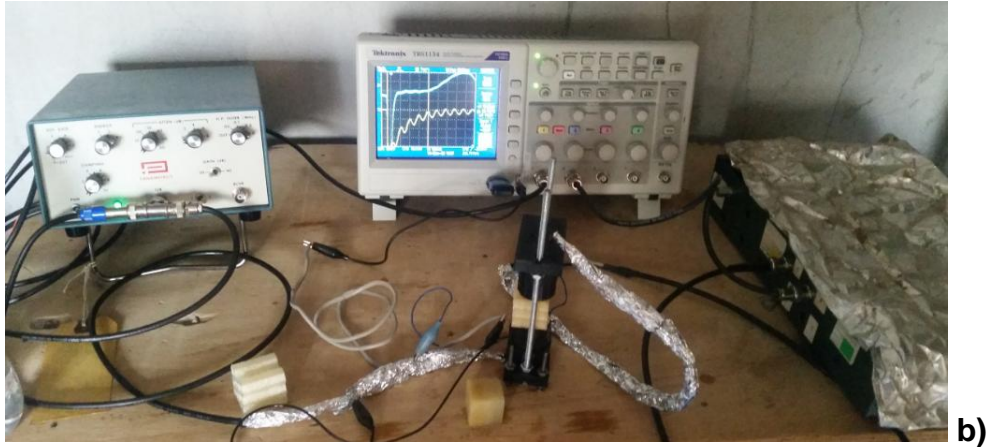


Fig.52 Dispositivo modificado, a)Modelo en Solids Works, b)Implementado en el experimento de medición de la velocidad de sonido.

3.6.3 Relación de experimentos acústicos.

Atendiendo a la expresión general de la absorción que establece que la intensidad de una onda en este caso sonora, decrece exponencialmente con el espesor del medio atravesado (véase absorción) (25).

De los experimentos realizados, se registraron los valores de tensión: pico a pico, máximo y mínimo y RMS, correspondientes a cada composito con sus diferentes espesores, cada prueba fue repetida tres veces, sumando en algunos casos una más para aquellos datos que resultaban atípicos.

Sin embargo, dada la naturaleza puntual de la aguja, era sensible a cualquier vibración y los resultados eran difícilmente reproducibles, dada la inherente anisotropía del material.

Capítulo 4

Resultados:

4.1 Fibras de queratina:

Con ayuda de la técnica de espectroscopia infrarroja, fue posible identificar los grupos funcionales que caracterizan a la queratina. En el caso del raquis (*Figura. 53*), se observa una señal en 3276 cm^{-1} correspondiente a (vibración de tensión asimétrica) $\nu_a(\text{N-H})$ del enlace, del grupo amida A, el cual ha sido atribuido a la presencia de estructura α -hélice, así como un pico localizado a 3063 cm^{-1} , de $\nu(\text{N-H})$ (vibración de tensión asimétrica), del grupo amida B (Martínez Hernández, Velasco Santos, de Icaza, & Castaño, Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers, 2005). Las bandas de 2970 a 2880 cm^{-1} corresponden a los grupos alifáticos presentes en varios aminoácidos que constituyen a la queratina. La señal a 1631 cm^{-1} es relacionada a $\nu(\text{C=O})$ grupo carbonilo del grupo Amida I, de nuevo se manifiesta la existencia de estructura proteica α -hélice (Martínez Hernández,

Velasco Santos, de Icaza, & Castaño, Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers, 2005). El pico localizado a 1518 cm^{-1} se puede atribuir a una vibración por deformación en el plano $\delta_{xy}(\text{N-H})$, perteneciente a una conformación β -plegada (Martínez Hernández, Velasco Santos, de Icaza, & Castaño, Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers, 2005). Las bandas de 1454 y 1385 cm^{-1} , son probablemente debidas a una deformación asimétrica $\delta_a(\text{C-H}_3)$ y simétrica $\delta_s(\text{C-H}_3)$ respectivamente de grupos metilo, sobre la señal que se encuentra en la región de 1235 cm^{-1} corresponde posiblemente a un estiramiento simétrico $\nu(\text{CN})$ de una amida III, también de una estructura β -plegada (Martínez Hernández, Velasco Santos, de Icaza, & Castaño, Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers, 2005), la banda de 1158 cm^{-1} , resulta de un $\nu(\text{C-C})$, de igual forma la que está situada a 1073 cm^{-1} se asocia a vibraciones del esqueleto del polipéptido. Por su parte la señal ubicada entre $700\text{-}580\text{ cm}^{-1}$, involucra la presencia de cistina, perteneciente al aminoácido de cisteína, presente en las cadenas polipeptídicas de la proteína.

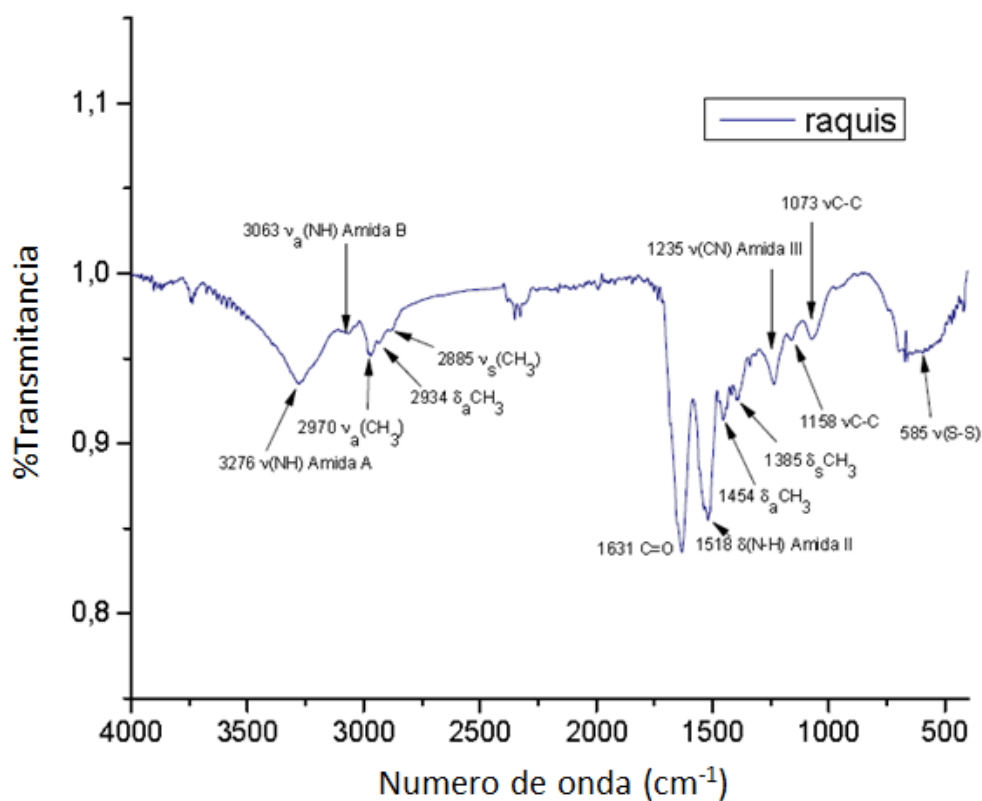


Fig. 53 Espectro FT-IR de la fibra de raquis.

En el caso del espectro de la fibra de barba (*Figura. 54*), fueron identificados básicamente las mismas bandas obtenidas para el raquis, lo cual era de esperarse pues ambos están formados por queratina las diferencias son mínimas entre uno y otro refuerzo.

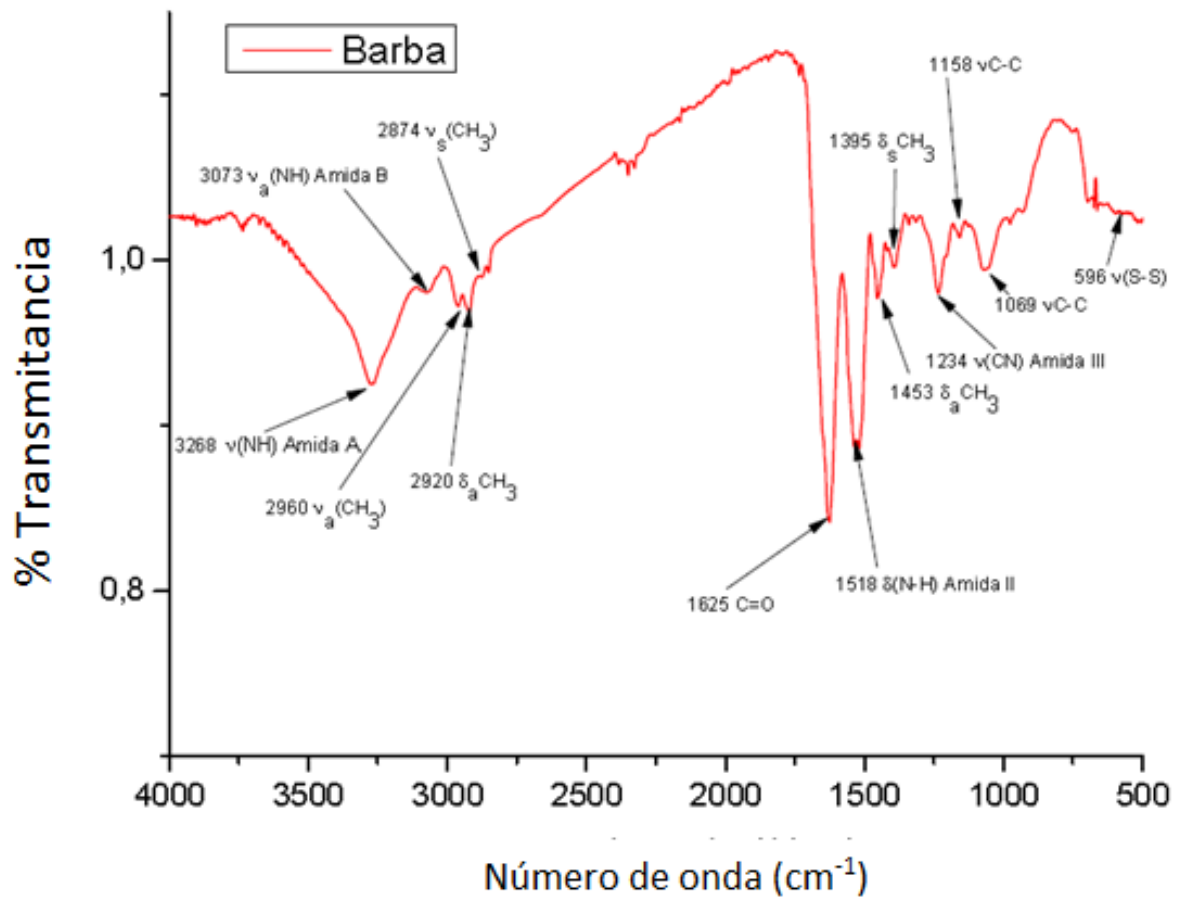


Fig. 54. FT-IR para la barba.

Tabla 11: Comparación de las bandas asociadas para las fibras de queratina

Numero de onda (cm ⁻¹)		GRUPO
Raquis	Barba	
3268	3276	$\nu(\text{NH})$ Amida A. α -hélice (*)
3073	3063	$\square \nu_a(\text{NH})$ Amida B. (*)
2960	2970	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2920	2934	$\delta_a\text{CH}_3$
2874	2885	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1625	1631	C=O(grupo carbonilo de la amida) (*)
1518	1518	$\delta(\text{N-H})$ Amida II. hoja- β (*)
1453	1454	$\delta_a\text{CH}_3$
1395	1385	$\delta_s\text{CH}_3$
1234	1235	$\nu(\text{CN})$ Amida III (*)
1158	1157	$\nu\text{C-C}$
1069	1073	$\nu\text{C-C}$
596	585	$\nu(\text{S-S})$

(*)Fuente: Martínez Hernández, Velasco Santos, de Icaza, & M. Castaño, 2005.

El análisis posterior a la modificación con pH básico de ambos refuerzos, no revela cambios en su estructura, es decir no hay corrimientos importantes en

ninguna de las bandas. En general los desplazamientos de número de onda son mínimos, apenas de una o dos unidades, además los espectros muestran el mismo comportamiento de intensidad de las señales, como se puede observar en las (Figuras 55 y 56).

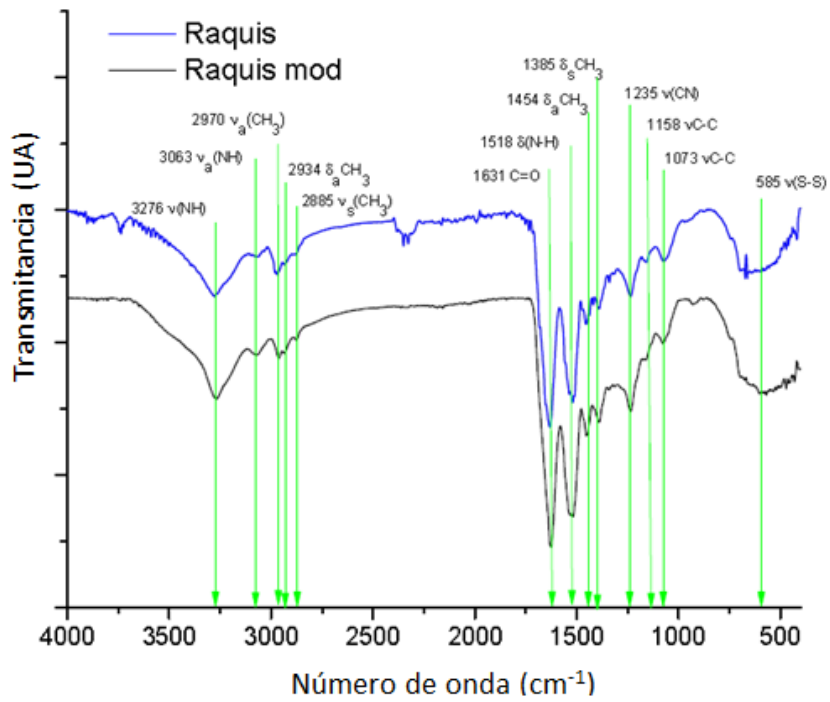


Fig. 55 Comparación de los espectros FT-IR de las fibras de raquis.

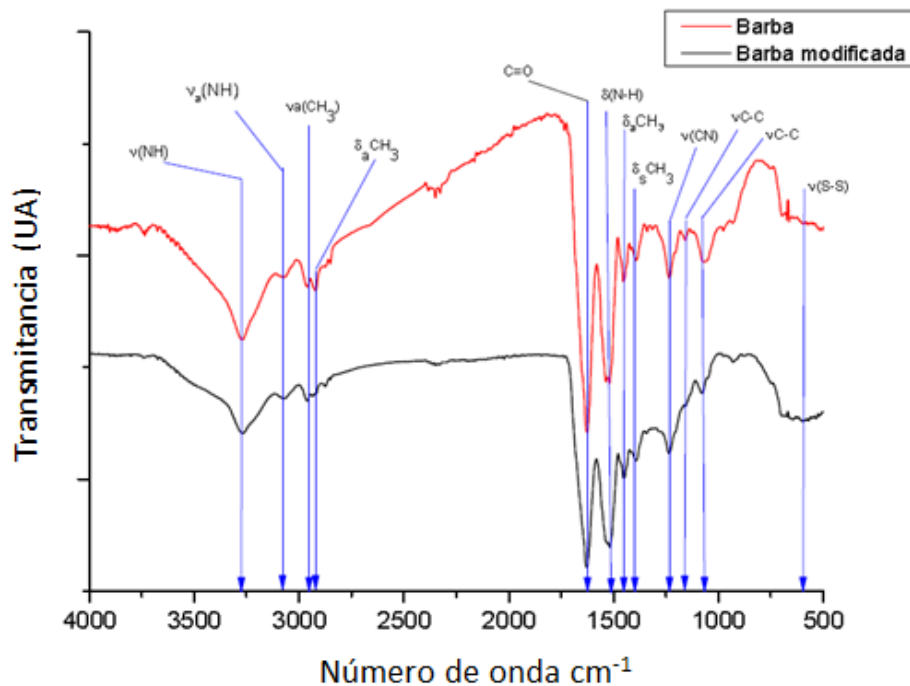


Fig. 56 Comparación de los espectros FT-IR de las fibras de raquis.

4.2 Análisis Morfológico de los refuerzos.

4.2.1 Análisis mediante microscopia electrónica de barrido para las fibras de queratina:

Con ayuda de la microscopia electrónica de barrido (SEM), se determinaron algunas características morfológicas de las fibras de queratina. En particular para el raquis a 30X (*Figura. 57 a*), se revela el daño mecánico ocasionado por el proceso de trituración debido al corte longitudinal de la fibra. También es evidente su estructura cavernosa, distribuida en celdas, que le confieren su característica rigidez, la cual se logra apreciar a 250X (*Figura. 57 b*). En la (*Figura. 57 c*), a una mayor magnificación, se muestra que existen porosidades dentro de las celdas, lo que reduce aún más la densidad del raquis, pues aumenta el espacio vacío-

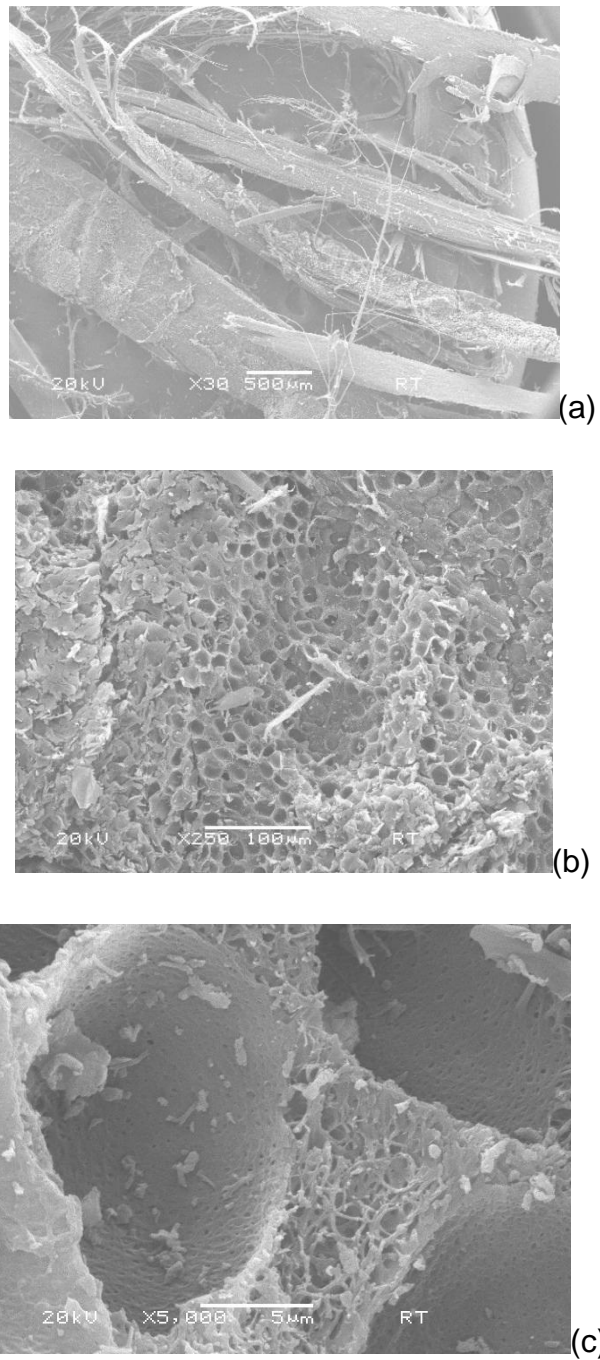


Fig. 57 Micrografías obtenidas mediante SEM de la fibra de raquis a) 30X, b)250X, c)5000X.

En las micrografías de la fibra de barba se aprecia, al igual que en las de raquis, que este tipo de fibras no conservan una geometría dimensionalmente uniforme. Estas fibras de barba presentan una serie de apéndices llamados bárbulas, que pueden ser apreciados a 1000X (*Figura. 58 a*). Una mayor amplificación (*Figura. 58 a y b*) denota la presencia de ranuras a lo largo de toda la fibra, con algunos depósitos de posiblemente queratina aún más fragmentada, que puede observarse mejor a 5000x (*Figura. 58 b*).

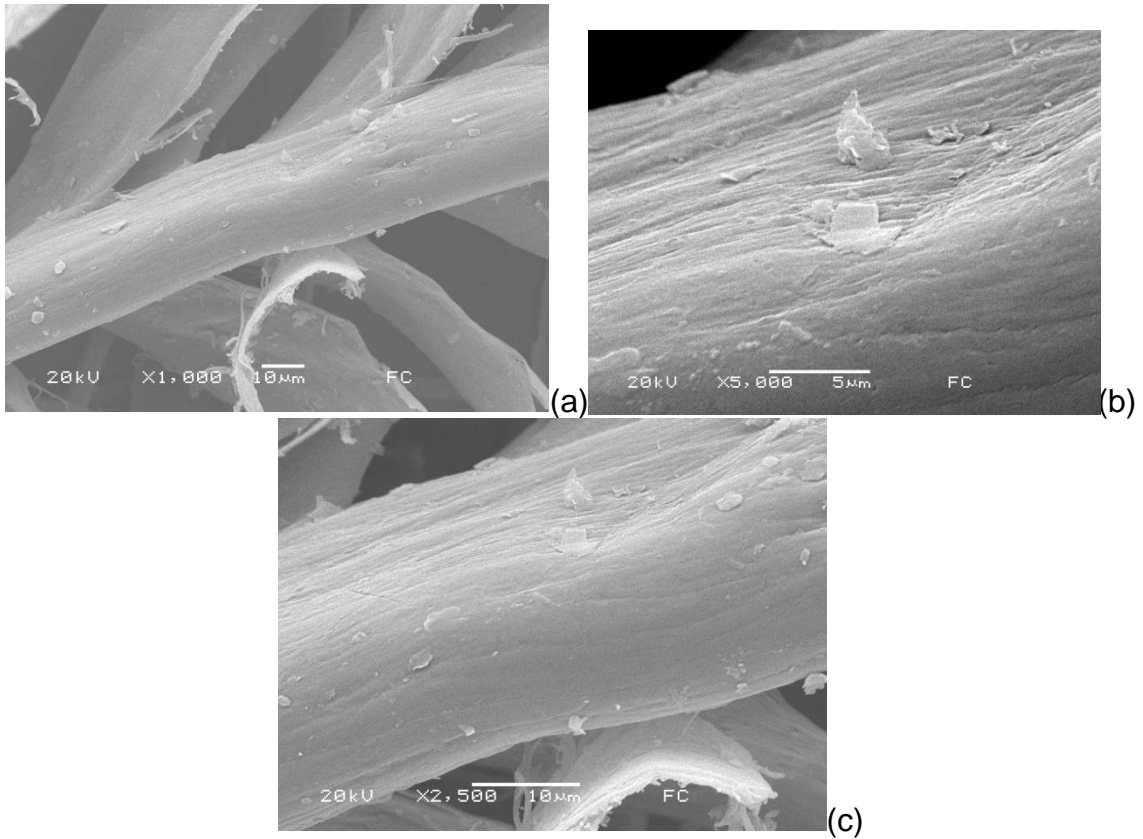
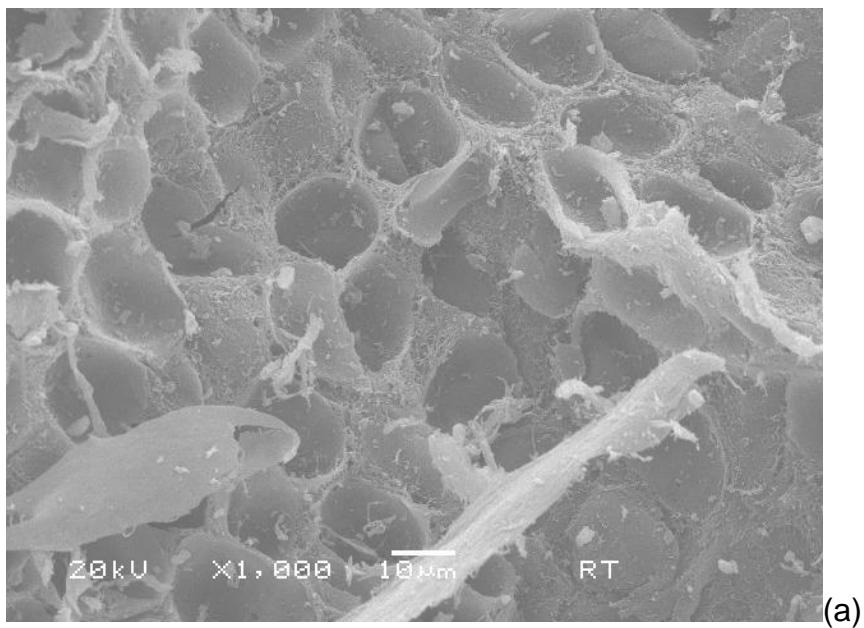


Fig. 58 Micrografías obtenidas mediante SEM de la fibra de barba a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X.

Después de la modificación con el tratamiento de NaOH, es evidente tanto para el raquis como para la barba, que si hubo un cambio en la morfología y en la estructura física. Particularmente para el raquis se aprecia de inmediato que hubo un colapso en las celdas como puede verse en la (Figura 59 a y b).



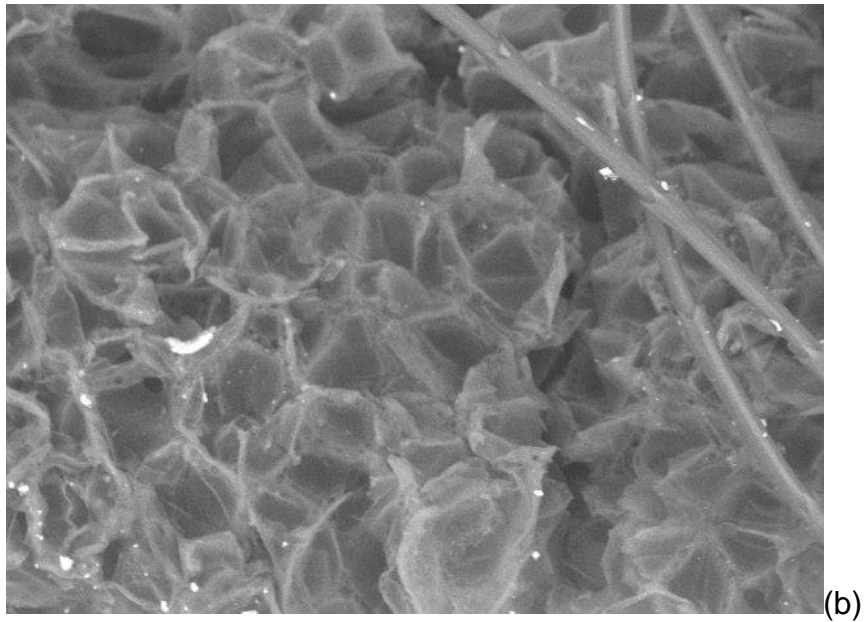
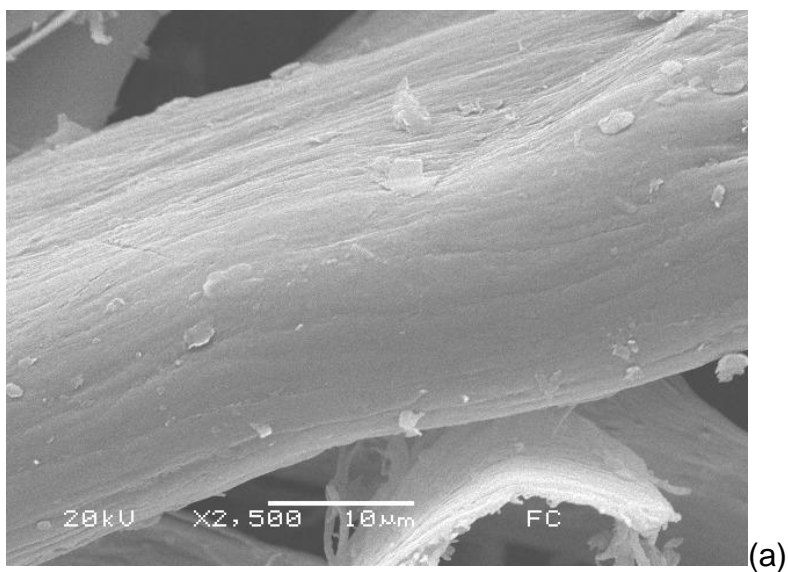


Fig. 59 Micrografías obtenidas mediante SEM de la fibra de raquis a) antes de la modificación b) después de la modificación.

Con respecto a la barba se revela que al menos hubo un cambio superficial longitudinal manifestado (*Figura 60 b*) en forma de estriado distribuido en un patrón que conserva un ángulo aproximado de 45° con respecto a las ranuras naturales de la barba, es posible también observar la presencia de “vellosidades” que no existían antes del tratamiento básico, (*Figura 60 a*). La ausencia de depósitos de queratina en la fibra después de la modificación, son también evidentes.



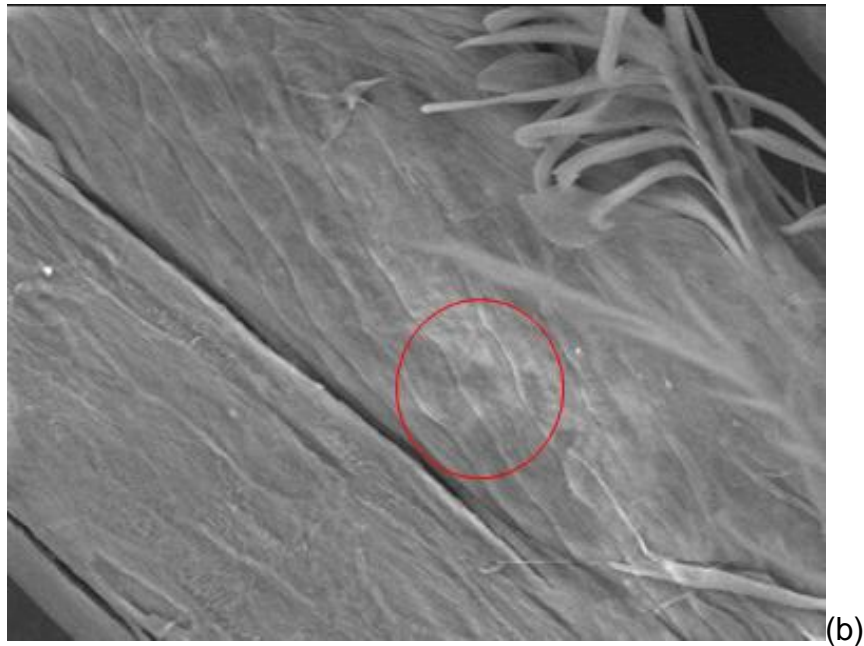


Fig. 60 Micrografías obtenidas mediante SEM de la fibra de barba a) antes de la modificación b) después de la modificación con detalle del patrón de estriado

4.3 Caracterización acústica de los composites.

Atendiendo a la expresión general de la absorción que establece que la intensidad de una onda en este caso sonora, decrece exponencialmente ecuación (25) con el espesor del medio atravesado. (Figura 22) De los experimentos realizados, se registraron los valores de tensión: pico a pico, máximo y mínimo y RMS, correspondientes a cada composite a través de diferentes espesores, cada prueba fue repetida tres veces, sumando en algunos casos un espesor más, para aquellos datos que resultaban atípicos.

Después de analizar los valores de los cuatro tipos de tensiones, se decide elegir solo la correspondiente a la amplitud máxima (véase tabla 12), debido a que presenta menor variabilidad en los valores obtenidos experimentalmente. Se obtuvo la gráfica de la Figura 61, para las cuales, la variable dependiente “y”, es igual al logaritmo natural, del cociente de la tensión de salida (V_s) y entrada (V_e), en función de la variable independiente x que representa el espesor de la muestra. Mediante el método de mínimos cuadrados, se obtuvo la recta de la función que mejor se ajusta a los datos obtenidos para cada material. La pendiente de esta recta, corresponde a la pendiente de la ecuación (25) (véase absorción); asociando los valores, de estas pendientes, al

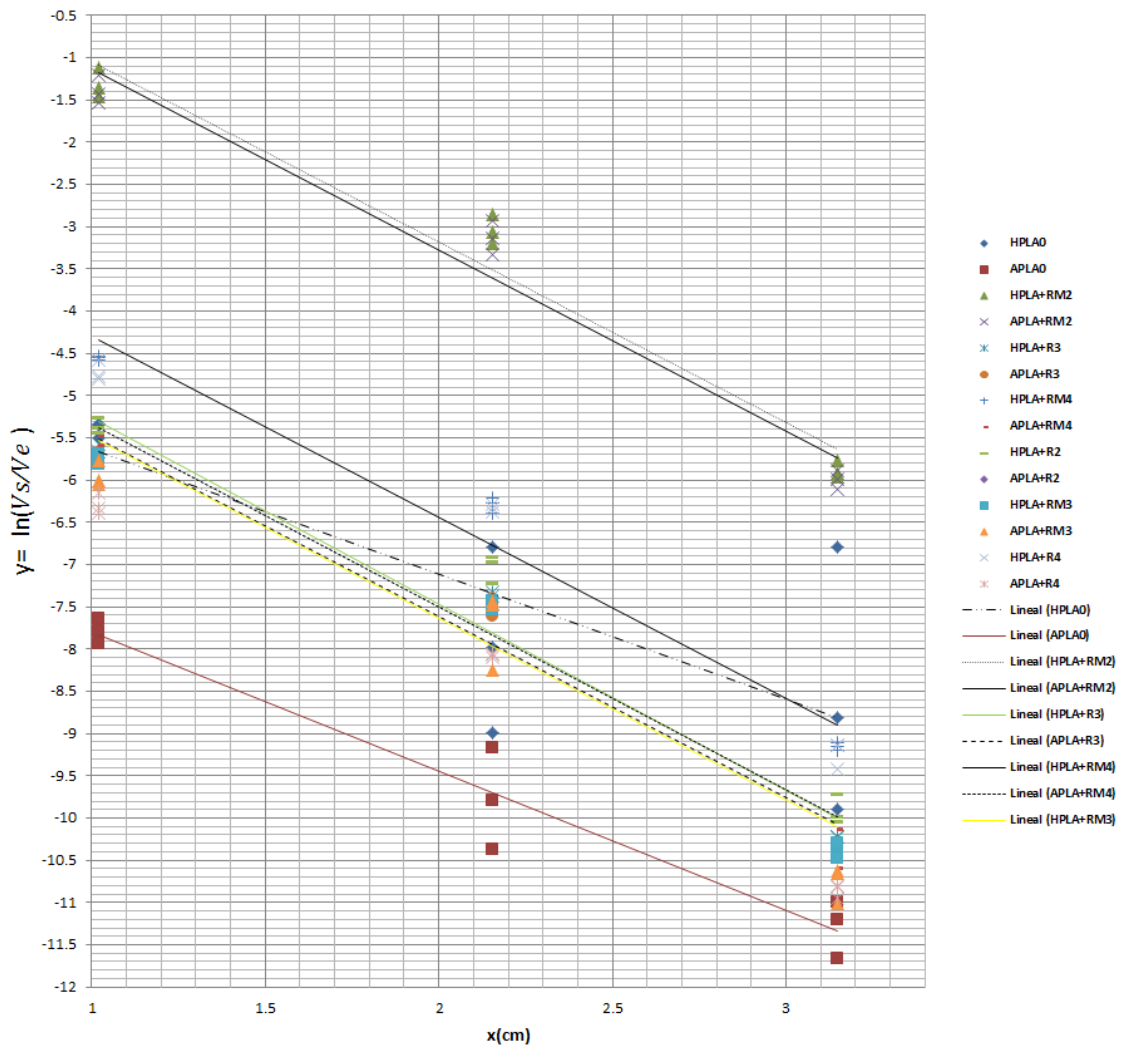
coeficiente de absorción de sonido, se tiene para el caso de las estructuras reforzadas con raquis, fueron superiores puede verse en la (Figura 61b) el sistema que exhibe mayor capacidad a la frecuencia estudiada, fue el auxético reforzado con raquis modificado, en concentración del 0.75 por ciento, seguido del sistema similar, pero reforzado este último al 1 por ciento, caso similar sucede en los sistemas reforzados por barba, (Figura 61b), en la que la estructura auxética, reforzada por barba modificada, fue superior a todos los sistemas, pero en este caso, es precedida por la de geometría hexagonal, de la misma proporción y con el mismo refuerzo, todo esto, sugiere que es el conjunto de elementos, los que participan en el incremento de la capacidad de absorción de sonido de las estructuras.

Tabla 12: Diferencia de potencial máximo, para cada sistema

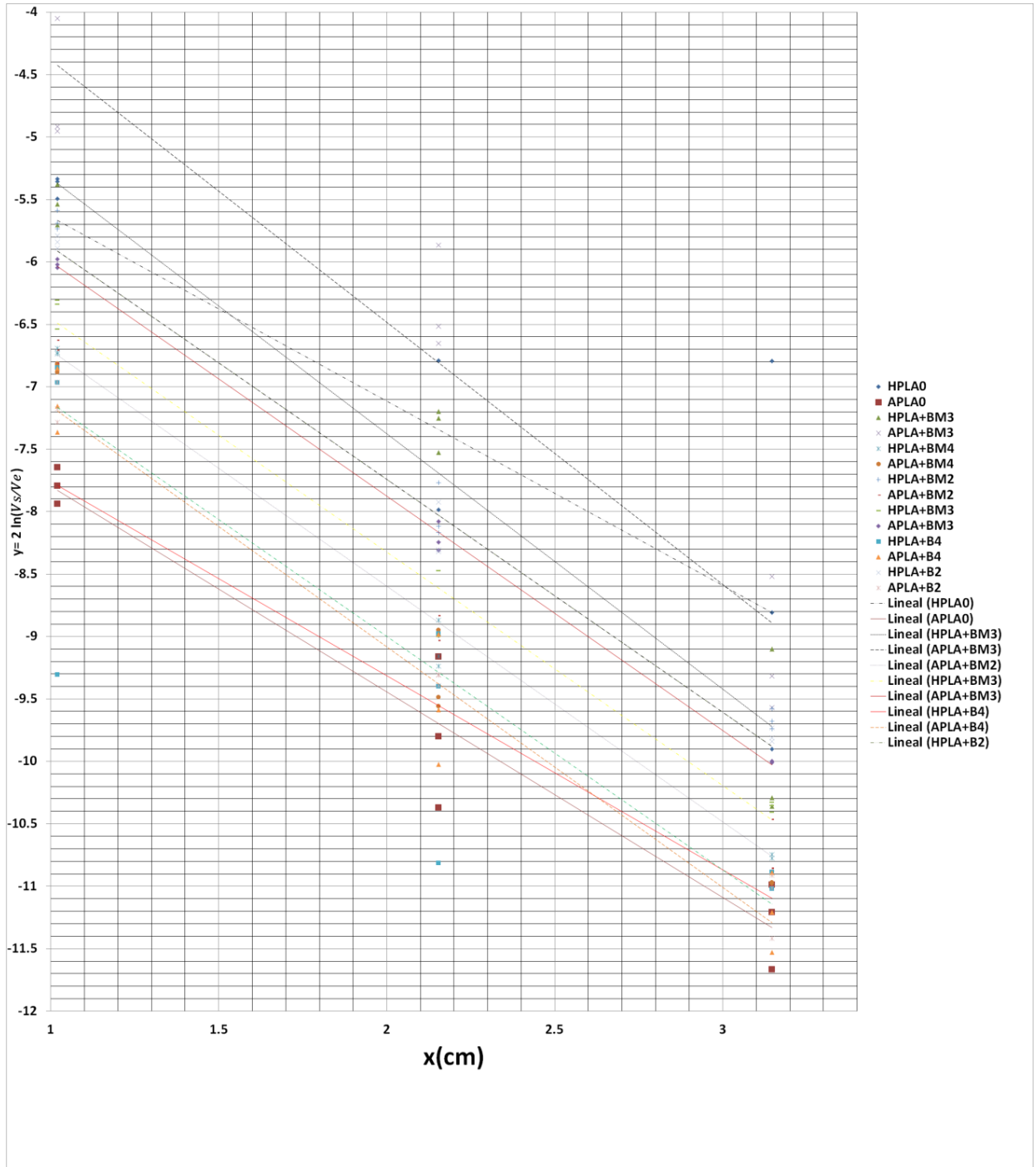
Muestra	Diferencia de potencial	$y=\ln(V_s/V_e)$	$y=mx+b$		r
HPLA+Rm2	Vmax	-5.912	-1.067	1.086	-0.982
APLA+Rm2	Vmax	-5.995	-1.075	1.020	-0.982
HPLA+R3	Vmax	-10.226	-1.069	-3.250	-0.984
APLA+R3	Vmax	-10.295	-1.073	-3.327	-0.984
HPLA+Rm4	Vmax	-9.116	-1.073	-2.148	-0.984
APLA+Rm4	Vmax	-10.591	-1.082	-3.167	-0.980
HPLA+R2	Vmax	-9.718	-1.063	-2.958	-0.980
APLA+R2	Vmax	-9.525	-1.070	-2.531	-0.985
HPLA+Rm3	Vmax	-10.325	-1.075	-3.334	-0.983
APLA+Rm3	Vmax	-10.629	-1.126	-3.399	-0.975
HPLA+R4	Vmax	-9.141	-1.053	-2.323	-0.978
APLA+R4	Vmax	-10.948	-1.065	-3.918	-0.986
HPLA+bm3	Vmax	-9.100	-1.023	-3.283	-0.971
APLA+bm3	Vmax	-9.316	-1.049	-2.285	-0.962
HPLA+bm4	Vmax	-10.894	-0.963	-4.813	-0.997
APLA+bm4	Vmax	-10.969	-0.968	-4.962	-0.992

HPLA+bm2	Vmax	-9.679	-0.941	-3.820	-0.996
APLA+bm2	Vmax	-10.855	-0.944	-4.822	-0.997
HPLA+b3	Vmax	-10.352	-0.936	-4.580	-0.992
APLA+b3	Vmax	-10.001	-0.938	-4.122	-0.999
HPLA+b4	Vmax	-10.888	-0.947	-5.019	-0.996

Fig. 61 muestra los resultados obtenidos para y , (logaritmo natural del cociente de la tensión de salida (V_s) y la entrada (V_e)), en función de la x (espesor de la muestra). Utilizando el método de mínimos cuadrados se obtiene la función de ajuste para los datos de cada material. La tabla 12 muestra un coeficiente de correlación cercano a -1, lo que indica una buena relación lineal e inversa entre las variables. Se observa una clara disminución de la amplitud a medida que aumenta el espesor de la muestra para todos los materiales.



a)

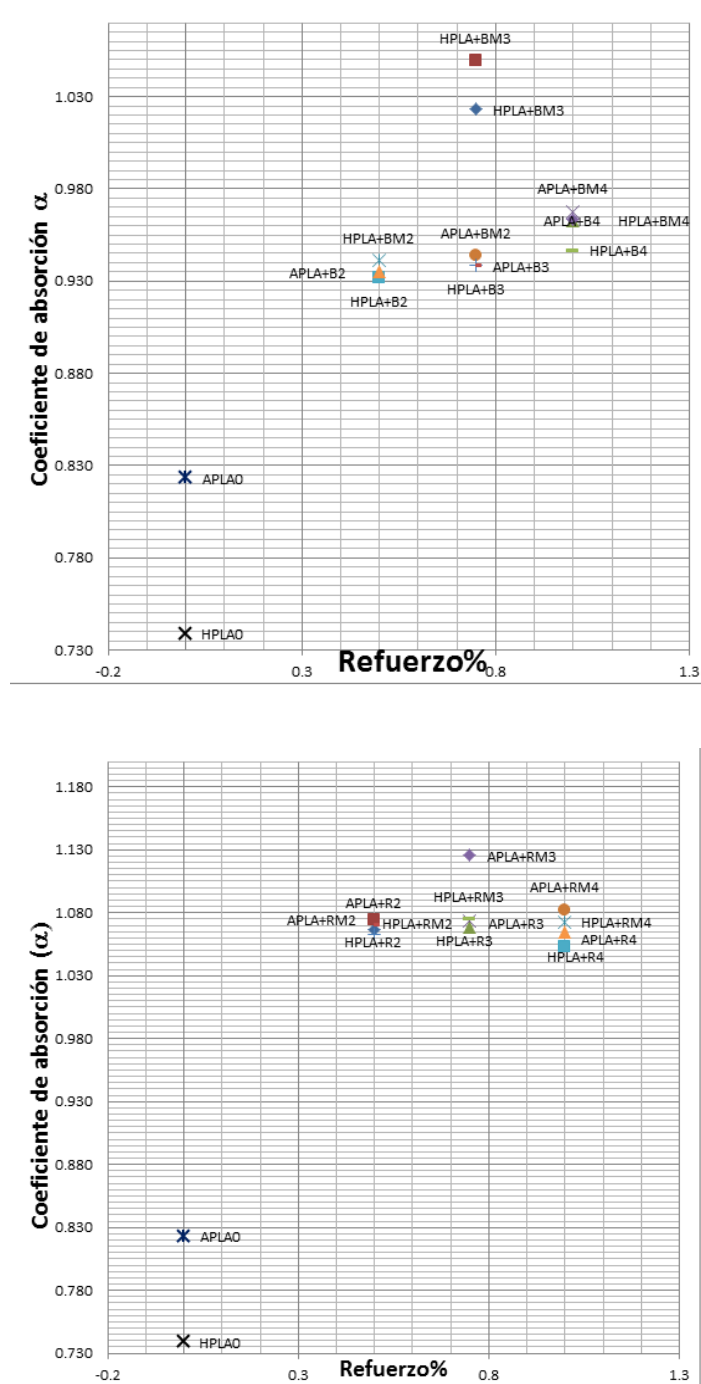


b)

Fig.61: Logaritmo natural del cociente de las tensiones de entrada y salida para los sistemas a) PLA-raquis, b) PLA-barba.

De las gráficas anteriores se observa que existe una disminución en la amplitud, a medida que aumenta el espesor de la muestra para todos los

sistemas. Asociando la pendiente de las rectas el coeficiente de absorción (α), se obtienen la siguientes graficas (Fig. 62) y (Fig. 63)



b)

Fig: 62 Coeficiente de absorción (α) como función del porcentaje de refuerzo para los sistemas.: a) PLA-barba, b) PLA-raquis.

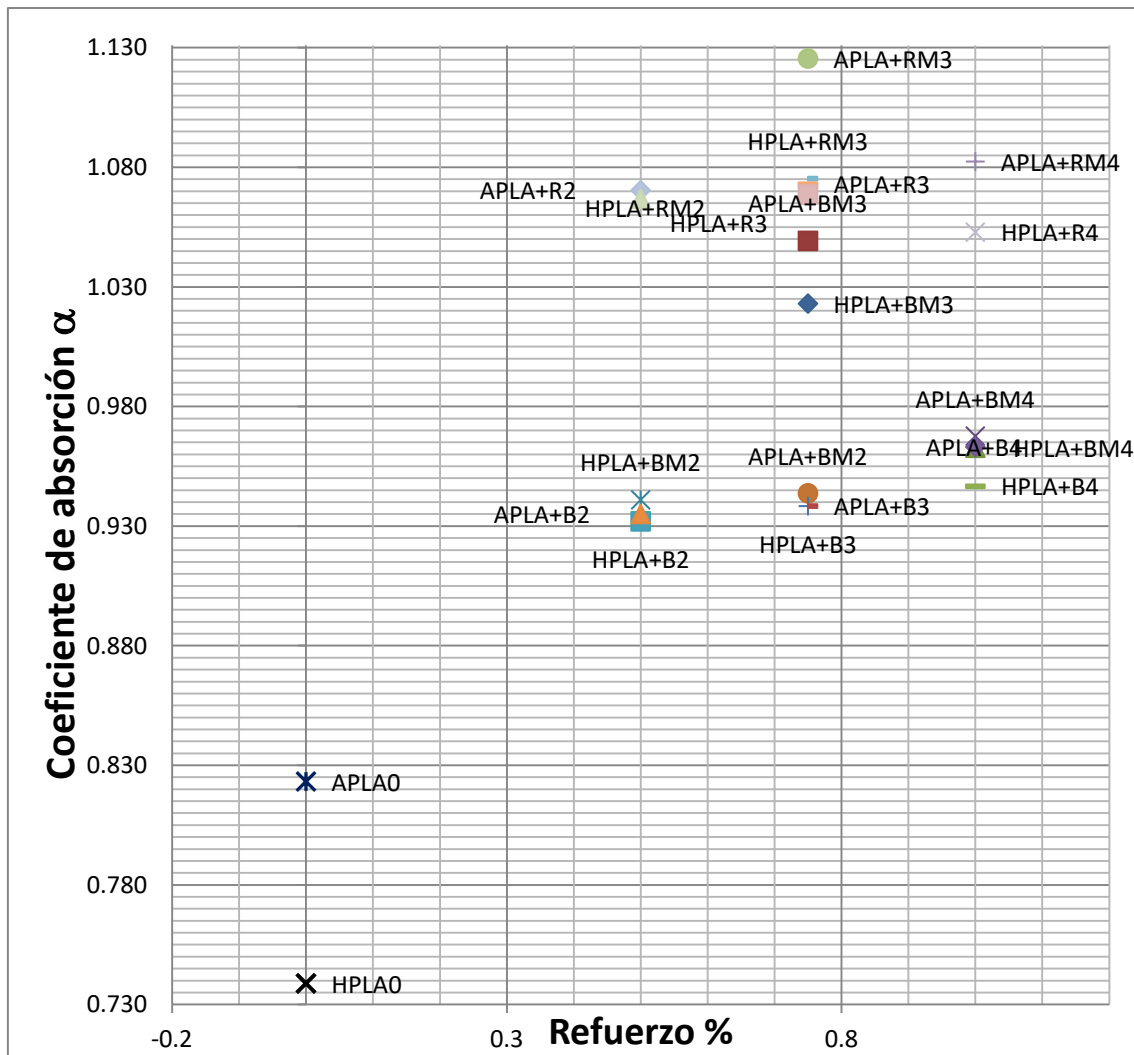


Fig: 63 Comparación del coeficiente de absorción (α) como función del porcentaje de refuerzo para todos los sistemas.

De las figuras anteriores se observa que existe una clara influencia del refuerzo en la capacidad de absorber el sonido de los materiales compuestos, sin embargo dado que los valores se encuentran muy cercanos entre uno y otro solo es posible atribuir la absorción a la dispersión de las ondas dentro del material. Del análisis de la tabla 13 y (Figura. 63), se advierte que la absorción de sonido de todos los sistemas, es superior respecto a la matriz pura, (al menos a la frecuencia de 5KHz, que es la que se manejó), siendo el sistema de auxético de ácido poliláctico reforzado con fibra de raquis al .75%, el que posee mayores valores de α , seguido del auxético reforzado con raquis modificado al 1 porcentaje en peso. Considerando que las ondas de sonido conducen a la vibración de las paredes de las celdas y el aire dentro del ácido poliláctico, la energía del sonido es disipada a través del amortiguamiento de las paredes en

las cavidades y el aire mismo. El desempeño de absorción de sonido, se ve mejorado debido al incremento en la rigidez de las paredes de celda de la matriz. Adicionalmente el número y tamaño de poro, son factores importantes a considerar en la absorción de sonido en los materiales porosos como los que se utilizaron en este trabajo. La reducción en el tamaño de las cavidades conduce a incrementar la resistencia en el flujo de aire y mejora la absorción de sonido lo cual, se logra con la incorporación de las fibras de queratina, por otro lado, la dispersión de los refuerzos, (lograda por ambos tipos de refuerzo), provee a las ondas de sonido rutas irregulares de transmisión, que reducen la energía de las mismas. Algo que es importante señalar en este trabajo, es que el comportamiento descrito aquí, no tiene por qué ser el mismo, a diferentes frecuencias, debido a ello se, abre un campo a futuros estudios, que comprenda diferentes frecuencias.

Tabla 13: Valores obtenidos de α , mediante ajuste lineal de los datos experimentales para ΔV_{p-p}

(%) Refuerzo	Muestra	ΔV	α (1/mm)
0.75	APLA+Rm3	Vmax	1.126
1	APLA+Rm4	Vmax	1.082
0.75	HPLA+Rm3	Vmax	1.075
0.5	APLA+Rm2	Vmax	1.075
0.75	APLA+R3	Vmax	1.073
1	HPLA+Rm4	Vmax	1.073
0.5	APLA+R2	Vmax	1.070
0.75	HPLA+R3	Vmax	1.069
0.5	HPLA+Rm2	Vmax	1.067
1	APLA+R4	Vmax	1.065
0.5	HPLA+R2	Vmax	1.063
1	HPLA+R4	Vmax	1.053
0.75	APLA+bm3	Vmax	1.049
0.75	HPLA+bm3	Vmax	1.023
1	APLA+bm4	Vmax	0.968
1	APLA+b4	Vmax	0.963
1	HPLA+bm4	Vmax	0.963
1	HPLA+b4	Vmax	0.947
0.5	APLA+bm2	Vmax	0.944
0.5	HPLA+bm2	Vmax	0.941
0.75	APLA+b3	Vmax	0.938
0.75	HPLA+b3	Vmax	0.936
0.5	APLA+b2	Vmax	0.935
0.5	HPLA+b2	Vmax	0.932
0	APLA0	Vmax	0.823
0	HPLA0	Vmax	0.739

En el segundo experimento, se consideró que el patrón de ondas de presión entre los sensores, se comporta como las ondas ópticas en un interferómetro (Fig. 64)

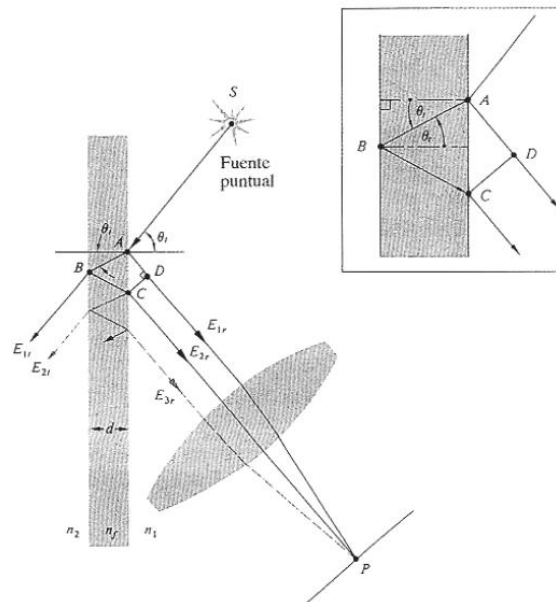


Fig. 64 Interferómetro.

En el caso de las ondas sonoras, la absorción se debe a la fricción interna que transforma la energía mecánica en calor[7]. Sin embargo, la necesidad de desarrollar un mejor enfoque teórico surge luego de considerar las múltiples reflexiones de la onda sonora que ocurren en la muestra, tal como sucede en un interferómetro, Figura 64 y 66.

Una onda de presión de frecuencia ν propaga una deformación $\varphi(x, t)$ de amplitud A en la dirección $+x$,

$$\phi(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \delta) = Re[A \exp i(kx - \omega t + \delta)] , \quad (48)$$

Donde Re representa al operador que toma la parte real, $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular, $k = 2\pi\nu/c$ es el vector de onda y c representa la velocidad del sonido. En el caso de un material no absorbente, k es un número real. Para tener en cuenta la absorción, debemos usar K en lugar de k :

$$K = k + i \frac{\alpha}{2} \quad (49)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y α es el coeficiente de absorción. Interesándose en la intensidad recuperada, se debe cuadrar el campo correspondiente, desapareciendo así el $1/2$.

Es importante considerar lo siguiente: la diferencia de potencial eléctrico aplicada está conectada linealmente con su deformación por una relación lineal:

$$V(t) = \gamma \varphi(t), \quad (50)$$

Donde asumimos que todos los sensores tienen el mismo valor de γ . Para estudiar las ondas sonoras en la muestra, debemos colocar un par de sensores, el primero recibe el pulso eléctrico, produciendo la onda acústica. El segundo sensor se somete así a una deformación dependiente del tiempo, produciendo una señal eléctrica. Se coloca una gota de aceite entre la muestra y cada uno de los sensores para aumentar el acoplamiento acústico.

En nuestros experimentos, producimos el pulso eléctrico inicial utilizando el generador de pulsos modelo 5052PR, fabricado por Panametrics, que se alimenta al primer sensor y, simultáneamente, al primer canal del osciloscopio, mientras que la respuesta, recuperado en el segundo sensor, previamente amplificado, se introduce en el segundo canal (*Fig. 65*).

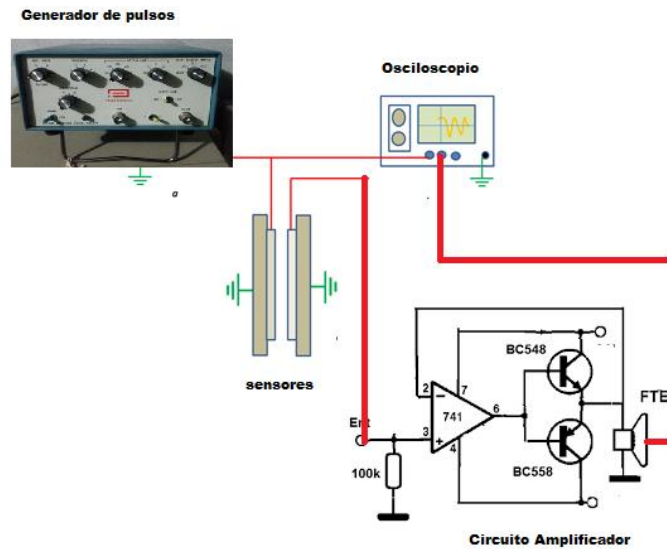


Fig.65. Experimento con señal alimentada a circuito amplificador.

La onda sonora producida por el sensor izquierdo (LHS) llega al sensor derecho (RHS), produciéndose allí una deformación. Sin embargo, se refleja en parte, dirigiéndose así al LHS, produciéndose allí una nueva deformación. El proceso se repite y, una reflexión parcial produce una segunda onda que se propaga hacia la derecha añadiendo una nueva deformación al RHS (Figura.66). La siguiente figura ilustra este proceso con las primeras 4 reflexiones. El cálculo es la suma de todas estas ondas como una serie infinita.

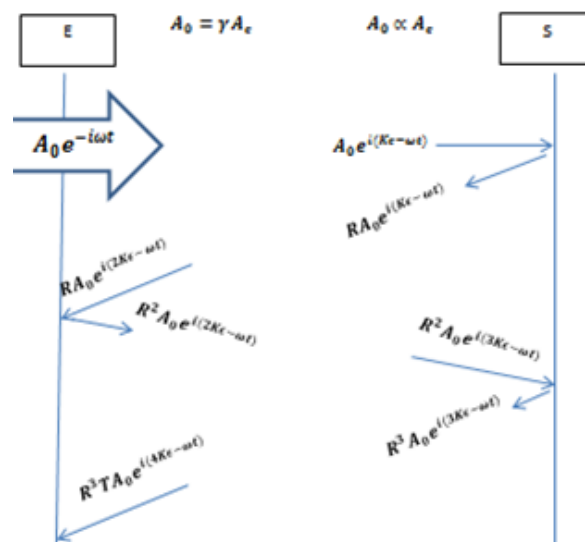


Fig. 66. Trayectoria de una onda de sonido en la muestra, entre los sensores, a medida que avanza y retrocede.

Iniciando el análisis, por el lado izquierdo, la suma de todas las ondas reflejadas por el lado derecho corresponden a la onda de deformación registrada en el sensor emisor ec (51 a) y se representó con φ_E .

La cara izquierda recibe una deformación $A_0 e^{-i\omega t}$, que se extiende hacia la derecha, produciendo allí $A_0 e^{i(K\epsilon - \omega t)}$ al llegar allí se refleja, por lo que estará precedida por un factor de reflexión R , y se propaga de nuevo dando lugar a $RA_0 e^{i(K\epsilon - \omega t)}$, que se refleja de nuevo y se propaga hacia la derecha produciendo $RA_0 e^{i(2K\epsilon - \omega t)}$. Reuniendo los términos en la entrada, es decir, en el lado izquierdo de la figura, obtenemos:

$$\varphi_E = A_0 e^{-i\omega t} [1 + R e^{2iK\epsilon} + R^3 e^{4iK\epsilon} + R^5 e^{6iK\epsilon} + \dots] \quad (51a)$$

Dado que la suma en la ecuación (51a) se puede calcular usando la suma de una serie de potencias, obtenemos:

$$\varphi_E = A_0 e^{-i\omega t} \left[1 + \frac{R e^{2iK\epsilon}}{1 - (R^2 e^{2iK\epsilon})} \right] \quad (51b)$$

Donde R es el coeficiente de reflexión.

De manera similar, obtenemos la suma ec (52a)

$$\varphi_S = A_0 e^{-i\omega t} e^{iK\epsilon} [1 + R^2 e^{2iK\epsilon} + (R^2 e^{2iK\epsilon})^2 + (R^2 e^{2iK\epsilon})^3 + \dots +] \quad (52a)$$

De manera similar, utilizando series de potencias, calculamos la suma para la ecuación (52 b) del lado derecho, véase Figura 66.

$$\varphi_S = A_0 e^{-i\omega t} \left[\frac{e^{iK\epsilon}}{1-R^2 e^{2iK\epsilon}} \right] \quad (52b)$$

Dado que el potencial eléctrico y la deformación están conectados por la ecuación (50), la relación de la ecuación. (51b) a la ecuación (52b). Produce.

$$\frac{V_S}{V_e} = \frac{\varphi_S}{\varphi_E} = \frac{e^{iK\epsilon}}{1-R^2 e^{2iK\epsilon} + R e^{2iK\epsilon}} \quad (60a)$$

La sustitución de la ecuación (1) en la ecuación (60a) produce la relación (compleja) Vs/Ve:

$$\frac{V_S}{V_e} = \frac{\varphi_S}{\varphi_E} = \frac{e^{i(k+i\frac{\alpha}{2})\epsilon}}{1-R^2 e^{2i(k+i\frac{\alpha}{2})\epsilon} + R e^{2i(k+i\frac{\alpha}{2})\epsilon}} = \frac{e^{-\frac{\alpha}{2}\epsilon} (\cos k\epsilon + i \sin k\epsilon)}{1-R(1-R)e^{-\alpha\epsilon} (\cos(2k\epsilon) + i \sin(2k\epsilon))} \quad (60b)$$

Tomando el valor absoluto de ambos miembros ec (60b) podemos obtener ec.(60c),

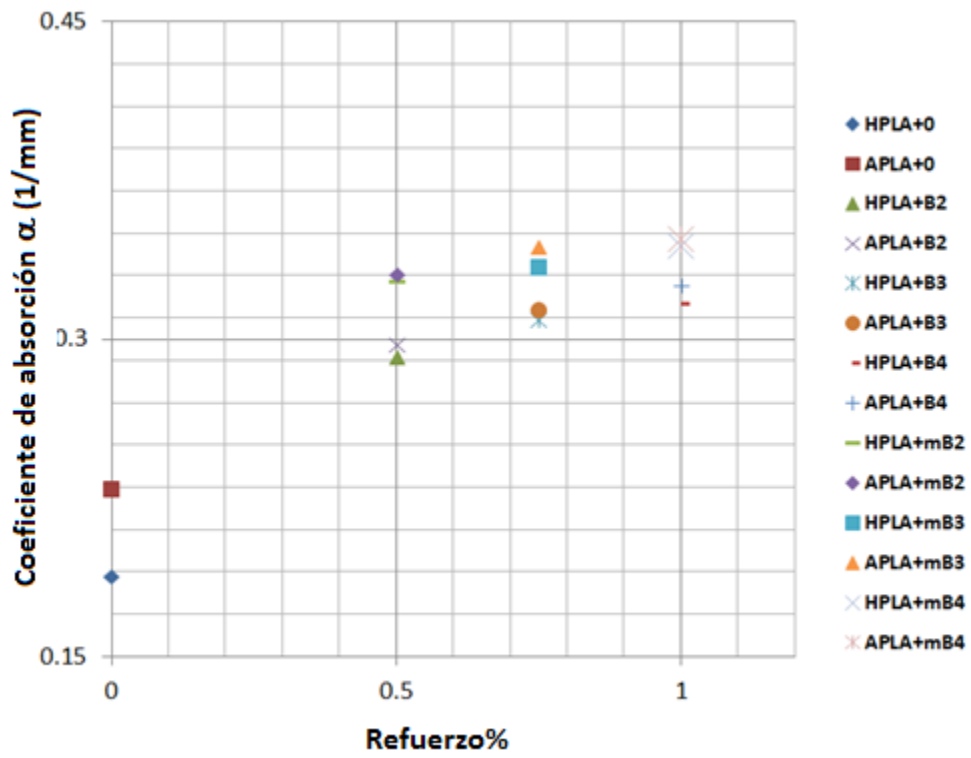
$$\left| \frac{V_S}{V_e} \right| = \frac{e^{-\frac{\alpha}{2}\epsilon} |1 - \zeta e^{-ik\epsilon}|}{1 - 2R(1-R)e^{-\alpha\epsilon} \cos(2k\epsilon)} \quad (60c)$$

$$\text{Donde: } \zeta = R(1-R)e^{-\alpha\epsilon}$$

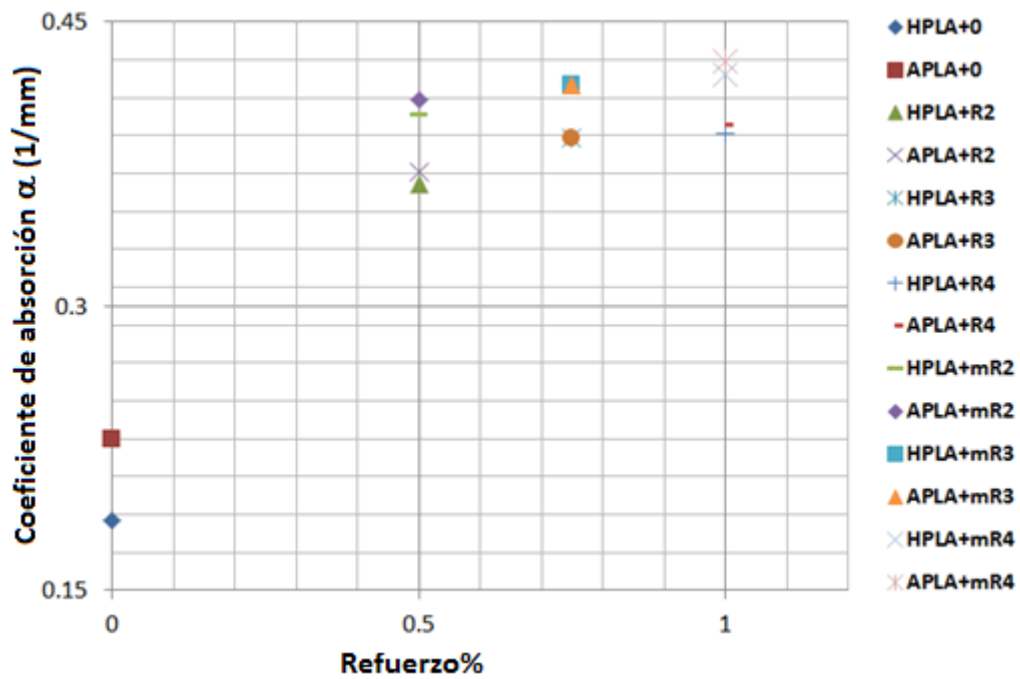
Como, $\zeta^2 \ll 2\zeta$, se puede escribir:

$$\alpha \cong - \frac{2 \ln \frac{V_S}{V_e}}{\epsilon} \quad (61).$$

Los valores numéricos del coeficiente de absorción, Tabla 14 y Figura 66, se han obtenido a partir de la ec. (61), después de sustituir la relación de tensión y el espesor de cada material. Se encuentra que para los sistemas de ácido poliláctico reforzado con barba, el que presenta el mayor valor de coeficiente de absorción es el sistema auxético, reforzado con 1% de barba modificada. Obsérvese también, de la Figura 67a, que la geometría auxética es superior a su contraparte, la hexagonal convencional.



a)



b)

Fig: 67 Coeficiente de absorción (α) como función del porcentaje de refuerzo para los sistemas: a) PLA-barba, b) PLA-raquis

Similares observaciones se dan en el caso de los sistemas reforzados con raquis, Figura 67 b, ya que todas las muestras con geometría auxética tienen mayor coeficiente de absorción. En cuanto a la matriz pura, Figura 66 y Tabla 14, el coeficiente α , tanto para geometrías como para refuerzos, se eleva casi cuatro veces el valor registrado en este trabajo, para ácido poliláctico puro.

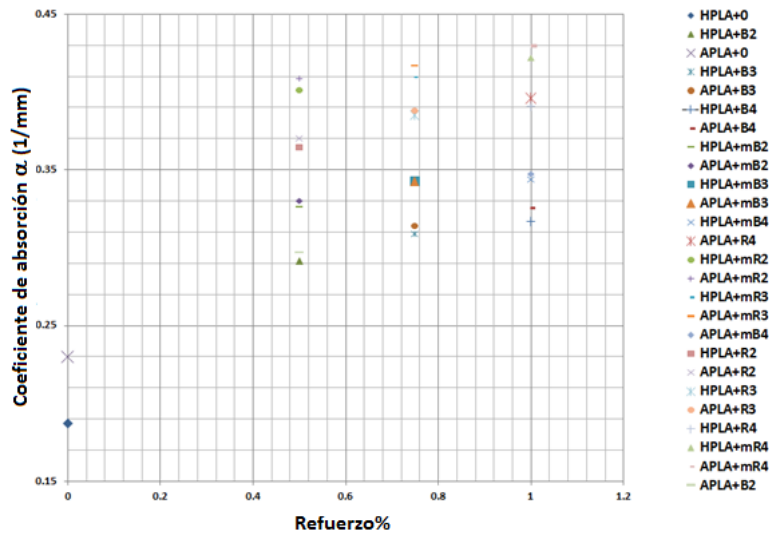


Fig.66. Comparación del coeficiente de absorción (α) como función del porcentaje de refuerzo para todos los sistemas..

Table 14 coeficiente de absorción para sistemas Honeycomb PLA-Queratina

Material	ε (mm)	$\ln(Vs/Ve)$	(mm^{-1})
HPLA0	31.4	-2.940	0.187
APLA0	26.1	-2.999	0.230
HPLAB2	31.4	-5.113	0.292
APLAB2	26.1	-5.164	0.297
HPLAB3	31.4	-4.577	0.309
APLAB3	26.1	-5.067	0.314
HPLAB4	31.4	-4.974	0.317
APLAB4	26.1	-4.755	0.326
HPLAmB2	31.4	-5.181	0.326
APLAmB2	26.1	-5.333	0.330
HPLAmB3	31.4	-4.659	0.334
APLAmB3	26.1	-5.235	0.343
HPLAmB4	31.4	-5.125	0.344
APLAmB4	26.1	-4.834	0.347
HPLAR2	31.4	-5.383	0.364
APLAR2	26.1	-5.438	0.370
HPLAR3	31.4	-4.849	0.385
APLAR3	26.1	-5.340	0.388
HPLAR4	31.4	-5.246	0.391
APLAR4	26.1	-5.028	0.396
HPLAmR2	31.4	-5.454	0.401
APLAmR2	26.1	-5.605	0.409
HPLAmR3	31.4	-4.931	0.409
APLAmR3	26.1	-5.508	0.417
HPLAmR4	31.4	-5.397	0.422

4.3.1 Velocidad del sonido

Las siguientes tablas muestran la velocidad del sonido (c), el espesor de la muestra (a), y el tiempo de retardo entre las dos señales (t) para cada estructura celular, y se compara tomando como referencia las muestras de PLA, auxético puro y hexagonal convencional. .

En la tabla 15 se muestran los resultados correspondientes a los composites reforzados con barba. La estructura auxética reforzada con un 0,5% de barba con tratamiento alcalino, tiene la mayor velocidad de sonido, mientras que la seguida de la estructura auxética reforzada con un 1% de barba modificada.

En general, la geometría auxética convencional exhibe velocidades más altas para este sistema PLA-barba, mientras que el sistema hexagonal reforzado al 0,75%, tiene la velocidad de sonido más baja.

Tabla 15 Velocidad para sistemas PLA-Barba

Muestra	a (mm)	t (μ s)	c (mm/ μ s)
APLAmB2	26.1	13.1	1.99
APLAmB4	26.1	13.5	1.94
APLAmB3	26.1	13.6	1.92
APLAB2	26.1	14.3	1.83
APLAB3	26.1	14.8	1.76
APLA+0	26.1	15.4	1.69
APLA+B4	26.1	15.9	1.64
HPLA+mB4	31.4	33.1	0.95
HPLA+mB2	31.4	33.1	0.95
HPLA+B2	31.4	33.1	0.95
HPLA+B4	31.4	41.3	0.76
HPLA+mB3	31.4	41.3	0.76
HPLA+B3	31.4	44.2	0.71
HPLA+0	31.4	50.6	0.62

Un caso similar se observa en el sistema PLA-Rachis, pero en este caso, el sistema auxético, con 0,75% de raquis alcalino, presenta la mayor velocidad de sonido, mientras que el hexagonal, reforzado con 0,05% de raquis modificado, la menor. Tabla 16.

Tabla 16 Velocidades para sistemas PLA-raquis

Muestra	a (mm)	t (μ s)	c (mm/ μ s)
---------	----------	----------------	-------------------

APLAmR3	26.1	12.5	2.08
APLAmR4	26.1	12.8	2.04
APLAR1	26.1	12.9	2.03
APLAmR2	26.1	12.9	2.02
APLAR2	26.1	12.9	2.02
APLAR3	26.1	13.0	2.01
APLA0	26.1	15.4	1.69
HPLAmR3	31.4	28.3	1.11
HPLAmR4	31.4	28.8	1.09
HPLAmR2	31.4	29.1	1.08
HPLAR4	31.4	29.1	1.08
HPLAR3	31.4	32.4	0.97
HPLAR2	31.4	32.7	0.96
HPLA0	31.4	50.6	0.62

Finalmente, se comparan todos los sistemas, en la tabla 17, la velocidad del sonido a través de las diferentes estructuras es menor en todos los sistemas hexagonales, y en mayor grado, en los reforzados con barba.

El sistema hexagonal reforzado con barba simple al 0,5%, con un valor de 0,62 mm / μ s, por el contrario, los valores de esta magnitud son superiores en todos los sistemas auxéticos, reforzados con ambas fibras de queratina. Es importante señalar que en casi todas las mediciones, las estructuras auxéticas, reforzadas con ambos tipos de fibra (raquis y barba), presentaron un mayor valor en la velocidad del sonido, en comparación con los sistemas sin ningún tipo de refuerzo.

Tabla 17 Velocidades para todos los sistemas

Muestra	a(mm)	f(μ s)	c(mm/ μ s)
---------	-------	-------------	----------------

APLAmR3	26.1	12.5	2.08
APLAmR4	26.1	12.8	2.04
APLAR4	26.1	12.9	2.03
APLAmR2	26.1	12.9	2.02
APLAR2	26.1	12.9	2.02
APLAR3	26.1	13.0	2.01
APLAmB2	26.1	13.1	1.99
APLAmB4	26.1	13.5	1.94
APLAmB3	26.1	13.6	1.92
APLAB2	26.1	14.3	1.83
APLAB3	26.1	14.8	1.76
APLA0	26.1	15.4	1.69
APLAB4	26.1	15.9	1.64
HPLAmR3	31.4	28.3	1.11
HPLAmR4	31.4	28.8	1.09
HPLAmR2	31.4	29.1	1.08
HPLAR4	31.4	29.1	1.08
HPLAR3	31.4	32.4	0.97
HPLAR2	31.4	32.7	0.96
HPLAmB4	31.4	33.1	0.95
HPLAmB2	31.4	33.1	0.95
HPLAB2	31.4	33.1	0.95
HPLAB4	31.4	41.3	0.76
HPLAmB3	31.4	41.3	0.76
HPLAB3	31.4	44.2	0.71
HPLA0	31.4	50.6	0.62

4.4 Resultados de la prueba de compresión.

Para los sistemas auxéticos, se observa un comportamiento, en que suceden dos máximos de resistencia a la compresión, (el segundo superior al primero) antes del colapso final de las estructuras, el primero, ocurre en el intervalo del 5 a 20 porcentaje de deformación, el segundo pico ocurre entre 25 y 44 por ciento de deformación, Figura 67 estos picos, son ocasionados por la reestructuración de la geometría; después, se alcanzan los valores máximos de resistencia al esfuerzo de compresión, antes de la falla de los materiales, siendo el sistema reforzado con raquis modificado el que exhibe el mayor valor tabla 18 de 4.97 MPa, seguido del sistema reforzado con raquis modificado al 75 %. Los sistemas reforzados con barba quedan por debajo en cuanto a esta resistencia, de todos los reforzados con raquis, en ambos compositos, tanto el porcentaje como la modificación alcalina del refuerzo, si influyen en la resistencia Figura 67 y 69.

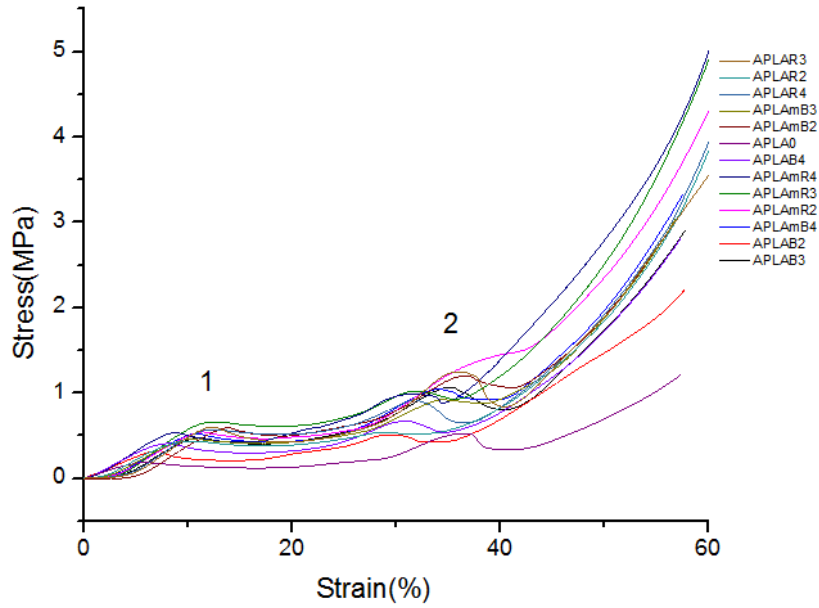


Fig.67 Resistencia a la compresión de las geometrías auxéticas

En las geometrías hexagonales, no son tan evidentes los efectos de la restructuración del material, en el aumento de la resistencia a la compresión, por lo que el material alcanza su máxima resistencia a la compresión sin mostrar prácticamente, los picos que se aprecian en los sistemas auxético. De la misma manera, que en el caso anterior, todos los sistemas reforzados con raquis, exhiben mayor resistencia Figura 68, y todos al igual que en el caso anterior, son superiores a la estructura sin refuerzo alguno, con apenas 0.35MPa, siendo también el reforzado con raquis modificado con 1%, el que alcanza mayor valor, con 1Mpa, sin embargo, todos los sistemas hexagonales se mantienen por debajo de los auxéticos Figura 69 y tabla 18

Tabla 18 Esfuerzo de compresión

Muestra	Esfuerzo de compresión(MPa)
APLAmR4	4.97
APLAmR3	4.87
APLAmR2	4.29
APLAR4	3.92
APLAR2	3.81
APLAR3	3.54
APLAmB4	3.33
APLAmB2	3.08
APLAmB3	3.06
APLAB4	2.9
APLAB3	2.81
APLAB2	2.22
APLA0	1.23
HPLAmR4	1
HPLAmR3	0.99
HPLAmR2	0.86
HPLAR4	0.78
HPLAR3	0.63
HPLAR2	0.60
HPLAmB4	0.53
HPLAmB3	0.49
HPLAmB2	0.48
HPLAB4	0.419
HPLAB2	0.410
HPLAB3	0.38
HPLA0	0.35

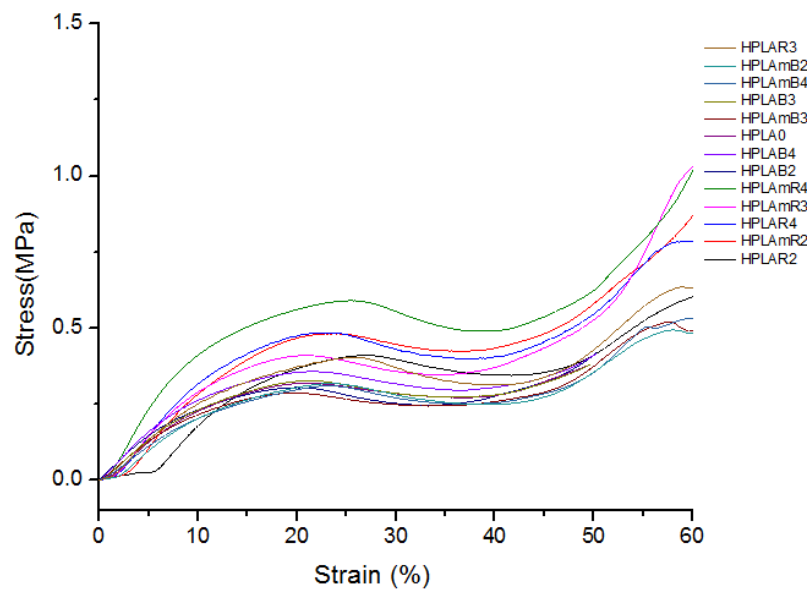


Fig.68. Resistencia a la compresión de las geometrías Hexagonales

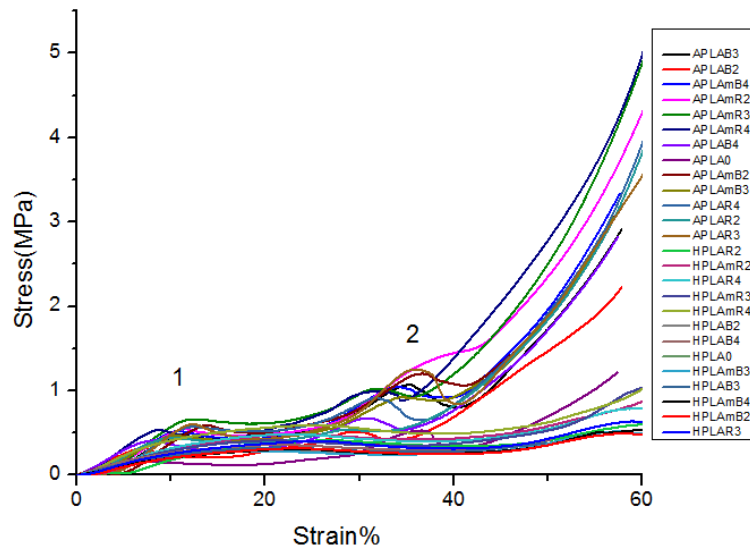


Figura14. Resistencia a la compresión para todas las geometrías.

Conclusiones:

Un factor que es importante que indudablemente contribuye en los resultados anteriores es la naturaleza hidrofóbica de la queratina, la cual favorece la compatibilidad y la dispersión de las fibras, dentro de la matriz, esto es deseable pues mejora la isotropía del sistema. Los valores medidos muestran que la geometría, la concentración del refuerzo y el tratamiento alcalino aumentan el coeficiente de absorción. En este trabajo se puede concluir que el raquis, por su estructura interna formada por cavidades, sí tiene un mayor aporte que la fibra de barba, algo que ya se había vislumbrado en el primer experimento. Como se puede comprobar en la tablas 13 y 14 y en las figuras 63 y 66, ciertamente se produce un aumento del coeficiente de absorción tanto con el refuerzo del raquis como con el tratamiento alcalino. El último sí mejora la interfaz mecánica y nada más, ya que se puede descartar cualquier otro tipo de interacción: matriz y refuerzo no tienen sitios activos en común.

Dado que la velocidad del sonido varía como la raíz cuadrada del módulo de Young, y que esta es la principal propiedad elástica de los materiales, podemos afirmar que la respuesta elástica varía entre los siguientes límites. Ver tabla 18.

Por otro lado, para comprender los resultados referentes al coeficiente de absorción, recordemos que el significado físico de dicho coeficiente es que la intensidad de la onda disminuye, luego de recorrer una distancia Δx , de acuerdo con la siguiente ley:

$$I(x + \Delta x) = I(x)e^{-\alpha\Delta x}. \quad (10)$$

Según la Figura 66, el valor más alto de este coeficiente es 0.43 mm^{-1} , obtenido en el caso de APLAmR3, es decir, con 0,75 % de barba modificada. En el caso de una muestra de 3 cm, el valor de la exponencial en la Ec. 1 es $2,5 \times 10^{-6}$, es decir, para una intensidad inicial de 1 W/m^2 , la potencia recuperada del otro lado se reduce a solo $2.5 \mu\text{W/m}^2$. En ambos casos se obtiene un material con propiedades mecánicas significativamente diferentes, como lo demuestra el cambio en los módulos de Young o en el coeficiente de absorción. Lo que es aún mejor, los cambios pueden ajustarse mediante un cambio continuo en la relación de refuerzo.

Con excepción de la geometría de la celda, la contribución del tipo de refuerzo, así como el porcentaje y su modificación, no presentan una clara contribución al aumento o disminución del valor de la velocidad del sonido en los sistemas evaluados en este estudio.

Los resultados de las pruebas mecánicas, demuestran que el efecto de la geometría auxética tiene una importante contribución en el aumento de la resistencia al esfuerzo de compresión en los sistemas, el comportamiento descrito en la [fig. 12](#), es debido al efecto “bisagra” de la estructura reentrante, lo cual produce una re densificación, [9], lo que permite una recuperación en la capacidad de soportar la carga a la que son sometidas las estructuras, en al menos dos etapas, antes de fallar, algo que no se ve en los sistemas de celdas hexagonales convencionales. Estas pruebas también evidencian el efecto del raquis, superior a la barba como refuerzo, con respecto a la propiedad mecánica evaluada, la modificación química y su mejora de la interfase en el compuesto, también se muestra indirectamente aquí.

Fuentes:

- McMurry, J. (2008). *Organic Chemistry*, (7 ed.). Cornell University: Cengage Learning, Inc.
- Amaya A., V. (2017). Desarrollo y Caracterización Termo-mecánica y Acústica de Compositos de Matriz Polimérica Reforzados con Biofibras de Queratina y Nanopartículas de Dióxido de Silicio. 1-109.
- Askeland, R. D. (2005). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cengage Learning.
- Askeland, R. D., & Phulé, P. P. (2004). *Ciencia e Ingeniería de los materiales* (cuarta ed.). Thomson.
- Askeland, R. D., & Phulé, P. P. (2004). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Thomson Learning.
- Beer, F. P., Johnston, E. R., & DeWolf, J. T. (2008). *Mechanics of Materials*. 84-91.
- Beer, F., Johnston, E., & Dewolf, J. (2001). *Mechanics of Materials*. (3 ed.). McGraw Hill.
- Beranek, L. (1969). *ACOUSTICS* (tercera ed.). McGraw Hill.
- Billmeyer, F. W. (1978). *Ciencia de los polímeros*. Reverte.
- Bitzer, T. (1997). *Honeycomb Technology, MATERIALS, DESIGN, MANUFACTURING, APPLICATIONS AND TESTING*. Springer.
- Callister, J. W., & Rethwisch, D. (2010). *Materials Science and Engineering* (8 ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Cameron, G., Wess, T., & Bonser, R. (2003). Young's modulus varies with differential orientation of keratin in feathers. *Journal of structural Biology*, 143, 118-123.
- Campos, D. (2014). Dióxido de silicio para recubrimientos nanoestructurados. *Nano Ciencia y Tecnología*, 2, 41-45.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials*. Washington, USA: NANOSTRUCTURES.
- Cheng, S., Lau, K., Liu, T., Zhao, Y., Man Lam, P., & Yin, Y. (17 de Enero de 2009). Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. *Composites*, 40, 650-654.
- D. Callister, J. W., & G. Rethwisch, D. (2010). *Materials Science and Engineering* (8 ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Fessenden, J. R., & Fessenden, J. S. (1983). *Química Orgánica*. Iberoamericana.
- Findeisen, C., Hohe, J., & Kadi, M. (2017). Characteristics of mechanical metamaterials based on buckling elements. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 102, 151-164.

- Flores Hernández, C. G., Colín Cruz, A., Velasco Santos, C., M.Castaño, V., Rivera Armenta, J. L., Almendarez Camarillo, A., y otros. (2014). Chitosan-Starch Reinforced with Keratin from Feathers. *Polymers*, 6, 686-705.
- Franco Castillo, E. (2013). *DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS POLIURETANO Y QUERATINA MODIFICADA*. Tesis, Instituto Tecnológico de Querétaro., Querétaro, Qro.r.
- Garzon Hernandez, S., Garcia Gonzales, D., Jérusalem, A., & Arias, A. (2020). Design of FDM 3D printed polymers: An experimental-modelling methodology for the prediction of mechanical properties. *Materials and Design*, 188, 2-10.
- Gatt, R., Mizzi, L., Azzopardi, J., & Azzopard, K. M. (s.f.). Hierarchical Auxetic Mechanical. (Nature, Ed.) *Scientific Reports*, 5, 1-6.
- Gyoung, Kyeong, & Hyeun. (2015). Sound absorption behavior of flexible polyurethane foams with distinct. *Materials and Design*, 89, 448–454.
- Huda, S., & Yang, Y. (2007). Composites from ground chicken quill and polypropylene. *Composites science and technology*, 68, 790-798.
- Ingrole, A., Hao, A., & Liang, R. (2017). Design and modeling of auxetic and hybrid honeycomb structures for in a plane property enhancement,. *Material Design*, 17, 72-83.
- Instituto Riojano de Salud Laboral. (2011). *Nanopartículas*. Instituto Riojano de Salud Laboral.
- Jackson, J. D. (1998). *Classical Electrodynamics*. John Wiley and sons.
- Jiménez Cervantes Amieva, Velasco Santos, C., Martínez Hernández, A. L., Rivera Armenta, J. L., Mendoza Martínez, A. M., & Mendoza Castaño, V. (2014). Composites from chicken feathers quill and recycled polypropylene. *Journal of composites*, 0, 1-9.
- Kolken, H., & Zadpoor, A. (17 de Enero de 2017). Auxetic mechanical metamaterials. 7, 5111-5129.
- L. Boldrin, S. H. (24 de Marzo de 2016). Dynamic behaviour of auxetic gradient composite hexagonal. *Composite Structures*, 149, 114-124.
- Landau, L., & Lifshitz, E. (1970). *Theory of Elasticity* (2 ed., Vol. 7). Pergamon Press.
- Lee, J., Kim, G., & Ha, C. (2012). Sound Absorption Properties of Polyurethane/Nano-Silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 2384–2390.
- M.Ovitt, T., & W.Coates, G. (1999). Stereoselective Ring-Opening Polymerization of meso-Lactide: Synthesis of Syndiotactic Poly(lactic acid). *Journal American Chemical*, 121, 4072 -4073.
- Martínez Hernández, A. L., & Velasco Santos, C. (2012). keratin fibers from chicken feathers: structure and advances in polymer composites. En A. L. Martínez Hernández, & C.

- Velasco Santos, In: *Keratin: Structure, Properties and Applications* (págs. 149-211). Nova Science Publishers, Inc.
- Martínez Hernández, A. L., Velasco Santos, C., de Icaza, M., & Castaño, V. (2005). Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers. En *Int. J. Environment and Pollution*, (Vol. 23, págs. 132-178). Santiago de Querétaro, Querétaro, México: Inderscience Enterprises Ltd.
- Martínez Hernández, A. L., Velasco Santos, C., de Icaza, M., & Castaño, V. (2005). Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers. 23, 132-178.
- Matlacka, K. H., Bauhofer, A., Krödel, S., Palermo, A., & Daraio, C. (2016). Composite 3D-printed metastructures for low frequency. *113*(30), 8386-8390.
- Montalvo Arenas, C. (2010). *Microscopía*. Reverte.
- Möser, M., & Barros, J. L. (2009). *Ingeniería Acústica Teoría y Aplicaciones*. Springer.
- Murillo Segovia, B. (2015). *DESARROLLO DE UN SISTEMA IMPERMEABILIZANTE EN BASE A UNA RESINA ACRÍLICA Y NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ Y SiO₂ CON FUNCIONES FOTOCATALÍTICAS Y AUTOLIMPIABLES*. Instituto Tecnológico de Querétaro. Santiago de Querétaro, Qro.: ITQ.
- Nielsen, L., & Landel, R. (1994). *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. (2 ed.). 270 Madison Avenue, New York, New York, 10016: Marcel Dekker, inc.
- Nogales Pimentel, G. (2009). *Análisis de las propiedades mecánicas de materiales microcompuestos a base de bio-fibras de queratina*. Instituto Tecnológico de Celaya, Ingeniería Mecánica. Celaya, Gto.: Instituto Tecnológico de Celaya.
- Pavla, D., Lampman, G., Krlz, G., & Vyvyan, J. (2015). *Introduction to Spectroscopy* (5 ed.). Stamford: Cengage Learning.
- Resnick, R., Halliday, D., & Krane, K. (2009). *Física* (5 ed.). Calz. Chabacano No.65, Col. Asturias C.P.06850, México, D.F.: Grupo Editorial Patria.
- Saposhkov, M. (1970). *Electroacústica*. Reverte.
- Seymour, R., & Carrahe, C. (1998). *Introducción a la Química de los polímeros*. (3 ed.). Barcelona, España: Reverte, S. A.
- Smith, W. (1998). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales* (3 ed.). Madrid, España.: McGraw Hill.
- Tang, Y., Ren, S., Meng, H., Xin, e., Huang, L., & Chen, T. (2017). Hybrid acoustic metamaterials. *scientific reports*, 7, 1-10.
- Vogiatzis, P., Chen, S., Wang, X., Li, T., & Wang, L. (21 de septiembre de 2016). Topology optimization of multi-material negative Poisson's ratio. *Computer-Aided Design*, 83, 15-32.

Walsh, E. O. (1978). *An Introduction biochemistry* (3 ed.). London: The English University Press LTD. London.

Wang, W. Y. (2015). Keratin: Structure, Mechanical Properties, Occurrence in Biological Organisms, and Efforts at Bioinspiration. *Progress in Materials Science*, 1-147.

Wang, Z., & Zulifqar, A. (2016). Auxetic composites in aerospace. *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, 7, 1-28.

Williams, D. B. (1996). *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. Plenum Press.

Zhang, L., & Zeng, M. (2011). *Proteins as Sources of Materials*.