

Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Ingeniería Mecánica
Valparaíso - Chile



“Desarrollo de compuesto nanoestructurado con propiedades anti-biofouling para la manufactura de tuberías de captación de agua”

Pedro Arturo Contreras González

Memoria para optar al título de INGENIERO CIVIL MECÁNICO

Profesora guía: Ph. D. Carolina Parra
Profesor correferente: MSc. Mario Salinas

Agosto 2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Desarrollo de compuesto nanoestructurado con propiedades anti-biofouling para la manufactura de tuberías de captación de agua.

Nombre del candidato(a): Pedro Arturo Contreras González.

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Mecánica.

Campus: Casa Central.

Departamento: Ingeniería Mecánica.

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Carolina Parra González, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (marcar una opción):

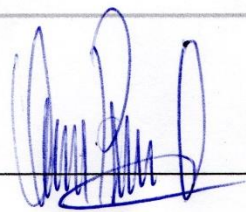
☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):*

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 01/09/2026

Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 01/09/2026

Firma: 

Agradecimientos

Este fue un trabajo prolongado, de mucho esfuerzo y dedicación, que jamás habría podido realizar sin el apoyo constante de muchas personas.

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutora guía, Carolina, quien, a pesar de sus múltiples responsabilidades, me acompañó en todo momento con total disposición y pasión, apuntando siempre a sacar lo mejor de mí y sin dejar nunca de lado el cariño y el afecto, por los que le estaré siempre agradecido. Con ella aprendí que el mundo de la investigación también tiene mucho que disfrutar.

Agradezco también, por supuesto, a todo el equipo del Laboratorio de Nanobiomateriales: Dana, Helén, Rodolfo, Fernanda y Danae. Cada uno de ellos me acogió con cariño y contribuyó constantemente al desarrollo de este proyecto de alguna u otra forma. En especial, quiero agradecer a Dana, encargada del laboratorio, quien me brindó el mayor apoyo posible durante la realización de este trabajo y, al mismo tiempo, hizo todo este proceso mucho más ameno con su humor, su energía y su cercanía. Me enseñó no solo desde lo académico, sino también desde lo humano, entregándome valiosas lecciones de vida.

Por otro lado, agradezco a mi tutor referente, Mario, quien, junto a los profesores Humberto y Diego, me ayudó enormemente en muchas de las etapas prácticas y experimentales de este trabajo.

Quiero agradecer también a mis compañeros y amigos de la universidad, Mauricio, Hans, Arturo, Josué y Felipe, quienes me acompañaron en esta dura batalla a lo largo de toda la carrera. Destaco especialmente a Sebastián y Gaspar, con quienes atravesé muchos momentos difíciles. A todos ellos los considero grandes amigos, cuya amistad perdurará más allá de la universidad.

Asimismo, agradezco a mis amigos de toda la vida, Jorge, Claudio, Joaquín, Sebastián y Alonso, quienes desde pequeño me han acompañado en múltiples etapas de mi vida y estuvieron a mi lado también en este logro.

Por último, quiero agradecer a mi familia: a mis papás, David y Marcela; a mi hermana, Catalina; a mi pareja, Valentina; y a todos quienes me apoyaron constantemente en mi formación profesional.

Dedicatoria

*A mis papas, David y Marcela, por
siempre apoyarme y por hacerme quien
soy hoy.*

*A mi hermana, Catalina, por
escucharme y soportarme siempre.*

*A mi pareja, Valentina, por siempre
acompañarme incluso en mis peores
momentos.*

*A mi perrita, Pimienta, que, si bien no
consiguió acompañarme en este logro,
le trajo tranquilidad y cariño a mi vida.*

Resumen

Ante la creciente crisis hídrica global y el consecuente auge de la industria desaladora, el biofouling en tuberías de captación de agua de mar y los impactos ambientales de las soluciones comerciales actuales motivaron el desarrollo de un nanocompuesto de HDPE reforzado con nanotubos de carbono (CNTs, 2%wt y 6%wt), caracterizando sus propiedades mecánicas, superficiales y su desempeño antibiofouling en ambiente marino real, junto con un diseño experimental para optimizar su manufactura.

Los resultados mostraron fragilización del material por dispersión deficiente de nanotubos, con incrementos de rigidez de hasta 45,1%, y una transición superficial de hidrofílica a superhidrofóbica, reflejada en menor adherencia de biomasa respecto al HDPE puro, efecto más marcado en la menor concentración. El diseño experimental evidenció que los parámetros de dispersión inciden más que la concentración de nanotubos sobre el desempeño antibiofouling.

Se concluye que el nanocompuesto es una alternativa prometedora para esta aplicación, requiriendo mayor optimización de la dispersión y un equilibrio entre desempeño antibiofouling y propiedades mecánicas.

Keywords: Nanocompuesto, HDPE, CNTs, biofouling, desalinización.

.

Abstract

Given the growing global water crisis and the resulting expansion of the desalination industry, biofouling in seawater intake pipelines and the environmental impacts of current commercial solutions motivated the development of an HDPE nanocomposite reinforced with carbon nanotubes (CNTs, 2% wt and 6% wt), characterizing its mechanical and surface properties, as well as its antifouling performance in a real marine environment, alongside an experimental design aimed at optimizing its manufacturing process.

The results showed material embrittlement caused by poor nanotube dispersion, with stiffness increases of up to 45,1%, along with a surface transition from hydrophilic to superhydrophobic, reflected in lower biomass adhesion compared to pure HDPE, an effect more pronounced at the lower concentration. The experimental design revealed that dispersion parameters had a greater influence on antifouling performance than nanotube concentration itself.

It is concluded that the nanocomposite represents a promising alternative for this application, requiring further optimization of the dispersion process and a suitable balance between antifouling performance and mechanical properties.

Keywords: Nanocomposite, HDPE, CNTs, biofouling, desalination.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. La industria desaladora	3
2.1.1. Crisis hídrica	3
2.1.2. Crisis hídrica en Chile	4
2.1.3. El proceso de desalinización, una alternativa para la crisis	6
2.2. Tratamiento de agua de mar en la industria desaladora	11
2.2.1. Proceso y flujo industrial de la desalinización	11
2.2.2. La generación de biofilm en tuberías de captación de agua de mar.	14
2.2.3. Medidas de combate actuales y sus limitaciones	19
3. Objetivos	23
3.1. Objetivo general	23
3.2. Objetivos específicos	23
4. Estado del arte	24
5. Marco teórico	26
5.1. Materiales compuestos	26
5.1.1. Matriz	27
5.1.2. Refuerzo (reinforcement)	29
5.1.3. Interfaz	30
5.1.4. Tipos de compuestos según formato del refuerzo	31
5.2. Polímeros	35
5.2.1. Polímeros termoplásticos, termoestables y elastómeros	38
5.2.2. Polímeros semi-cristalinos y amorfos.	39
5.2.3. Propiedades mecánicas de los polímeros	46
5.2.4. HDPE	57
5.2.5. Procesamiento de polímeros.	61
5.2.6. Compuestos poliméricos	76
5.3. Nanomateriales	78
5.3.1. Nanomateriales y sus propiedades	80
5.3.2. Manufactura de nanomateriales	83

5.3.3. Nanotubos de carbono	86
5.3.4. Dispersión de CNTs	89
5.4. Nanocompuestos PMC/CNT	95
5.4.1. Propiedades mecánicas y el efecto de los CNTs	97
5.4.2. Transferencia de carga.....	99
5.5. Biofouling	103
5.5.1. Adhesión microbiana y la formación de biofilm.....	103
5.5.2. Propiedades superficiales	105
5.5.3. CNTs y su capacidad hidrofóbica.....	109
6. Metodología.....	111
6.1. Síntesis de MWCNTs por CVD.....	112
6.2. Formulación de nanocompuesto	114
6.2.1. Manufactura de molido en laboratorio	114
6.2.2. Diseño experimental.....	121
6.2.3. Extrusión de polvo	124
6.3. Compactación de pélet.....	127
6.4. Caracterizaciones	131
6.4.1. Normas, probetas y propiedades mecánicas.....	131
6.4.2. Ensayo antibiofouling en ambiente relevante	137
6.4.3. Caracterizaciones superficiales	140
7. Resultados y Análisis	143
7.1. Propiedades mecánicas	143
7.1.1. Tracción.....	143
7.1.2. Flexión.....	149
7.1.3. Impacto.....	152
7.1.4. Dureza	153
7.2. Caracterizaciones de superficie.....	155
7.2.1. Hidrofobicidad (Ángulo de contacto)	155
7.2.2. Morfología (SEM).....	158
7.3. Propiedades antibiofouling del nanocompuesto	162
7.4. Diseño experimental y optimización de parámetros de manufactura	169
8. Discusión.....	175

9. Conclusiones.....	180
10. Recomendaciones y desafíos	182
Referencias	183
Anexos.....	195
Anexo A	195
Anexo B	196
Anexo C	197
Anexo D.....	198
Anexo E	199
Anexo F.....	200
Anexo G.....	201
Anexo H.....	213
Anexo I	214

Índice de figuras

Figura 1: Riesgo hídrico en distintas regiones del planeta [8].	4
Figura 2: Distribución de los registros meteorológicos e hidrológicos en Chile. (a) Escorrentía superficial media anual (b) Precipitación media anual (c) Temperatura media diaria (d) Evapotranspiración potencial media anual (e) Equivalente de agua máximo promedio anual [9].	5
Figura 3: Estado de escasez hídrica por comuna [12].	6
Figura 4: Capacidad instalada y plantas operativas a nivel mundial. Distribución por tipo de tecnología en recuadro [17].	8
Figura 5: Distribución de aporte de plantas desaladoras a capacidad global instalada por región del planeta en el año 2020 [18].	8
Figura 6: Distribución por área de servicio de agua procesada a nivel mundial por plantas desaladoras el año 2020 [18].	9
Figura 7: Distribución de flujo de agua desalada en aplicaciones industriales para el año 2020 [18].	10
Figura 8: Utilización de agua en industria minera del cobre por fuente de origen en Chile [19].	10
Figura 9: Proyección esperada de demanda de agua según fuente de origen para la minería del cobre en Chile [19].	11
Figura 10: Esquema de las etapas de desalinización en una planta desaladora [12].	12
Figura 11: Formación de biofouling en función del tiempo en tubería de captación (metal) de agua de mar [24].	15
Figura 12: Generación de biofouling en distintos contextos. a) Biofouling al interior de tuberías metálicas de captación de agua de mar. b) Biofouling en casco y hélice de barco. c) Biofouling en superficie externa de tuberías metálicas sumergidas en el mar. d) Biogouling en pilares de soporte de muelle.	16
Figura 13: Crecimiento de espesor de bioflim en tubería de captación de agua de mar [25].	16
Figura 14: Pérdida de carga de bombeo adicional en distintos escenarios. Caso 1 (Oman) [25].	17
Figura 15: Pérdida de carga de bombeo adicional en distintos escenarios. Caso 2 (Qatar) [25].	17
Figura 16: Desglose de porcentaje de contribución de los costos de una planta desaladora de RO (reverse osmosis) [22].	19
Figura 17: Mecanismos y métodos de combate antibiofouling [24].	22
Figura 18: Componentes de un material compuesto. Autoría propia.	26
Figura 19: Materiales y su relación para la construcción de una matriz compuesta.	28
Figura 20: Clasificación de los tipos de refuerzo según su naturaleza.	29
Figura 21: Representaciones esquemáticas de varias interacciones en la interfaz fibra-matriz: (a) enclavamiento micromecánico, (b) interacciones de dipolo	

permanente o inducido, (c) enlace químico, (d) enredo de cadenas y (e) transcrystalinidad [45].	31
Figura 22: Clasificación de compuestos según formato de refuerzo [46].	32
Figura 23: Compuestos reforzados con fibras, clasificación [47].	34
Figura 24: Ejemplo de proceso de polimerización de etileno a polietileno [51].	36
Figura 25: Tipos de cadenas poliméricas. a) Lineal. b) Ramificada. c) Ciclica. d) Reticulada. Autoría propia.	36
Figura 26: Evolución anual de la producción global de plástico [53].	37
Figura 27: Estructura a) cristalina y b) amorfa de un material sólido.	39
Figura 28: Fractografías de alta magnificación en muestras con distintos grados de cristalinidad luego de fractura: imágenes a) y b) corresponden a muestras con 18,4% y 34% de cristalinidad. Imágenes c) y d) corresponde a material con 50% y 93% de cristalinidad respectivamente [56].	41
Figura 29: Impacto del grado de cristalinidad en un cristal cerámico de composición CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) sobre sus propiedades mecánicas [57]. El mejor desempeño mecánico se da en un punto de equilibrio del % de cristalinidad del material.	41
Figura 30: Variación representativa de volumen específico de un polímero en función de la temperatura [49].	43
Figura 31: Influencia del % de cristalinidad y el peso molecular de un polímero en sus propiedades físicas [58].	46
Figura 32: Curva de carga vs deformación de un polímero común con distintas historias térmicas.	47
Figura 33: a) Creep y b) relajación de esfuerzo en un sólido polimérico [61].	51
Figura 34: Variación típica de los módulos de creep y relajación de esfuerzo con el tiempo [62]. Escala logarítmica.	52
Figura 35: Modelo estándar de un sólido viscoelástico.	54
Figura 36: Efecto de la velocidad de deformación en una curva de esfuerzo-deformación sobre el punto de fluencia [62].	55
Figura 37: Curvas de esfuerzo-deformación típicas para polímeros semi-cristalinos [58].	55
Figura 38: Curvas de esfuerzo-deformación de materiales elásticos y viscoelásticos en dos tiempos [62].	56
Figura 39: Comparación de tenacidad de distintos polímeros por ensayo Charpy [62].	57
Figura 40: Estructura de cadena polimérica de a) HDPE y b) LDPE [62].	58
Figura 41: Curva de esfuerzo-deformación de PP y HDPE en ensayo de flexión.	60
Figura 42: Curva de esfuerzo-deformación de PP y HDPE en ensayo de compresión.	60
Figura 43: Tenacidad de HDPE y PP en ensayo de impacto.	60
Figura 44: Curva de esfuerzo-deformación de HDPE en ensayo de tracción.	61
Figura 45: Esquema de máquina de inyección con configuración normalmente usada [69].	62

Figura 46: Esquema de secciones de tornillo de extrusión.	64
Figura 47: Representación esquemática de extrusora de tornillo simple [72].	64
Figura 48: Curva de flujo de los distintos tipos de fluidos newtonianos y no newtonianos. La shear viscosity corresponde a la pendiente de la curva [70].	66
Figura 49: Curva de comportamiento general de los flujos pseudoplásticos [70].	66
Figura 50: Esquema representativo de tipos de "mixing" distributivos y dispersivos [72].	70
Figura 51: Distintas configuraciones de doble tornillo en extrusora [70].	71
Figura 52: Representación esquemática de un proceso de compresión [80].	72
Figura 53: Distribución no homogénea de temperaturas en material moldeado (temperaturas normalizadas) [84].	75
Figura 54: Warping generado en impresión 3D de filamento de polipropileno PP, con flujo de calor generado tanto desde la base como desde los últimos filamentos construidos sobre la geometría hacia el centro de esta mientras que, en simultáneo, es enfriada por el aire ambiente. El espesor de pared a) es de 0,5mm, b) de 1mm y c) de 1,5mm [86].	75
Figura 55: Diagrama estructural de un compuesto polimérico [40].	78
Figura 56: Curva de variación de punto de fusión entre oro en formato bulk y formato nanoparticulado [89].	82
Figura 57: Fuerza mecánica que soportan los microfilamentos de NaCl en función de su diámetro [89].	82
Figura 58: Rutas de manufactura bottom-up y top-down de nanomateriales junto a cada método de producción respectivamente [99].	84
Figura 59: Esquema del proceso de deposición química de vapor CVD [101].	85
Figura 60: Proceso de crecimiento de CNTs. a) Tip-growth y b) Base-growth [104]	86
Figura 61: Representación esquemática de a) SWCNTs y b) MWCNTs [106].	87
Figura 62: Distribución de longitud de MWCNTs luego de sonicación por a) 1hr y b) 10hr [128], ...	93
Figura 63: Diagrama de densidad energética de CNTs para shear mixing y sonicación [124].	95
Figura 64: Esquema de dispersión polímero-nanomaterial en un nanocompuesto. a) No intercalado, b) Intercalado y c) Exfoliado [132].	96
Figura 65: Comparación de curva de deformación-esfuerzo de PE y nanocompuesto PE/CNT [138].	98
Figura 66: Modelo analítico de fuerzas sobre CNT en nanocompuesto. En d) es posible observar el diagrama de cuerpo libre que representa las fuerzas que interactúan en el CNT [147].	100
Figura 67: Variación de a) esfuerzo axial y b) esfuerzo cortante en interfaz desde centro de CNT hasta su extremo en función de la razón de aspecto [147].	101
Figura 68: Variación de a) esfuerzo axial y b) esfuerzo cortante en interfaz desde centro de CNT hasta su extremo en función de la razón modular CNT/PMC [147], ...	102
Figura 69: Formación de biofilm con células planctónicas proliferando por QS [151].	105

Figura 70: Adhesión microbiana relativa en función de la energía superficial libre [28].	106
Figura 71: Propiedades de superficie que influyen el área de contacto para anclaje [28].	107
Figura 72: Ángulo de contacto y humectabilidad de superficie. La figura e) representa la medición del ángulo de histéresis. Las variables γ_{SG} , γ_{SL} y γ_{LG} corresponden a la energía de superficie libre entre el sólido-gas, sólido-líquido (gota) y sólido-gas respectivamente, factores utilizados en la ecuación de Young [28].	109
Figura 73: Mecanismo antibiofouling de CNTs [157].	109
Figura 74: Diagrama resumen de metodología de producción y caracterización de nanocompuesto.	111
Figura 75: Horno CVD del Laboratorio de Nanobiomateriales.	112
Figura 76: Ciclo de síntesis de MWCNTs empleado. Temperatura vs tiempo.	113
Figura 77: Pulverizador industrial SMF-600 para reducción de HDPE peletizado.	115
Figura 78: Vasos precipitados de 1[L] empleados para la producción de nanocompuesto.	117
Figura 79: Equipo sonicador Cole Parmer GEX-750 para dispersión de MWCNTs en nanocompuesto.	117
Figura 80: Sonicado de MWCNTs/agua desionizada.	118
Figura 81: Tanda de MWCNTs/agua desionizada ingresando a estufa Memmert UN55 luego de sonicación.	119
Figura 82: Mezcla MWCNTs/agua desionizada formato "slurry".	119
Figura 83: Nanocompuesto consolidado en formato polvo.	121
Figura 84: Extrusora Kerke KTE-25D para peletizado de nanocompuesto.	125
Figura 85: Distribución de temperaturas en barril para proceso de extrusión.	126
Figura 86: Nanocompuesto en formato pélet.	127
Figura 87: Compactadora Qingdao Jiuzhou Jucai Machine.	128
Figura 88: Distribución de temperaturas en placa superior de compactadora.	130
Figura 89: Distribución de temperaturas en placa inferior de compactadora.	130
Figura 90: Placa de nanocompuesto generada por compactación en molde inicial de 12×8[cm].	131
Figura 91: Compactación de nanocompuesto en formato pélet.	132
Figura 92: Mecanización de placas a través de fresadora CNC TigerTec TP408 para obtención de probetas.	133
Figura 93: Ensayo de flexión de 3 puntos sobre probeta de nanocompuesto realizado en equipo Zwick Roell Pro Line.	134
Figura 94: Ensayo de tenacidad (impacto Charpy) sobre probeta de HDPE realizado en equipo TIME JB-300WA.	134
Figura 95: Durómetro Universal Meldic TH722 empleado para ensayos de dureza.	135
Figura 96: Probetas de HDPE control para ensayos mecánicos.	136
Figura 97: Probeta de nanocompuesto para ensayos mecánicos de tracción.	136
Figura 98: Placas de nanocompuesto con decapado laser.	138

Figura 99: Placas de nanocompuesto montadas en bastidores para ensayo antibiofouling.	139
Figura 100: a) Estación para ensayos de sumersión, b) Probetas de HDPE control y nanocompuesto en bastidores al interior de jaula, c) Sumersión de placas montadas en jaula. Molo de Abrigo, Valparaíso.	139
Figura 101: Equipo de medición de ángulo de contacto.	140
Figura 102: Equipo SEM ThermoFisher Scientific, modelo Quattro ESEM.	141
Figura 103: Curvas de carga-deformación de HDPE en ensayo de tracción.	143
Figura 104: Curvas de carga-deformación de nanocompuesto a) 2% wt MWCNTs y b) 6% wt MWCNTs.	144
Figura 105: Magnitud promedio del módulo de Young obtenido para cada material.	146
Figura 106: Magnitud promedio del esfuerzo de fluencia obtenido para cada material.	147
Figura 107: Magnitud promedio de la deformación en fractura obtenida para cada material.	147
Figura 108: Magnitud promedio de la carga máxima obtenida para cada material.	148
Figura 109: Curvas de carga-deflexión de HDPE en ensayo de flexión.	149
Figura 110: Curvas de carga-deflexión de nanocompuesto a) 2% wt MWCNTs y b) 6% wt MWCNTs.	150
Figura 111: Magnitud promedio de fuerza máxima de flexión obtenido para cada material.	151
Figura 112: Magnitud promedio de módulo de flexión obtenido para cada material.	152
Figura 113: Magnitud promedio de tenacidad obtenida para cada material.	153
Figura 114: Magnitud promedio del índice de dureza obtenido para cada material.	154
Figura 115: Ejemplo de volúmenes en forma de gota sobre superficie registrados para a) HDPE, b) HDPE+CNTs 2% y c) HDPE+CNTs 6%.	155
Figura 116: Ángulo de contacto promedio, desviación estándar y mapeo de calor a través de normalización z-score por placa.	156
Figura 117: Ángulo de contacto promedio para placa con superficie no decapada.	156
Figura 118: Imágenes SEM de MWCNTs comerciales utilizados, x100.000 de magnificación. a) Zona 1, b) Zona 2 y c) Zona 3.	159
Figura 119: Imágenes SEM de HDPE. a) x2.500 de magnificación, b) x10.000 de magnificación, c) x50.000 de magnificación y d) x100.000 de magnificación.	159
Figura 120: Imágenes SEM de HDPE+MWCTNs 2%wt. a) x2.500 de magnificación, b) x10.000 de magnificación, c) x50.000 de magnificación y d) x100.000 de magnificación.	160
Figura 121: Imágenes SEM de HDPE+MWCTNs 6%wt. a) x2.500 de magnificación, b) x10.000 de magnificación, c) x50.000 de magnificación y d) x100.000 de magnificación.	160
Figura 122: Imágenes SEM de MWCNTs fracturados x100.000 de magnificación. a) HDPE+MWCTNs 2%wt., b) HDPE+MWCTNs 6%wt.	162
Figura 123: Gráficos de dispersión de masa adherida por semana para corridas a) C2, b) C4, c) C6 y d) C8 con 2%wt de MWCNTs.	163

Figura 124: Gráficos de dispersión de masa adherida por semana para corridas a) C1, b) C3, c) C5 y d) C7 con 6%wt de MWCNTs.	164
Figura 125: Gráficos de masa adherida promedio y desviación estándar de ensayo antibiofouling. a) HDPE, b) Nanocompuesto 2%wt MWCNTs, c) Nanocompuesto 6%wt MWCNTs.	165
Figura 126: Imagen real comparativa de una muestra de probetas empleadas durante el ensayo antibiofouling en Molo de Abrigo.	167
Figura 127: Probetas descartadas de ensayo antibiofouling en Molo de Abrigo realizado entre noviembre 2025 y mayo 2026 (verano-otoño).	168
Figura 128: Gráfico de masa adherida % en proporción a la magnitud máxima para HDPE, HDPE+CNT2% y HDPE+CNT6%.	169
Figura 129: Gráficas de efectos principales de DOE para respuesta de tasa de adherencia [g/semana] elaboradas con Minitab Statistical 22.	170
Figura 130: Gráficas de efectos de interacción de DOE para respuesta de tasa de adherencia [g/semana] elaboradas con Minitab Statistical 22.	173
Figura 131: Diagrama de Pareto de los efectos del DOE, generado por Minitab Statistical 22.	174

Índice de tablas

Tabla 1: OPEX adicional en cada escenario para ambos casos de estudio.....	18
Tabla 2: Parámetros de sonicado para manufactura de nanocompuesto en polvo.	118
Tabla 3: Definición de factores para elaboración de DOE.	121
Tabla 4: Magnitud mínima y máxima asociada a cada factor del DOE.	123
Tabla 5: Diseño experimental fraccionado.	123
Tabla 6: Configuración de corridas de DOE.	124
Tabla 7: Parámetros de compactación de nanocompuesto.	128
Tabla 8: Parámetros de compactación de HDPE.	129
Tabla 9: Resumen de ensayos mecánicos realizados.	136
Tabla 10: Parámetros de decapado láser.	138
Tabla 11: Tabla resumen de resultados de ensayos mecánicos.	155
Tabla 12: Mojabilidad de por configuración de material en función del ángulo de contacto.....	157
Tabla 13: Diámetro promedio de MWCNTs en cada material.	161
Tabla 14: Tasa de masa adherida por semana de HDPE control, nanocompuesto 2%wt MWCNTs y nanocompuesto 6%wt MWCNTs.	165
Tabla 15: Respuesta asociada a cada corrida para el desarrollo del DOE.	170

Capítulo I

1. Introducción

La escasez hídrica constituye uno de los desafíos más apremiantes a nivel mundial, afectando de manera creciente tanto a poblaciones como a distintos sectores productivos, particularmente en regiones costeras áridas y semiáridas. Frente a esta realidad, la industria desaladora ha experimentado un crecimiento acelerado en las últimas décadas, consolidándose como una de las alternativas de mayor proyección para garantizar el abastecimiento de agua potable a partir de fuentes marinas prácticamente inagotables.

Sin embargo, la operación eficiente de estas plantas depende críticamente del correcto funcionamiento de sus sistemas de captación de agua de mar, los cuales se ven constantemente amenazados por el fenómeno de biofouling. Este proceso, que involucra la colonización progresiva de microorganismos, algas y otros organismos marinos sobre las superficies sumergidas de las tuberías, deriva en consecuencias operativas de considerable magnitud, comprometiendo la eficiencia y vida útil de esta infraestructura. Ante esta problemática, la industria ha recurrido históricamente a diversas tecnologías de combate, las cuales, si bien efectivas en distintos grados, presentan limitaciones relevantes (particularmente de carácter ambiental), evidenciando la necesidad de explorar alternativas tecnológicas innovadoras capaces de combinar una alta efectividad antiincrustante con un bajo impacto ambiental.

En este contexto, los nanomateriales, y particularmente los nanotubos de carbono (CNTs), han emergido como una alternativa de gran interés para el desarrollo de materiales con propiedades antiincrustantes intrínsecas, dada su capacidad de modificar sustancialmente las propiedades superficiales de los materiales en los que se incorporan, sumado a sus destacadas propiedades mecánicas.

A partir de esta problemática, la presente investigación plantea como hipótesis que la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE) permitirá obtener un nanocompuesto con mejores propiedades mecánicas y superficiales que el HDPE convencional, favoreciendo la reducción de la adhesión de organismos responsables del biofouling y aumentando su potencial de aplicación en tuberías de captación de agua de mar para plantas desalinizadoras.

En base a esta hipótesis, se plantea un objetivo general orientado a determinar el efecto de la incorporación de MWCNTs en una matriz de HDPE sobre sus propiedades mecánicas, superficiales y su desempeño antibiofouling, junto con una serie de objetivos específicos que permiten abordar de manera integral esta problemática.

Para el cumplimiento de dichos objetivos, la presente investigación adopta un enfoque metodológico de tipo mixto, con un diseño de carácter experimental, que contempla la manufactura del nanocompuesto de HDPE reforzado con MWCNTs en dos concentraciones distintas, mediante un protocolo escalable que integra procesos de dispersión, secado,

extrusión y moldeo por compresión, para su posterior caracterización mecánica, superficial y antibiofouling bajo condiciones controladas y de exposición real en ambiente marino.

En base a lo descrito anteriormente, el presente documento se estructura en nueve capítulos. El Capítulo I corresponde a esta introducción. El Capítulo II presenta los antecedentes del problema, contextualizando la problemática de la escasez hídrica, la industria desaladora y el fenómeno de biofouling en tuberías de captación. El Capítulo III expone el objetivo general y los objetivos específicos del trabajo. El Capítulo IV desarrolla el estado del arte correspondiente a investigaciones previas relacionadas con esta temática. El Capítulo V presenta el marco teórico, abordando los fundamentos científicos y tecnológicos que sustentan esta investigación, desde conceptos generales de nanotecnología y materiales compuestos, hasta los mecanismos particulares de dispersión de nanotubos de carbono y su relación con las propiedades antibiofouling. El Capítulo VI detalla la metodología empleada para la manufactura del nanocompuesto y la caracterización de sus propiedades. El Capítulo VII presenta los resultados obtenidos junto con su correspondiente análisis. Finalmente, el Capítulo VIII expone la discusión de los resultados, las conclusiones derivadas de esta investigación, y las recomendaciones y desafíos identificados para el desarrollo de trabajos futuros en esta línea de investigación.

Capítulo II

2. Antecedentes

2.1. La industria desaladora

2.1.1. Crisis hídrica

La industria desaladora o, más bien, el proceso de desalinización, surge como una de las múltiples alternativas de medida de combate para reducir el impacto de la crisis hídrica que está afectando a nuestro planeta. Esta afirmación se refleja y se sustenta a partir de numerosos estudios desarrollados para caracterizar y medir este fenómeno, destacando por sobre todo su aumento en función del transcurso del tiempo, lo que termina generando consecuencias que afectan distintas aristas, influyendo en la flora, fauna y la disponibilidad de otros recursos. Es necesario tener en cuenta que se estima que la superficie de la tierra se compone de alrededor de un 75% de agua y, de este porcentaje, únicamente un 3% corresponde a agua dulce. De este número, solo un 0,5% está disponible, ya que el resto se encuentra congelado, en forma de glaciares mayoritariamente en los polos del planeta o, está en un estado de nieve permanente en estas mismas zonas [1].

En línea con lo anterior, la escasez hídrica perdió ya su cualidad de ser algo estacional o que se presenta en ciertas excepciones temporales del año, transformándose en un problema presente en el día a día en bastantes regiones del planeta. De hecho, diversos estudios han logrado concluir que ya hoy en día, alrededor de 4 billones de personas viven al menos un mes del año con escasez hídrica severa [2,3]. Esto ya no es algo temporal, es algo crónico.

Existen múltiples causas que han propiciado y generado el aumento imparable de este fenómeno, contemplando por ejemplo procesos de sobre explotación prolongados de cuerpos de agua dulce, degradación de calidad del agua por contaminación y, por supuesto, el cambio climático que afecta propiedades ambientales como el aumento de temperatura promedio del planeta que se ha presentado los últimos 50 años.

Las consecuencias no solo se limitan a efectos sobre la calidad de vida humana. Estudios y reportes sostienen, por ejemplo, que alrededor de un 70% de los grandes acuíferos del mundo exhiben tendencias de reducción a largo plazo [4, 5] y que, en múltiples localidades del planeta, ya se ha perdido un 30% de la masa de hielo de sus zonas glaciares [6, 7].

El organismo UNU INWEH (United Nations University Institute for Water, Environment and Health) es uno de los principales entes mundiales que se encarga de estudiar y monitorear el fenómeno de escasez hídrica que afecta el planeta, publicando en esta línea, reportes anuales que permiten visualizar el estado del mundo respecto al recurso hídrico y sus conceptos relacionados. En base a esta premisa, el presente año 2026 publicaron el reporte “*Global Water Bankruptcy: Living Beyond Our Hydrological Means in the Post-Crisis Era*”. En este documento, se describe como se ha ido desarrollando a lo largo de los años una transición

mundial constante, desde un estado de crisis hídrica hasta finalmente adoptar en la actualidad una especie de “bancarrota hídrica”, detallando las causas que generaron esta transición, el estado actual del recurso hídrico y los planes a futuro que se plantean para combatir este concepto de quiebra. Profundizando en el escrito, recopila y desarrolla múltiples estudios que permiten visualizar de forma cuantitativa distintos aspectos que logran establecer un estándar actual del estado hídrico mundial. En base a esto, el reporte logra construir un estado resumen general de las distintas regiones del planeta, que se adjunta como figura a continuación.

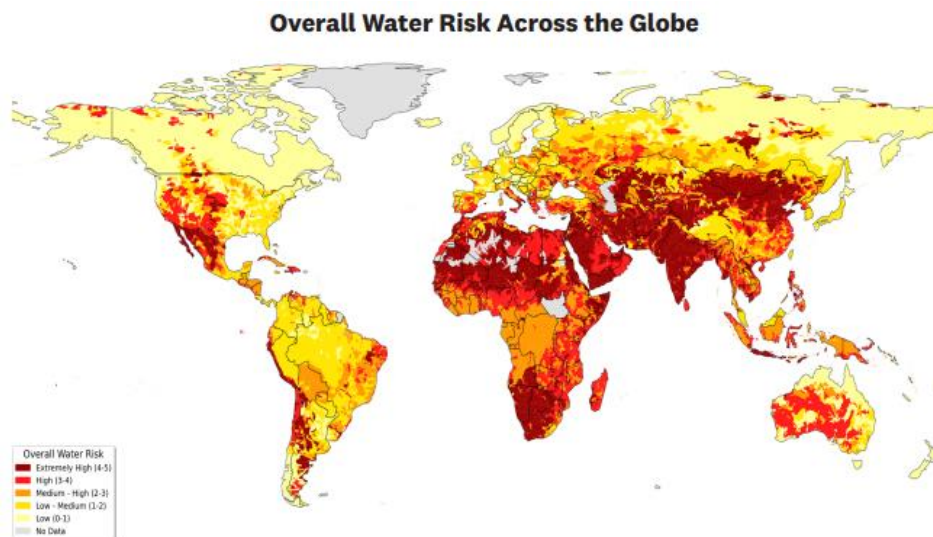


Figura 1: Riesgo hídrico en distintas regiones del planeta [8].

La **Figura 1** anterior, desarrollada por el organismo UNU INWEH en el reporte previamente mencionado, permite visualizar los riesgos hídricos en distintas regiones del mundo, considerando aspectos como la calidad del agua, regulaciones de este recurso, causas de escasez asociadas, entre otros factores. Como se observa, por ejemplo, zonas como el norte y sur del continente africano presentan un riesgo hídrico extremadamente alto, junto a otras regiones del planeta como gran parte de Asia o ciertas áreas de países como Estados Unidos o Chile, lo que van en línea con el fenómeno de escasez hídrica que ha afectado al país los últimos años. Este mapeo permite finalmente entender que la crisis efectivamente es algo que afecta a la totalidad del mundo y solo se encuentra en aumento, donde ya alcanzamos un estado de “bancarrota hídrica” y es primordial, continuar impulsando medidas de combate para frenarla.

2.1.2. Crisis hídrica en Chile

En el territorio nacional, al igual que sucede en el contexto mundial, se ha sostenido un prolongado estado de crisis hídrica por décadas y que obedece un flujo causal similar al de otras regiones del planeta, como aumentos de temperatura promedio de la zona, poca acumulación de cuerpos de hielo o nieve en la cordillera, contaminación de los cuerpos de agua producto de procesos industriales y el aumento anual de incendios de afectación extensa.

En concreto, existen múltiples estudios que permiten caracterizar este fenómeno y que han logrado registrar la evolución temporal del mismo, al igual que generar trazos de proyección a futuro. Estos estudios, destacan por sobre todo, la variación a lo largo del territorio nacional respecto a los resultados dados por mediciones y estimaciones relacionadas al recurso hídrico, donde el papel de principal causante de esta anomalía se le asocia a la distribución geográfica del país, pues es un territorio extenso que logra recorrer alrededor de 4300km de longitud a su largo, experimentando por ejemplo sensaciones térmicas y climáticas sumamente variables entre el extremo sur, extremo norte y la zona céntrica del territorio nacional. Esta variación entre latitudes ha sido constantemente estudiada, y diversos autores han logrado dar con modelos o figuras que permitan representar y visualizar estas distribuciones hídricas y climáticas.

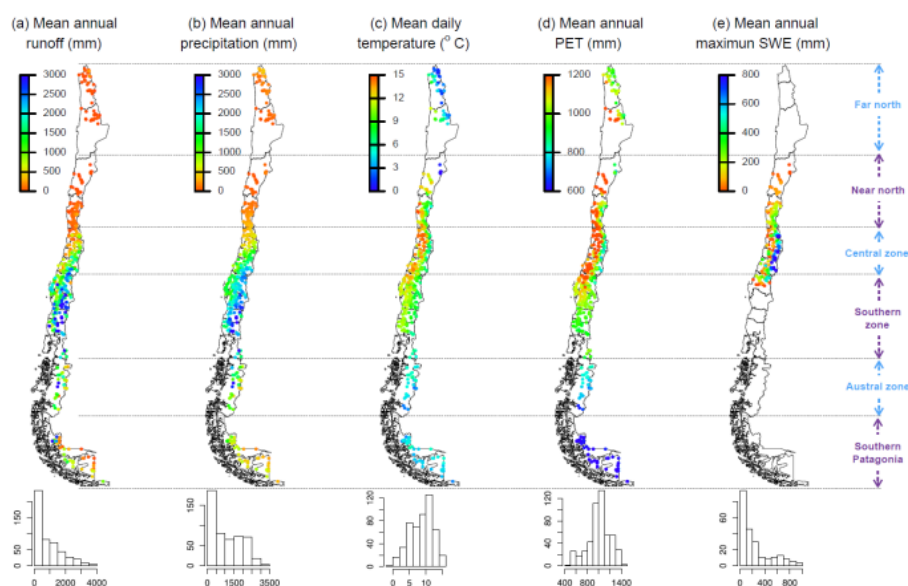


Figura 2: Distribución de los registros meteorológicos e hidrológicos en Chile. (a) Escorrentía superficial media anual (b) Precipitación media anual (c) Temperatura media diaria (d) Evapotranspiración potencial media anual (e) Equivalente de agua máximo promedio anual [9].

Como se observa en la **Figura 2** existen claras diferencias entre las zonas del país. En concreto, se logra visualizar que las regiones al norte de Chile presentan resultados típicos de ambientes áridos y secos, manteniendo tanto una escorrentía como una precipitación media de niveles bajos a lo largo del año. Por otro lado, la zona sur del país presenta mejores registros en estos indicadores, pues cuenta con extensos territorios verdes que ayudan a mantener bajos niveles de temperatura y mejores condiciones para propiciar temporadas de lluvia.

La zona céntrica del país es una mezcla entre las condiciones presentadas tanto al norte como el sur de Chile, donde existen tantas localidades que presentan condiciones ideales para mantener los niveles de agua estables y localidades que mantienen por prolongados años un problema de escasez hídrica constante. Este es el caso, por ejemplo, de las comunas de San Felipe, Los Andes y Quillota, las cuales durante el año 2022 fueron declaradas zonas de escasez hídrica. Esta misma tendencia ocurre para otras 185 comunas declaradas en este estado hasta el año mencionado, representando más del 50% de las comunas del país, donde habitan más de 8 millones de personas [10].

El año 2022, el Ministerio de Ciencia, Tecnología, Conocimiento e Innovación del Gobierno de Chile publicó el documento “Desalinización: Oportunidades y desafíos para abordar la inseguridad hídrica en Chile” el cual, entre los principales temas que abarca, desarrolla una contextualización detallada del estado hídrico del país hasta ese año. Dentro de los conceptos y análisis que describe, construyó un estudio hídrico por comuna, con tal de establecer en qué estado se encontraba la comuna en concreto, al comparar la demanda de agua con la disponibilidad de la misma en la zona. Para el caso de la demanda, utilizó datos de la demanda agrícola, la necesidad de consumo humano como agua potable, demanda de agua potable rural y la demanda en la industria de la minería. Por otro lado, el estándar de medición fue establecido a partir del límite de sustentabilidad en el manejo de los recursos hídricos, lo que se considera alrededor de un 40% según estudios previos [11].

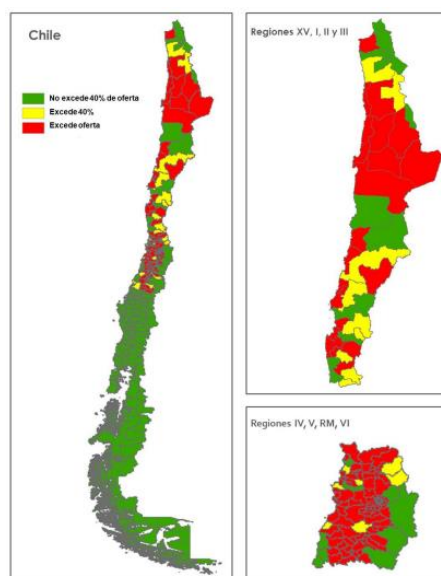


Figura 3: Estado de escasez hídrica por comuna [12].

Como es posible observar en la **Figura 3** anterior, la zona norte es la más comprometida en lo que respecta a la sequía hídrica que ha golpeado al país durante décadas, siguiéndole el paso de cerca la zona centro del territorio nacional. Este resultado, para el caso del norte de Chile, se asocia principalmente al alto consumo de agua de industrias mineras que abundan por allí. Por otro lado, para el caso de la zona centro, la causa se asocia por la gran presencia de población concentrada sobre todo en la región metropolitana, lo que aumenta significativamente la demanda de agua potable para el consumo humano. A esto, se debe añadir el hecho de la baja disponibilidad de agua presente, a comparación de la zona sur del país.

2.1.3. El proceso de desalinización, una alternativa para la crisis

La RAE define el concepto de desalinización como “la acción y efecto de desalinizar, definido como quitar la sal del agua del mar o de aguas salobres para hacerlas potables o útiles” mientras que el organismo internacional FAO (Food and Agriculture Organization) lo

define como “una tecnología establecida que permite transformar agua salina (como agua de mar o salobre) en agua apta para consumo humano o uso agrícola” [13]. Ambas definiciones logran englobar en conjunto lo que se conoce como el proceso de desalinización, describiéndola en sí como una tecnología que busca finalmente transformar agua de poca utilidad, a un recurso de utilidad fundamental. Al profundizar en la definición de este concepto, es claro que es una de las alternativas de mayor potencial para el combate de la crisis hídrica que acongoja al planeta y fue, es y será clave para los años a futuro.

La desalinización y la ambición del ser humano por comprender y analizar el agua de mar con tal de encontrarle un propósito a una masa que cubre alrededor del 75% de la superficie terrestre, data de siglos pasados. Ya desde épocas como la Antigua Grecia, Edad Media, Renacimiento Europeo, entre otros periodos destacados de la humanidad, diversos autores se obsesionaron con el estudio de la desalinización y la tecnología asociada a este concepto, fenómeno que se vio enormemente potenciado con el nacimiento y perfeccionamiento de las máquinas a vapor y que otorgó finalmente, origen al primer proceso de desalinización industrial, conocida como destilación flash única [14]. A modo de descripción, la destilación flash consiste en un proceso en el que un líquido se somete a condiciones, como baja presión o alta temperatura, que hacen que una parte se evapore instantáneamente. Esto genera una mezcla de vapor y líquido que luego se separa [15].

En este sentido, Chile también forma fundamental en la historia del avance evolutivo en cuanto a la tecnología en el proceso de desalinización, siendo pionero incluso de la destilación a gran escala. De hecho, en el año 1872, la planta industrial desaladora finalizó su construcción en Antofagasta, considerada por múltiples historiados como la primera de su tipo a nivel mundial y que tenía por objetivo abastecer a la empresa Salitrera Las Salinas.

Por otro lado, junto con el avance constante de la tecnología y el surgimiento de nuevas necesidades, se desarrollaron nuevos métodos de desalinización que hasta el día de hoy se utilizan activamente. Es desde esta premisa, que métodos como la destilación multi etapas (MSF), destilación multiefectos (MED) o la osmosis inversa (RO), se adaptaron a ser aplicadas en los procesos de desalinización, siendo esta última la que más se utiliza actualmente en estos procesos, sobre todo considerando las innovaciones tecnológicas que han ido desarrollándose (bombeo con recuperación de energía, nuevos materiales poliméricos o sistemas inteligentes de control de proceso) que permiten extender la vida útil y el uso a la membrana. En concreto, hasta el año 2021, la capacidad total instalada en los procesos de desalinización a nivel mundial se sostenía principalmente por estas tecnologías, con RO representando alrededor de un 68,7%, MSF con un 17,6% y MED con un 6,9%, mientras que el porcentaje restante lo cubren otras tecnologías de menor uso [16].

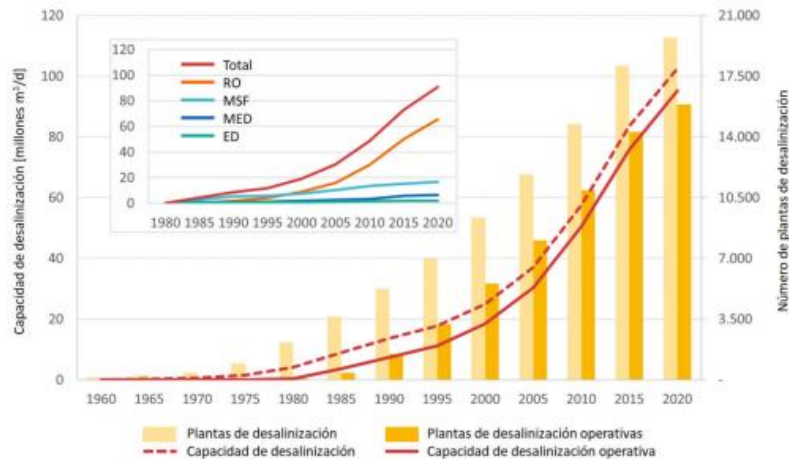


Figura 4: Capacidad instalada y plantas operativas a nivel mundial. Distribución por tipo de tecnología en recuadro [17].

La **Figura 4** anterior permite contemplar la capacidad operativa a nivel mundial de las plantas desaladoras y su evolución en los últimos 60 años, representado a través de un caudal diario, alcanzando por el año 2020 un caudal alrededor de 110 millones de metros cúbicos por día de agua salada procesada. Por otro lado, se observa que ya por inicios de este siglo, el proceso de desalinización por osmosis inversa comenzó a tomar mayor relevancia respecto a los otros métodos, siendo actualmente el más utilizado, tal como se mencionó anteriormente.

A nivel mundial, se reportaban hasta el año 2020, alrededor de 16.876 plantas desaladoras operativas, 270 en construcción y 3.285 sin estar activas (lo que equivale a un total de 20.431 plantas), con el mayor porcentaje asociado a aquellas con procesos de filtración por RO (reverse osmosis). Estas se distribuyen alrededor de múltiples zonas a lo largo del planeta, centrándose el mayor número de plantas en Medio Oriente (Arabia Saudita, Qatar, Yemen, entre otros países) con alrededor de un 39% de la totalidad de capacidad instalada a nivel mundial (alrededor de 97,2 millones de m^3 diarios) [18].

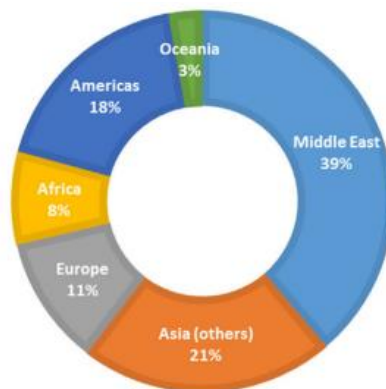


Figura 5: Distribución de aporte de plantas desaladoras a capacidad global instalada por región del planeta en el año 2020 [18].

El continente americano, tal como se observa en la **Figura 5** anterior, aportaba, para el año 2020, con un 18% a la capacidad total de desalinización a nivel global. De este porcentaje, Chile contribuye con una capacidad total instalada para el año 2022, de alrededor de

740.000 m^3 por día, la cual se distribuía entre 38 plantas operativas, Finalmente, esta cifra generaba un aporte de alrededor del 4,2% a la capacidad total en América, lo que se traducía a un 0,76% en un marco global [12].

En cuanto a las áreas de aplicación o de prestación de servicios de las plantas desaladoras (**Figura 6**), su aporte principal se orienta a la potabilización de agua para consumo humano, representando para el año 2020, que alrededor de un 59% del agua procesada a nivel mundial, se destine para este tipo de propósito (lo que, en capacidad instalada, equivale a alrededor de 57,2 millones de m^3 diarios).

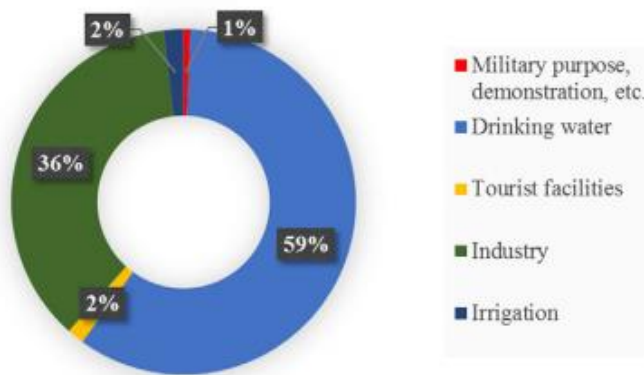


Figura 6: Distribución por área de servicio de agua procesada a nivel mundial por plantas desaladoras el año 2020 [18].

Otra área a la cual se destina gran parte del agua procesada por desalinización corresponde al sector industrial, con un porcentaje equivalente al 36% de la capacidad instalada a nivel mundial, es decir, aproximadamente 35 millones de m^3 diarios son dirigidos a esta área. Por otro lado, es relevante notar la baja participación del agua desalada en irrigación. Esto se debe principalmente a que el uso de agua desalinizada en la agricultura es limitado debido a los altos costos energéticos y operacionales asociados a su producción, especialmente mediante procesos como la ósmosis inversa. Dado que la agricultura requiere grandes volúmenes de agua y presenta menores márgenes económicos en comparación con sectores industriales o urbanos, el uso de desalación se restringe principalmente a aplicaciones de alto valor o regiones con extrema escasez hídrica.

Profundizando en el aporte al sector industrial, la utilización de agua desalada se distribuye en múltiples aplicaciones industriales (**Figura 7**), predominando sobre todo en la generación de energía.

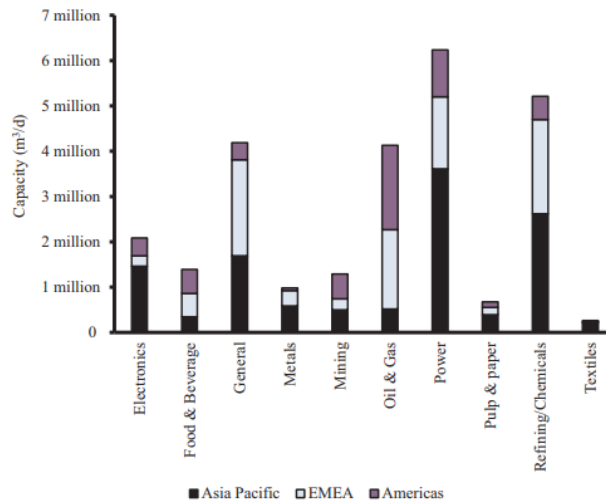


Figura 7: Distribución de flujo de agua desalada en aplicaciones industriales para el año 2020 [18].

A nivel mundial, tal como se menciona anteriormente, la industria de generación de energía utilizaba y utiliza la mayor cantidad de caudal diario de agua desalada, representando alrededor de un 6,6% de la capacidad total instalada en el planeta, seguida por la industria de refinación o química, con un 5,6%. En ambos casos, la región Asia-Pacífico (China, Japón, Australia, entre otros países), que contempla alrededor del 60% de la población mundial, destinaba el mayor porcentaje de agua desalada a estos propósitos.

Para el caso del continente americano, el uso de agua desalada predominaba sobre todo en la industria de producción petrolera y de gas, junto a la alimenticia y la minera. En Chile, alrededor del 70% de la producción de agua desalada total se destina a la industria minera, porcentaje que se distribuye principalmente en la región norte del país, predominando sobre todo la región de Antofagasta, donde un 59% del total de capacidad instalada en plantas desaladoras en el territorio nacional, es ocupada por la industria minera en esta región para el año 2022 [12].

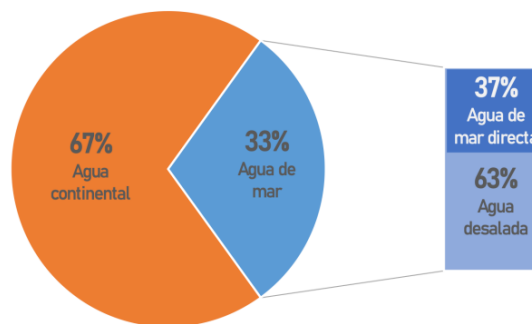


Figura 8: Utilización de agua en industria minera del cobre por fuente de origen en Chile [19].

En una visión general (**Figura 8**), la participación de agua de mar dentro del contexto de la industria minera chilena, la cual se sostiene principalmente de la extracción de cobre, seguía siendo menor para el año 2021 a comparación de la utilización de agua continental (agua dulce de fuentes naturales).

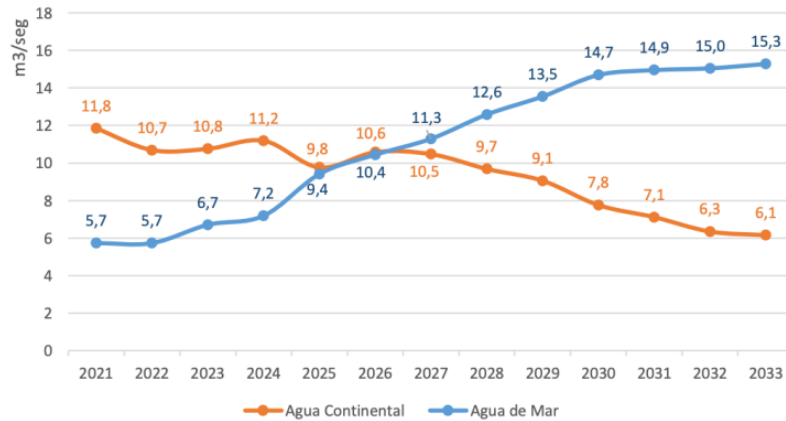


Figura 9: Proyección esperada de demanda de agua según fuente de origen para la minería del cobre en Chile [19].

En base a lo anterior, los organismos empresariales de la industria minera chilena buscan realizar una transición, donde la participación del recurso hídrico de ambos orígenes se invierta ya para el año 2027 (**Figura 9**), lo que permite reafirmar la relevancia de las plantas desalinizadoras no solo como una solución aislada, sino como el motor de un nuevo ecosistema de innovación industrial.

En este contexto, la desalación se posiciona como una alternativa tecnológica para incrementar la oferta hídrica a partir de fuentes no convencionales, permitiendo actualmente abastecer a aproximadamente 300 millones de personas a nivel mundial [20]. Sin embargo, su implementación no ha sido homogénea, concentrándose principalmente en regiones con alta disponibilidad de recursos económicos y energéticos, así como en sectores de alto valor como el consumo urbano y la industria. En particular, y tal como se menciona anteriormente, la mayor parte de la capacidad instalada se encuentra en zonas como Medio Oriente y el norte de África, lo que evidencia una distribución geográfica desigual. Asimismo, su baja participación en sectores como la agricultura refleja las limitaciones económicas asociadas a su uso a gran escala. De este modo, si bien la desalación contribuye a aliviar la presión sobre fuentes hídricas convencionales, su alcance actual demuestra que se trata de una solución complementaria más que una respuesta integral frente a la demanda global de agua, aunque existen excepciones, centradas principalmente en la industria minera, donde se busca impulsar la contribución de este tipo de procesos a esta industria.

2.2. Tratamiento de agua de mar en la industria desaladora

2.2.1. Proceso y flujo industrial de la desalinización

El proceso de desalinización en plantas asociadas a redes de abastecimiento para la obtención de agua dulce comprende una serie de etapas que resulta relevante describir, al menos a nivel general, con el fin de facilitar la comprensión del enfoque principal de este trabajo. En particular, esta investigación se orienta al desarrollo de una tecnología destinada a abordar una problemática recurrente en una de estas etapas, la cual puede, además, extrapolarse a

otros procesos industriales que presentan condiciones similares. Dicha etapa corresponde a la captación de agua para su posterior tratamiento, donde la formación de biofouling constituye uno de los principales desafíos operacionales.

En este contexto, es importante señalar que actualmente existen diversas tecnologías desarrolladas a partir de distintas aproximaciones científicas que buscan mitigar el problema del biofouling en sistemas de captación, las cuales serán abordadas en una sección posterior. No obstante, considerando el sostenido aumento en la implementación de plantas desaladoras a nivel mundial como respuesta a la creciente presión sobre los recursos hídricos, resulta fundamental continuar impulsando el desarrollo de nuevas soluciones tecnológicas. Estas deben no solo cumplir con el objetivo de controlar el biofouling, sino también superar las limitaciones asociadas a las alternativas disponibles en la actualidad.

En términos generales, las plantas desaladoras operan mediante un ciclo de procesamiento que abarca desde la captación de agua de mar o salobre hasta su conducción, una vez tratada, hacia el punto de uso final. Las distintas etapas que componen este proceso se presentan en el esquema adjunto en la **Figura 10** y serán descritas de manera general, poniendo especial énfasis en la etapa inicial de captación.

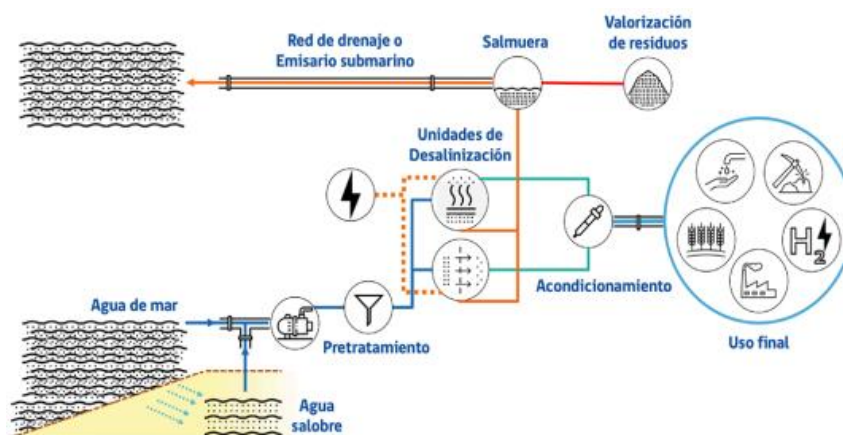


Figura 10: Esquema de las etapas de desalinización en una planta desaladora [12].

2.2.1.1. Captación de agua salada o salobre

La etapa inicial de captación es la o una de las más importantes dentro del proceso de desalinización, ya que contempla desde la selección del punto de toma de agua, hasta el dimensionamiento tanto de la bomba de impulsión como del diámetro de las tuberías y su material. La ubicación del punto de entrada de agua es crucial para propiciar una alimentación constante a la red desaladora y una calidad suficiente como para asegurar una homogeneidad en el recurso. Si bien, uno de los principales criterios para establecer la ubicación del punto de toma corresponde a la proximidad entre de las redes de distribución de agua y la fuente utilizada para desalinizar, otro punto que es igual de significativo en paralelo, corresponde al estudio y evaluación de los ecosistemas y microorganismos presentes en la fuente de agua, analizando especialmente la biodiversidad o productividad de eventuales especies sensibles o de potencial amenaza para la zona de tuberías de captación, haciendo alusión a la posible generación de biofouling (donde mientras menos se genere, menor serán los costos de mantenimiento, menos presencia de problemas de rendimiento con la bomba, entre otros

factores). De hecho, es importante mencionar que, desde estudios desarrollados previamente, se ha establecido incluso que como el diseño de la toma de entrada depende en gran parte de una buena selección del sitio, esto podría representar incluso hasta un 35% del costo total del proyecto [21], por lo que esta etapa inicial es fundamental para evitar alzas de costos tanto en las fases de inversión del proyecto, como en las fases de operación a través de los CAPEX y OPEX del mismo.

Dentro de la selección y diseño de los puntos de toma de alimentación de agua, existen dos principales variaciones dependiendo del tipo de fuente que se esté tratando. En concreto, si la fuente de agua se encuentra en la superficie, por ejemplo, sobre el fondo marino, corresponde a una toma de superficie, representando la alimentación más común, de menor costo y mayor capacidad. Por otro lado, se consideran las tomas subsuperficiales, a todos aquellos puntos de alimentación que se ubican en pozos costeros y galerías de infiltración (túneles); sistemas los cuales suelen suponer un costo de inversión y operación mayor producto principalmente de la infraestructura que debe ser construida antes de dar marcha su funcionamiento (aunque este tipo de alimentación requiere un menor pretratamiento químico dentro del proceso de desalinización). En ambos casos, otro de los problemas comunes que se presenta constantemente dejando de lado la generación de biofouling, son los sucesos de atrapamiento de organismos o animales que se ven succionados por las tomas de entrada, como peces. Este problema destaca con mayor medida en las tomas superficiales, donde se han generado soluciones como mallas para combatir este fenómeno [21].

En cuanto al propósito de la etapa de captación, tal como indica su denominación, consiste en succionar agua salada o salubre de una fuente específica a través de una red de tuberías. Su movimiento está impulsado por una bomba, generalmente de gran envergadura o potencia producto de los grandes caudales que deben transportar a través del sistema hacia la zona de procesamiento (bomba de alta presión), por lo que gran parte del consumo eléctrico de la planta se destina a este fin. Por esta misma razón, la mayoría de las instalaciones desaladoras cuentan con equipos de recuperación de energía como turbinas, instalaciones de bombas en paralelo o, ambos conceptos en simultáneo.

2.2.1.2. Pretratamiento

Esta es una etapa crucial dentro de los procesos de desalinización, ya que el funcionamiento adecuado de las fases posteriores, sobre todo de las unidades de desalinización, dependen plenamente de esta para evitar posibles daños o reducciones en su vida útil. En concreto, su objetivo es adecuar las características físico-químicas del agua de alimentación a las necesidades de las unidades desaladoras, con tal de prever consecuencias como corrosión o formación de incrustaciones que finalmente generen el deterioro prematuro de los equipos. De hecho, un adecuado diseño y construcción de esta etapa puede disminuir significativamente los costos de mantención una vez la planta se encuentra en operación.

Existen múltiples métodos de pretratamiento, donde su selección depende exclusivamente del tipo de desalinización que se encuentra instalado en la planta. En general, estos se enfocan a dos tipos de tecnología desaladora, contemplando entonces un pretratamiento para los procesos de desalinización por membranas (como la ósmosis inversa) y otro con distintas condiciones para la desalinización por destilación o evaporación (como la destilación flash multietapa). Además, también es necesario considerar el tipo de fuente de donde proviene el agua de captación, ya que el agua de mar presenta composiciones químicas y biológicas

distintas a las de agua salubre, por lo que el diseño de la fase de pretratamiento también debe tener en cuenta estos requisitos. En términos generales, el agua de mar posee una concentración de TDS (Total Dissolved Solids) entre un rango de 35.000[mg/L] hasta 45.000[mg/L], mientras que el agua salubre varía entre 1.500[mg/L] hasta unos 10.000[mg/L], aunque estos límites se pueden extender dependiendo de las condiciones ambientales que rodean la fuente hídrica [22].

Entre los múltiples métodos de pretratamiento, los de mayor uso corresponden a aquellos que utilizan membranas para la filtración, destacando concretamente los métodos de microfiltración, nanofiltración y ultrafiltración. Para el caso de los procesos de osmosis inversa, su objetivo es evitar daños en las membranas dentro de las unidades de desalinización, a través de, por ejemplo, la eliminación de los sólidos en suspensión, evitando la precipitación de óxidos metálicos o, eliminando la actividad biológica del agua de entrada. Este mismo propósito se puede extrapolar para las plantas desaladoras por evaporación o destilación, aunque su enfoque está más centrado en eliminar o reducir al máximo posible el riesgo de precipitación de sales insolubles en las superficies donde se genera intercambio de calor.

2.2.2. La generación de biofilm en tuberías de captación de agua de mar.

Tal como se señaló en la sección anterior, la etapa de captación constituye un proceso crítico dentro de las plantas desalinizadoras, ya que condiciona el desempeño de todas las operaciones posteriores. El funcionamiento y modo de operación del sistema dependen directamente de la calidad del agua de alimentación, la cual es transportada mediante redes o tuberías desde el punto de toma. En este contexto, cualquier alteración en esta fase inicial puede repercutir negativamente en las etapas aguas abajo. Entre estas posibles contingencias, la formación de biofouling destaca como uno de los factores de mayor incidencia e impacto.

Si bien el concepto de biofouling ha sido mencionado previamente, resulta fundamental abordarlo con mayor profundidad, dado que constituye el eje central del problema que este proyecto busca resolver mediante la tecnología propuesta. Diversos autores han definido este fenómeno; sin embargo, una de las definiciones más completas lo describe como la acumulación indeseada de microorganismos, algas y organismos marinos sobre superficies en contacto con agua, proceso que se inicia con la formación de biopelículas microbianas y puede evolucionar hacia la colonización por organismos más complejos [23].

Esta definición resulta plenamente aplicable a la etapa de captación en plantas desaladoras, ya que tanto el agua de origen marino como el agua salobre contienen una elevada carga de microorganismos. Estos pueden adherirse a las superficies internas de las tuberías, favoreciendo la formación de biofouling y afectando el desempeño hidráulico y operacional del sistema.

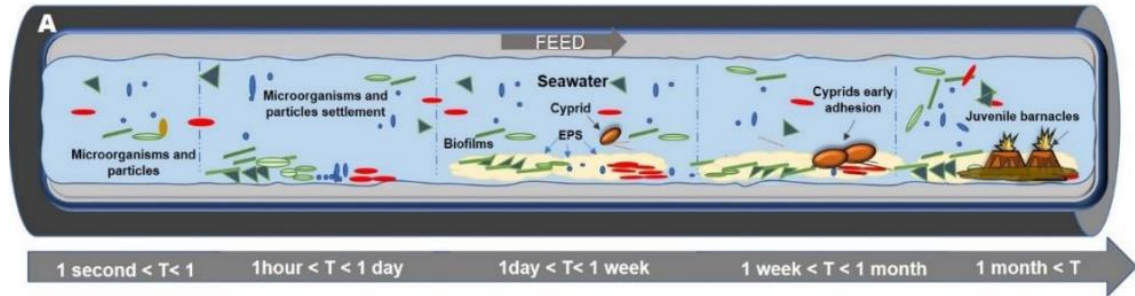


Figura 11: Formación de biofouling en función del tiempo en tubería de captación (metal) de agua de mar [24].

La **Figura 11** anterior ilustra el proceso de formación de biofouling en la superficie interna de una tubería metálica destinada a la captación de agua de mar. Con el paso del tiempo, los microorganismos y partículas presentes en el agua comienzan a depositarse y adherirse progresivamente a la superficie. Una vez fijados, estos organismos pueden adaptarse a las condiciones del medio, favoreciendo su crecimiento hacia formas de mayor complejidad o propagándose a lo largo de la tubería. Este proceso da lugar a la formación de lo que se conoce como biofilm.

El biofilm es una de las principales manifestaciones del biofouling y puede entenderse como una capa biológica que recubre una superficie y cuyo espesor aumenta con el tiempo. Este fenómeno resulta especialmente crítico en sistemas como tuberías, ya que el incremento del espesor de esta capa reduce el diámetro interno disponible para el flujo, generando una serie de efectos que afectan negativamente el desempeño hidráulico y, en consecuencia, las etapas posteriores del proceso.

Cabe destacar que el biofouling no se limita únicamente a las tuberías, sino que puede desarrollarse en cualquier superficie que permanezca en contacto prolongado con agua de mar y que ofrezca condiciones favorables para la adhesión biológica. Un ejemplo claro es la obra viva del casco (la obra viva corresponde a la sección del casco que se encuentra sumergida) de embarcaciones y otros componentes marinos, como hélices de propulsión, los cuales son frecuentemente afectados por la acumulación de microorganismos y organismos de mayor tamaño.

Este fenómeno representa un problema relevante en la industria marítima, ya que la acumulación de organismos sobre las superficies sumergidas incrementa tanto la masa como la rugosidad del casco. Como consecuencia, aumenta la resistencia al avance del barco en el agua, lo que se traduce en una mayor demanda de potencia en los sistemas de propulsión. Esto implica un incremento en el consumo de combustible, mayores requerimientos de mantenimiento y un impacto negativo tanto económico como ambiental, debido al aumento en las emisiones asociadas.

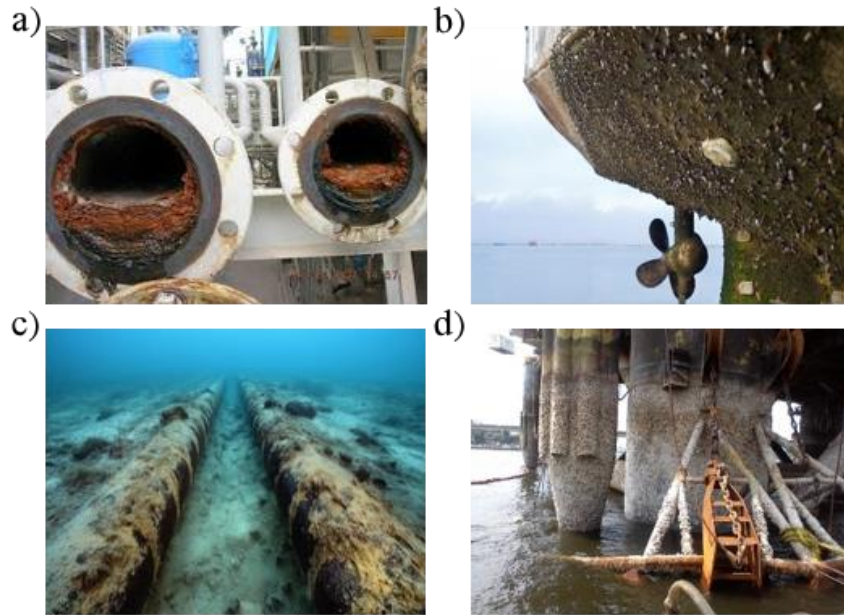


Figura 12: Generación de biofouling en distintos contextos. a) Biofouling al interior de tuberías metálicas de captación de agua de mar. b) Biofouling en casco y hélice de barco. c) Biofouling en superficie externa de tuberías metálicas sumergidas en el mar. d) Biogouling en pilares de soporte de muelle.

Como se puede apreciar en la **Figura 12**, el biofouling constituye un fenómeno de carácter transversal que impacta negativamente en diversas aplicaciones tecnológicas. Sus efectos no se limitan al punto donde se origina, sino que desencadenan una cadena de consecuencias que afectan otros procesos y sistemas de manera directa o indirecta. En este sentido, las plantas desalinizadoras y, en particular, las tuberías de captación de agua no son la excepción, tal como se menciona anteriormente.

Profundizando en el problema que impulsa el desarrollo de esta nueva tecnología antibiofouling, se han realizado algunos estudios anteriormente en relación con la generación de biofouling y biofilm en las tuberías de captación de agua de mar.

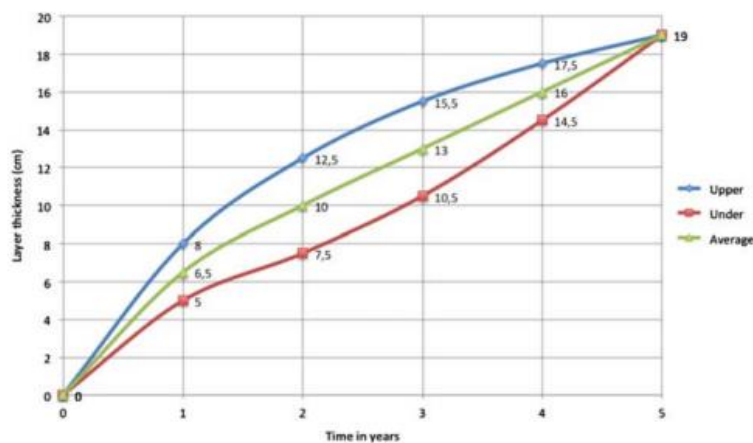


Figura 13: Crecimiento de espesor de biofilm en tubería de captación de agua de mar [25].

El gráfico anterior corresponde a un análisis realizado sobre el crecimiento de biofilm al interior de tuberías de unidades de enfriamiento para plantas desaladoras que recolectaban agua de mar en la región del Golfo (ambas de GRP, siglas en inglés para referirse al plástico reforzado con fibra de vidrio, uno de los materiales típicos utilizados para este tipo de aplicaciones). El estudio se desarrolló sobre dos instalaciones en concreto, una ubicada en el territorio de Oman y la otra en Qatar (para ver detalles sobre las características de cada caso, revisar Anexo A).

Como es posible observar, se evidencia un claro crecimiento aparentemente lineal del espesor del biofilm, donde ya para el quinto año de estudio, fue capaz de alcanzar hasta alrededor de 19[cm] de espesor total al interior de las tuberías. Al considerar los diámetros de las tuberías estudiadas para cada caso, siendo 1,6[m] para el caso de Oman y 4[m] para el caso de Qatar, significa una reducción de alrededor del 12% y 5% respectivamente del diámetro útil para cada caso, lo cual finalmente impacta o repercute en otros factores de forma indirecta.

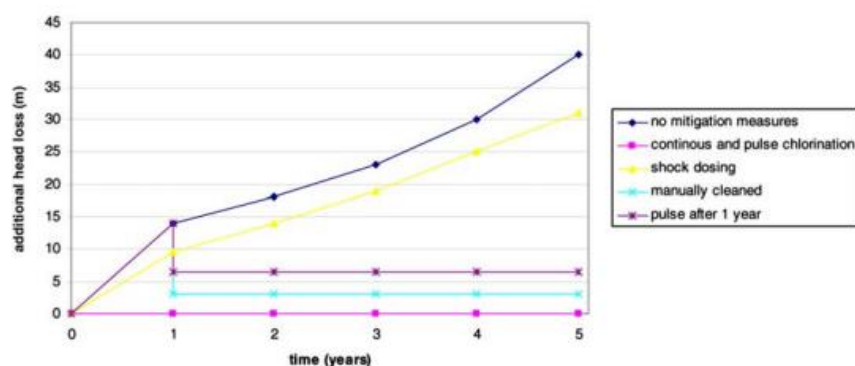


Figura 14: Pérdida de carga de bombeo adicional en distintos escenarios. Caso 1 (Oman) [25].

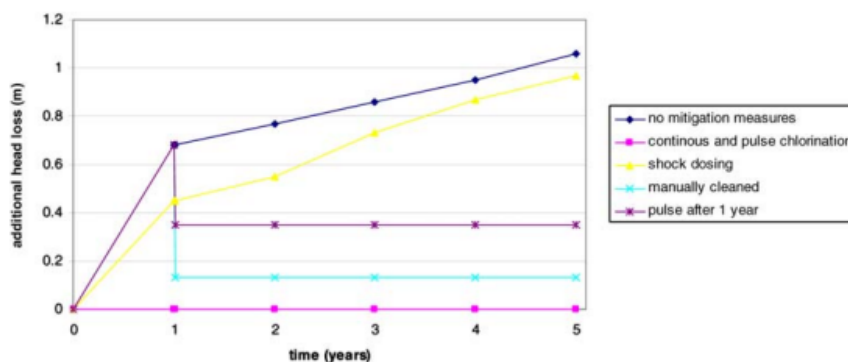


Figura 15: Pérdida de carga de bombeo adicional en distintos escenarios. Caso 2 (Qatar) [25].

En base a las **Figura 14** y **Figura 15** que se encargan de analizar la pérdida de carga de bombeo en las tuberías de captación de agua de mar para ambos casos, se observa que cuando no se aplica ninguna medida de limpieza para eliminar o reducir el biofilm generado en la superficie interna, existe una disminución en cuanto a la capacidad de succión que es capaz de suplir la bomba. Esta reducción de capacidad sostiene una relación directa con el aumento del espesor de la capa de biofouling, por lo que se necesitan de forma obligatoria medidas de combate que sean capaces de contrarrestar este fenómeno.

El análisis no sólo se limita al estudio de un único escenario, sino que aborda múltiples tipos de tecnología que buscan atacar la generación de biofilm donde, por supuesto, algunas medidas representan mayor efectividad que otras. Por ejemplo, desde las curvas expuestas, es evidente que en ambos casos el “shock dosing”, que finalmente corresponde a la aplicación de agentes químicos o biocidas para eliminar el biofilm, no genera resultados muy beneficios para evitar la pérdida de carga. Si bien es una medida que juega un buen papel en cuanto a costo, puede llegar a provocar impactos ambientales sobre los hábitats marinos al ser posiblemente agentes contaminantes. Por otro lado, la aplicación continua de cloración por pulsos (pulse chlorination) demuestra ser sumamente efectiva para ambos casos, aparentemente inhibiendo por completo la generación de biofilm, lo que evita finalmente pérdidas de carga en las unidades de bombeo. Sin embargo, esta medida representa un costo económico-ambiental elevado de aplicación, pues consiste en términos generales, en la deposición de cloro en intervalos cortos y repetidos en las zonas afectadas de forma constante [26]. Las dos medidas descritas, junto a las otras estudiadas o que se encuentran presentes en el mercado, si bien tienen su efectividad para contrarrestar el fenómeno de biofouling, deben ser reaplicadas constantemente, pues mientras exista contacto entre el agua marina y la superficie de las tuberías, seguirá generándose biofilm, por lo que existe la necesidad de innovar con tecnologías capaces de eliminar completamente esta dependencia una vez se han instalado las líneas de captación.

Otro de los grandes impactos que tiene la generación de biofouling en tuberías de captación, corresponde a los costos de operación adicionales que conlleva este fenómeno. Tal como se menciona previamente, el biofilm reduce el diámetro útil interno de la línea, lo que se traduce en una pérdida en la capacidad de las unidades de bombeo, sometiendo a estos equipos a mayores exigencias y desgastes para mantener las condiciones idóneas para la operación en la planta desaladora, es decir, la potencia utilizada aumenta y, por lo tanto, el uso de energía eléctrica incrementa.

Tabla 1: OPEX adicional en cada escenario para ambos casos de estudio.

	Case 1		Case 2	
	Maximum extra operational costs (€/year)	MWh/year	Extra operational costs (€/year)	MWh/year
No mitigation measures	970,000	21,500	400,000	9,000
Pulse-chlorination or continuous chlorination	0	0	0	0
Shock dosing	580,000	13,000	280,000	6,000
Manually cleaned after 1 year of operation without dosing	50,000	1,100	30,000	500
Pulse-chlorination or continuous chlorination after 1 year of operation without dosing	120,000	2,700	100,000	2,000

Continuando con los casos de estudio anteriores, se observa finalmente que la repercusión en los costos operativos de ambas plantas desaladoras es notoria, pues la utilización de energía eléctrica anual aumentó significativamente, al igual que los costos por su utilización. Por supuesto, esta consecuencia varía dependiendo principalmente de la efectividad de la medida de combate, pero también otros aspectos como el diámetro de las tuberías, la composición del agua, el caudal de captación, entre otros factores terminan afectando estos mismos resultados.

Para tener una mayor comprensión del impacto económico que tiene el biofouling en el OPEX de las plantas desaladoras, es posible extraer la estimación de gasto energético promedio que experimentan las plantas desaladoras en función de cada metro cúbico de agua tratado de diversos estudios previamente realizados. En el caso de las plantas desaladoras con unidades desaladoras por osmosis inversa (que es la situación para ambos casos de estudios expuestos anteriormente), se estima un consumo promedio de $6[kWh/m^3]$ aproximadamente [27]. Al determinar el consumo anual total de las plantas de Oman y Qatar a través del caudal que se transporta por las tuberías de alimentación para el sistema de enfriamiento de ambas instalaciones ($4,3[m^3/s]$ y $66,25[m^3/s]$ respectivamente), se puede obtener finalmente que el consumo energético es de $25,8[kWh/s]$ para la planta de Oman y $397,5[kWh/s]$ para la planta de Qatar, lo que anualmente se traduce a $813.628[MWh/año]$ y $12.535.560[MWh/año]$ respectivamente. Es decir, en base a los resultados recopilados en la **Tabla 1**, el caso de estudio 1 experimentó un aumento en el consumo eléctrico del 2,7% y el caso de estudio 2 un incremento de 0,07% para el escenario donde el biofouling no fuese tratado.

Si bien los porcentajes de aumento del consumo eléctrico determinados no parecieran ser significativos, aun así, representaron gastos adicionales para ambas instalaciones y, en el caso de prolongar el estado de obstrucción de las tuberías de captación por biofouling sin tratamiento alguno, posiblemente el problema sería de una envergadura mayor, alcanzando incluso aumentos de costo de alrededor del 10% o más.

Este análisis se alinea perfectamente con el desglose de los costos totales de instalaciones desaladoras que se han realizado previamente en investigaciones (**Figura 16**), pues dentro de los costos operacionales de las plantas, el consumo energético representa el mayor gasto, por lo que es importante evitar inconvenientes que puedan alterar y aumentar su consumo ya que, aunque sea una variación pequeña, puede generar grandes desgastes económicos, tal como sucedió con los casos previamente expuestos.

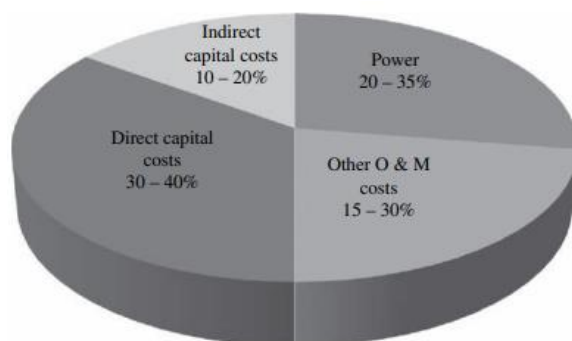


Figura 16: Desglose de porcentaje de contribución de los costos de una planta desaladora de RO (reverse osmosis) [22].

2.2.3. Medidas de combate actuales y sus limitaciones

En las secciones anteriores se ha mencionado de forma superficial y breve algunas de las múltiples medidas utilizadas para contrarrestar los efectos del biofouling sobre la superficie

de materiales o estructuras sumergidas en ambientes marinos o con alta presencia de microorganismos. En la actualidad, se manejan comercialmente distintos métodos de combate, clasificados a partir de tres criterios generales según su naturaleza o medio de actuación, siendo estos los métodos químicos, físicos y biológicos, los cuales se desarrollan a continuación.

2.2.2.1. Métodos químicos

Los métodos químicos constituyen uno de los enfoques de prevención más extendidos en distintas industrias, incluyendo el sector marino, membranas de filtración, la industria alimentaria e intercambiadores de calor, empleando biocidas (sustancias tóxicas para los microorganismos) con el fin de provocar su muerte celular y prevenir así la formación de biofouling.

Debido al impacto medioambiental negativo generado por algunos de estos revestimientos, a finales del siglo XX comenzaron a restringirse y prohibirse en distintos países, surgiendo como respuestas alternativas más ecológicas basadas en biocidas naturales o tecnología de tipo fouling release. Un caso emblemático corresponde al uso del tributilestaño (TBT), donde a finales de la década de 1950 se descubrieron las propiedades biocidas de los compuestos de organoestaño, cuyo uso se impuso rápidamente en el mercado debido a su alta efectividad a largo plazo [28]. Sin embargo, pronto se identificaron consecuencias negativas asociadas a su uso, tales como la contaminación del agua y su bioacumulación en organismos marinos, lo que finalmente llevó a que la Organización Marítima Internacional prohibiera su uso a nivel mundial en 2008 [29].

Estos eventos impulsaron el retorno al uso de sistemas antifouling a base de cobre, cuyas propiedades biocidas ya eran conocidas desde el siglo XVII. No obstante, incluso concentraciones relativamente bajas de cobre pueden generar efectos nocivos sobre organismos no objetivo, como los peces, habiéndose reportado diversos efectos adversos en múltiples estudios de toxicidad [30].

De manera similar, en el control químico del biofouling en aguas de enfriamiento de intercambiadores de calor, se emplean biocidas oxidantes y no oxidantes. Si bien el cloro ha sido uno de los biocidas más utilizados debido a su eficacia y bajo costo, presenta también un riesgo de contaminación relevante, ya que, en presencia de sustancias orgánicas propias del ambiente natural, puede generar clorometano, compuesto de reconocido carácter cancerígeno [31].

2.2.2.2. Métodos físicos

A diferencia de los métodos de control químico, los métodos físicos constituyen aplicaciones considerablemente más amigables con el medio ambiente, evitando los riesgos asociados al uso de sustancias químicas, aunque suelen resultar menos efectivos para el control de biofouling a largo plazo. Entre estos métodos se incluye la modificación de características superficiales, como estructura y potencial de carga, así como distintas técnicas mecánicas y energéticas de remoción.

Entre las alternativas más utilizadas se encuentran las bolas de esponja de caucho, empleadas ampliamente en intercambiadores de calor por su bajo costo y simplicidad operativa, las cuales son transportadas por el flujo de agua a través de los tubos, removiendo el material incrustado mediante fricción continua. También se emplean técnicas de ultrasonido (frecuencias $\geq 18[kHz]$), cuyas ondas generan cavitación y puntos calientes localizados de hasta $6000[K]$, demostrando efectividad frente a distintas especies de bacterias y percebes. Asimismo, se han utilizado campos magnéticos y eléctricos, incluyendo corrientes de baja intensidad capaces de reducir la formación de biofilms de diversas bacterias en catéteres de PVC, además de actuadores magnéticos flexibles para biofouling de origen proteico y campos eléctricos pulsados capaces de inducir contracción física en organismos como los hidrozooos, evidenciando en conjunto el potencial de estos enfoques físicos para el control de biofilms [32].

2.2.2.3. Métodos biológicos

Como alternativa a los métodos físicos y químicos, se han empleado métodos de mitigación biológica para controlar el biofouling mediante diversos mecanismos. Uno de estos enfoques consiste en inhibir la capacidad de comunicación bacteriana conocida como quorum sensing (mecanismo profundizado posteriormente), donde, por ejemplo, la metabromo-tiolactona logró inhibir receptores clave de *P. aeruginosa*, previniendo la formación de biofilm, mientras que la subtilosina previno hasta un 60% de la formación de biofilm en distintos tipos de bacterias [33].

El uso de bacteriófagos (virus que infectan bacterias) constituye otro método relevante, dado que numerosos genomas fágicos codifican enzimas capaces de degradar la matriz del biofilm, habiéndose reportado su efectividad tanto en aplicaciones médicas (reducción de infecciones óseas por *P. aeruginosa*) como en la industria alimentaria, mitigando la formación de biofilm de *Salmonella* spp. sobre superficies de empaque [34].

No obstante, este tipo de métodos presenta limitaciones relevantes para su aplicación a gran escala. Uno de los principales problemas corresponde a la disponibilidad y adquisición sostenible de materias primas, factor que obstaculiza la escalabilidad en la generación de estos agentes a partir de fuentes naturales; adicionalmente, si bien los agentes biológicos resultan considerablemente menos dañinos para el ambiente, frecuentemente no logran igualar la durabilidad y eficacia a largo plazo que ofrecen los agentes antifouling químicos convencionales bajo condiciones marinas reales [35].

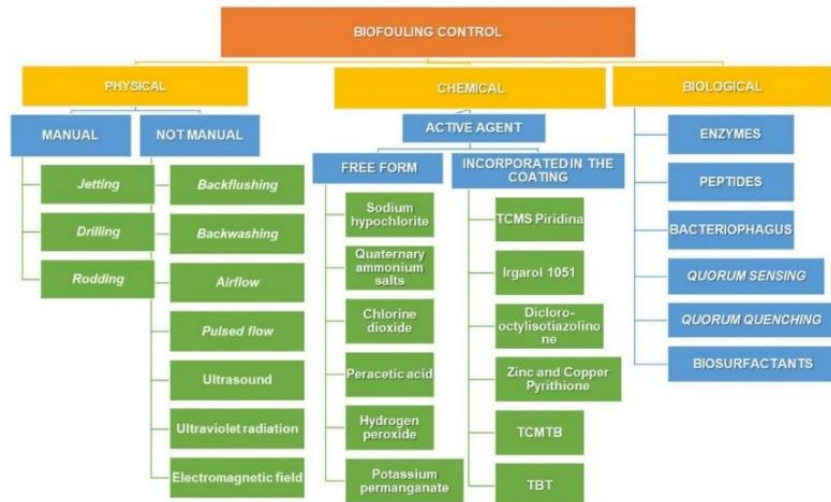


Figura 17: Mecanismos y métodos de combate antibiofouling [24].

Aunque las estrategias convencionales de control del biofouling (resumidas en la **Figura 17**) han demostrado ser efectivas, sus limitaciones en términos de impacto ambiental, costo, especificidad y escalabilidad evidencian la necesidad de desarrollar nuevas soluciones sostenibles, eficientes y aplicables a gran escala. Asimismo, dichas soluciones deben alinearse con los principios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), promoviendo tecnologías que contribuyan a la protección de los ecosistemas marinos, el uso responsable de los recursos y el desarrollo de procesos industriales más sostenibles.

Capítulo III

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Desarrollar compuestos nanoestructurados en base a HDPE y nanomateriales con propiedades fisicoquímicas controladas para aplicaciones antifouling en ambientes acuosos, como el dado por los ductos de captación en la industria desaladora.

3.2. Objetivos específicos

- 1) Estudiar la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales sobre las propiedades de los nanocompuestos obtenidos mediante las distintas rutas de manufactura. El procedimiento incluye el desarrollo de la caracterización de estas propiedades de los nanocompuestos bajo norma regulatoria.
- 2) Determinar el efecto de las propiedades y las rutas de manufactura de los nanocompuestos sobre su rendimiento antifouling. Este objetivo incluye la determinación de parámetros para una acción antifouling óptima a través de un diseño experimental.
- 3) Evaluar desempeño antifouling del nanocompuesto en un ambiente relevante dado por el Molo de Abrigo del puerto de Valparaíso.

Capítulo IV

4. Estado del arte

En los últimos años, la nanotecnología ha emergido como una de las estrategias más prometedoras para el desarrollo de materiales con propiedades antifouling, debido a la capacidad de los nanomateriales para modificar las propiedades fisicoquímicas de las superficies e inhibir la adhesión y proliferación de microorganismos responsables del biofouling. En una revisión reciente, Sinha et al. (2023) recopilan los principales avances en esta área, destacando aplicaciones en la industria marítima, dispositivos biomédicos y sistemas de tratamiento de agua [36]. Entre las estrategias más estudiadas se encuentran la incorporación de nanopartículas metálicas (Ag, Cu y CuO) en pinturas y recubrimientos, el desarrollo de sistemas de liberación controlada de biocidas mediante nanocontenedores y el empleo de materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 y óxido de grafeno (GO), los cuales han demostrado reducir significativamente la formación de biofilms mediante modificaciones en la hidrofobicidad, rugosidad y energía superficial de los materiales.

Las aplicaciones de la nanotecnología también se han extendido al ámbito biomédico y al tratamiento de aguas. En dispositivos médicos, la incorporación de nanopartículas de plata en catéteres, implantes e hidrogeles ha permitido disminuir la adhesión bacteriana y prevenir infecciones asociadas a biofilms. De manera similar, en membranas de ultrafiltración para plantas de tratamiento de agua se han utilizado GO, nanopartículas de plata, oro y MWCNTs, logrando incrementar la hidrofobicidad superficial, mejorar la permeabilidad al agua y reducir considerablemente el biofouling.

Dentro de los distintos nanomateriales disponibles, los MWCNTs han despertado un especial interés debido a que combinan excelentes propiedades mecánicas, elevada relación longitud-diámetro, alta estabilidad química y potencial actividad antimicrobiana. Saleemi et al. (2021) reportan que diversos nanocompuestos poliméricos reforzados con MWCNTs fueron capaces de inhibir el crecimiento de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, alcanzando porcentajes de inhibición de hasta un 87% para *Escherichia coli*, 96,6% para *Bacillus subtilis* y 96,5% para *Staphylococcus aureus* [37]. Asimismo, los autores concluyen que el incremento en la concentración de nanotubos dentro de la matriz polimérica aumenta progresivamente la actividad antimicrobiana del material.

Más recientemente, Jing et al. (2018) evaluaron el crecimiento de biofilms sobre compuestos de polietileno (PE) y policloruro de vinilo (PVC) reforzados con MWCNTs, observando que la incorporación de 2% y 4% en peso de nanotubos redujo significativamente la formación de biofilms respecto a los polímeros sin refuerzo [38]. Los autores atribuyen este comportamiento a las modificaciones inducidas por los MWCNTs sobre propiedades superficiales como la hidrofobicidad, la energía superficial y la topografía del material, factores que controlan la adhesión inicial y el posterior desarrollo del biofilm. Además, estos nanocompuestos presentaron mejores propiedades mecánicas y físicas, ampliando su potencial de aplicación en sistemas de distribución de agua, la industria alimentaria y el sector biomédico.

Además de sus propiedades antimicrobianas, numerosos estudios han demostrado que los MWCNTs constituyen uno de los refuerzos más eficaces para matrices de HDPE. Kanagaraj et al. (2007) demostraron que la incorporación de nanotubos de carbono incrementa el módulo elástico y la resistencia mecánica del material gracias a una eficiente transferencia de carga entre la matriz polimérica y los nanotubos [39]. Los autores señalan que este comportamiento está estrechamente relacionado con la formación de una interfaz polímero–nanotubo altamente ordenada y con el aumento de la cristalinidad del HDPE, ya que los MWCNTs actúan como sitios de nucleación durante la cristalización del polímero. Asimismo, destacan que una adecuada dispersión y una fuerte interacción interfacial favorecen la transferencia de esfuerzos, mejorando el desempeño mecánico del nanocompuesto, mientras que la funcionalización superficial de los nanotubos contribuye a optimizar tanto su dispersión como la adhesión con la matriz polimérica.

Los resultados obtenidos por Kanagaraj et al. muestran además que la incorporación de MWCNTs incrementa la cristalinidad del HDPE sin modificar significativamente su temperatura de fusión, evidenciando que los nanotubos favorecen la organización estructural del polímero sin alterar su comportamiento térmico global. Del mismo modo, concluyen que el incremento en la concentración de nanotubos produce un mayor efecto de refuerzo debido a una transferencia de carga más eficiente entre ambas fases, constituyendo uno de los principales mecanismos responsables del aumento de rigidez observado en este tipo de nanocompuestos.

Estos antecedentes demuestran que la incorporación de MWCNTs no solo permite conferir propiedades antimicrobianas y antifouling a matrices poliméricas, sino que además mejora sus propiedades mecánicas y microestructurales mediante mecanismos asociados a la nucleación de cristales, el fortalecimiento de la interfaz polímero–nanotubo y una transferencia de carga más eficiente. Sin embargo, la mayor parte de las investigaciones disponibles se ha concentrado en pinturas, recubrimientos, membranas de filtración o matrices poliméricas de uso general, existiendo una cantidad considerablemente menor de estudios orientados al desarrollo de nanocompuestos estructurales de HDPE destinados a aplicaciones marinas permanentes, como tuberías de captación de agua de mar para plantas desalinizadoras.

En este contexto, la presente investigación propone el desarrollo de un nanocompuesto de HDPE reforzado con MWCNTs para la manufactura de tuberías de captación de agua de mar. A diferencia de las estrategias convencionales basadas en recubrimientos superficiales o en la liberación de agentes biocidas, este trabajo busca incorporar las propiedades antifouling directamente en el material, evaluando simultáneamente la influencia de los MWCNTs sobre las propiedades mecánicas, superficiales y morfológicas del nanocompuesto, con el propósito de desarrollar una solución sostenible y de aplicación permanente para sistemas de captación de agua de mar.

Capítulo V

5. Marco teórico

5.1. Materiales compuestos

Estudios establecen que un material compuesto puede ser definido como el ensamblaje de dos o más materiales (**Figura 18**), donde el acople o ensamblaje final de los materiales tiene propiedades superiores que cada material de forma individual. Actualmente, a los materiales compuestos se les denomina arreglos de refuerzo (reinforcement arrangement) que son contenidos en una matriz, la cual da cohesión y orientación a la carga. Por lo tanto, la formulación de un material compuesto es a partir de su matriz, refuerzos y fillers o aditivos (para el caso de polímeros) [40].

En general, entre los parámetros que pueden alterar las propiedades del material compuesto, se encuentran aquellas como la naturaleza de la matriz (metálica, cerámica o plástica), el tipo de carga, el tamaño, la proporción de carga, la calidad de la interfaz y el proceso de producción. Comúnmente, el compuesto está formado por una o más fases discontinuas (reinforcement o material reforzador) distribuidas en una fase continua (matriz). Por ello, para describir un material compuesto, es necesario especificar tres parámetros:

- La naturaleza del constituyente y sus propiedades
- La geometría del reinforcement y su distribución
- La naturaleza de la interfaz matriz-refuerzo

Desde esta premisa, se utilizan las abreviaciones MMC (metal matrix composite), CMC (ceramic matrix composite) y PMC (polymeric matrix composite) como método descriptivo general de un compuesto.

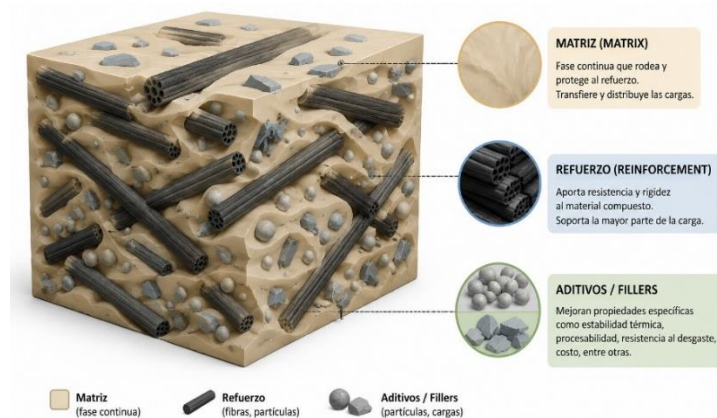


Figura 18: Componentes de un material compuesto. Autoría propia.

5.1.1. Matriz

Profundizando en los factores que constituyen un compuesto, tal como se menciona anteriormente, la naturaleza de la matriz es uno de los principales factores que describen este material. Entre cada una de sus variedades, se distinguen principalmente las de naturaleza polimérica, cerámica y metálica que, finalmente, corresponden a los tres tipos de materiales convencionales comúnmente usados en la ingeniería.

Los polímeros o plásticos se caracterizan por poseer una baja densidad, lo que los convierte en materiales livianos y fáciles de manipular. Presentan una buena resistencia química a corto plazo y destacan por su facilidad de fabricación y unión. Sin embargo, poseen una limitada estabilidad térmica y una resistencia moderada frente a la degradación ambiental, especialmente aquella producida por los efectos fotoquímicos de la radiación solar. Además, sus propiedades mecánicas suelen ser relativamente bajas en comparación con otros materiales estructurales.

Por otro lado, los materiales cerámicos pueden presentar densidades bajas o elevadas dependiendo de su composición. Se caracterizan por su excelente estabilidad térmica y alta resistencia frente al desgaste, abrasión, corrosión y diversos agentes químicos. Debido a la naturaleza de sus enlaces atómicos, los cerámicos poseen gran rigidez y elevada resistencia mecánica. No obstante, su principal desventaja es su comportamiento frágil, ya que presentan baja tenacidad y escasa capacidad de deformación antes de fracturarse. Asimismo, suelen ser materiales difíciles de conformar y mecanizar.

En el caso de los metales y aleaciones, estos poseen generalmente densidades medias o altas, aunque algunos materiales como el aluminio, magnesio y berilio destacan por ser relativamente livianos. Los metales presentan buena estabilidad térmica y pueden adquirir elevada resistencia a la corrosión mediante procesos de aleación. Además, poseen propiedades mecánicas favorables, alta tenacidad y una importante capacidad de deformación plástica, lo que le otorga resistencia a la propagación de grietas y fracturas. Gracias a su ductilidad, facilidad de conformado y unión, los metales se han mantenido históricamente como uno de los materiales de ingeniería más utilizados.

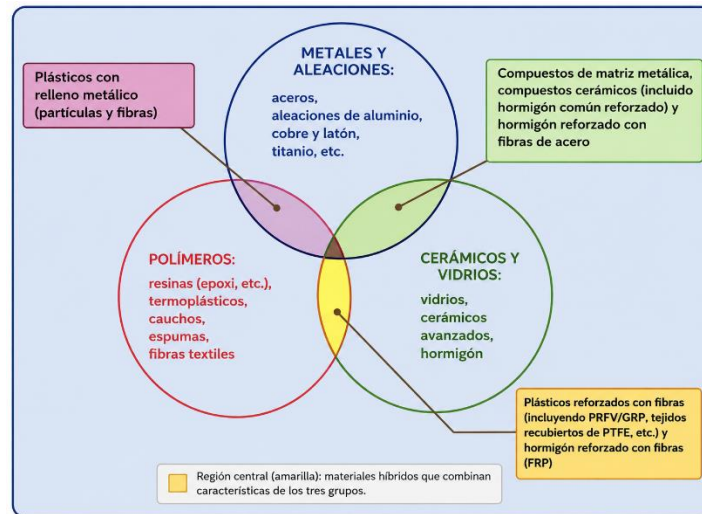


Figura 19: Materiales y su relación para la construcción de una matriz compuesta.

Además, como se observa en la **Figura 19**, es posible establecer matrices donde los materiales de origen individual interactúan entre sí, generando propiedades de distinto desempeño en función de la aplicación que se tenga por objetivo, lo que se conoce como refuerzo de la matriz y que se abordará posteriormente.

En cuanto a las funciones de la matriz en un material compuesto, es posible afirmar que cumple un rol fundamental, ya que es la fase continua encargada de mantener unidas y alineadas las fibras de refuerzo, permitiendo que el material actúe como una sola estructura. Su función principal es transferir las cargas aplicadas hacia las fibras, que corresponden al componente con mayor capacidad resistente. Gracias a esta transferencia de carga, el compuesto puede soportar esfuerzos de tracción, compresión, flexión y corte. En materiales reforzados con fibras cortas, la presencia de la matriz es especialmente importante, puesto que la eficiencia mecánica del compuesto depende directamente de la calidad de la adhesión fibra/matriz.

Además de unir las fibras, la matriz debe mantenerlas separadas entre sí para que actúen como entidades independientes. Esto es relevante porque muchas fibras de refuerzo son materiales frágiles; si estuvieran en contacto directo, las grietas podrían propagarse fácilmente de una fibra a otra, provocando una falla catastrófica y completamente frágil del compuesto. Al aislar las fibras, la matriz ayuda a limitar la propagación de grietas y contribuye a una respuesta mecánica más segura y menos variable.

Otra función importante de la matriz es proteger las fibras frente a daños mecánicos y ambientales. La matriz reduce el desgaste por abrasión y puede actuar como barrera frente a agentes externos como humedad, sustancias químicas o ambientes oxidantes. En algunos casos, como en compuestos de matriz metálica o cerámica que operan a altas temperaturas, la matriz debe evitar el ataque oxidativo sobre las fibras de refuerzo.

La matriz también influye significativamente en la tenacidad del material compuesto. Una matriz dúctil puede retardar o detener la propagación de grietas originadas en fibras fracturadas, mientras que en sistemas con matrices frágiles son las fibras las que ayudan a impedir el avance de las grietas en la matriz. Asimismo, la resistencia de la interfaz

fibra/matriz determina la eficiencia de transferencia de carga y contribuye al aumento de la resistencia y tenacidad global del compuesto [41].

5.1.2. Refuerzo (reinforcement)

Una de las interpretaciones más comunes que se le da a esta parte de un compuesto, corresponde a la de una especie de “esqueleto” que otorga las propiedades mecánicas (rigidez y tensionales) a la matriz de un compuesto. En definitiva, tiene una naturaleza de filamentos (orgánicos o inorgánicos) que puede presentarse en una amplia gama de longitudes, desde partículas alargadas hasta fibras continuas. Entre estos, se encuentran elementos como fibra de vidrio, fibra fenólica, fibra de polibenzimidazol, fibras de aramida, fibras de carbono de alta resistencia (CFHS), materiales de distintas composiciones que van variando en función de su naturaleza, propiedades y disposiciones geométricas [40], tal como se observa en la **Figura 20**.

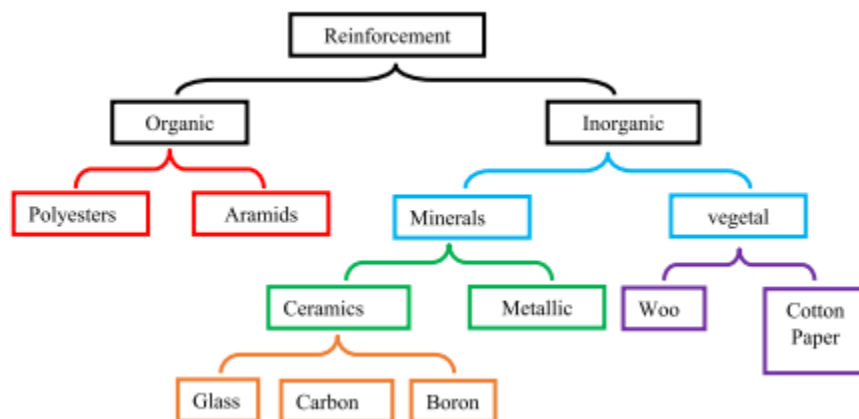


Figura 20: Clasificación de los tipos de refuerzo según su naturaleza.

Esta mejora en las propiedades mecánicas de la matriz se genera principalmente porque, dependiendo de la aplicación que se desee otorgar al compuesto, es posible integrar a dicha matriz (a través de diversos métodos de manufactura que serán abordados posteriormente) materiales de refuerzo cuyas características y propiedades resulten idóneas para el fin específico buscado. En base a esto, se han desarrollado diversos estudios empíricos que demuestran las mejoras significativas que puede experimentar un material convencional al transformarse en uno de estructura compuesta matriz-refuerzo.

A modo de ejemplo, se ha comprobado que una muestra de hormigón de proporción 1:2:4 (1 balde de cemento, 2 baldes de arena y 4 baldes de grava), de 4[in] de longitud, es capaz de mejorar su resistencia máxima a la compresión en un 16% al incorporar fibras de acero como refuerzo dentro de su matriz (formato distinto al empleado en las mallas de acero tradicionales, dado que las dimensiones geométricas de estas fibras son considerablemente menores). Este mismo efecto se observa de manera similar para la resistencia máxima a la tracción y para la resistencia máxima a la flexión del material, las cuales experimentan mejoras del 62% y 57%, respectivamente [42].

5.1.3. Interfaz

La interfaz, también denominada intercara o interphase, corresponde a la región de transición existente entre la matriz y el refuerzo en un material compuesto (**Figura 21**). Aunque frecuentemente se considera como un simple límite entre ambos componentes, en realidad constituye una zona con propiedades físicas y químicas propias, distintas a las de la matriz y el refuerzo por separado. Esta región se forma debido a fenómenos químicos, térmicos y mecánicos asociados al procesamiento y fabricación del compuesto.

La interfaz desempeña un papel fundamental en el comportamiento mecánico del material compuesto, ya que controla la transferencia de esfuerzos entre la matriz y el refuerzo. Una adecuada adhesión interfacial permite que las cargas aplicadas sean transmitidas eficientemente hacia el refuerzo, que corresponde al principal elemento resistente del compuesto. Debido a esto, propiedades como la resistencia, rigidez, tenacidad y resistencia a la propagación de grietas dependen en gran medida de la calidad de esta unión.

Además, la interfaz constituye una zona crítica en la iniciación y propagación de fallas mecánicas. Cuando la adhesión entre matriz y refuerzo es deficiente, pueden generarse concentraciones de tensiones, vacíos o desprendimientos interfaciales que favorecen el inicio de microgrietas. Estas discontinuidades actúan como puntos preferenciales para la propagación de grietas bajo solicitaciones mecánicas, reduciendo considerablemente la resistencia y vida útil del compuesto [43]. En muchos casos, una interfaz mal desarrollada puede provocar delaminación, pérdida de transferencia de carga y fallas prematuras del material, incluso cuando tanto la matriz como el refuerzo poseen buenas propiedades mecánicas individuales.

Por otro lado, una adhesión excesivamente fuerte tampoco siempre resulta ideal. Aunque favorece el reparto de cargas y la deformación conjunta de las fases, también puede facilitar la propagación directa de grietas a través del compuesto, produciendo comportamientos más frágiles. Por esta razón, el diseño de la interfaz busca un equilibrio entre una transferencia eficiente de esfuerzos y la capacidad de disipar energía mediante mecanismos como el despegue interfacial, el puenteo de grietas o la desviación de fisuras.

En los materiales compuestos reforzados con fibras, por ejemplo, los cuales serán abordados posteriormente, la interacción fibra-matriz puede producirse mediante distintos mecanismos, como el acoplamiento mecánico, asociado al entrelazamiento físico entre los materiales; el acoplamiento físico, relacionado con fuerzas de Van der Waals (VDW) o interacciones electrostáticas; y el enlace químico o covalente, favorecido en muchos casos por agentes de acoplamiento. En matrices termoestables, esta zona de interfase puede originarse por diferencias en el grado de reticulación cerca de la superficie de la fibra, mientras que en matrices termoplásticas puede presentarse una región de transcristalinidad [44]. Recalcar que estos conceptos serán descritos en secciones posteriores.

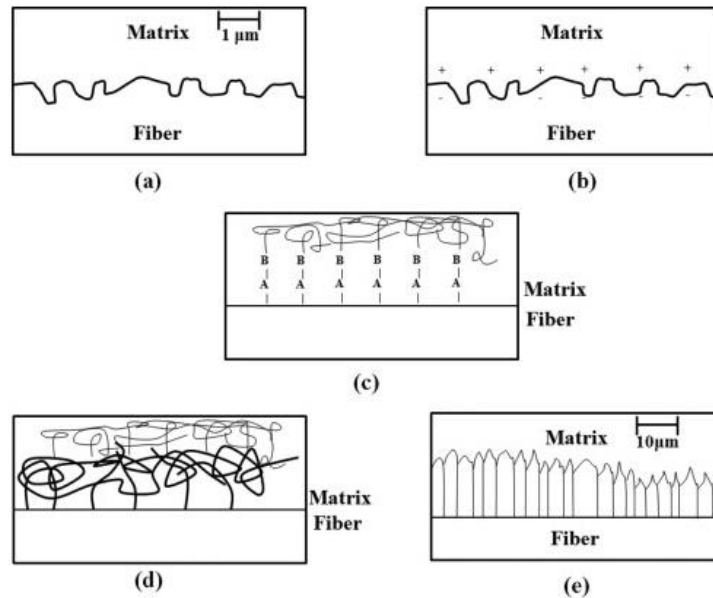


Figura 21: Representaciones esquemáticas de varias interacciones en la interfaz fibra-matriz: (a) enclavamiento micromecánico, (b) interacciones de dipolo permanente o inducido, (c) enlace químico, (d) enredo de cadenas y (e) transcristalinidad [45].

La relevancia de la interfaz destaca por, sobre todo, desde su influencia en las propiedades térmicas (además de las que tiene en las propiedades mecánicas), en los compuestos poliméricos. De hecho, una de las problemáticas más importantes en materiales compuestos es la incompatibilidad térmica entre matriz y refuerzo, especialmente por las diferencias en los coeficientes de expansión térmica, temperatura de transición vítrea o la conductividad térmica de los materiales, que terminan generando posibles efectos debonding (separación interfacial) o microgrietas.

5.1.4. Tipos de compuestos según formato del refuerzo

Tal como se menciona anteriormente, los refuerzos son una parte fundamental de los compuestos que le otorgan múltiples propiedades según la aplicación de este material. Si bien estos poseen distinta naturaleza de origen en base al material, también es posible variar su tipo de formato geométrico con el cual se integran a la matriz del compuesto, pues este factor tiene una incidencia sumamente significativa en el desempeño por, sobre todo, mecánico del compuesto.

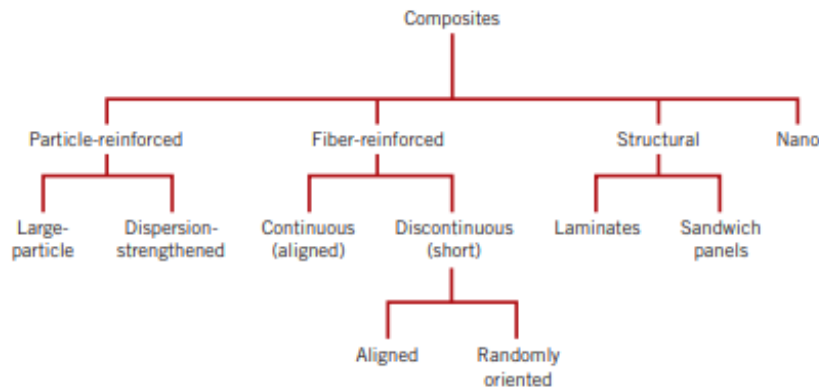


Figura 22: Clasificación de compuestos según formato de refuerzo [46].

Como es posible observar en el esquema anterior, se han establecido distintas ramificaciones de los materiales compuestos en base al formato dimensional del refuerzo de su matriz, siendo la figura anterior una de las divisiones que se usan comúnmente en la actualidad.

5.1.4.1. Compuestos reforzados con partículas

Para el caso de los materiales compuestos reforzados con partículas, estos pueden clasificarse en compuestos de partículas grandes (large-particle) y compuestos endurecidos por dispersión (dispersion-strengthened), diferenciándose principalmente por el mecanismo mediante el cual ocurre el refuerzo. En los compuestos de partículas grandes, las partículas de refuerzo suelen ser más rígidas y resistentes que la matriz, permitiendo que parte de la carga aplicada sea transferida hacia ellas. Estas partículas restringen el movimiento de la matriz en sus cercanías, mejorando así el comportamiento mecánico del material. La efectividad del refuerzo depende en gran medida de una adecuada adhesión en la interfaz matriz-partícula.

Por otro lado, en los compuestos endurecidos por dispersión, las partículas poseen tamaños mucho menores, generalmente en el rango nanométrico ($10[nm]$ a $100[nm]$). En este caso, el mecanismo de refuerzo ocurre a nivel atómico o molecular, donde las partículas dispersas dificultan el movimiento de dislocaciones dentro de la matriz. Como consecuencia, se restringe la deformación plástica y se incrementan propiedades como la resistencia a la fluencia, resistencia a tracción y dureza del material compuesto.

Para lograr un reforzamiento efectivo, las partículas deben presentar un tamaño reducido y una distribución homogénea a lo largo de la matriz polimérica. Asimismo, la fracción volumétrica de las fases constituyentes influye directamente en el comportamiento mecánico del compuesto, observándose una mejora de las propiedades mecánicas a medida que aumenta el contenido de partículas.

Para describir esta dependencia, se han formulado dos expresiones matemáticas que relacionan el módulo elástico del compuesto con la fracción volumétrica de sus fases constituyentes, conocidas como las ecuaciones de la regla de mezclas (rule of mixtures), las cuales son aplicables en compuestos de dos fases y que predice que el módulo elástico E del material se encuentra entre un límite superior e inferior determinados por esta regla [46].

En el caso del límite superior, la expresión que determina su valor está dada por:

$$E_c(u) = E_m V_m + E_p V_p \quad (1)$$

Mientras que, la relación que permite obtener el límite inferior se describe por:

$$E_c(l) = \frac{E_m E_p}{E_p V_m + E_m V_p} \quad (2)$$

En estas expresiones, E y V representan el módulo elástico y la fracción volumétrica, respectivamente, mientras que los subíndices c , m y p corresponden a las fases del compuesto, la matriz y las partículas, respectivamente.

5.1.4.2. Compuestos reforzados con fibras

Los materiales compuestos reforzados con fibras corresponden a una de las categorías más importantes dentro de los materiales compuestos, debido a su capacidad de proporcionar elevadas propiedades mecánicas con bajo peso. Estos materiales buscan principalmente aumentar la resistencia y rigidez específicas del compuesto, es decir, la relación entre las propiedades mecánicas y la densidad del material. Para ello, se emplean fibras de alta resistencia y rigidez embebidas dentro de una matriz que permite transferir las cargas aplicadas hacia el refuerzo (**Figura 23**).

El comportamiento mecánico de un compuesto reforzado con fibras depende no solo de las propiedades de las fibras, sino también de la eficiencia con la que la matriz transmite los esfuerzos hacia ellas. En este aspecto, la adhesión en la interfaz fibra-matriz desempeña un rol fundamental, ya que una unión deficiente limita la transferencia de carga y reduce el efecto de refuerzo, tal como se ha mencionado exhaustivamente en las secciones previas.

Asimismo, la longitud de la fibra constituye un parámetro crítico en este tipo de materiales. Para que las fibras contribuyan efectivamente al aumento de resistencia y rigidez, deben poseer una longitud mínima denominada longitud crítica. Cuando las fibras son demasiado cortas, la transferencia de esfuerzos resulta insuficiente y el comportamiento del compuesto se asemeja más al de un material reforzado con partículas. En cambio, fibras con longitudes superiores a la longitud crítica permiten una transferencia de carga más eficiente, aumentando considerablemente el efecto de refuerzo del compuesto. Por esta razón, las fibras continuas suelen proporcionar las mejores propiedades mecánicas dentro de los materiales compuestos reforzados con fibras.

La orientación, concentración y distribución de las fibras influyen significativamente en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras. La orientación determina la dirección en la que el compuesto presenta mayor resistencia y rigidez, pudiendo existir fibras alineadas, parcialmente orientadas o distribuidas aleatoriamente dentro de la matriz. Por otro lado, un mayor contenido de fibras generalmente incrementa el efecto de refuerzo del material. Sin embargo, para obtener propiedades mecánicas adecuadas es fundamental mantener una distribución homogénea del refuerzo, evitando aglomeraciones y concentraciones de tensiones dentro del compuesto.

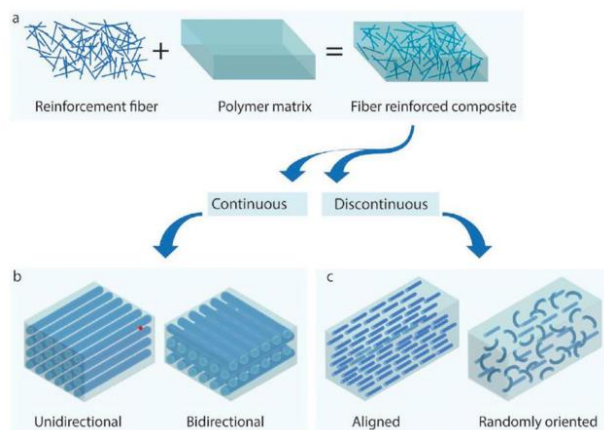


Figura 23: Compuestos reforzados con fibras, clasificación [47].

Una característica importante de muchos materiales, especialmente de aquellos con comportamiento frágil, es que las fibras de pequeño diámetro suelen presentar una resistencia mecánica superior a la del material en volumen. Esto se debe a que, al disminuir el tamaño de la fibra, también disminuye la probabilidad de presencia de defectos o fallas críticas en su superficie, las cuales pueden actuar como puntos de inicio de fractura. Este fenómeno es aprovechado en los materiales compuestos reforzados con fibras, donde el uso de fibras delgadas permite obtener refuerzos con elevadas propiedades mecánicas y mayor resistencia a la fractura, principio el cual fue utilizado como uno de los puntos de derivación de la mezcla de nanomateriales en compuestos. Por ello, entender adecuadamente la definición de los refuerzos por fibra es fundamental para la profundización en los nanocompuestos, ya que los nanotubos de carbono (nanomaterial utilizado) se podrían interpretar prácticamente como una fibra pequeña que cumple perfectamente esta descripción.

5.1.4.3. Compuestos estructurales

Los materiales compuestos estructurales corresponden a sistemas multicapa, generalmente de baja densidad, diseñados para aplicaciones que requieren alta integridad estructural y elevadas propiedades mecánicas, como resistencia a tracción, compresión, torsión y rigidez. Las propiedades de estos compuestos dependen no solo de las características individuales de los materiales constituyentes, sino también del diseño geométrico y la disposición de sus elementos estructurales. Entre los tipos más comunes de compuestos estructurales se encuentran los compuestos laminados y los paneles tipo sándwich.

5.1.4.4. Nanocompuestos

Los nanocompuestos corresponden a una nueva generación de materiales compuestos formados por partículas de escala nanométrica embebidas dentro de una matriz. Debido al reducido tamaño de estos refuerzos, los nanocompuestos pueden presentar propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, magnéticas y de transporte superiores a las obtenidas en compuestos convencionales. Además, estas propiedades pueden ser ajustadas y diseñadas según los requerimientos específicos de cada aplicación, lo que ha impulsado su incorporación en diversas tecnologías avanzadas. Debido a su relevancia en el presente trabajo, los nanocompuestos serán abordados con mayor profundidad en un apartado posterior dedicado específicamente a este tipo de materiales.

Adicionalmente, surge la necesidad de recalcar que, para este tipo de compuestos, las ecuaciones (1) y (2) para la predicción del rango del módulo de elasticidad del material también son aplicables para este caso.

5.2. Polímeros

Ahora, al haber descrito algunos términos generales de la matriz de un compuesto, sus funciones y distintas naturalezas de origen, es necesario enfocarse a continuación en las matrices de naturaleza polimérica, pues forman parte del nanocompuesto que se ha desarrollado en esta investigación y es fundamental abordar algunos puntos primordiales para una adecuada comprensión dentro de la manufactura de esta nueva tecnología y las propiedades que la rodean.

Primero que nada, los polímeros han existido de forma natural desde el origen de la vida, encontrándose en estructuras como proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos. Sin embargo, el desarrollo de la industria polimérica moderna comenzó durante el siglo XIX, con la modificación de polímeros naturales como el caucho y la celulosa, destacando procesos como la vulcanización y la producción de materiales semisintéticos como el celuloide.

A comienzos del siglo XX surgieron los primeros polímeros completamente sintéticos, como la baquelita, el cual es considerado como el primer plástico 100% sintético y termoestable por muchos investigadores, e impulsó el crecimiento de la industria de los plásticos [48]. Posteriormente, los trabajos de Hermann Staudinger permitieron establecer el concepto de macromolécula, demostrando que los polímeros están formados por largas cadenas de unidades químicas unidas por enlaces covalentes, concepto fundamental para los avances posteriores. Desde entonces, el desarrollo de polímeros sintéticos como polietileno, PVC y nylon ha permitido su incorporación en una amplia variedad de aplicaciones industriales y tecnológicas [49].

Un polímero, como definición general, corresponde a una sustancia compuesta por macromoléculas formadas por largas cadenas de átomos o grupos de átomos unidos principalmente mediante enlaces covalentes (**Figura 24**). Estas macromoléculas se generan a través de un proceso denominado polimerización, en el cual pequeñas moléculas llamadas monómeros se enlazan químicamente para formar estructuras de gran tamaño [50]. La naturaleza de estas largas cadenas moleculares es la principal característica que diferencia a los polímeros de otros materiales y la responsable de muchas de sus propiedades características.

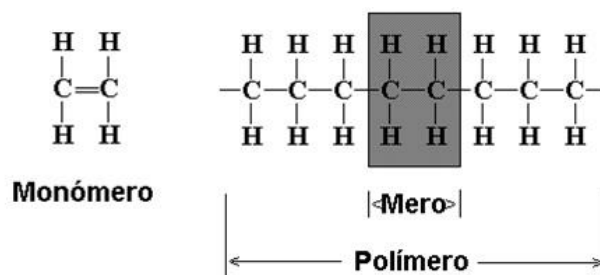


Figura 24: Ejemplo de proceso de polimerización de etileno a polietileno [51].

En base a lo anterior, las macromoléculas poliméricas pueden presentar distintas estructuras moleculares además de las cadenas lineales convencionales. Entre ellas se encuentran los polímeros cíclicos, que no poseen extremos de cadena; los polímeros ramificados, que contienen cadenas laterales unidas a la cadena principal; y los polímeros reticulados o entrecruzados, formados por redes tridimensionales donde las cadenas se encuentran unidas mediante puntos de enlace, como se observa en la **Figura 25** posterior.

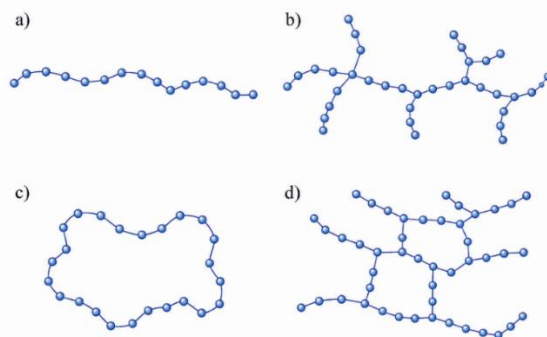


Figura 25: Tipos de cadenas poliméricas. a) Lineal. b) Ramificada. c) Cíclica. d) Reticulada. Autoría propia.

Estas variaciones estructurales influyen significativamente en las propiedades del polímero. Por ejemplo, los polímeros ramificados pueden presentar diferentes temperaturas de fusión respecto a sus equivalentes lineales, mientras que los polímeros reticulados no se funden al calentarse y poseen mayor rigidez a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento [52]. Este aspecto se abordará con mayor profundidad en las secciones posteriores.

Adicionalmente, también se han establecido clasificaciones de acuerdo con su estructura esquelética molecular a partir del tipo de molécula que forma la red. En función de lo anterior, se plantea la existencia de copolímeros y homopolímeros. Un homopolímero corresponde a un polímero formado a partir de un único tipo de monómero, como sucede en el caso del polietileno expuesto en la **Figura 24**. En términos estructurales, se caracteriza por la repetición continua de una misma unidad repetitiva a lo largo de la cadena polimérica, la cual puede estar compuesta por uno o más tipos de átomos dentro de su estructura química. Por otro lado, un copolímero es un polímero formado a partir de dos o más tipos diferentes de monómeros (de aquí nacen los copolímeros del tipo estadístico y del tipo aleatorio, que se diferencian principalmente en cómo se distribuye la composición de monómeros en su estructura interna). Desde un punto de vista estructural, los copolímeros presentan distintas unidades repetitivas distribuidas a lo largo de la cadena molecular, lo que permite modificar

y ajustar las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material según la combinación de monómeros utilizada.

Estas clasificaciones son fundamentales para la caracterización de los polímeros y la determinación de sus propiedades en distintas áreas de desempeño, ya que las variaciones en su composición química y en la estructura derivada de los monómeros pueden afectar significativamente su comportamiento. Por ello, resulta relevante considerar estos aspectos antes de establecer conclusiones a partir de los resultados obtenidos en una investigación, como ocurre en el presente estudio. A estos factores se suman otros parámetros estructurales de importancia, como el grado de polimerización (DP), la distribución de masas moleculares y el índice de polidispersidad (PDI). Si bien estos parámetros no serán abordados en profundidad en este trabajo, su influencia sobre las propiedades finales del polímero hace necesario reconocerlos como variables relevantes para la interpretación de los resultados.

Por otra parte, los polímeros han adquirido una importancia creciente en diversas aplicaciones de ingeniería (**Figura 26**) debido a las ventajas asociadas tanto a sus propiedades como a su facilidad de procesamiento. Si bien su resistencia y rigidez absolutas suelen ser inferiores a las de materiales como los metales y las cerámicas, su baja densidad permite alcanzar relaciones resistencia-peso y rigidez-peso altamente competitivas. Asimismo, presentan costos de fabricación relativamente bajos y pueden ser procesados mediante diversos métodos de transformación, permitiendo obtener componentes con geometrías complejas de manera eficiente.

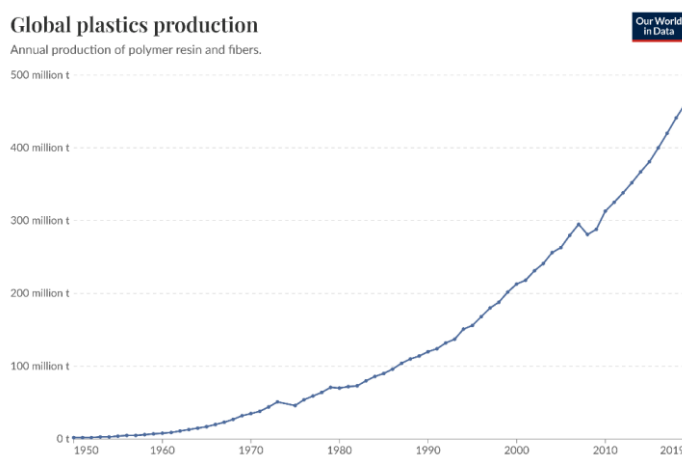


Figura 26: Evolución anual de la producción global de plástico [53].

Otra de las principales razones de su amplio uso corresponde a la gran versatilidad de propiedades mecánicas y funcionales que pueden presentar. Mientras algunos polímeros, como los elastómeros, se caracterizan por su elevada elasticidad y capacidad de experimentar deformaciones reversibles, otros pueden destacar por su tenacidad, flexibilidad, resistencia química o capacidad adhesiva. Esta amplia diversidad de comportamientos se encuentra estrechamente relacionada con la posibilidad de modificar distintos parámetros de su estructura molecular y de las condiciones de procesamiento. Entre estos se encuentran el grado de polimerización, la distribución de masas moleculares, el grado de cristalinidad, la ramificación de las cadenas y la incorporación de refuerzos o aditivos. Las variaciones en

estos factores pueden producir cambios significativos en las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y superficiales del material.

En este contexto, comprender la relación entre la estructura molecular, el procesamiento y las propiedades resultantes constituye un aspecto fundamental para el diseño y desarrollo de aplicaciones avanzadas basadas en polímeros. Esta relación adquiere especial relevancia en el desarrollo de materiales compuestos y nanocompuestos poliméricos, donde la incorporación de refuerzos y la modificación de la estructura del material permiten ajustar sus propiedades para responder a requerimientos específicos de desempeño.

5.2.1. Polímeros termoplásticos, termoestables y elastómeros

La forma más común de clasificar los polímeros corresponde a aquella basada en su comportamiento frente a la aplicación de temperatura y esfuerzos mecánicos, ya que esta clasificación se relaciona directamente con la estructura molecular del material y con la movilidad de sus cadenas poliméricas. Bajo este criterio, los polímeros se dividen principalmente en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros. A su vez, los polímeros termoplásticos pueden subdividirse en materiales amorfos y semi-cristalinos (conceptos abordados posteriormente), dependiendo de la capacidad de sus cadenas para ordenarse estructuralmente [40].

Los polímeros termoplásticos corresponden generalmente a estructuras lineales o ramificadas que, al ser sometidas a temperaturas elevadas, pueden fundirse y moldearse repetidamente mediante procesos reversibles. Esta característica les otorga una alta versatilidad de procesamiento, siendo ampliamente utilizados en técnicas como extrusión, moldeo por inyección y compresión. Debido a la naturaleza altamente enrollada y entrelazada de sus cadenas en estado fundido, muchos termoplásticos no logran cristalizar completamente durante el enfriamiento, formando materiales semi-cristalinos compuestos por regiones cristalinas y amorfas. En estos materiales se distinguen dos temperaturas características, siendo estas la temperatura de fusión (T_m), asociada a la fusión de las regiones cristalinas, y la temperatura de transición vítrea (T_g), correspondiente al cambio desde un estado rígido y vítreo hacia uno más flexible y gomoso producto del aumento de movilidad molecular. Entre sus principales ventajas destacan su facilidad de procesamiento, buena resistencia química y a la corrosión, propiedades aislantes térmicas y eléctricas, además de una elevada capacidad de reciclaje y reutilización. Dentro de este grupo se encuentran materiales como el polietileno (PE), policarbonato (PC), poliamidas (PA), poliéter sulfona (PES), poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona cetona (PEKK) y poliéter imida (PEI).

Por otra parte, los polímeros termoestables corresponden a materiales altamente reticulados que, una vez curados o solidificados, forman estructuras tridimensionales rígidas mediante enlaces covalentes permanentes entre cadenas poliméricas. El proceso de curado suele involucrar la aplicación de calor junto con agentes endurecedores o catalizadores, generando una transformación química irreversible. Debido a su elevada densidad de reticulación, estos materiales presentan una movilidad molecular muy restringida, por lo que no pueden volver a fundirse al aplicar temperatura, degradándose térmicamente antes de alcanzar un estado fluido. En comparación con los termoplásticos, los termoestables suelen presentar mayor

estabilidad térmica, resistencia química y rigidez estructural, aunque generalmente exhiben un comportamiento más frágil. Entre los materiales más representativos de este grupo se encuentran las resinas epóxicas, poliésteres termoestables, fenoplásticos y algunos poliuretanos.

Finalmente, los elastómeros corresponden a polímeros con baja densidad de reticulación capaces de experimentar grandes deformaciones reversibles bajo esfuerzos mecánicos. Su comportamiento elástico se debe a que las cadenas poliméricas pueden estirarse considerablemente y, posteriormente recuperar su configuración original gracias a la presencia de enlaces cruzados que impiden el flujo permanente del material. En este tipo de materiales, la densidad de reticulación influye directamente sobre sus propiedades mecánicas, donde bajas densidades generan materiales altamente flexibles y deformables, mientras que mayores densidades producen estructuras más rígidas. Los elastómeros destacan principalmente por su elevada elasticidad, resistencia al impacto y capacidad de absorción de energía [49].

5.2.2. Polímeros semi-cristalinos y amorfos.

En los materiales sólidos, los átomos, moléculas o estructuras constituyentes pueden organizarse de distintas maneras en el espacio, dando origen a diferentes niveles de ordenamiento interno. Esta disposición estructural resulta de gran importancia, ya que influye directamente sobre propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas y químicas del material. A lo largo del desarrollo de la ciencia de materiales, y especialmente mediante técnicas como la difracción de rayos X, fue posible identificar que los sólidos podían clasificarse según el grado de ordenamiento de sus estructuras internas, distinguiéndose principalmente entre materiales cristalinos y amorfos [54], como se representa en la posterior.

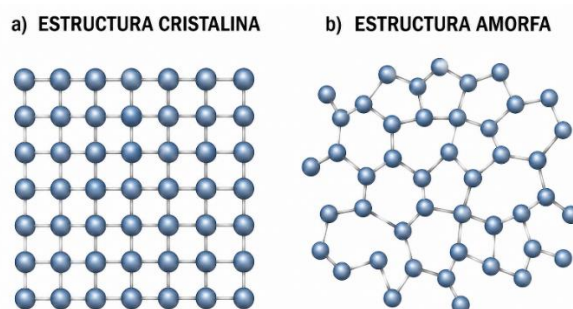


Figura 27: Estructura a) cristalina y b) amorfa de un material sólido. Autoría propia

En un estado cristalino, los átomos o moléculas se encuentran organizados de manera periódica y repetitiva, formando estructuras ordenadas a largo alcance conocidas como redes cristalinas. Esta organización favorece propiedades como una mayor rigidez, densidad y estabilidad térmica. Por el contrario, en un estado amorfo no existe un ordenamiento estructural definido, presentando una distribución más desordenada de sus constituyentes. Los materiales amorfos suelen exhibir mayor flexibilidad molecular y comportamientos mecánicos y térmicos diferentes a los materiales cristalinos.

Es evidente que el tipo de estructura atómica representa una importancia vital en las propiedades del material y el concepto es transversal para los tres tipos de matrices principales (metálica, cerámica y polimérica), por lo que se han desarrollado, mediante estudios exhaustivos del fenómeno de cristalinidad sobre los materiales, algunos métodos cuantitativos que permitan identificar y diferenciar las regiones cristalinas al interior de la estructura atómica del material, estableciendo así conceptos como el grado de cristalinidad en la disposición. Sin embargo, la gran mayoría de materiales de tipo metálico y cerámico presentan estructuras que varían entre cristalinas y amorfas, sin coexistir ambos estados en su interior, aunque existen algunas excepciones. Por ello, estos conceptos mencionados toman mayor relevancia en los materiales de naturaleza polimérica, pues generalmente presentan ambos estados en simultáneo, por lo que se hace necesario este tipo de mediciones.

Con el transcurso del tiempo, un sin fin de investigadores se han encargado de comprobar la relevancia e impacto de la disposición atómica sobre el material y como la modificación de este mediante distintos métodos afecta sobre el mismo, logrando determinar a su vez que factores son los más influyentes a la hora de alterar la estructura atómica.

Según la investigación “*Mechanical behavior of amorphous alloys*” realizada por Christopher A. Schuh (2007) en base a la recopilación de numerosas publicaciones sobre la estructura atómica de los vidrios metálicos (nombre alternativo de los metales amorfos), se logra por ejemplo concluir una serie de conexiones e influencia de este apartado sobre el desempeño de las propiedades macroscópicas de estos materiales [55]. Las conclusiones principales del escrito establecen que las propiedades mecánicas de los metales se encuentran fuertemente condicionadas por su estructura amorfa y por el grado de orden interno presente en el material. A diferencia de los metales cristalinos convencionales, donde la deformación ocurre mediante el movimiento de dislocaciones a través de planos cristalográficos, en los materiales amorfos de este tipo, la deformación se concentra en zonas altamente localizadas denominadas bandas de corte (shear bands), debido a la ausencia de una red cristalina ordenada. Por otro lado, el estudio también concluye que parámetros estructurales como el volumen libre, la relajación estructural y la cristalización parcial tienen una influencia directa sobre la ductilidad, la tenacidad y la resistencia a la fractura. En particular, se observó que la reducción del volumen libre (espacio desocupado en la estructura interna del material, sin la presencia de átomos) o la aparición de pequeñas regiones cristalinas dentro de la matriz amorfa generan un comportamiento más frágil, disminuyendo significativamente la capacidad del material para absorber energía antes de fracturarse. Asimismo, la cristalización parcial altera los mecanismos de relajación de tensiones y propagación de grietas, produciendo transiciones desde fracturas dúctiles hacia fracturas de carácter frágil.

En cuanto a conclusiones cuantitativas del efecto de la cristalinidad sobre las propiedades mecánicas de un metal o aleación, se estudió la influencia de este fenómeno sobre la resistencia al impacto en un vidrio metálico basado en lantano (metal de la tabla periódica que en su estado puro es blando y maleable, usado como componente en aleaciones). Entre los resultados obtenidos, se destaca por sobre todo que, al introducir, aunque sea un pequeño porcentaje de cristalinidad a la estructura de la aleación, la resistencia al impacto de este sufrió una baja de alrededor del 90% en su desempeño a comparación del material en su estado amorfo, fragilizándolo [56]. Esto, como se observa, va en línea de lo planteado por el documento recopilatorio mencionado anteriormente.

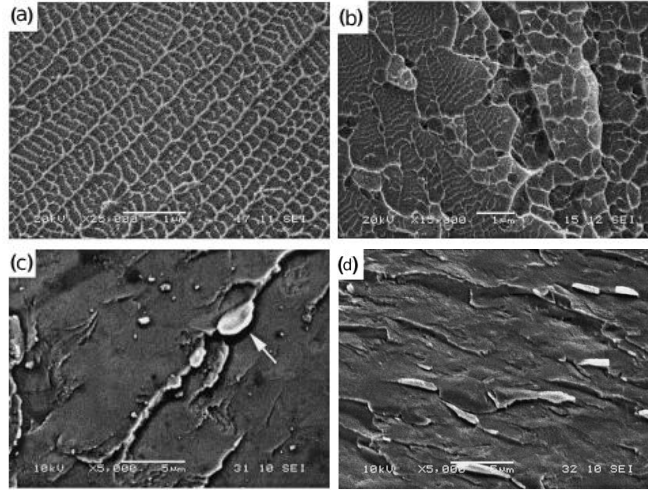


Figura 28: Fractografías de alta magnificación en muestras con distintos grados de cristalinidad luego de fractura: imágenes a) y b) corresponden a muestras con 18,4% y 34% de cristalinidad. Imágenes c) y d) corresponde a material con 50% y 93% de cristalinidad respectivamente [56].

Morfológicamente, también es posible observar diferencias claras entre un metal mayoritariamente amorfo y uno con mayor porcentaje de estructura cristalina, tanto a nivel macroscópico como microscópico, tal como sucede con la **Figura 28**, afirmando otro punto de impacto producto del fenómeno de cristalinidad y que finalmente permite visualizar con efectividad este efecto.

Lo anterior se puede extrapolar para el caso de los materiales de naturaleza cerámica, donde el tipo de estructura de los átomos tiene un impacto similar en sus propiedades y múltiples autores han estudiado estos casos, tal como sucedía con los materiales metálicos

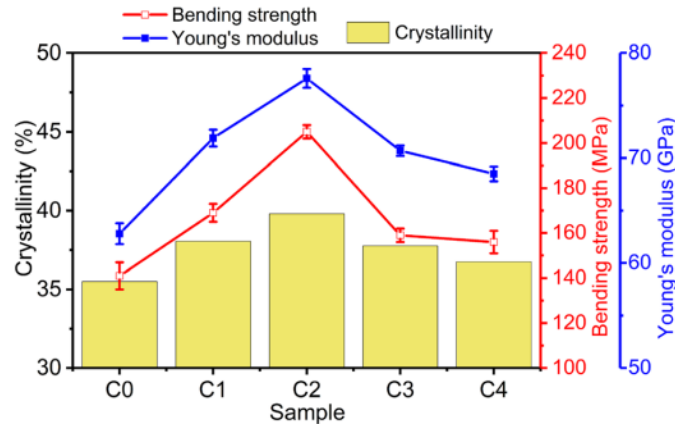


Figura 29: Impacto del grado de cristalinidad en un cristal cerámico de composición $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) sobre sus propiedades mecánicas [57]. El mejor desempeño mecánico se da en un punto de equilibrio del % de cristalinidad del material.

En el caso de los polímeros, el estudio de estos estados adquiere especial relevancia debido a la naturaleza larga y flexible de sus cadenas moleculares (aunque sea variable dependiendo del grado de polimerización del material). A diferencia de otros materiales, las cadenas poliméricas rara vez logran ordenarse completamente, por lo que la mayoría de los polímeros presentan simultáneamente regiones cristalinas y amorfas, dando origen a estructuras semi-

cristalinas (donde se utiliza el concepto de grado de cristalinidad mencionado anteriormente para su caracterización). La proporción y distribución de estas regiones influyen significativamente sobre propiedades como la rigidez, resistencia mecánica, tenacidad, permeabilidad, comportamiento térmico y procesabilidad del material, al igual que sucedía en los materiales de otra naturaleza de origen.

5.2.2.1. Polímeros y su estado amorfo

Los polímeros amorfos en estado sólido pueden considerarse como líquidos poliméricos cuya estructura ha quedado "congelada" al disminuir la temperatura (como una especie de fotografía que fue tomada en el instante que la estructura interna del polímero aún no se ha logrado ordenar y se sostuvo así hasta solidificar), manteniendo una disposición desordenada de sus cadenas moleculares. Debido a la complejidad asociada a la gran longitud y entrelazamiento de estas cadenas, la caracterización detallada de su morfología resulta considerablemente más difícil que en materiales cristalinos. Una de las principales evidencias de su naturaleza amorfa proviene de la difracción de rayos X, tal como se ha mencionado anteriormente. A través de este tipo de herramientas de medición, se ha logrado visualizar la ausencia de un ordenamiento periódico de largo alcance en polímeros con este estado, aunque pueden existir ciertas regularidades locales asociadas a la disposición de los átomos dentro de las cadenas.

A lo largo de los años se ha propuesto la existencia de pequeñas regiones con cierto grado de orden molecular dentro de polímeros amorfos y fundidos. Sin embargo, la evidencia experimental obtenida mediante técnicas como la difracción de rayos X no ha permitido confirmar de forma concluyente la presencia de dominios cristalinos definidos en estos materiales. Por ello, los polímeros amorfos suelen describirse como estructuras predominantemente desordenadas, donde cualquier orden existente se limita a escalas muy reducidas.

Algunos polímeros con capacidad de cristalizar, como PET o el polipropileno isotáctico (iPP), pueden obtenerse inicialmente en un estado aparentemente amorfo mediante enfriamiento rápido desde el fundido, proceso que impide el desarrollo normal de núcleos cristalinos y su crecimiento. No obstante, al someter posteriormente estos materiales a tratamientos térmicos de recocido, las cadenas adquieren suficiente movilidad para reorganizarse parcialmente y formar regiones cristalinas, fenómeno que se evidencia por la aparición de patrones de difracción más definidos y que se considera como una de las grandes ventajas de los polímeros termoplásticos. Este comportamiento demuestra que la estructura de muchos polímeros depende fuertemente de su historial térmico y de las condiciones de procesamiento empleadas durante su fabricación.

Como se observa anteriormente, los procesos de sinterización (procesos que funcionan con aplicación de temperatura) en general son fundamentales para las transformaciones internas de estructura y estado (amorfo, cristalino, semi-cristalino) que sufren los materiales en general, y los polímeros no son la excepción. Cuando un polímero fundido se enfría, su viscosidad aumenta progresivamente, reduciendo la movilidad de las cadenas y dificultando su flujo. En aquellos polímeros que no cristalizan, o cuya cristalización es impedida durante el enfriamiento, el material experimenta una transición gradual desde un estado líquido a uno gomoso y, posteriormente, a un estado rígido y vítreo, donde se ha alcanzado T_g .

La formación de un estado vítreo no es exclusiva de los polímeros amorfos, sino que puede ocurrir en cualquier material que sea enfriado por debajo de su temperatura de fusión (T_m) sin alcanzar a cristalizar. La transición vítrea produce cambios significativos en diversas propiedades del material. Por debajo de T_g , los polímeros presentan un aumento considerable de rigidez y dureza, acompañado de variaciones abruptas en propiedades físicas como la capacidad calorífica y el coeficiente de expansión térmica.

Una de las técnicas más utilizadas para determinar la temperatura de transición vítrea consiste en analizar la variación del volumen específico en función de la temperatura (aunque también existen métodos mecánicos por energía o deformación, métodos por campo electromagnético o métodos térmicos). Generalmente, el volumen específico presenta una relación aproximadamente lineal tanto por encima como por debajo de T_g ; sin embargo, en la zona de transición se observa un cambio en la pendiente de la curva, cuya intersección suele emplearse para estimar el valor de esta temperatura.

Es importante destacar que la temperatura de transición vítrea no es un valor completamente fijo, ya que depende de la velocidad de enfriamiento utilizada durante la medición. En general, velocidades de enfriamiento más lentas permiten una mayor reorganización molecular, produciendo valores de T_g ligeramente inferiores. Además, esta transición también puede observarse en las regiones amorfas de polímeros semi-cristalinos, aunque su efecto suele ser menos pronunciado debido a la presencia simultánea de fases cristalinas que restringen la movilidad de las cadenas.

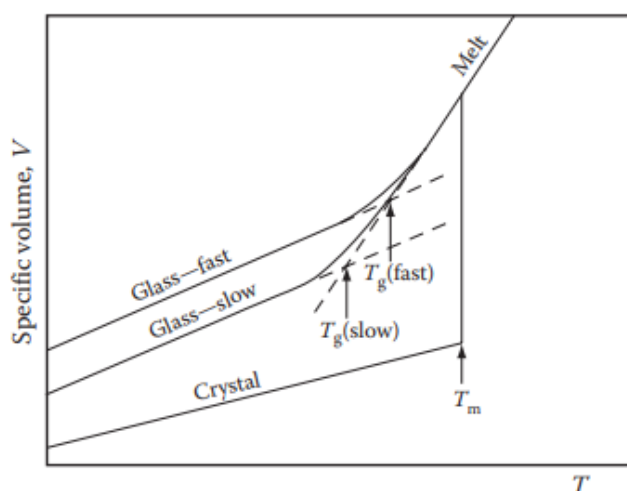


Figura 30: Variación representativa de volumen específico de un polímero en función de la temperatura [49].

La figura anterior permite observar que la temperatura T_g de un polímero se ve directamente afectada por la velocidad de enfriamiento luego de alcanzar la temperatura de fusión T_m , estableciendo una relación positiva. Mientras más rápido sea el enfriamiento del material amorfo (glass), mayor será la temperatura de transición vítrea que adoptará. Lo contrario sucede en el caso de un enfriamiento con mayor lentitud.

Por otro lado, ahora que el factor volumen ha tomado relevancia también dentro de los análisis termográficos de los polímeros, hay que retomar el concepto de volumen libre V_f , el

cual ya ha sido mencionado y definido anteriormente. Es importante recalcar que, para el caso de los materiales poliméricos en concreto, el volumen libre corresponde al espacio vacío existente entre las cadenas poliméricas que no se encuentra ocupado por moléculas. Este espacio permite el movimiento y reorganización de las cadenas dentro del material. A medida que la temperatura disminuye, el volumen libre también se reduce, restringiendo progresivamente la movilidad molecular. Cuando el volumen libre resulta insuficiente para permitir movimientos significativos de las cadenas, se alcanza la temperatura de transición vítrea. Por ello, la transición vítrea suele explicarse como una consecuencia directa de la disminución del volumen libre disponible en el material. De hecho, el propio volumen total V de un material de este tipo se puede representar a través de este concepto, utilizando en conjunto el volumen abarcado por las moléculas internas de las cadenas V_0 .

$$V = V_0 + V_f \quad (3)$$

Si bien el volumen libre del material es un factor de suma relevancia dentro del concepto de transición vítrea y la temperatura a la que esta ocurre, también existen otras propiedades que pueden afectar su comportamiento. Por ejemplo, la estructura química o la copolimerización también pueden influenciar en la modificación de este punto, al igual que la propia arquitectura de las moléculas, por lo que es evidente que la T_g de un polímero no depende de un único concepto y es importante considerar este dilema a la hora de desarrollar análisis que involucren estos fenómenos vítreos.

5.2.2.2. Polímeros y su estado semi-cristalino

La capacidad de cristalización ha sido reconocida como una característica fundamental de los polímeros desde los inicios de la ciencia de polímeros. Sin embargo, a diferencia de muchos materiales cristalinos convencionales (como ocurre con el caso de los materiales cerámicos), los polímeros rara vez alcanzan una estructura completamente cristalina, siendo más habitual la formación de materiales semi-cristalinos. El grado de cristalinidad, así como el tamaño, forma y distribución de los cristales generados, ejercen una influencia significativa sobre las propiedades físicas y mecánicas del material.

La cristalización posee además una gran relevancia tecnológica, ya que numerosos polímeros termoplásticos desarrollan estructuras cristalinas al enfriarse desde el estado fundido durante las etapas de procesamiento. La velocidad y el nivel de cristalización alcanzados dependen de diversos factores, entre los que se encuentran las condiciones de procesamiento, como la velocidad de enfriamiento, la temperatura del fundido y la orientación de las cadenas, además de características intrínsecas del polímero, como su masa molar, tacticidad, grado de ramificación y la presencia de aditivos nucleantes.

Desde un punto de vista termodinámico, la cristalización ocurre porque el sistema busca alcanzar un estado de menor energía libre de Gibbs, principio resumido en la ecuación posterior.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Donde G corresponde a la energía libre del sistema, H a la entalpía, T a la temperatura y S a la entropía.

Aunque la formación de cristales implica una disminución de la entropía debido al aumento del orden molecular, esta pérdida se ve compensada por una reducción aún mayor de la entalpía asociada al proceso de cristalización. Como resultado, por debajo de la temperatura de fusión (T_m), la formación de regiones cristalinas se vuelve energéticamente favorable.

No obstante, en condiciones reales de procesamiento, la cristalización suele estar controlada por factores cinéticos. Si el enfriamiento es suficientemente rápido, las cadenas poliméricas pueden quedar atrapadas en configuraciones desordenadas antes de reorganizarse, originando una estructura predominantemente amorfa. En muchos casos, esta cristalización puede inducirse posteriormente mediante tratamientos térmicos de recocido, realizados a temperaturas comprendidas entre T_g y T_m .

El proceso de cristalización resulta particularmente complejo debido a la naturaleza de las cadenas poliméricas, las cuales se encuentran altamente entrelazadas en el estado fundido. A pesar de este elevado desorden inicial, las cadenas son capaces de reorganizarse cooperativamente para formar estructuras ordenadas. En polímeros cristalizados desde solución diluida, por ejemplo, pueden obtenerse cristales lamelares relativamente perfectos, donde las cadenas se encuentran plegadas en el interior de las regiones cristalinas. De forma similar, es posible obtener también esferulitas dentro de las formas cristalinas presentes al interior del polímero, siempre y cuando no existan perturbaciones externas en el proceso. Sin embargo, en la mayoría de los polímeros procesados industrialmente, la presencia de entrelazamientos y restricciones moleculares limita el desarrollo de cristales completamente perfectos, dando lugar a la estructura semi-cristalina característica de estos materiales.

Tal como se ha mencionado en numerosas ocasiones, los polímeros no son capaces de cristalizar completamente, por lo que se necesita alguna forma de medir cuanta fracción de su estructura es cristalina con tal de poder ser caracterizado cuantitativamente dentro de su naturaleza semi-cristalina. Desde esta premisa, nace el concepto de grado de cristalinidad que previamente se ha hecho referencia y que, hasta este momento, no se ha profundizado con mayor rigurosidad. Como es evidente, este concepto tiene gran importancia tecnológica y práctica, y se han desarrollado varios métodos para medirlo, aunque no siempre coinciden exactamente entre sí. Uno de los más usados es el método de densidad, que se basa en el hecho de que la cristalización desde el fundido va acompañada de una reducción del volumen del espécimen debido a un aumento de la densidad, ya que las regiones cristalinas son más densas que las regiones fundidas o amorfas, llegando esta diferencia a ser de hasta un 20%; a partir de la densidad medida de la muestra (ρ), este método permite obtener tanto la fracción de volumen cristalino (ϕ_c) como la fracción de masa cristalina (x_c).

Desde la relación teórica de volumen, masa y densidad y, junto a una serie de derivaciones algebraicas, se formula la siguiente ecuación que permite determinar el grado de cristalinidad en masa, del polímero.

$$x_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (5)$$

Donde ρ corresponde a la densidad del espécimen, ρ_c es la densidad del componente cristalino y ρ_a la densidad del componente amorfo. Recaltar que la ecuación anterior nace

desde el principio de que tanto el volumen como masa del espécimen, se determinan a partir de la suma de las variables cristalinas y amorfas respectivas del polímero.

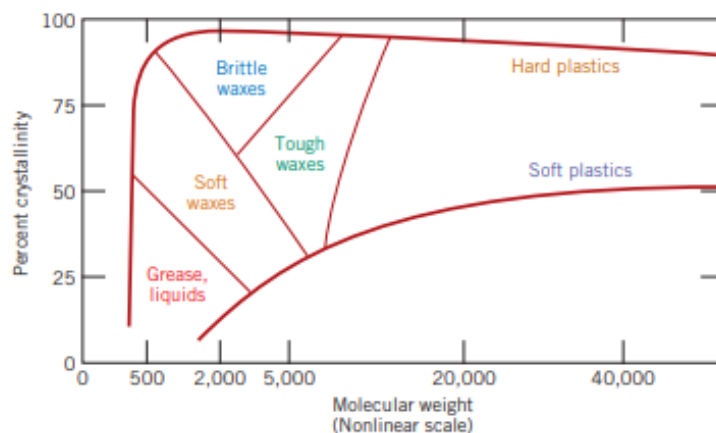


Figura 31: Influencia del % de cristalinidad y el peso molecular de un polímero en sus propiedades físicas [58].

Para las variables involucradas en la ecuación (5), la densidad del componente cristalino ρ_c se puede determinar a través de tabulaciones previamente desarrolladas (Anexo B), mientras que, para la densidad del componente amorfo ρ_a , se necesitan mediciones empíricas. Por otro lado, también es necesario mencionar que, si bien este método permite determinar de forma correcta el grado de cristalinidad, también existen otros. Por ejemplo, se puede utilizar la metodología de difracción por rayos X para la medición de áreas de cada componente de la estructura interna del polímero, lo que permite obtener un valor fraccionario de cristalinidad [59] o, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) que también permite obtener esta caracterización, recurriendo a principios de la termodinámica y las variaciones de entalpía del espécimen [60].

5.2.3. Propiedades mecánicas de los polímeros

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen fuertemente de las condiciones bajo las cuales son evaluados, tales como la temperatura, la velocidad de aplicación de la carga y el nivel de deformación impuesto. Como consecuencia, resulta difícil clasificarlos bajo un único comportamiento mecánico, ya que un mismo polímero puede responder de manera muy distinta según las condiciones de ensayo. Por esta razón, los polímeros se describen generalmente como materiales viscoelásticos, debido a que exhiben simultáneamente características propias de los sólidos elásticos y de los líquidos viscosos.

El comportamiento mecánico de un polímero varía significativamente con la temperatura y la escala temporal del ensayo. A temperaturas inferiores a T_g o cuando la carga se aplica a altas velocidades, el material se encuentra en un estado vítreo, presentando elevada rigidez (módulo de Young E del orden de 1 a 10[GPa]) y un comportamiento predominantemente frágil, con baja capacidad de deformación antes de la fractura. En contraste, a temperaturas superiores a T_g o bajo cargas aplicadas lentamente, aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas y el material adquiere un comportamiento similar al de un elastómero, con

módulos del orden de 1 a 10[MPa] y capacidad para experimentar grandes deformaciones reversibles. A temperaturas aún mayores, especialmente en polímeros termoplásticos, predomina el flujo viscoso y el material experimenta deformación permanente bajo la acción de una carga [58].

La temperatura de transición vítrea constituye uno de los parámetros más importantes para comprender el comportamiento mecánico de los polímeros, ya que representa el intervalo en el cual las cadenas adquieren movilidad suficiente para modificar significativamente la respuesta del material, tal como se ha mencionado. En esta región de transición, el polímero presenta un comportamiento viscoelástico pronunciado y es capaz de disipar una cantidad considerable de energía durante la deformación. Además, la transición vítrea constituye la base del principio de equivalencia tiempo-temperatura, ampliamente utilizado para predecir el comportamiento mecánico de largo plazo a partir de ensayos realizados en diferentes condiciones de temperatura.

A diferencia de los sólidos elásticos ideales, cuyo comportamiento puede describirse mediante la ley de Hooke, los polímeros presentan una respuesta mecánica considerablemente más compleja debido a su estructura molecular y a la movilidad de sus cadenas.

En estos materiales poliméricos, la deformación depende no solo de la magnitud del esfuerzo aplicado, sino también del tiempo durante el cual actúa y de la velocidad con que se aplica. Asimismo, la relación entre esfuerzo y deformación suele ser no lineal para deformaciones moderadas o elevadas, y la deformación no siempre es completamente recuperable al retirar la carga, pudiendo aparecer deformación permanente. Adicionalmente, muchos polímeros utilizados en aplicaciones industriales presentan cierto grado de orientación molecular generado durante su procesamiento, lo que puede conferirles un comportamiento anisotrópico y modificar significativamente su respuesta mecánica.

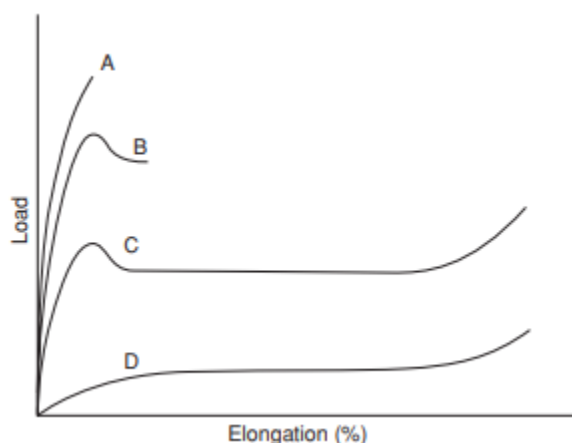


Figura 32: Curva de carga vs deformación de un polímero común con distintas historias térmicas.

En consecuencia, el comportamiento mecánico de un polímero no depende únicamente de su composición química, sino también de su historia térmica y mecánica, es decir, de los procesos de fabricación, enfriamiento, orientación y sollicitaciones previas a los que ha sido sometido. Estas variables determinan la movilidad de las cadenas, el grado de cristalinidad, la orientación molecular y la distribución de tensiones internas, factores que influyen

directamente sobre propiedades como la rigidez, la resistencia, la ductilidad y la capacidad de absorber energía durante la deformación.

En términos generales, el comportamiento mecánico de los polímeros puede analizarse considerando distintos mecanismos de respuesta frente a la aplicación de cargas. Entre los principales se encuentran el comportamiento a grandes deformaciones, el comportamiento viscoelástico dependiente del tiempo, la respuesta anisotrópica producto de la orientación molecular, la respuesta no lineal esfuerzo-deformación y la deformación permanente asociada a fenómenos de cedencia y plasticidad. Sin embargo, esta clasificación constituye únicamente una herramienta de estudio, ya que en la práctica estos mecanismos rara vez actúan de forma independiente, de hecho, es habitual que dos o más de estos comportamientos ocurran simultáneamente o se superpongan, siendo la respuesta macroscópica del polímero el resultado de la interacción entre diversos mecanismos físicos que tienen lugar a nivel molecular.

5.2.3.1. Comportamiento elástico de los polímeros.

Tal como fue mencionado previamente, la Ley de Hooke describe el comportamiento elástico de los sólidos ideales, situación que corresponde a uno de los múltiples modos de desempeño mecánico que puede sufrir un polímero. La siguiente relación, la cual es fundamental para profundizar en el concepto de viscoelasticidad, describe en gran medida el planteamiento que desarrolla esta ley.

$$\sigma = E\delta \quad (6)$$

Donde σ corresponde al esfuerzo, δ a la deformación uniaxial y E al módulo de Young.

Desarrollando la idea anterior, esta respuesta mecánica de los polímeros es similar a la zona elástica que experimentan los materiales metálicos dúctiles, por lo que se puede representar con la curva de esfuerzo-deformación comúnmente utilizada para caracterizar a este tipo de materiales.

Adicionalmente, surge la necesidad de recurrir a algunos conceptos que describen esta respuesta mecánica, pues serán utilizados posteriormente. En esta misma línea, la Ley de Hooke generalizada permite, luego de una serie de ajustes algebraicos matriciales y notaciones tensoriales, describir las deformaciones de un elemento finito tridimensional utilizando los esfuerzos respectivos a cada dirección cartesiana, relacionando a su vez el coeficiente de Poisson ν , el módulo de Young E y el módulo de torsión G_T , parámetros que se definen a partir de la matriz tensorial comentada, donde:

$$G_T = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (7)$$

Por otro lado, es de suma importancia considerar que estos principios se aplican únicamente cuando la deformación del material en concreto recibe deformaciones pequeñas. Para casos donde la deformación sea considerable, la Ley de Hooke deja de ser válida y se requieren otros principios descriptivos.

5.2.3.2. Comportamiento viscoelástico de los polímeros.

Según las secciones anteriores, el comportamiento mecánico de los materiales convencionales suele describirse a partir de dos modelos ideales: el sólido elástico y el líquido viscoso. Un sólido elástico posee una forma definida y, al ser sometido a una carga, se deforma almacenando la energía aplicada, la cual se recupera completamente al retirar el esfuerzo, retornando instantáneamente a su forma original. En contraste, un líquido viscoso no posee una forma propia y fluye de manera irreversible bajo la acción de fuerzas externas, disipando la energía aplicada en lugar de almacenarla.

Los polímeros presentan un comportamiento intermedio entre ambos modelos. Dependiendo de la temperatura y de la escala temporal o velocidad con que se aplique la carga, un mismo polímero puede comportarse como un sólido elástico, un material gomoso o un líquido altamente viscoso. Esta respuesta, que combina simultáneamente características elásticas y viscosas, se conoce como viscoelasticidad y constituye una de las propiedades mecánicas más representativas de los materiales poliméricos.

La base de desarrollo de este fenómeno mecánico, además de utilizar la Ley de Hooke para describir la parcialidad elástica del material, recurre a la Ley de Newton de viscosidad, la cual plantea una relación de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante τ que sufre el elemento finito y el gradiente de velocidad que experimenta, originando lo que se conoce como la viscosidad η del material y se define a partir de la siguiente expresión:

$$\tau = \eta \left(\frac{\partial V}{\partial X} \right) \quad (8)$$

Donde el gradiente de velocidad $\frac{\partial V}{\partial X}$ representa la variación de velocidad V en la dirección de propagación X . Ahora, suponiendo que el gradiente de velocidad se da en la dirección del plano 12 de un marco de referencia cartesiano tridimensional con ejes 1, 2 y 3 de un elemento infinitesimal, entonces, es posible describir la ecuación (8) como:

$$\tau_{12} = \eta \left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} + \frac{\partial V_2}{\partial X_1} \right) \quad (9)$$

Por otro lado, ya que la velocidad se puede interpretar como la derivada temporal del desplazamiento y, suponiendo que el punto X experimenta una deformación que lo desplazó una distancia u , es posible reescribir la ecuación anterior como:

$$\tau_{12} = \eta \left[\frac{\partial}{\partial X_2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial X_1} \left(\frac{\partial u_2}{\partial t} \right) \right] \quad (10)$$

Luego, al reformular las expresiones parciales para liberar la derivada temporal, se obtiene:

$$\tau_{12} = \eta \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial X_2} \right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial X_1} \right) \right] \quad (11)$$

Estableciendo el término ε_{12} que define las deformaciones cortantes en los planos respectivos (en este caso, se considera la deformación del plano 12 del elemento infinitesimal), la expresión anterior se simplifica a:

$$\tau_{12} = \eta \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial t} \quad (12)$$

Puede observarse que el esfuerzo cortante τ_{12} es directamente proporcional a la tasa de cambio de la deformación cortante con el tiempo, lo que se puede extrapolar a los planos 23 y 13. Esta formulación pone de manifiesto la analogía entre la ley de Hooke para sólidos elásticos y la ley de Newton para líquidos viscosos, donde en el primero, el esfuerzo cortante está linealmente relacionado con la deformación, mientras que, en el segundo, el esfuerzo cortante está linealmente relacionado con la tasa de cambio de la deformación, es decir, la velocidad de deformación [58].

La premisa anterior finalmente plantea que el esfuerzo cortante que experimenta un elemento del tipo polimérico posee una fase elástica y una fase viscosa, originando el concepto de viscoelasticidad. Matemáticamente, estos componentes se definen entonces como:

$$\begin{aligned} (\tau_{12})_E &= G_T \varepsilon_{12} \\ (\tau_{12})_V &= \eta \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial t} \end{aligned} \quad (13)$$

Esto, asumiendo que las componentes elásticas y viscosas del esfuerzo cortante son aditivas, permiten definir la siguiente formulación que logra representar el comportamiento viscoelástico de un polímero:

$$\tau_{12} = (\tau_{12})_E + (\tau_{12})_V = G_T \varepsilon_{12} + \eta \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial t} \quad (14)$$

Esta ecuación plantea uno de los modelos más simples que describe el comportamiento viscoelástico, conocido como el modelo de Voigt y Kelvin o de materiales viscoelásticos de “corta memoria”.

Una vez descritos los conceptos anteriores y, antes de proceder con otros apartados de relevancia, es necesario introducir algunos términos adicionales que complementan lo previamente explorado, como, por ejemplo, el concepto de creep. El creep, es un fenómeno propio de los materiales viscoelásticos que consiste en el incremento progresivo de la deformación con el tiempo bajo la acción de un esfuerzo constante. A diferencia de lo que ocurre en un sólido perfectamente elástico, donde la deformación es instantánea y se mantiene constante mientras el esfuerzo permanece aplicado, en un polímero viscoelástico la deformación continúa aumentando con el tiempo incluso cuando el esfuerzo no varía, tal como se pudo observar en las derivaciones matemáticas anteriores, como en la ecuación (12) o (13). Este comportamiento refleja la naturaleza dual de los polímeros, que combinan características de sólidos elásticos y líquidos viscosos. La fluencia se caracteriza habitualmente mediante la función de complianza de fluencia o creep compliance $J(t)$,

definida como el cociente entre la deformación medida en función del tiempo $\varepsilon(t)$ y el esfuerzo constante aplicado σ_0 :

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (15)$$

Esta función aumenta monotónicamente con el tiempo y contiene toda la información sobre la respuesta viscoelástica del material ante un esfuerzo sostenido.

Adicionalmente, el creep trabaja en conjunto con otro concepto característico de los materiales poliméricos, conocido como la relajación de esfuerzo. Es un fenómeno complementario y consiste en la disminución progresiva del esfuerzo con el tiempo cuando el material se mantiene a una deformación constante. Es decir, si se impone una deformación ε_0 y se mantiene fija, el esfuerzo necesario para sostener dicha deformación no permanece constante, sino que decrece con el tiempo, a medida que las cadenas poliméricas se reorganizan y relajan internamente hacia configuraciones de menor energía libre (ΔG). Este fenómeno se caracteriza mediante el módulo de relajación $E(t)$, definido como el cociente entre el esfuerzo medido en función del tiempo y la deformación constante aplicada, es decir:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (16)$$

Módulo el cual disminuye monotónicamente con el tiempo. En un sólido perfectamente elástico, $E(t)$ sería constante e independiente del tiempo, mientras que en un líquido viscoso el esfuerzo caería a cero de forma inmediata; en un polímero viscoelástico, $E(t)$ decae de manera gradual entre estos dos extremos, reflejando la naturaleza intermedia del material, como se observa en la figura posterior.

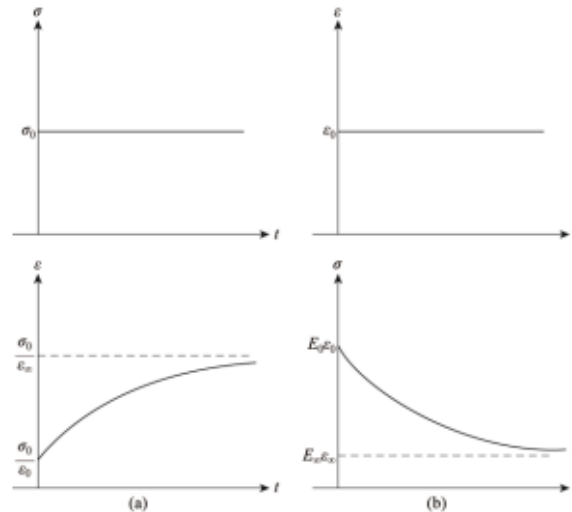


Figura 33: a) Creep y b) relajación de esfuerzo en un sólido polimérico [61].

Por otro lado, el principio de superposición de Boltzmann constituye la base fundamental de la teoría de la viscoelasticidad lineal y establece que la respuesta de un material viscoelástico

lineal a múltiples perturbaciones aplicadas en distintos instantes de tiempo es simplemente la suma de las respuestas que produciría cada perturbación de forma independiente. En otras palabras, los efectos son aditivos, al igual que en la elasticidad clásica, con la diferencia esencial de que en la viscoelasticidad lineal no solo importa la magnitud del esfuerzo aplicado, sino también el instante preciso en que este es aplicado, ya que la deformación generada depende del tiempo transcurrido desde dicha aplicación. Así, si se aplican sucesivos incrementos de esfuerzo $\Delta\sigma_i$ en los instantes de tiempo t_i , la deformación total en un tiempo t posterior es la suma de las contribuciones individuales de cada incremento, cada una ponderada por la función de complianza evaluada en el tiempo transcurrido desde su aplicación, $t - t_i$. Este principio implica además que cada incremento de esfuerzo realiza una contribución independiente al estado de deformación total, lo que permite describir historias de carga arbitrariamente complejas a partir del conocimiento de una única función material, la complianza de fluencia $J(t)$. Es importante señalar que el principio de superposición de Boltzmann es válido únicamente en el régimen de viscoelasticidad lineal, es decir, cuando las deformaciones son suficientemente pequeñas como para que la relación entre esfuerzo y deformación sea lineal, condición que en polímeros suele corresponder a deformaciones inferiores al 1%.

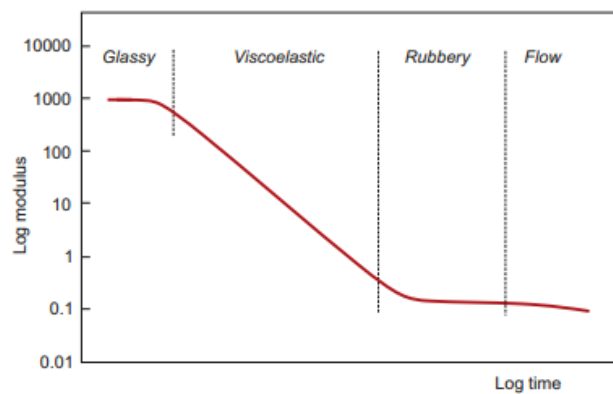


Figura 34: Variación típica de los módulos de creep y relajación de esfuerzo con el tiempo [62]. Escala logarítmica.

Con el fin de representar físicamente el comportamiento descrito por el principio de superposición de Boltzmann, se han desarrollado modelos mecánicos analógicos que permiten visualizar de forma intuitiva la respuesta viscoelástica del material mediante la combinación de dos elementos fundamentales. Estos elementos corresponden a el resorte, que representa la respuesta elástica instantánea y cuyo parámetro característico es el módulo elástico E , y el amortiguador, que representa la respuesta viscosa dependiente del tiempo y cuyo parámetro es la viscosidad η . Estos modelos guardan una estrecha analogía con los circuitos eléctricos, donde el resorte equivale a un condensador o capacitor y el amortiguador a una resistencia, y la forma en que ambos elementos se conectan entre sí (en serie o en paralelo) determina el tipo de comportamiento viscoelástico que cada modelo es capaz de reproducir.

El modelo de Maxwell o de materiales viscoelásticos de “larga memoria”, consiste en un resorte y un amortiguador conectados en serie, de modo que ambos elementos experimentan el mismo esfuerzo, pero sus deformaciones se suman. Este modelo describe adecuadamente

la relajación de esfuerzo, ya que bajo una deformación constante el esfuerzo decae exponencialmente con el tiempo según:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t/\tau)} \quad (17)$$

Donde $\tau = \eta/E$ es el tiempo de relajación característico. Sin embargo, su descripción del creep resulta poco realista, pues predice una deformación que crece indefinidamente de forma lineal con el tiempo, comportándose a largo plazo como un líquido viscoso en lugar de como un sólido polimérico.

El modelo de Voigt-Kelvin mencionado, en cambio, conecta el resorte y el amortiguador en paralelo, de manera que ambos elementos comparten la misma deformación, pero sus esfuerzos se suman. Bajo la acción de un esfuerzo constante, la deformación crece gradualmente siguiendo la expresión:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} [1 - e^{-(t/\tau)}] \quad (18)$$

Esta relación se aproxima asintóticamente a un valor límite elástico, lo que lo hace adecuado para describir el creep y la recuperación total de la deformación al retirar la carga. No obstante, este modelo falla en la descripción de la relajación de esfuerzo, ya que predice una caída instantánea del esfuerzo al imponer una deformación constante, lo cual no es físicamente realista.

Dado que ninguno de estos modelos simples es capaz de describir simultáneamente y de manera adecuada tanto el creep como la relajación de esfuerzo, se han desarrollado modelos generalizados que acoplan elementos de Maxwell y de Voigt-Kelvin en configuraciones más complejas, como el modelo de Maxwell generalizado, el modelo de Voigt-Kelvin generalizado o el modelo de Burgers. Estos modelos acoplados introducen un espectro continuo de tiempos de relajación y de retardo que les permite capturar simultáneamente la respuesta viscoelástica completa del material, tanto bajo esfuerzo constante como bajo deformación constante, constituyendo así las herramientas más adecuadas para describir el comportamiento lineal de los materiales viscoelásticos en condiciones generales de carga. Esta capacidad de superposición de respuestas individuales es, precisamente, una expresión directa del principio de Boltzmann, en el sentido de que la respuesta total del modelo acoplado puede entenderse como la suma de las contribuciones independientes de cada uno de sus elementos ante una historia de carga arbitraria (*Figura 35*).

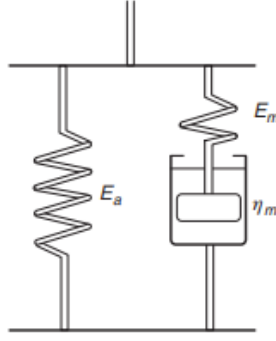


Figura 35: Modelo estándar de un sólido viscoelástico.

5.2.3.3. “Yielding” y el comportamiento viscoelástico no lineal de los polímeros

Cuando las deformaciones aplicadas superan el umbral del régimen lineal, la relación entre esfuerzo y deformación deja de ser proporcional y el principio de superposición de Boltzmann pierde su validez. En este régimen, denominado viscoelasticidad no lineal, las funciones que caracterizan la respuesta del material (la complianza de fluencia $J(t)$ y el módulo de relajación $E(t)$) dejan de ser propiedades exclusivas del material para pasar a depender también de la magnitud del esfuerzo o la deformación aplicados, es decir:

$$J(t) \rightarrow J(t, \sigma) \quad (19)$$

$$E(t) \rightarrow E(t, \varepsilon)$$

Esto implica que la respuesta del material ante una historia de carga compleja ya no puede obtenerse simplemente sumando contribuciones independientes, sino que requiere modelos constitutivos más elaborados, como el modelo de Schapery, que generaliza el principio de Boltzmann introduciendo funciones no lineales dependientes del nivel de esfuerzo, o el modelo K-BKZ, ampliamente utilizado para describir el comportamiento de polímeros a grandes deformaciones.

A medida que la deformación continúa aumentando dentro del régimen no lineal, el material se aproxima progresivamente a un punto crítico conocido como punto de fluencia o yielding, que representa el límite entre el comportamiento viscoelástico (donde la deformación es en principio recuperable) y la deformación plástica permanente e irreversible. En polímeros semi-cristalinos, el yielding no es un fenómeno puramente plástico como el que ocurre en los metales, sino que tiene una naturaleza profundamente viscoelástica, pues el punto de fluencia depende tanto de la temperatura (como lo expuesto en la **Figura 32**) como de la velocidad de deformación aplicada, lo cual refleja que los mecanismos moleculares que lo gobiernan son esencialmente los mismos que controlan la viscoelasticidad.

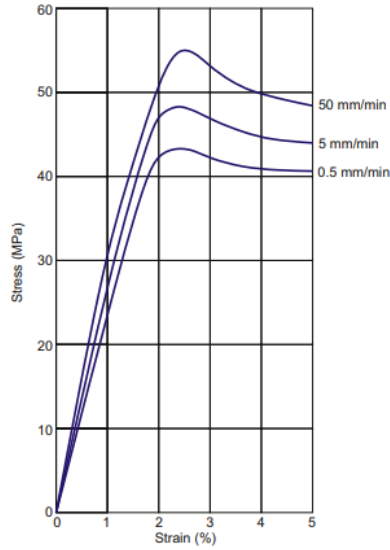


Figura 36: Efecto de la velocidad de deformación en una curva de esfuerzo-deformación sobre el punto de fluencia [62].

A nivel microestructural, el yielding en polímeros semi-cristalinos está asociado al desenredo y deslizamiento de cadenas en las regiones amorfas, a la destrucción parcial de la estructura lamelar cristalina y al inicio del estricciónamiento, fenómeno por el cual la deformación deja de ser uniforme en el espécimen y se concentra en una zona localizada de sección reducida. Tras el punto de fluencia, el material puede experimentar un estirado en frío sostenido a esfuerzo aproximadamente constante, durante el cual las cadenas poliméricas se orientan progresivamente en la dirección de la carga, hasta que finalmente se alcanza la fractura del material.

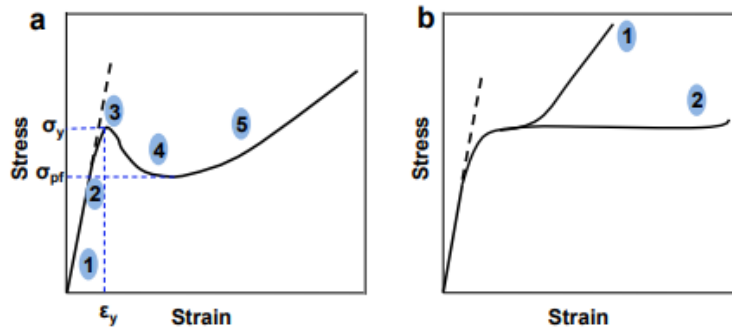


Figura 37: Curvas de esfuerzo-deformación típicas para polímeros semi-cristalinos [58].

En la figura anterior se distinguen las regiones de deformación elástica, de ablandamiento, de flujo plástico y de endurecimiento por deformación, la cual servirá como un ejemplo cualitativo para proporcionar una mejor comprensión de lo explorado teóricamente en los apartados previos de mecánica de polímeros. En la curva a): la región 1 corresponde a la zona elástica reversible y viscoelástica lineal; la región 2 a la transición viscoelástica no lineal; la región 3 a la zona de fluencia y estricciónamiento; la región 4 al ablandamiento por deformación; y la región 5 al endurecimiento por deformación a grandes deformaciones. En la curva b): la región 1 muestra que el endurecimiento ocurre muy cerca del punto de fluencia, suprimiendo el ablandamiento y el flujo plástico; y la región 2 indica que el flujo plástico

ocurre al mismo nivel de esfuerzo que la fluencia, eliminando el ablandamiento por deformación.

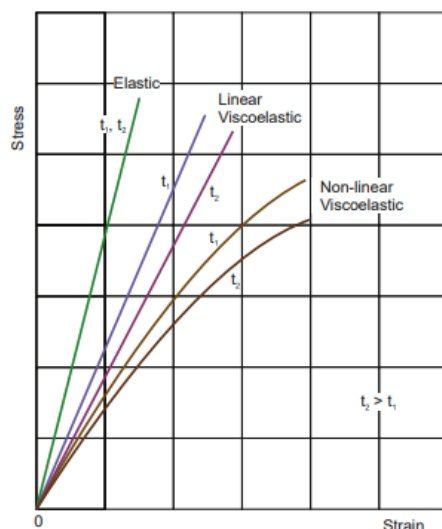


Figura 38: Curvas de esfuerzo-deformación de materiales elásticos y viscoelásticos en dos tiempos [62].

Por otro lado, a modo de comparación entre el comportamiento de materiales de distinta naturaleza, la **Figura 38** anterior logra encapsular adecuadamente las curvas de esfuerzo deformación que sufren los materiales elásticos y viscoelásticos, notándose una evidente diferencia en cómo se generan las curvas y, como la variación de los tiempos en que se aplica el esfuerzo, afecta esta traza.

5.2.3.4. Polímeros y su resistencia al impacto

La resistencia al impacto es una de las propiedades clave de los materiales, ya que la capacidad de un material para soportar golpes accidentales puede determinar su éxito o fracaso en una aplicación determinada. Sin embargo, en el caso de los plásticos, esta es una de las propiedades menos definidas de forma concreta, dado que la resistencia al impacto no es una propiedad intrínseca del material y, por tanto, no es posible especificar un valor universal único para ningún plástico. La resistencia al impacto depende de una amplia variedad de variables, entre las que se incluyen la temperatura, la tasa de deformación, el estado de esfuerzos, la anisotropía, la geometría, las condiciones de fabricación y el entorno, entre otras. Como consecuencia de esto, suele existir una correlación deficiente tanto entre los datos obtenidos en laboratorio y el desempeño real del producto, como entre los resultados de diferentes laboratorios.

A pesar de lo anterior, en la práctica la situación no es tan compleja como podría parecer. En general, se obtienen diseños satisfactorios utilizando datos de impacto obtenidos bajo condiciones que se aproximen lo más posible a las condiciones de servicio reales. Los valores de resistencia al impacto disponibles en la literatura pueden emplearse para la selección inicial de un material en función del nivel de tenacidad deseado, debiendo complementarse siempre que sea posible con ensayos sobre el plástico final o sobre probetas extraídas de él, con el fin de verificar que el material, tal como fue moldeado, se encuentra en condiciones satisfactorias para cumplir su función. En cualquier caso, para mitigar los problemas de

fractura es esencial evitar los factores que favorecen la fragilidad, como las concentraciones de esfuerzos y las bajas temperaturas.

Entre los factores que afectan el comportamiento al impacto se encuentran los defectos de fabricación, tales como poros internos, inclusiones y aditivos como pigmentos, todos los cuales pueden generar concentraciones de esfuerzos en el interior del material. Asimismo, las soldaduras internas originadas por la fusión de frentes de material parcialmente enfriado suelen constituir zonas de debilidad. El entorno también puede influir significativamente en el comportamiento al impacto, donde los plásticos expuestos durante períodos prolongados a la radiación solar y a la intemperie tienden a volverse frágiles debido a la degradación del material, mientras que, si el plástico se encuentra en contacto con un fluido agresivo, la energía necesaria para la iniciación de grietas puede reducirse considerablemente. Algunos plásticos son afectados incluso por fluidos cotidianos; por ejemplo, los aceites de calefacción doméstica actúan como plastificantes del polietileno, y el efecto del agua sobre el comportamiento al impacto del nylon es particularmente notable.

Finalmente, el acabado superficial del espécimen también puede influir en la resistencia al impacto. Las superficies mecanizadas suelen presentar marcas de herramientas que actúan como concentradores de esfuerzos, mientras que las superficies moldeadas poseen una capa superficial característica que ofrece cierta protección frente a la iniciación de grietas. Si esta superficie moldeada es rayada, dicha protección desaparece. Adicionalmente, las piezas moldeadas con superficies en relieve con fines decorativos han demostrado presentar una resistencia al impacto considerablemente inferior en comparación con superficies planas.

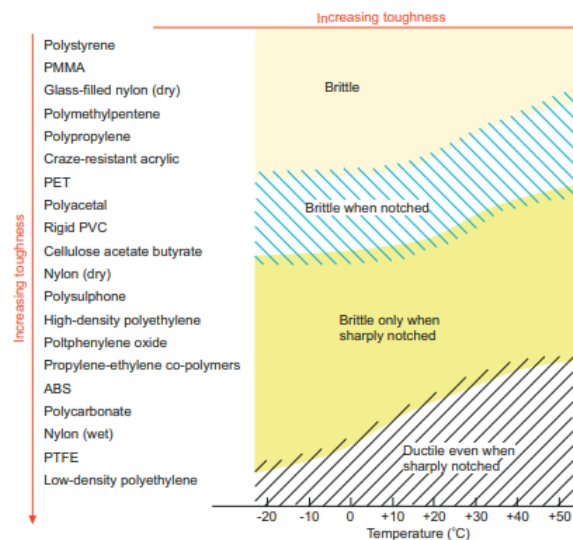


Figura 39: Comparación de tenacidad de distintos polímeros por ensayo Charpy [62].

5.2.4. HDPE

El polietileno de alta densidad o HDPE es una de las variantes más importantes del polietileno y se caracteriza por presentar una estructura molecular predominantemente lineal, sin ramificaciones largas, lo que permite que las cadenas poliméricas se empaqueten de manera

compacta y ordenada entre sí (**Figura 40**). Esta capacidad de empaquetamiento se traduce directamente en un mayor grado de cristalinidad en comparación con otras variantes del polietileno, lo que a su vez confiere al material una densidad superior (en el rango de 935 a 965 [kg/m^3]) y mejores propiedades mecánicas, siendo más resistente, más rígido y duro que el LDPE. En contraste, el polietileno de baja densidad (LDPE), producido mediante polimerización de radicales libres, presenta cadenas altamente ramificadas que impiden un empaquetamiento compacto, resultando en una menor cristalinidad y densidad. Gracias a su mayor resistencia y durabilidad, el HDPE encuentra aplicación en una amplia variedad de productos, que van desde tuberías y muebles hasta utensilios de cocina, juguetes y envases alimentarios.

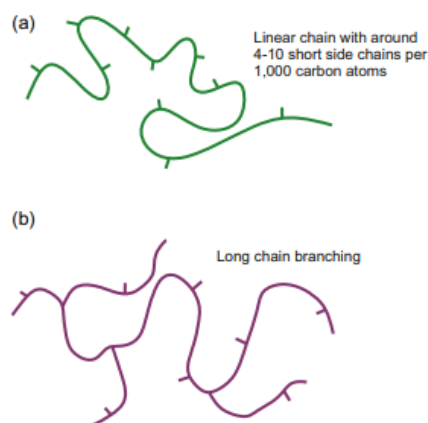


Figura 40: Estructura de cadena polimérica de a) HDPE y b) LDPE [62].

Desde el punto de vista de su síntesis, el HDPE se obtiene mediante polimerización por coordinación. Los primeros catalizadores capaces de producirlo fueron desarrollados por Phillips Petroleum en 1952, basados en trióxido de cromo soportado en sílice, los cuales permiten polimerizar etileno a través de un mecanismo de coordinación que produce polietileno lineal de alta densidad [63]. Posteriormente, en 1953, Ziegler reportó la síntesis de polietileno lineal utilizando catalizadores preparados a partir de compuestos alquílicos de aluminio y haluros de metales de transición [64]. Natta reconoció rápidamente el potencial de este nuevo tipo de polimerización y, mediante modificaciones de los catalizadores de Ziegler, logró preparar polímeros lineales cristalinos altamente isotácticos a partir de α -olefinas no polares [65]. La enorme importancia académica e industrial de estos descubrimientos fue reconocida en 1963 con la concesión conjunta a Ziegler y Natta del Premio Nobel de Química, y los catalizadores desarrollados por ambos investigadores siguen siendo hasta hoy la base de la producción industrial del HDPE.

Desde el punto de vista económico y ambiental, el HDPE destaca como uno de los polímeros más eficientes en términos de requerimientos energéticos de producción. Según el estudio de ciclo de vida elaborado por Franklin Associates para la Asociación de Recicladores de Plásticos (APR) de Estados Unidos, la energía total requerida para producir resina virgen de HDPE es de 75,3 [MJ/kg], valor considerablemente inferior al de otros polímeros de uso común como el PET, cuya producción requiere 69,8 [MJ/kg] incluyendo la energía de materia prima, aunque con una componente de energía de proceso significativamente más alta [66]. En cuanto al impacto ambiental, la producción de HDPE virgen genera 1,89 [kg]

CO₂ por cada [kg] de resina, cifra inferior a la del PET (2,78[kg] CO₂ por cada [kg] de resina), lo que refuerza el atractivo del HDPE no solo en términos de propiedades mecánicas sino también desde una perspectiva de sostenibilidad. Adicionalmente, el mismo estudio demuestra que el HDPE reciclado requiere únicamente el 12% de la energía total necesaria para producir HDPE virgen bajo el método de corte (cut-off), lo que representa una reducción del 88% en el requerimiento energético, consolidando al reciclaje del HDPE como una de las alternativas más eficientes energéticamente dentro de la industria de los polímeros.

En cuanto a los procesos industriales empleados para su manufactura, el HDPE puede procesarse mediante tres métodos principales. El proceso en solución opera a temperaturas superiores a 130[°C], donde el polímero se disuelve en el solvente hidrocarbonado a medida que se forma. El proceso en suspensión o “slurry” opera a temperaturas más bajas, entre 50 y 100[°C], donde el polímero precipita en el diluyente formando una dispersión que luego se separa. Finalmente, el proceso en fase gaseosa, que ha ganado mayor protagonismo gracias a los avances en tecnología de catalizadores, opera a bajas temperaturas y presiones sin requerir solvente ni diluyente, lo que representa una ventaja económica y ambiental significativa al eliminar los costos asociados al manejo y recuperación de solventes.

Una vez obtenida la resina de HDPE, esta se transforma en productos finales mediante distintos procesos de conformado. Los más utilizados son el moldeo por inyección, empleado para producir piezas de geometría compleja como tapas, contenedores y componentes industriales; la extrusión, utilizada para la fabricación de tuberías, perfiles y láminas; el moldeo por soplado, empleado en la producción de botellas y envases huecos; y la extrusión de película, utilizada para bolsas y recubrimientos, donde el proceso de extrusión será abordado con mayor profundidad posteriormente. La selección del proceso de conformado depende de las propiedades específicas del grado de HDPE utilizado (en particular su peso molecular y distribución de pesos moleculares) así como de la geometría y función del producto final.

Por otro lado, diversos autores han estudiado las propiedades mecánicas del HDPE con el fin de caracterizar su comportamiento en función de su estructura molecular. En este contexto, Awad et al. (2019) fabricaron muestras de HDPE mediante moldeo por compresión y las sometieron a ensayos de flexión en tres puntos, compresión, dureza e impacto [67]. Como resultado, se obtuvo una resistencia a la flexión de 25[MPa] y una resistencia a la compresión cercana a 10[MPa] (*Figura 41* y *Figura 42*), valores que lo posicionan favorablemente frente a otros polímeros de uso común como el PET, cuya resistencia a la compresión no supera los 4[MPa].

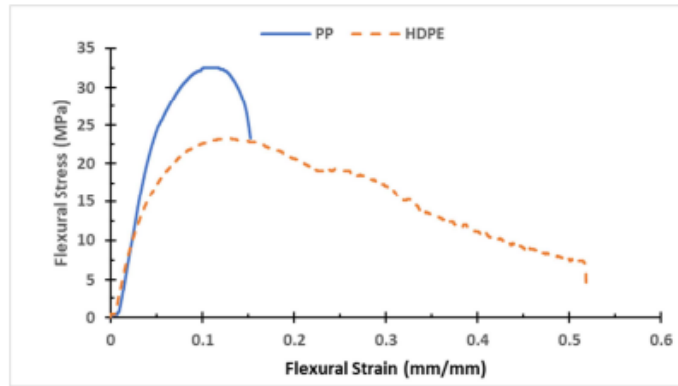


Figura 41: Curva de esfuerzo-deformación de PP y HDPE en ensayo de flexión.

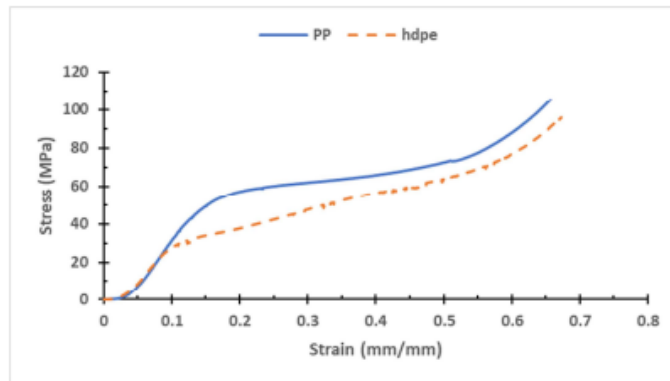


Figura 42: Curva de esfuerzo-deformación de PP y HDPE en ensayo de compresión.

En cuanto a la energía absorbida en el ensayo de impacto, el HDPE demostró ser superior al PP, lo cual es atribuible a su mayor flexibilidad de cadena, que le permite disipar mayor energía antes de fracturar, según lo expuesto en la **Figura 43** posterior.

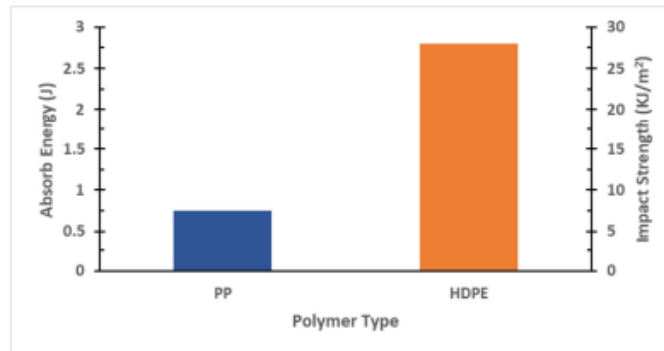


Figura 43: Tenacidad de HDPE y PP en ensayo de impacto.

Estos resultados son consistentes con el grado de cristalinidad del HDPE, determinado mediante calorimetría diferencial de barrido en aproximadamente un 68%, valor superior al del PP (51%), y que se explica directamente por la estructura lineal sin ramificaciones del HDPE, la cual favorece el empaquetamiento compacto y ordenado de las cadenas poliméricas, incrementando tanto la densidad como la rigidez del material.

Por otro lado, en cuanto al comportamiento bajo tracción J. A. Cholewa et. Al (2011) por ejemplo, estudió la respuesta del HDPE al ser sometido a esfuerzos axiales en ensayos de tracción con probetas de geometría controlada [68]. En base a esto, se generaron curvas características de polímeros viscoelásticos con transición lineal y no lineal, obteniendo un esfuerzo máximo de 16,7[Mpa] (**Figura 44**). Por supuesto, en base a lo explorado anteriormente, el historial de tensiones del material generado por los procesos de fabricación de la probeta, al igual que su geometría, son factores que también influyen considerablemente en los resultados obtenidos, por lo que en otro caso este valor y curva podría variar, aunque no a un nivel abrupto.

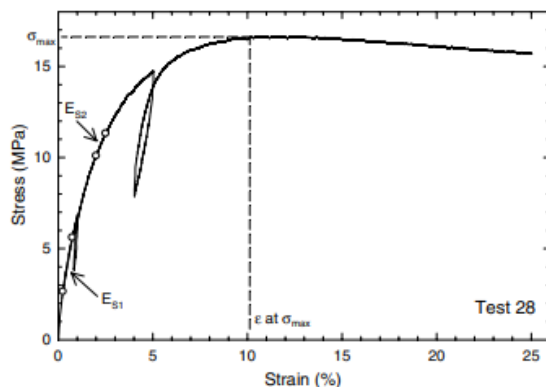


Figura 44: Curva de esfuerzo-deformación de HDPE en ensayo de tracción.

5.2.5. Procesamiento de polímeros

El procesamiento de polímeros abarca un conjunto de técnicas industriales mediante las cuales la resina polimérica, generalmente en forma de gránulos o polvo, es transformada en productos con la geometría y propiedades finales deseadas. La selección del proceso de manufactura depende de factores como el tipo de polímero, la geometría del producto, el volumen de producción y las propiedades mecánicas requeridas en el producto final. Entre los procesos más utilizados en la industria se encuentran el moldeo por inyección, el moldeo por compresión y la extrusión, cada uno con características, ventajas y campos de aplicación particulares.

El moldeo por inyección, expuesto en la **Figura 45**, es uno de los procesos más versátiles y ampliamente utilizados en la industria del plástico. Consiste en fundir la resina polimérica y forzarla a alta presión hacia el interior de un molde cerrado, donde se enfría y solidifica adoptando la geometría de la cavidad. Este proceso permite fabricar piezas de geometría compleja con alta precisión dimensional y excelente acabado superficial, y es especialmente adecuado para la producción en grandes volúmenes. Sus principales aplicaciones incluyen componentes automotrices, envases, tapas, juguetes y piezas electrónicas.

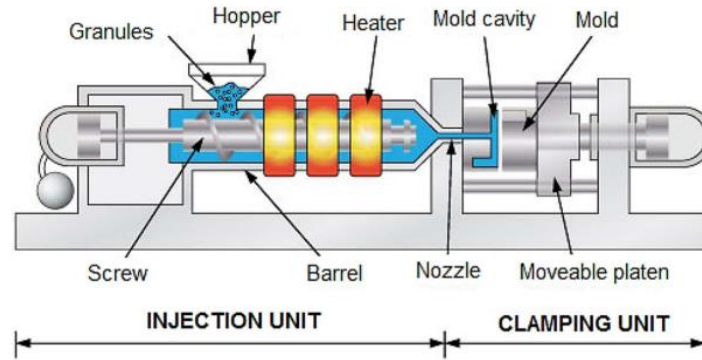


Figura 45: Esquema de máquina de inyección con configuración normalmente usada [69].

El moldeo por compresión, por su parte, consiste en colocar una cantidad predeterminada de material polimérico directamente en la cavidad abierta de un molde caliente, el cual se cierra posteriormente aplicando presión para forzar al material a adoptar la forma del molde. Este proceso es especialmente adecuado para polímeros termoestables y materiales reforzados con fibras, ya que permite fabricar piezas de gran tamaño y espesor con menores tensiones residuales que el moldeo por inyección. Sus aplicaciones típicas incluyen componentes estructurales, piezas eléctricas y partes automotrices de gran formato.

La extrusión es un proceso continuo mediante el cual el material polimérico fundido es forzado a través de un dado o boquilla con una sección transversal definida, produciendo perfiles continuos de geometría constante. El proceso comienza con la alimentación de la resina en estado sólido hacia un barril calefaccionado, donde un husillo rotatorio transporta, funde y homogeniza el material antes de impulsarlo a través del dado de extrusión. A la salida del dado, el perfil extruido es enfriado, calibrado y cortado a la longitud requerida. La extrusión es especialmente adecuada para la producción de tuberías, perfiles, láminas, películas, cables y recubrimientos, y es uno de los procesos más utilizados para el procesamiento del HDPE dada su capacidad de producción continua y su eficiencia económica.

Dado el enfoque del presente trabajo, se pondrá especial énfasis en los procesos de extrusión y moldeo por compresión, por ser estos los métodos de manufactura empleados en la cadena de producción del material objeto de estudio. La extrusión constituye la etapa inicial del proceso, mediante la cual se conforma el material desde polvo hasta la obtención de tubos de nanocompuesto que son posteriormente peletizados, mientras que el moldeo por compresión interviene en una etapa posterior de la cadena de manufactura. En las secciones siguientes se describirá en detalle el principio de funcionamiento de ambos procesos, sus variables de control y su influencia estudiada sobre las propiedades finales del material.

5.2.5.1. El proceso de extrusión

La extrusión de materiales termoplásticos tiene sus orígenes en torno a 1935, cuando Paul Troester [70] construyó en Alemania la primera extrusora específicamente diseñada para este tipo de materiales, dado que hasta entonces las extrusoras se utilizaban principalmente para el procesamiento de caucho. A partir de ese momento, las extrusoras evolucionaron hacia máquinas calefaccionadas eléctricamente con mayores relaciones longitud/diámetro (L/D). En paralelo, en Italia, Roberto Colombo desarrolló el concepto de extrusora de doble tornillo

co-rotante con engranaje intermeshing, mientras que Carlo Pasquetti desarrolló y patentó la variante contra-rotante, sentando las bases de los dos tipos principales de extrusoras de doble tornillo que se utilizan hasta hoy.

Desde el punto de vista científico, los primeros análisis cuantitativos del proceso de extrusión comenzaron a aparecer alrededor de 1950, y no fue sino hasta aproximadamente 1965 que el proceso completo, desde la tolva de alimentación hasta el dado, pudo ser descrito cuantitativamente, gracias a los trabajos pioneros de Darnell y Mol, en transporte de sólidos, y de Tadmor en fusión [71]. Desde entonces, el desarrollo teórico se ha orientado principalmente a la generalización y extensión de la teoría de extrusión mediante métodos numéricos y computacionales.

Entre los desarrollos tecnológicos más relevantes en extrusión práctica se encuentran la extrusión controlada por alimentación, que mediante el uso de ranuras en la zona de alimentación del barril permite desarrollar presiones elevadas en la zona de transporte de sólidos, independizando el caudal de la presión de cabeza. Asimismo, la alimentación en modo starve feeding (donde el material se alimenta de forma controlada por debajo de la capacidad máxima del tornillo) permite reducir las presiones internas y minimizar la aglomeración de cargas en polvo, lo que resulta especialmente ventajoso en operaciones de compounding. Finalmente, alrededor del año 2000 se desarrollaron nuevos dispositivos de mezcla basados en flujo elongacional, más efectivo que el flujo de corte tradicional, lo que ha mejorado significativamente las capacidades de mezcla de las extrusoras de tornillo simple, haciéndolas competitivas con las extrusoras de doble tornillo en aplicaciones de compounding.

Si bien en la industria del procesamiento de polímeros existen múltiples tipos de extrusoras, cada una presenta características particulares que las hacen más adecuadas para ciertos polímeros, geometrías de producto y condiciones de operación específicas. No obstante, dado que el proceso de preparación del material objeto de la presente investigación emplea una extrusora de tipo tornillo (en concreto, se utilizó una extrusora de doble tornillo, pero por cuestiones de propiciar una mejor comprensión, se intentará abordar también la de tornillo simple), el análisis que se desarrolla a continuación se centrará en este tipo de extrusora, describiendo en detalle sus principios de funcionamiento, zonas de operación, variables de proceso y su influencia sobre las propiedades finales del material extruido.

5.2.5.2. Extrusora de tornillo simple.

El principio de funcionamiento de una extrusora de tornillo simple comienza con la alimentación del material desde la tolva de carga, desde donde fluye por gravedad hacia el interior del barril, quedando alojado en el espacio anular comprendido entre el tornillo y el barril, en lo que se denomina el canal del tornillo. Dado que el barril permanece estático mientras el tornillo gira, se generan fuerzas de fricción que son responsables del transporte hacia adelante del material mientras este se encuentra en estado sólido, por debajo de su punto de fusión T_m .

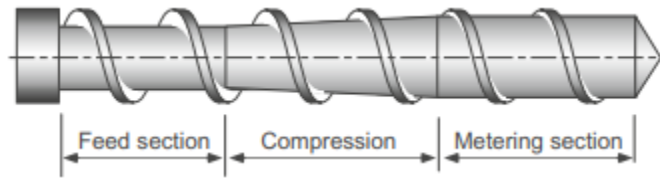


Figura 46: Esquema de secciones de tornillo de extrusión.

A medida que el material avanza por las secciones expuestas en la **Figura 46** y **Figura 47**, se calienta progresivamente como resultado del calor generado por fricción y del calor conducido desde los calefactores del barril. Cuando la temperatura supera el punto de fusión, se forma una película de fundido en la superficie del barril, marcando el fin de la zona de transporte de sólidos y el inicio de la zona de plastificación, donde el material sólido se va fundiendo progresivamente hasta desaparecer por completo. A partir de ese punto comienza la zona de transporte de fundido, donde el polímero es bombeado hacia el dado de extrusión, adoptando la forma del canal de flujo y emergiendo con una geometría que corresponde a la sección transversal final de dicho canal. Para forzar el material a través del dado se requiere una presión denominada presión de cabeza, cuya magnitud depende de la geometría del dado, la temperatura del fundido, el caudal y las propiedades reológicas del polímero, siendo importante destacar que esta presión es generada por el dado y no por la extrusora, cuya función es simplemente impulsar el material a través de él.

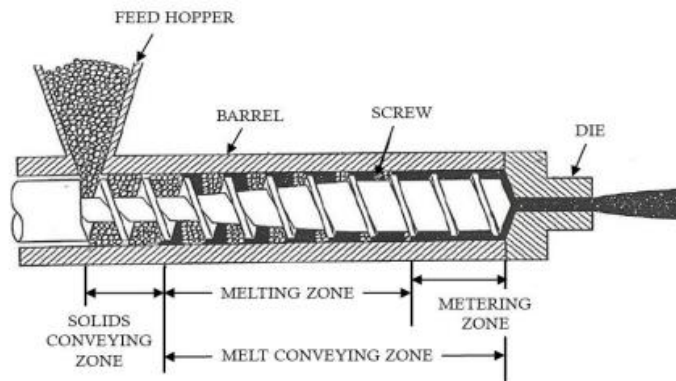


Figura 47: Representación esquemática de extrusora de tornillo simple [72].

Es evidente que, en base a lo anterior, durante el proceso de extrusión, los parámetros de mayor importancia a monitorear son la presión y la temperatura del fundido, considerados los principales indicadores del correcto funcionamiento de la extrusora. La presión de cabeza, medida antes y después del paquete de mallas, refleja el estado del flujo del material a través del dado y permite detectar de forma temprana anomalías en el proceso. La temperatura, por su parte, debe monitorearse en múltiples puntos a lo largo del barril y en el dado, dado que no existe una única temperatura de fundido sino una distribución de temperaturas que varía a lo largo de la máquina y que afecta directamente la viscosidad del polímero y, en consecuencia, su capacidad de fluir y de dispersar las cargas presentes en la mezcla.

Complementariamente, la velocidad de rotación del tornillo, medido en rpm, es un parámetro de control fundamental, ya que determina la tasa de corte a la que se somete el fundido, el tiempo de residencia del material en el barril y el caudal másico de salida, donde las extrusoras de tornillo simple operan típicamente en un rango de velocidad de 50 a 150[rpm],

aunque este valor depende directamente del caudal de alimentación con el que trabaja el proceso [70]. Finalmente, a nivel de la línea de extrusión completa, deben controlarse también la velocidad de línea, las dimensiones del producto extruido y la tasa de enfriamiento, ya que estos parámetros influyen directamente sobre la morfología final del material y sus propiedades mecánicas.

Además de los parámetros de proceso mencionados, las propiedades inherentes del polímero juegan un rol igualmente determinante en el comportamiento del material durante la extrusión. En este contexto, resulta fundamental introducir el concepto de tasa de corte, conocida más frecuentemente por su término en inglés shear rate ($\dot{\gamma}$), definida como la diferencia de velocidad por unidad de distancia normal a la dirección de flujo, es decir, el gradiente local del perfil de velocidades en la dirección perpendicular al flujo:

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dy} \quad (20)$$

El shear rate constituye uno de los parámetros más importantes en el procesamiento de polímeros fundidos, ya que para describir cuantitativamente cualquier proceso de flujo es necesario conocer su valor en cada punto del fluido. En la extrusora, el shear rate está determinado principalmente por la velocidad de rotación del tornillo y la geometría del canal, de modo que, a mayor velocidad de rotación, mayor es la tasa de corte impuesta sobre el fundido.

A diferencia de los fluidos newtonianos, cuya viscosidad permanece constante independientemente del shear rate aplicado y que respetan la Ley de Newton expuesta en la ecuación (8), los polímeros fundidos exhiben un comportamiento no newtoniano, específicamente pseudoplástico, en el cual la viscosidad disminuye a medida que aumenta la tasa de corte. Este fenómeno, conocido como adelgazamiento por corte o shear thinning, es de gran relevancia práctica en el proceso de extrusión, ya que implica que la viscosidad del fundido no es una propiedad fija del material sino una variable que depende de las condiciones de flujo impuestas por el tornillo y el dado. Para este tipo de flujos, el parámetro de viscosidad adopta una denominación específica, conocida como viscosidad de corte o shear viscosity (η_s), definida como el cociente entre el esfuerzo cortante y el shear rate:

$$\eta_s = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (21)$$

A diferencia de la viscosidad newtoniana, que es constante, la shear viscosity de un polímero fundido es una función del shear rate, disminuyendo a medida que este aumenta, tal como fue mencionado previamente.

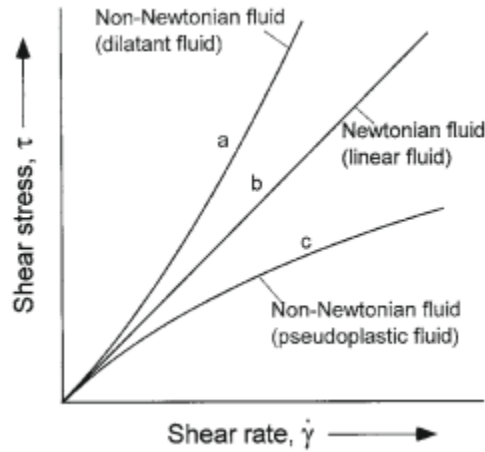


Figura 48: Curva de flujo de los distintos tipos de fluidos newtonianos y no newtonianos. La shear viscosity corresponde a la pendiente de la curva [70].

El comportamiento de la shear viscosity en función del shear rate presenta tres regiones características. A shear rates muy bajos, la viscosidad es esencialmente independiente del shear rate y el fluido se comporta como newtoniano, alcanzando un valor plateau denominado viscosidad newtoniana límite a bajo shear rate (η_0). A shear rates muy elevados (superiores a $10^6[s^{-1}]$), existe un segundo plateau conocido como viscosidad newtoniana límite a alto shear rate (η_∞), aunque este valor es difícil de determinar experimentalmente debido a los pronunciados efectos de presión y temperatura que se manifiestan en ese rango. En el rango intermedio, que corresponde aproximadamente entre 1 y $10.000[s^{-1}]$ y que abarca la mayoría de las operaciones industriales de procesamiento de polímeros, la relación entre viscosidad y shear rate puede aproximarse mediante una línea recta en escala logarítmica en ambos ejes, lo que indica que ambas variables se relacionan mediante una ecuación de ley de potencia.

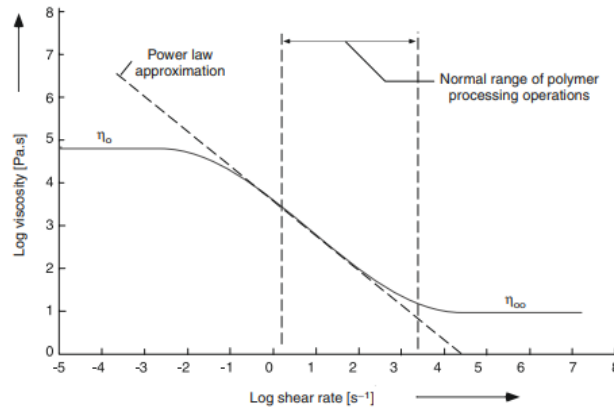


Figura 49: Curva de comportamiento general de los flujos pseudoplásticos [70].

Este modelo, conocido como la ley de potencia de Ostwald y de Waele [73, 74], determina una viscosidad aparente η_A y se expresa como:

$$\eta_A = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (22)$$

Donde K es el índice de consistencia y n es el índice de ley de potencia. Para fluidos pseudoplásticos, n toma valores entre 0 y 1, cuando $n = 1$ el fluido es newtoniano y K equivale a la viscosidad newtoniana; cuando n se encuentra entre 0,8 y 1 el comportamiento es casi newtoniano; y cuando n es inferior a 0,5 el fluido es fuertemente no newtoniano. La mayoría de los polímeros de alto volumen de producción, como el polietileno, el PVC y el poliestireno, caen en esta última categoría, mientras que polímeros como el policarbonato, la poliamida y el PET presentan índices de ley de potencia relativamente más altos, es decir, un comportamiento más cercano al newtoniano. En el caso específico del HDPE, su carácter fuertemente no newtoniano (ver Anexo C para índice de ley de potencia y otras propiedades) implica que la velocidad de rotación del tornillo es una variable de proceso crítica, ya que determina directamente el shear rate al que se somete el fundido y, con ello, la viscosidad efectiva del material durante la extrusión, con influencia directa sobre la presión de cabeza, el perfil de velocidades en el canal y la capacidad de dispersión de las nanocargas en la matriz polimérica.

Las propiedades físicas del polímero en estado sólido son igualmente relevantes para el desempeño del proceso de extrusión, particularmente en la zona de alimentación y transporte de sólidos. La densidad bulk o densidad aparente del material, definida como la masa de polímero por unidad de volumen incluyendo los espacios vacíos entre partículas, determina la cantidad de material que puede ser alimentado al barril por unidad de tiempo y afecta directamente la estabilidad del flujo de alimentación desde la tolva. Una densidad bulk baja, característica de materiales en forma de polvo fino como el HDPE molido, puede generar problemas de compactación irregular y puentes en la tolva, afectando la uniformidad de la alimentación y por tanto la estabilidad del proceso.

El coeficiente de fricción del polímero, tanto sobre la superficie del barril como sobre la del tornillo, es otro parámetro de gran relevancia, ya que las fuerzas de fricción son precisamente las responsables del transporte hacia adelante del material en la zona de sólidos. Un coeficiente de fricción elevado sobre el barril y bajo sobre el tornillo favorece el transporte eficiente del material, mientras que la situación inversa puede resultar en un transporte deficiente o incluso en la rotación del material junto con el tornillo sin avance neto. Este balance friccional depende de la temperatura superficial del barril y del tornillo, de la presión local y de las propiedades superficiales del polímero, y es especialmente sensible en materiales en forma de polvo como el utilizado en la presente investigación.

El tamaño y la forma de las partículas del polímero alimentado también influyen significativamente en el comportamiento de la zona de alimentación. Partículas de mayor tamaño y forma regular, como los pélets cilíndricos estándar, tienden a fluir de manera más uniforme y predecible desde la tolva hacia el barril. En cambio, materiales en forma de polvo fino, como el nanocompuesto molido empleado en este trabajo, presentan una mayor tendencia a la compactación, aglomeración y formación de puentes en la tolva, requiriendo en ocasiones el uso de agitadores o dispositivos especiales para garantizar una alimentación continua y uniforme. Adicionalmente, el tamaño de partícula influye en la velocidad de fusión del material en la zona de plastificación, ya que partículas más finas presentan una mayor área superficial específica, lo que favorece una transferencia de calor más rápida y una fusión más homogénea.

Dentro de las propiedades del polímero relevantes para la extrusión, el índice de fluidez en masa o MFI (Melt Flow Index), también conocido como MFR (Melt Flow Rate), merece una atención particular por ser el parámetro más ampliamente utilizado en la industria para caracterizar la fluidez de un polímero fundido. El MFI se define como la masa de polímero, en gramos, que fluye en diez minutos a través de un capilar de diámetro y longitud específicos bajo la presión ejercida por pesos gravimétricos prescritos a temperaturas establecidas, determinándose según las normas ASTM D1238 [75] e ISO 1133 [76]. Esencialmente, el MFI es una medida inversa de la viscosidad del fundido, donde un MFI alto indica baja viscosidad y alta fluidez, asociada a cadenas poliméricas de menor peso molecular, mientras que un MFI bajo indica alta viscosidad y mayor peso molecular, con mejores propiedades mecánicas en el producto final.

La selección del grado de HDPE adecuado para cada proceso de manufactura depende críticamente del MFI. En términos generales, los grados destinados a procesos de extrusión presentan valores de MFI inferiores a aquellos empleados en moldeo por inyección, debido a los diferentes requerimientos de flujo del material durante cada proceso. Más específicamente, para la fabricación de tuberías de HDPE se emplean grados con MFI relativamente bajo, debido a su mayor viscosidad y peso molecular, características que contribuyen a mantener la estabilidad del fundido durante la extrusión [77]. Un MFI muy bajo, sin embargo, implica una mayor resistencia al flujo y puede incrementar las presiones requeridas durante el procesamiento sobre el dado o el barril, por lo que su selección debe considerar conjuntamente las características reológicas y las condiciones de procesamiento del material [78].

En el contexto de la presente investigación, la incorporación de nanotubos de carbono a la matriz de HDPE modifica el MFI del nanocompuesto respecto al polímero puro, dado que las nanocargas restringen la movilidad de las cadenas poliméricas aumentando la viscosidad del fundido, lo que se traduce en una disminución del MFI del nanocompuesto. Este efecto, que será abordado posteriormente, debe ser considerado al definir los parámetros de extrusión del proceso de peletizado, ya que un MFI más bajo implica mayores presiones de proceso y mayores requerimientos de torque en el tornillo.

Ahora, dejando un poco de lado las propiedades del polímero que son relevantes para la extrusión y retomando nuevamente las variables del proceso para tener en cuenta, la relación longitud/diámetro (L/D) del tornillo, el perfil de temperaturas del barril y el tiempo de residencia son parámetros fundamentales que deben ser estudiados para lograr un procesamiento adecuado.

La relación L/D del tornillo es uno de los parámetros geométricos más importantes de una extrusora, ya que determina el tiempo disponible para que el material sea transportado, fundido, homogenizado y presurizado antes de llegar al dado. Relaciones L/D mayores proporcionan mayor longitud de procesamiento, lo que se traduce en una mejor plastificación, mayor homogeneidad del fundido y mayor capacidad de mezcla y dispersión de cargas. Para extrusoras de tornillo simple convencionales destinadas a la extrusión de perfiles y tuberías, las relaciones L/D típicas se encuentran entre 20: 1 y 30: 1 [79], mientras que para aplicaciones de compounding y mezclado de nanocargas se prefieren valores mayores, en el rango de 24: 1 a 48: 1, que permiten una dispersión más homogénea de las partículas en la matriz polimérica [70].

El perfil de temperaturas a lo largo del barril es otro parámetro crítico del proceso, dado que el barril se divide en múltiples zonas de calefacción controladas de forma independiente, permitiendo establecer un gradiente térmico desde la zona de alimentación hasta el dado. En la zona de alimentación, la temperatura se mantiene relativamente baja para favorecer el transporte de sólidos por fricción y evitar la fusión prematura del material, mientras que en las zonas intermedias y de dosificación la temperatura aumenta progresivamente para garantizar una fusión completa y homogénea del polímero.

El tiempo de residencia, definido como el tiempo promedio que el material permanece dentro del barril desde la zona de alimentación hasta la salida del dado, es una variable que depende simultáneamente de la velocidad del tornillo, la relación L/D y el caudal másico. Un tiempo de residencia adecuado es fundamental para garantizar una fusión completa y una dispersión homogénea de las nanocargas, pero un tiempo excesivo puede provocar la degradación térmica del polímero por exposición prolongada a altas temperaturas. En extrusoras de tornillo simple, el tiempo de residencia típico varía entre 1 y 5 minutos dependiendo de las condiciones de operación [70], y su control es especialmente importante en el procesamiento de nanocompuestos de HDPE con nanotubos de carbono, donde la exposición térmica prolongada puede comprometer tanto las propiedades de la matriz polimérica como la integridad estructural de las nanocargas.

Por último, antes de pasar de lleno a abordar lo que son las extrusoras de doble tornillo, es sumamente necesario desarrollar uno de los mayores propósitos conceptuales que buscan solventar este tipo de máquinas, conocido como “mixing”. La mezcla o mixing es uno de los objetivos fundamentales del proceso de extrusión, independientemente del tipo de extrusora empleada, y consiste en lograr una distribución homogénea de los distintos componentes del material procesado a lo largo de todo el volumen del fundido. En términos generales, el mixing en extrusoras se divide en dos tipos fundamentales que actúan de forma simultánea y complementaria durante el proceso (*Figura 50*).

El primero es la mezcla dispersiva, que tiene como objetivo reducir el tamaño de los aglomerados presentes en el fundido mediante la aplicación de esfuerzos cortantes y elongacionales suficientemente elevados como para superar las fuerzas cohesivas que mantienen unidas las partículas entre sí [80]. Este tipo de mezcla es especialmente relevante en el procesamiento de compuestos con cargas o nanocargas, donde la ruptura de aglomerados es condición necesaria para aprovechar las propiedades intrínsecas del material de refuerzo.

El segundo tipo es la mezcla distributiva, que no busca reducir el tamaño de las partículas sino distribuir las espacialmente de la manera más homogénea posible a lo largo de toda la matriz, independientemente de su tamaño. Ambos tipos de mezcla son igualmente importantes y complementarios: la mezcla dispersiva rompe los aglomerados, mientras que la mezcla distributiva los dispersa espacialmente por toda la matriz, siendo la combinación de ambas la que determina en última instancia la calidad del compuesto obtenido [80].

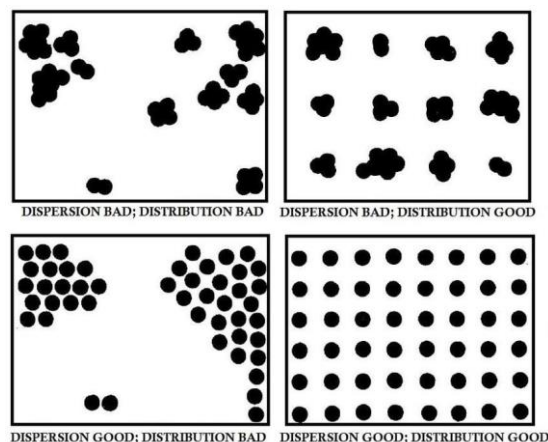


Figura 50: Esquema representativo de tipos de "mixing" distributivos y dispersivos [72].

5.2.5.3. Extrusora de tornillo doble.

Si bien los principios fundamentales de la extrusión y los parámetros de proceso descritos anteriormente (como la relación L/D , el perfil de temperaturas, el tiempo de residencia y la velocidad de rotación del tornillo) son igualmente aplicables a las extrusoras de doble tornillo, estas últimas presentan características particulares que las distinguen de las de tornillo simple y las hacen especialmente adecuadas para operaciones de compounding y mezclado de nanocargas, aunque el desglose esquemático expuesto en la **Figura 47** es totalmente aplicable a este tipo de extrusora.

Las extrusoras de doble tornillo tienen sus orígenes en Italia a finales de la década de 1930, cuando Roberto Colombo desarrolló la variante co-rotante y Carlo Pasquetti la contra-rotante, tal como se menciona al inicio de esta sección. Las primeras máquinas presentaban importantes limitaciones mecánicas, principalmente en el diseño de los cojinetes de empuje, que por restricciones de espacio no ofrecían suficiente capacidad de carga axial y radial. No fue sino hasta finales de la década de 1960 que se desarrollaron cojinetes especialmente diseñados para este tipo de extrusoras, lo que permitió equiparar su confiabilidad mecánica a la de las extrusoras de tornillo simple, aunque estas últimas siguen manteniendo en general una mayor capacidad de carga en sus cojinetes.

Desde entonces, las extrusoras de doble tornillo han consolidado una posición relevante en la industria del procesamiento de polímeros, con dos grandes áreas de aplicación: la extrusión de perfiles de materiales térmicamente sensibles, como el PVC rígido, y las operaciones especiales de procesamiento como el compounding, la devolatilización y las reacciones químicas en continuo. Para aplicaciones de extrusión de perfiles, estas máquinas operan a velocidades relativamente bajas, en torno a 20[*rpm*], y presentan ventajas importantes respecto a las de tornillo simple, como una mejor capacidad de alimentación de materiales difíciles (polvos, materiales resbaladizos), tiempos de residencia más cortos, una distribución de tiempos de residencia más estrecha y un mayor control sobre la temperatura del fundido gracias a su mayor área de transferencia de calor.

Para operaciones de compounding se emplean predominantemente extrusoras de doble tornillo co-rotantes e intermeshing (**Figura 51**) de alta velocidad, las cuales operan típicamente en el rango de 300 a 600[*rpm*], pudiendo alcanzar velocidades de hasta 1200

a 1400[rpm] en máquinas de muy alta velocidad, aunque no todos los compuestos pueden procesarse a velocidades tan elevadas sin comprometer la calidad del producto o la integridad de la máquina. Las extrusoras no intermeshing, por su parte, se emplean en aplicaciones de mezcla, reacciones químicas y devolatilización y, a diferencia de las intermeshing, no presentan características de transporte positivo, lo que, si bien limita su capacidad de bombeo, favorece la mezcla axial del material cuando esta es requerida por el proceso. En cualquier caso, las extrusoras de doble tornillo co-rotantes ofrecen condiciones superiores de mezcla dispersiva y distributiva respecto a las de tornillo simple, siendo los parámetros de velocidad de tornillo, perfil de temperaturas y tiempo de residencia los de mayor influencia sobre la calidad del compuesto obtenido.

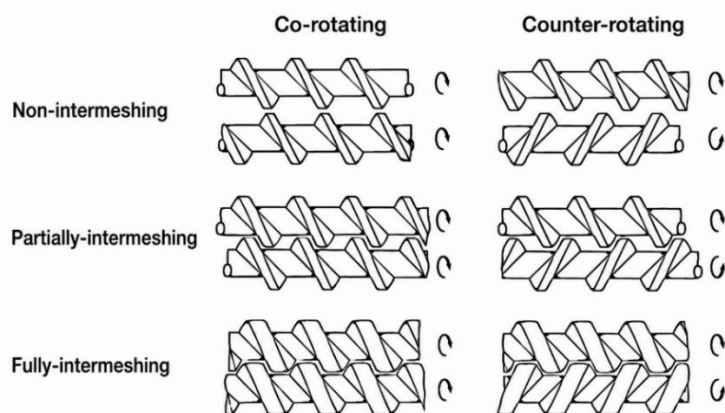


Figura 51: Distintas configuraciones de doble tornillo en extrusora [70].

Una de las diferencias fundamentales entre las extrusoras de tornillo simple y las de doble tornillo radica en el mecanismo de transporte del material. Mientras que en las de tornillo simple el transporte es de tipo arrastre (friccional en la zona de sólidos y viscoso en la zona de fundido), en las de doble tornillo intermeshing el transporte es en cierta medida de desplazamiento positivo, siendo el grado de positividad mayor cuanto más ajustadamente el filete de un tornillo cierra el canal del otro. Esto otorga a las extrusoras de doble tornillo una mejor capacidad de alimentación de materiales con propiedades friccionales desfavorables, como polvos y materiales resbaladizos, que son precisamente los tipos de materiales que presentan mayores dificultades en extrusoras de tornillo simple.

Los patrones de flujo en las extrusoras de doble tornillo son considerablemente más complejos que en las de tornillo simple, siendo el comportamiento global de la máquina determinado principalmente por los flujos de fuga en la región de engrane entre los tornillos. Esta complejidad dificulta el desarrollo de modelos teóricos precisos, pero al mismo tiempo conlleva importantes ventajas prácticas: mejor mezcla dispersiva y distributiva, mayor transferencia de calor, mayor capacidad de fusión y un control más preciso sobre la temperatura del fundido. Para compensar la dificultad de predicción teórica y maximizar la flexibilidad operacional, se han desarrollado extrusoras de diseño modular con elementos de tornillo y barril intercambiables, que permiten optimizar la configuración del tornillo para cada aplicación particular, aunque a costa de un mayor costo respecto a los diseños convencionales.

Por otro lado, uno de los mayores desafíos en la extrusión, particularmente en operaciones de compounding como las que se llevan a cabo en extrusoras de doble tornillo, es la devolatilización, concepto mencionado previamente. Este es un proceso mediante el cual se eliminan componentes volátiles presentes en el polímero fundido, tales como humedad residual, solventes, monómeros sin reaccionar y otros compuestos de bajo peso molecular que, de no ser eliminados, pueden generar defectos en el producto final como burbujas, porosidad, degradación superficial y reducción de las propiedades mecánicas o, a su vez, puede provocar afectaciones a la integridad operacional de la extrusora. Para contrarrestar este fenómeno, las extrusoras pueden equiparse con puertos de venteo o aberturas en zonas específicas del barril, conectadas generalmente a un sistema de vacío, donde la presión del fundido se reduce bruscamente permitiendo que los componentes volátiles sean extraídos antes de que el material continúe hacia el dado. Este problema resultó especialmente relevante en el contexto del presente trabajo, dado que el proceso de manufactura del material involucró el uso de agua en etapas previas a la extrusión, lo que introdujo humedad en el compuesto que, a pesar de haberse implementado un secado previo del material antes de la alimentación a la extrusora como medida mitigadora, generó importantes problemas durante el proceso de peletizado, afectando la calidad y consistencia del compuesto obtenido pero, por sobre todo, a la extrusora en sí.

5.2.5.4. El moldeo por compresión

El moldeo por compresión, expuesto esquemáticamente en la **Figura 52**, es un proceso empleado principalmente para el procesamiento de sistemas termoestables y termoplásticos de difícil procesamiento, como sistemas reforzados con fibras, elastómeros termoplásticos o compuestos nanoestructurados. El proceso consiste en colocar una masa de polímero precalentado (ya sea en forma de lámina, pélets o polvo) en el interior de un molde abierto, cuya temperatura se ajusta para permitir el flujo del material sin provocar una solidificación prematura. Mediante la aplicación de presión hidráulica sobre las placas del molde, el material es forzado a adoptar la geometría de la cavidad, siendo el molde diseñado para evitar que las dos mitades se toquen entre sí y expulsen el material hacia el exterior.

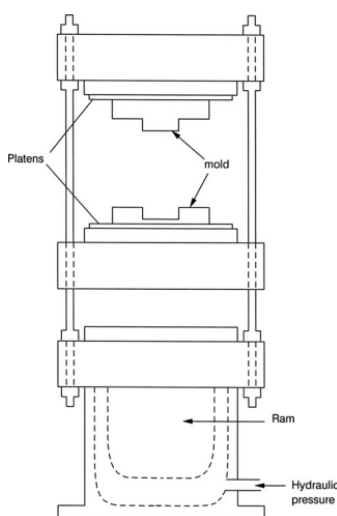


Figura 52: Representación esquemática de un proceso de compresión [80].

El diseño del proceso de moldeo por compresión involucra cuatro aspectos fundamentales. El primero es la selección de la cantidad adecuada de material para llenar completamente la cavidad del molde al cerrar las placas. El segundo es la determinación del tiempo mínimo necesario para calentar el material hasta la temperatura de procesamiento deseada, asegurando que el centro de la pieza alcance dicha temperatura sin que la superficie sea sometida a temperaturas excesivamente altas por períodos prolongados. El tercero es la predicción de la fuerza requerida para llenar el molde. El cuarto es la determinación de la temperatura del molde, buscando un equilibrio entre una tasa de enfriamiento suficientemente rápida para minimizar el tiempo de ciclo y suficientemente lenta para permitir que el material llene completamente la cavidad antes de solidificarse.

En el procesamiento de termoplásticos, el moldeo por compresión involucra generalmente muy poco flujo de material. La masa discreta de polímero colocada en el molde tiene un volumen suficiente para llenar la cavidad al aplicar presión, y puede presentarse en forma de lámina (denominada blank) o como láminas apiladas reforzadas con fibras continuas, conocidas como prepreg. En el caso de los blanks, estos pueden cubrir inicialmente entre el 20% y el 80% de la superficie del molde, siendo el material forzado a cubrir el resto al aplicar presión. En el caso de los prepreps termoplásticos, las láminas cubren toda la superficie del molde desde el inicio, por lo que la aplicación de presión conduce únicamente al conformado, compactación y unión de las láminas apiladas.

Recalcar que el moldeo por compresión es un proceso altamente no isotérmico, con una distribución de temperaturas en la muestra que se ve acentuada durante el moldeo. No obstante, su simplicidad operativa, la baja cantidad de flujo involucrada y su capacidad para procesar materiales de difícil procesamiento como sistemas altamente cargados y materiales granulares que no funden, sino que simplemente se fusionan bajo presión, hacen del moldeo por compresión un proceso ampliamente utilizado en la manufactura de componentes estructurales de materiales compuestos termoplásticos.

Por otro lado, los parámetros del proceso de compresión, tales como temperatura, tiempo de compresión, presión, entre otros, son de suma relevancia para la calidad del producto final, por lo que deben ser previamente estudiados y determinados para lograr un procesamiento adecuado. En base a esta premisa, es fundamental comprender en términos generales en qué consisten algunos de estos conceptos y su influencia sobre tanto el procedimiento de compresión como el material.

El tonelaje de cierre es uno de los tantos parámetros críticos en los procesos de moldeo. Se define como la fuerza mecánica necesaria para contrarrestar las presiones internas generadas durante el proceso, garantizando la integridad del molde y la precisión dimensional de la pieza fabricada [81].

Durante el ciclo de moldeo, el material fundido ejerce presión sobre el área proyectada del molde, generando una fuerza que tiende a separar sus mitades. El tonelaje de cierre debe compensar esta fuerza para mantener el molde cerrado en todas las etapas del proceso. Un tonelaje insuficiente puede provocar defectos como la formación de rebabas o un llenado incompleto, generando vacíos e irregularidades dimensionales en la pieza. Un tonelaje excesivo, por el contrario, implica un gasto energético innecesario y puede deformar o dañar el molde, generando reparaciones costosas.

Los principales factores que determinan el tonelaje requerido son el área proyectada de la pieza, la presión dentro de la cavidad (influenciada por las características de flujo del material) y un factor de seguridad que contempla las variaciones de presión e irregularidades propias del proceso. Estudios previos señalan que la presión de compactación y el tonelaje de cierre son variables interdependientes, y que su optimización conjunta, mediante sistemas de control adaptativo, mejora la eficiencia, calidad y estabilidad del producto final [82].

Asimismo, las propiedades del material influyen directamente en los requerimientos de tonelaje, ya que materiales de mayor viscosidad requieren presiones más elevadas para lograr un llenado adecuado de la cavidad, mientras que aquellos con mayor recuperación elástica pueden generar fuerzas adicionales sobre el molde durante la solidificación (por las relajaciones de esfuerzo al adoptar nuevamente una naturaleza viscoelástica), lo cual debe considerarse al definir la fuerza de cierre necesaria [83].

En esta misma línea, surge otro parámetro fundamental en este tipo de procesamiento, denominado como tiempo de compresión. Este es un parámetro crucial en el moldeo por compresión, ya que representa la duración total requerida para completar un ciclo de fabricación, abarcando el llenado de la cavidad y la posterior consolidación del material. Lograr un equilibrio óptimo entre ambas etapas es esencial para obtener piezas de alta calidad, garantizar la eficiencia operativa y minimizar defectos.

El tiempo total de ciclo (t_c) se expresa como la suma de dos fases: el tiempo de llenado (t_{fill}) y el tiempo de curado o solidificación (t_{sol}), según corresponda al tipo de material. El primero corresponde a la duración necesaria para que el material ocupe completamente la cavidad del molde bajo la acción de presión y temperatura, mientras que el segundo indica el tiempo requerido para consolidar el material y desarrollar las propiedades mecánicas necesarias. Cabe destacar que, en el caso de polímeros termoestables, esta etapa corresponde a un proceso de curado, asociado a reacciones de entrecruzamiento químico irreversibles; mientras que, en polímeros termoplásticos, como el empleado en este trabajo, esta etapa corresponde a un proceso de solidificación por enfriamiento, sin que medie reacción química alguna. La relación entre ambas fases resalta la importancia de un control riguroso para asegurar una producción libre de defectos.

La fase de llenado constituye una etapa clave del proceso, ya que involucra la distribución del material dentro de la cavidad del molde bajo la acción de la presión de compresión. Esta fase está determinada principalmente por las características del material, entre ellas la viscosidad, el MFI y la conductividad térmica. Los materiales de menor viscosidad permiten un llenado más rápido de la cavidad, aunque requieren un control cuidadoso para evitar defectos como el atrapamiento de aire; en cambio, los materiales de mayor viscosidad suelen requerir presiones más elevadas para lograr un llenado completo, lo que puede prolongar el tiempo de llenado [84].

Un MFI alto favorece un llenado más rápido, debido a la mayor capacidad del material para adaptarse a la geometría de la cavidad, mientras que una baja conductividad térmica puede generar enfriamiento localizado, alterando la homogeneidad del llenado y provocando llenados parciales, efecto que se acentúa considerablemente si la distribución de temperaturas en las placas de compresión no es uniforme [85].

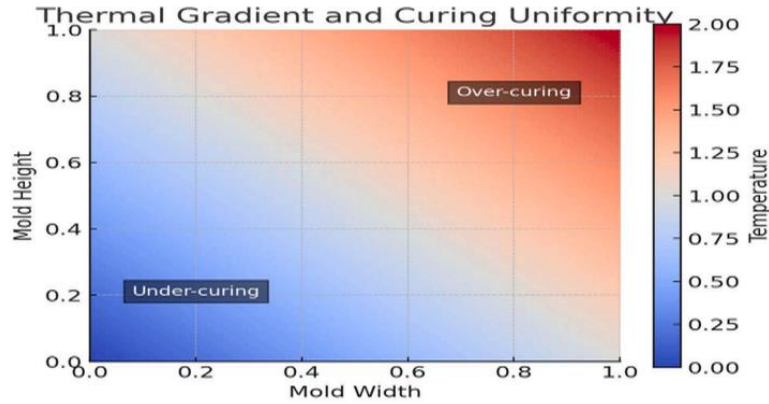


Figura 53: Distribución no homogénea de temperaturas en material moldeado (temperaturas normalizadas) [84].

Como se observa en la figura anterior, temperaturas no uniformes en las placas de compactado y, si es que el tiempo de moldeo es lo suficientemente bajo, generan distribuciones inadecuadas en el material, originando zonas localizadas de sobre curado y sub curado para compuestos de naturaleza termoestable. Esto por supuesto se puede extrapolar a materiales termoplásticos, donde las zonas expuestas a estas exigencias térmicas pueden sufrir degradaciones o warping (contracción) del material, como se observa en la **Figura 54**, afectando finalmente propiedades posteriores del mismo.

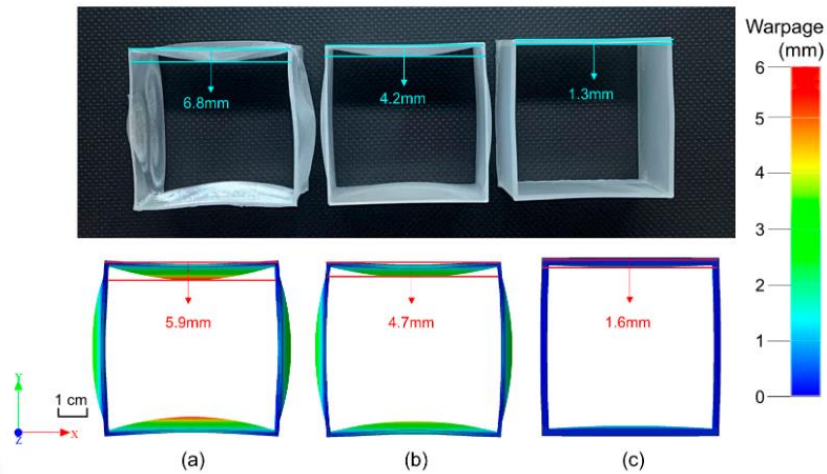


Figura 54: Warpage generado en impresión 3D de filamento de polipropileno PP, con flujo de calor generado tanto desde la base como desde los últimos filamentos construidos sobre la geometría hacia el centro de esta mientras que, en simultáneo, es enfriada por el aire ambiente. El espesor de pared a) es de 0,5mm, b) de 1mm y c) de 1,5mm [86].

Por supuesto, la influencia de estos parámetros sobre las propiedades mecánicas del moldeado, por ejemplo, ha sido ampliamente documentada en la literatura. Múltiples estudios han demostrado que variaciones en estas variables pueden modificar significativamente el comportamiento mecánico del material procesado, afectando tanto sus propiedades elásticas como plásticas y de fractura, lo que los convierte en variables críticas a controlar durante la manufactura de cualquier componente polimérico por esta vía, incluyendo el material objeto de la presente investigación.

En este contexto, Li et al. (2023) investigaron sistemáticamente la influencia de estos parámetros sobre las propiedades mecánicas de placas de PEEK procesadas por moldeo por

compresión en caliente, evaluando la resistencia a la tracción, el módulo de tracción, la elongación en fractura y las propiedades de flexión [87]. En cuanto a la temperatura de compresión, esta resultó ser el parámetro de mayor influencia sobre el desempeño mecánico global, donde al aumentar la temperatura de 380[°C] a 400[°C], la resistencia a la tracción aumentó en un 15,2% y la elongación en fractura se incrementó significativamente, pasando de un comportamiento frágil a uno dúctil. Sin embargo, temperaturas superiores a 400[°C] provocaron un cierto grado de entrecruzamiento de las cadenas moleculares, reduciendo la fluidez del material y comprometiendo las propiedades mecánicas, por lo que 400[°C] fue identificada como la temperatura óptima de procesamiento. Respecto al tiempo de compresión, este demostró tener una influencia significativa principalmente sobre la elongación en fractura, siendo el tiempo de 30[*min*] el óptimo. Tiempos insuficientes no permiten una transferencia de calor completa hacia el interior del material ni una relajación molecular adecuada, mientras que tiempos excesivos pueden inducir daño interno y degradación del polímero. La presión de compresión, por su parte, mostró un impacto considerablemente más limitado sobre las propiedades mecánicas, ya que presiones superiores a 1,5[MPa] no produjeron mejoras significativas en la resistencia ni en el módulo, siendo la elongación en fractura la propiedad más sensible a este parámetro, con un valor óptimo de 2,5[MPa].

Un aspecto igualmente crítico en el moldeo por compresión de polímeros semi-cristalinos es el control de la velocidad de enfriamiento del molde, cuya influencia sobre las propiedades finales del material está directamente relacionada con el fenómeno de cristalización discutido anteriormente. Una velocidad de enfriamiento lenta favorece una mayor cristalinidad, ya que proporciona suficiente tiempo para que las cadenas poliméricas se reorganicen y formen estructuras lamelares y esferulíticas más desarrolladas, lo que se traduce en un mayor módulo elástico y dureza, pero también en una mayor fragilidad del material. Por el contrario, un enfriamiento rápido inhibe la cristalización, resultando en un material más amorfo, con menor módulo, pero mayor tenacidad y elongación en fractura. En la práctica, la velocidad de enfriamiento debe ser cuidadosamente controlada para alcanzar el balance deseado entre cristalinidad y propiedades mecánicas en el producto final, siendo este aspecto especialmente relevante en materiales como el HDPE, cuyo alto grado de cristalinidad depende fuertemente de las condiciones térmicas durante la solidificación.

5.2.6. Compuestos poliméricos

Si bien en una sección anterior se abordó el concepto de material compuesto y las fases estructurales que lo constituyen, así como los distintos tipos existentes en función de su geometría de refuerzo, resulta pertinente describir otras características relevantes que suelen ser exclusivas de los compuestos poliméricos.

El desarrollo de los materiales compuestos ha estado motivado por la necesidad de obtener materiales con combinaciones específicas de propiedades que no es posible alcanzar mediante un solo componente. En el caso de los polímeros, este objetivo también puede perseguirse mediante el uso de copolímeros o mezclas poliméricas (*blends*); sin embargo, lo que distingue particularmente a los materiales compuestos es que están formados por fases

claramente diferenciadas, con propiedades físicas marcadamente distintas entre sí. Generalmente, aunque no de forma exclusiva, estos sistemas consisten en una matriz relativamente blanda y flexible, reforzada por una fase más rígida, frecuentemente de naturaleza fibrosa. No obstante, en algunos casos se emplea una fase más blanda para mejorar ciertas propiedades, como ocurre al incorporar partículas de caucho en un polímero rígido, en el caso de los polímeros modificados con elastómeros para aumentar su tenacidad.

Cabe destacar que la naturaleza ofrece numerosos ejemplos de materiales compuestos. La madera, por ejemplo, está constituida por fibras de celulosa que refuerzan una matriz continua de lignina, mientras que el hueso está compuesto por colágeno (un polímero natural) reforzado con una fase mineral de hidroxiapatita. En el ámbito de los materiales sintéticos, los compuestos más ampliamente estudiados corresponden a polímeros reforzados con fibras rígidas, cuyo uso ha experimentado un crecimiento sostenido entre un 5% y un 10% anual en diversas aplicaciones. Aunque los polímeros se emplean cada vez con mayor frecuencia como materiales estructurales, su utilización suele verse limitada por sus niveles relativamente bajos de rigidez y resistencia en comparación con materiales como los metales. Debido a la necesidad de contar con materiales livianos, rígidos y resistentes para aplicaciones tan diversas como estructuras aeroespaciales o artículos deportivos, en los últimos años se han desarrollado compuestos poliméricos de alto desempeño con propiedades mecánicas notables [49].

En algunos casos, la incorporación de una segunda fase no busca únicamente mejorar el comportamiento mecánico, sino modificar otras propiedades del material. Un ejemplo característico es el neumático de caucho, en el que el elastómero se refuerza con partículas minerales y black carbon con el fin de mejorar la resistencia al desgaste, además de aumentar la rigidez y la resistencia mecánica; adicionalmente, el neumático incorpora un refuerzo a mayor escala mediante cuerdas de fibras poliméricas o alambres de acero, que le permiten soportar los esfuerzos generados por la presión de inflado y las fuerzas de curvado. El black carbon también puede añadirse a los polímeros con el fin de modificar sus propiedades eléctricas, particularmente para conferirles conductividad.

La necesidad de mejorar propiedades no constituye la única razón para el desarrollo de compuestos poliméricos. En numerosas aplicaciones de bajo costo y alto volumen de producción, la incorporación de cargas minerales inertes y económicas permite reducir la cantidad de polímero empleado (que suele ser relativamente costoso) sin sacrificar sus propiedades mecánicas, e incluso mejorándolas en algunos casos, como el aumento de la rigidez. Asimismo, las cargas minerales pueden emplearse con fines funcionales, tales como pigmentos para colorear u opacar el polímero, o aditivos destinados a mejorar la resistencia al fuego o reducir el coeficiente de expansión térmica del material.

En este sentido, resulta pertinente profundizar en dos de los componentes más relevantes dentro de la formulación de los compuestos poliméricos: los fillers y los aditivos.

5.2.6.1. Filler

Un filler se define como cualquier sustancia que, incorporada a la matriz polimérica, permite modificar de manera apreciable sus propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas. Para su correcta selección, deben considerarse requisitos tales como la compatibilidad con la resina base, la wettability o capacidad de distribuirse adecuadamente dentro de la matriz, la

uniformidad en la calidad y el tamaño de grano, y una baja acción abrasiva. Entre los tipos de fillers más empleados se distinguen los de origen orgánico (celulosa, fibras vegetales, almidones, entre otros), los minerales y los metálicos.

5.2.6.2. Aditivos

Por su parte, los aditivos corresponden a sustancias que se mezclan físicamente con el polímero con el fin de modificar o mejorar su comportamiento reológico, es decir, su capacidad de fluir y deformarse bajo la acción de fuerzas externas. Entre los aditivos más utilizados se encuentran los lubricantes, que reducen la fricción entre las partículas del polímero y las superficies de procesamiento; los plastificantes, que aumentan la flexibilidad y elasticidad del material al disminuir su intervalo de suavización; los estabilizadores, que protegen al polímero del deterioro provocado por el calor, la radiación UV o la oxidación; y los agentes anti-impacto, que mejoran su resistencia frente a sollicitaciones mecánicas súbitas.

Finalmente, los materiales compuestos poliméricos y su formulación general se resumen en el diagrama presentado a continuación.

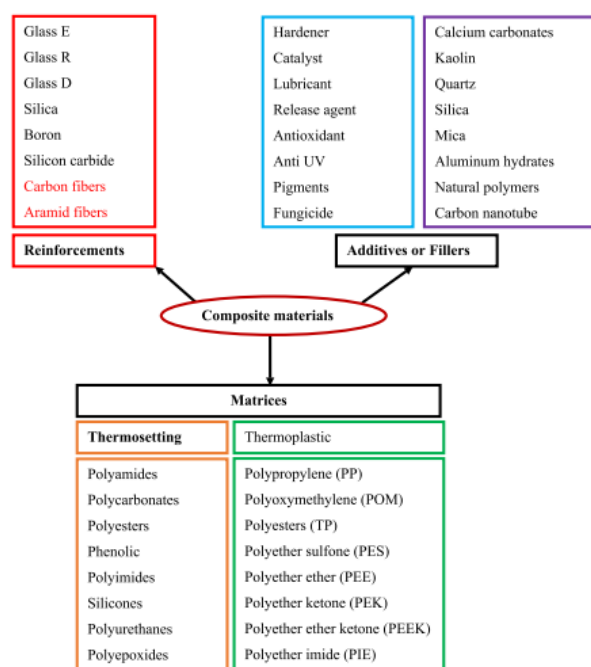


Figura 55: Diagrama estructural de un compuesto polimérico [40].

5.3. Nanomateriales

Si bien la nanotecnología suele asociarse popularmente con conceptos propios de la ciencia ficción (desde nanorobots capaces de reparar el cuerpo humano hasta materiales con propiedades casi mágicas), en la realidad se trata de una disciplina científica rigurosamente

establecida, con fundamentos teóricos y aplicaciones tecnológicas concretas que abarcan múltiples campos del conocimiento.

La nanotecnología constituye una ciencia de carácter multidisciplinario, que involucra principalmente áreas como la física, la química, la ciencia de materiales y las ciencias biológicas. Puede definirse como el desarrollo de la síntesis, caracterización (entendida como la determinación de las propiedades del material mediante ensayos normados de medición y que se abordará posteriormente como concepto) y aplicación de materiales y dispositivos, a través de la modificación de su forma y tamaño a escala nanométrica (término derivado del latín *nanus*, que significa "enano").

En este contexto, el concepto clave dentro de la nanotecnología corresponde a los nanomateriales, definidos como aquellos materiales que presentan un tamaño máximo de 100[nm] (equivalente a 10^{-9}[m]) en al menos una de sus dimensiones espaciales (alto, ancho o profundidad) [88].

Si bien la nanotecnología como disciplina formal es relativamente reciente, el estudio de materiales a escala nanométrica no lo es en absoluto. Durante siglos, sistemas biológicos y materiales de ingeniería (dispersiones coloidales, catalizadores, puntos cuánticos metálicos) han operado en el régimen nanométrico sin una comprensión formal de ello. Un ejemplo histórico es el uso de nanopartículas de oro por la civilización china hace más de mil años como colorante en porcelanas, así como el oro coloidal desarrollado por Faraday en 1857, cuyo estudio sistemático y aplicaciones médicas (tratamiento de artritis, diagnóstico clínico) se consolidaron recién a mediados del siglo XIX [89].

Lo verdaderamente novedoso de la nanotecnología no es la existencia de materiales a esta escala, sino la capacidad actual de observarlos, diseñarlos y manipularlos deliberadamente. Gran parte de este auge ha sido impulsado por la miniaturización de dispositivos en la industria de semiconductores, siguiendo la conocida Ley de Moore (1965), que predice que las dimensiones de un dispositivo se reducen a la mitad cada dieciocho meses, llevando a los transistores actuales a operar en escala nanométrica, una reducción drástica respecto al primer transistor desarrollado en 1947 en los Laboratorios Bell que trabajaban sosteniendo dimensiones macroscópicas (centímetros) [89].

Esta miniaturización no se limita a la electrónica, ya que campos como la nanomedicina han cobrado relevancia mediante el desarrollo de nanorobots con potencial aplicación en administración de fármacos y diagnóstico temprano de enfermedades. Asimismo, materiales como los fullerenos, los nanotubos de carbono y los materiales mesoporosos ordenados han impulsado fuertemente la investigación en el área, junto con el desarrollo de técnicas de caracterización como la microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM), que han permitido estudiar y manipular nanoestructuras con un nivel de detalle sin precedentes, incluso a escala atómica.

Los nanomateriales constituyen el pilar fundamental sobre el cual se sostiene el desarrollo de la nanotecnología y la nanociencia. Su reducido tamaño no representa una simple particularidad geométrica, sino que determina en gran medida su comportamiento físico, químico y mecánico, dando origen a propiedades que suelen diferir sustancialmente de las observadas en su contraparte a escala macroscópica (fenómeno asociado, entre otros factores, al aumento relativo del área superficial y a efectos cuánticos propios de esta escala,

propiedades que, en parte, se abordarán en secciones posteriores). Dada la amplia diversidad de materiales que pueden encontrarse en el rango nanométrico, resulta necesario establecer criterios de clasificación que permitan organizarlos de manera sistemática, siendo la dimensionalidad, es decir, la cantidad de dimensiones espaciales del material que se encuentran fuera de la nanoescala, el criterio más ampliamente utilizado en la literatura. Bajo este criterio, es posible distinguir cuatro grandes categorías.

Los nanomateriales de dimensión cero (0D) son aquellos cuyas tres dimensiones se encuentran confinadas a la nanoescala. En este grupo se incluyen nanopartículas metálicas (como las de plata, oro o sílice), partículas magnéticas, y distintos tipos de puntos cuánticos, orgánicos e inorgánicos, además de fullerenos. Debido a sus características particulares, estos materiales han mostrado un gran potencial en aplicaciones biomédicas, como la detección de patógenos, el diagnóstico de enfermedades y el reconocimiento de biomoléculas [90].

Los nanomateriales unidimensionales (1D) presentan solo una dimensión que supera los 100[nm] , categoría que agrupa estructuras como nanotubos, nanoalambres y nanofibras, las cuales pueden ser de naturaleza metálica, cerámica o polimérica. Una de sus aplicaciones más destacadas es su empleo como fuentes emisoras de electrones bajo campos eléctricos de baja intensidad [91].

Los nanomateriales bidimensionales (2D) se caracterizan por poseer dos dimensiones considerablemente mayores que la tercera, la cual permanece en escala nanométrica. Suelen presentarse en forma de láminas o placas ultradelgadas, como estructuras laminares apiladas o recubrimientos superficiales. Su aplicación más habitual se encuentra en el reforzamiento superficial de materiales estructurales, mejorando propiedades como la resistencia al desgaste, la fricción o la corrosión [92].

Finalmente, los nanomateriales tridimensionales (3D) corresponden a aquellos cuyas tres dimensiones exceden los 100[nm] , aun cuando su estructura interna conserva rasgos propios de la nanoescala. En este grupo se incluyen arreglos de nanotubos, conjuntos de nanoalambres y estructuras de grafeno con geometrías tipo caja, materiales que encuentran aplicación en sistemas microelectromecánicos, dispositivos biomédicos, robótica y celdas solares [93].

5.3.1. Nanomateriales y sus propiedades

El concepto de nanomaterial puede resultar, en un primer momento, difícil de comprender del todo, particularmente al intentar imaginar cómo un mismo material, en su forma convencional o bulk, puede experimentar cambios tan significativos en sus propiedades al ser preparado a escala nanométrica. Para facilitar esta comprensión, resulta útil recurrir a una analogía simple. Se contempla un cubo macroscópico que es progresivamente subdividido en cubos más pequeños (por ejemplo, en nueve partes, y luego cada una de estas nuevamente subdividida) manteniendo el volumen total del material constante. A medida que este proceso de subdivisión avanza, el área superficial total del conjunto aumenta considerablemente, mientras que el volumen permanece prácticamente invariable. Este incremento en la relación área superficial-volumen es, precisamente, uno de los fenómenos fundamentales que

explican por qué los nanomateriales exhiben propiedades tan distintas respecto a su contraparte a escala macroscópica.

Dado que un número creciente de átomos pasa a ubicarse en la superficie del material (en lugar de en su interior), propiedades que dependen directamente de este parámetro se ven considerablemente afectadas. Es el caso, por ejemplo, de la capacidad térmica, la conductividad eléctrica, la reactividad química y la energía superficial, entre otras. A esto se suman fenómenos de naturaleza cuántica, ausentes en la escala macroscópica, que emergen únicamente cuando las dimensiones del material se aproximan al orden de los nanómetros. En conjunto, estos efectos explican por qué los nanomateriales no deben entenderse simplemente como "versiones más pequeñas" de un material convencional, sino como sistemas que, en muchos casos, presentan un comportamiento físico y químico cualitativamente distinto.

5.3.1.1. Propiedades térmicas

Una de las propiedades que más llama la atención al reducir el tamaño de partícula es el punto de fusión T_m . Resulta que metales, gases inertes, semiconductores e incluso cristales moleculares se derriten a temperaturas mucho más bajas cuando se encuentran en forma de nanopartículas, en comparación con su forma convencional o bulk. Este efecto se hace especialmente notorio cuando el tamaño de partícula cae por debajo de los 100[nm].

La explicación de este fenómeno se relaciona directamente con lo mencionado anteriormente sobre el aumento del área superficial, pues al reducirse el tamaño de la partícula, una proporción cada vez mayor de sus átomos queda ubicada en la superficie en lugar de en el interior del material. Estos átomos superficiales están unidos con menor fuerza a sus vecinos (al tener menos átomos alrededor que los sujeten) por lo que requieren menos energía (es decir, menos temperatura) para desprenderse de su posición y pasar al estado líquido. En otras palabras, mientras más pequeña es la partícula, mayor es la fracción de átomos "débilmente sujetos" en su superficie, y, por tanto, más fácil resulta fundirla.

Este comportamiento puede modelarse extendiendo los principios clásicos de la termodinámica a sistemas de tamaño finito, considerando la coexistencia de una partícula sólida, una partícula líquida y una fase de vapor, lo que permite predecir cómo varía el punto de fusión en función del tamaño de partícula [94].

Determinar experimentalmente este valor, sin embargo, no es sencillo. Las nanopartículas tienden a evaporarse con mayor facilidad que el material bulk, lo que puede ir reduciendo su tamaño durante la propia medición y alterando el resultado; además, su superficie es más reactiva, por lo que puede oxidarse o reaccionar con el entorno, cambiando su composición química y, con ello, su temperatura de fusión. Por esta razón, se han propuesto distintos criterios para estimarlo experimentalmente, como observar cuándo el sólido pierde su orden estructural, cuándo cambia bruscamente alguna propiedad física (como la velocidad de evaporación) o cuándo la partícula altera repentinamente su forma [94].

Un ejemplo ilustrativo es el del oro. Mientras que en su forma bulk funde a 1337[K], este valor disminuye drásticamente en nanopartículas de menos de 5[nm] de diámetro [95], como se observa en la **Figura 56**. Esta misma tendencia (a menor tamaño, menor punto de fusión)

se ha observado también en otros materiales como cobre, estaño, indio, plomo y bismuto, tanto en forma de partículas como de películas delgadas.

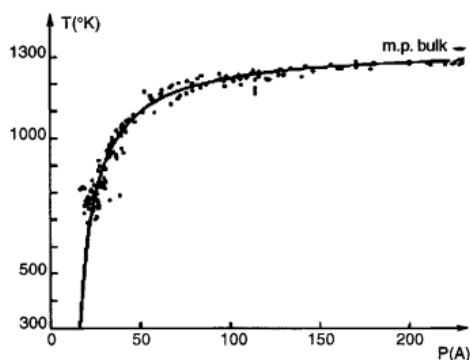


Figura 56: Curva de variación de punto de fusión entre oro en formato bulk y formato nanoparticulado [89].

5.3.1.2. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales también tienden a incrementarse a medida que disminuye su tamaño. Gran parte de la investigación en esta área se ha centrado en estructuras 1D, particularmente en los llamados whiskers (monocristales filamentosos), donde en 1952, se demostró que es posible alcanzar una resistencia mecánica cercana a la resistencia teórica del material la cual, en cristales perfectos, supera en dos o tres órdenes de magnitud a la observada en cristales reales [96]. Este incremento se vuelve apreciable cuando el diámetro del filamento es inferior a $10[\mu\text{m}]$, por lo que dicho refuerzo comienza a manifestarse en la escala micrométrica, a diferencia de otras propiedades cuya dependencia con el tamaño se observa recién en la escala nanométrica.

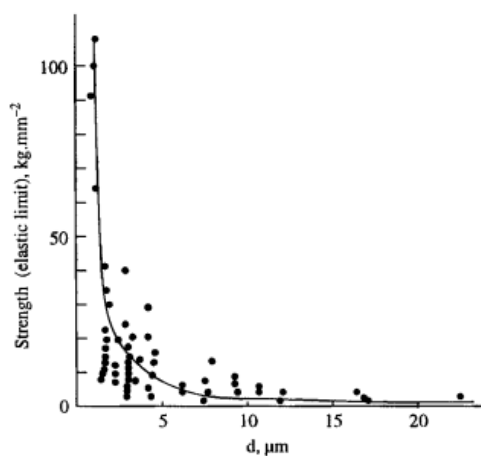


Figura 57: Fuerza mecánica que soportan los microfilamentos de NaCl en función de su diámetro [89].

Se han propuesto dos mecanismos para explicar este comportamiento. El primero atribuye el aumento de resistencia a la alta perfección estructural interna de estas estructuras, ya que mientras menor es su sección transversal, menor es la probabilidad de encontrar imperfecciones como dislocaciones o impurezas, donde este tipo de defectos (termodinámicamente inestables) tienden a eliminarse naturalmente en estructuras pequeñas, además de generarse con menor frecuencia al no existir las tensiones internas típicas del

procesamiento de materiales bulk. El segundo mecanismo se relaciona con la perfección de las caras laterales de estas estructuras, ya que a menor tamaño suelen presentarse menos defectos superficiales, particularmente cuando son sintetizadas mediante enfoques bottom-up, los cuales serán abordados posteriormente [97]. Ambos mecanismos están estrechamente relacionados, dado que un crecimiento bajo condiciones de baja sobresaturación favorece una mayor perfección tanto interna como superficial de la estructura.

Esta dependencia entre resistencia mecánica y diámetro ha sido documentada en cloruro de sodio, así como en metales, semiconductores y materiales aislantes [98]. En años recientes, técnicas como AFM y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) han permitido caracterizar directamente las propiedades mecánicas de nanoalambres y nanovarillas, aportando evidencia experimental relevante sobre su comportamiento mecánico.

Este comportamiento resulta especialmente relevante para los CNTs, estructuras unidimensionales que serán abordadas con mayor detalle en una sección más adelante. En su caso, la excepcional resistencia mecánica no solo se explica por la alta perfección estructural asociada a su reducido diámetro, sino principalmente por la naturaleza de sus enlaces. La combinación de ambos factores explica por qué los CNTs se encuentran entre los materiales con mayor resistencia mecánica y rigidez reportados hasta la fecha.

Además de las propiedades descritas anteriormente, cabe mencionar que los nanomateriales también experimentan modificaciones relevantes en sus propiedades ópticas y eléctricas, las cuales no se abordan en profundidad en este trabajo por no resultar directamente pertinentes al desarrollo de la presente investigación. A modo de referencia general, el aumento de la dispersión superficial (surface scattering) en estas estructuras suele traducirse en una reducción de la conductividad eléctrica, mientras que el confinamiento a escala nanométrica modifica tanto las propiedades electrónicas como ópticas del material.

Si bien la reducción de tamaño favorece una mayor perfección estructural y, con ello, una mejora en las propiedades mecánicas de nanoestructuras individuales como los CNTs, esta relación no es directamente generalizable a materiales bulk nanoestructurados, donde intervienen mecanismos adicionales (como los límites de grano y las tensiones entre dominios/interfaces) que complejizan su caracterización mecánica, aunque sin mayor incidencia sobre el comportamiento individual de los nanotubos de carbono en sí.

5.3.2. Manufactura de nanomateriales

Existen, en términos generales, dos grandes enfoques para la síntesis de nanomateriales y la fabricación de nanoestructuras, siendo estos el enfoque top-down (de arriba hacia abajo) y el enfoque bottom-up (de abajo hacia arriba), expuestos a detalle en la **Figura 58**. El primero parte de un material macroscópico que es progresivamente reducido hasta alcanzar dimensiones nanométricas (como ocurre, por ejemplo, en procesos de molienda o atrición), mientras que el segundo construye el nanomaterial de manera progresiva, átomo por átomo, molécula por molécula o clúster por clúster, siendo la dispersión coloidal un ejemplo representativo de esta segunda vía. Existen además enfoques híbridos, como la litografía, en

la que el crecimiento de películas delgadas corresponde a un proceso bottom-up, mientras que las etapas de grabado (etching) responden a una lógica top-down.

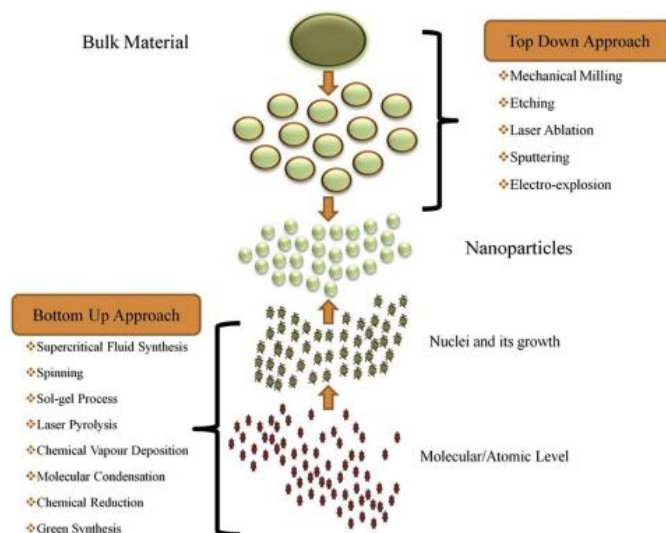


Figura 58: Rutas de manufactura bottom-up y top-down de nanomateriales junto a cada método de producción respectivamente [99].

Ambos enfoques presentan ventajas y limitaciones. El principal inconveniente del enfoque top-down radica en la imperfección estructural que suele introducirse en la superficie del material durante su procesamiento, generando defectos cristalográficos, impurezas y una mayor dispersión superficial que puede afectar propiedades como la conductividad eléctrica [100]. El enfoque bottom-up, en cambio, al estar gobernado principalmente por la minimización de la energía libre de Gibbs, tiende a producir nanoestructuras más cercanas a un estado de equilibrio termodinámico, con menor densidad de defectos, mayor homogeneidad química y mejor ordenamiento estructural. Por esta razón, y dado que a escala nanométrica las herramientas propias del enfoque top-down resultan poco viables, el enfoque bottom-up ha adquirido especial relevancia en la síntesis de nanomateriales modernos.

En el caso particular de esta investigación, y dado que el nanomaterial de interés corresponde a CNTs, la presente sección se centrará específicamente en el método de deposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD), por ser este el enfoque predominante para la síntesis de CNTs reportado en la literatura, además de corresponder al método disponible en la práctica durante el desarrollo de esta investigación, lo cual permitió familiarizarse directamente con el proceso de producción de nanotubos de carbono. Cabe señalar que existen otras rutas de manufactura relevantes para la obtención de nanomateriales (como la ablación láser o la descarga por arco eléctrico, entre otras), las cuales, si bien no serán abordadas en profundidad en este trabajo, constituyen también métodos de considerable importancia dentro del campo de la nanotecnología.

5.3.2.1. Deposición química de vapor (CVD)

La deposición química en fase vapor o CVD (**Figura 59**) constituye actualmente el método más utilizado para la producción de nanotubos de carbono. Este proceso consiste en la descomposición térmica de un vapor de hidrocarburo en presencia de un catalizador metálico,

razón por la cual también se le conoce como CVD térmica o CVD catalítica, a fin de distinguirla de otras variantes de esta técnica empleadas para propósitos diversos.

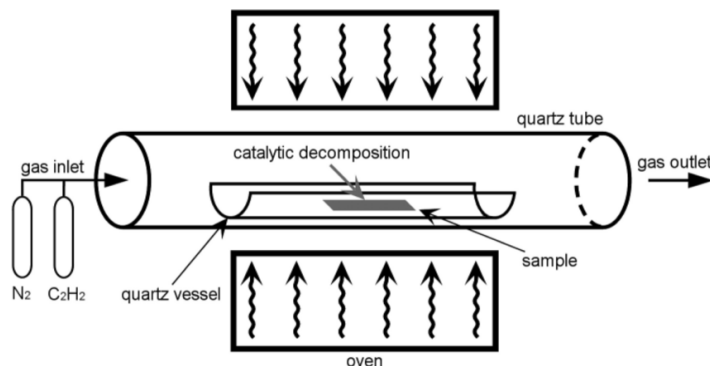


Figura 59: Esquema del proceso de deposición química de vapor CVD [101].

Si bien la CVD suele asociarse a un desarrollo relativamente reciente dentro de la nanotecnología, el uso de este proceso para la obtención de filamentos de carbono se remonta en realidad al siglo XIX, cuando se observó por primera vez la formación de dichos filamentos al hacer pasar cianógeno sobre porcelana al rojo vivo. A mediados del siglo XX, la técnica ya se encontraba consolidada para la producción de microfibras de carbono mediante descomposición térmica de hidrocarburos sobre catalizadores metálicos, destacando los trabajos de Radushkevich y Lukyanovich (1952), quienes documentaron mediante microscopía electrónica filamentos tubulares de carbono de 50 – 100[nm] de diámetro obtenidos a partir de CO sobre catalizador de hierro, así como los reportes posteriores que observaron estructuras similares bajo distintas condiciones experimentales [102].

Ya en la década de 1970, Baker y Endo llevaron a cabo, de manera independiente, extensos trabajos orientados a sintetizar y comprender la formación de nanofibras tubulares de carbono multilaminar. De este modo, puede afirmarse que la CVD, pese a ser la técnica más popular para la síntesis de CNTs en la actualidad, es en realidad una de las más antiguas dentro de este campo, cuando estas estructuras eran conocidas bajo la denominación de filamentos o fibras de carbono [102].

En comparación con los métodos de descarga por arco y ablación láser, la CVD destaca por ser una técnica simple y económica, capaz de sintetizar CNTs a bajas temperaturas y presión ambiental. Si bien los nanotubos obtenidos por arco y láser presentan generalmente mayor cristalinidad, la CVD supera ampliamente a ambos métodos en rendimiento y pureza, además de ofrecer un control muy superior sobre la estructura y arquitectura de los nanotubos producidos.

En su configuración más simple, el proceso consiste en hacer pasar un vapor de hidrocarburo (etileno C_2H_4 por ejemplo) a través de un reactor tubular que contiene el catalizador, a temperaturas de entre 600 y 1200[°C], suficientes para descomponer el hidrocarburo. Los nanotubos crecen sobre el catalizador y se recolectan al enfriar el sistema. Tanto el precursor de carbono como el catalizador pueden emplearse en distintos estados (sólido, líquido o gaseoso), introduciéndose al reactor mediante vaporización, sublimación directa o pirólisis

in situ (método conocido como catalizador flotante), o bien depositando previamente el catalizador sobre un sustrato.

El mecanismo de crecimiento no está completamente establecido, aunque el modelo más aceptado propone que el hidrocarburo se descompone al contactar la nanopartícula metálica caliente, liberando hidrógeno y disolviendo carbono en el metal hasta su límite de solubilidad, tras lo cual el carbono precipita formando una red cilíndrica estable. Según la fuerza de interacción entre el catalizador y el sustrato, se distinguen dos modelos, el tip-growth, donde la partícula catalizadora es desplazada hacia arriba a medida que el nanotubo crece por su base; y el base-growth, donde la partícula permanece anclada al sustrato y el carbono precipita desde su extremo superior, modelos descritos en la **Figura 60**. Asimismo, el tamaño de la partícula catalizadora determina la formación de nanotubos de pared simple (partículas de pocos nanómetros) o de pared múltiple (partículas de algunas decenas de nanómetros) [103].

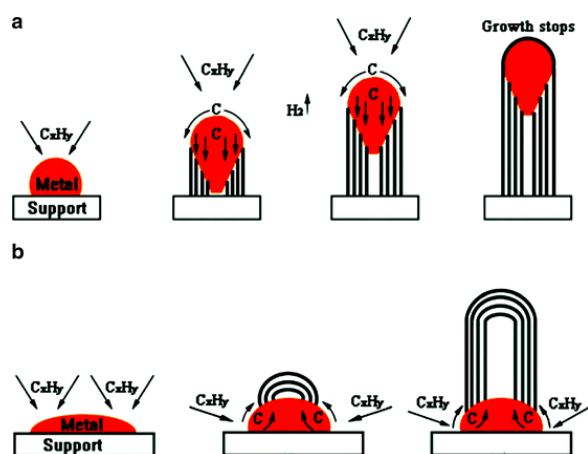


Figura 60: Proceso de crecimiento de CNTs. a) Tip-growth y b) Base-growth [104].

Su principal ventaja radica en su versatilidad, pues permite emplear hidrocarburos en distintos estados (sólido, líquido o gaseoso), utilizar diversos sustratos, y obtener CNTs en múltiples formas, ya sea en polvo, como películas delgadas o gruesas, alineados o enmarañados, ofreciendo además un mayor control sobre los parámetros de crecimiento del proceso.

5.3.3. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono constituyen uno de los pilares fundamentales de la presente investigación. Si bien han sido mencionados de manera recurrente a lo largo de este trabajo, hasta el momento no se ha profundizado en sus características, propiedades y particularidades como nanomaterial.

El carbono es, en sí mismo, un elemento singular dentro de la ciencia de materiales, capaz de comportarse como un buen conductor metálico en su forma de grafito, como un semiconductor de banda prohibida ancha en su forma de diamante, o incluso como un polímero al reaccionar con hidrógeno. Esta versatilidad se extiende también a la escala

nanométrica, donde el carbono ofrece ejemplos representativos de prácticamente todas las dimensionalidades de nanoestructuras existentes. Desde los fullerenos, considerados nanopartículas de dimensión cero (0D), pasando por los nanotubos de carbono, estructuras unidimensionales (1D) del tipo nanoalambre, hasta el grafito, material laminar bidimensional (2D) de naturaleza anisotrópica, y los cristales de fullereno, materiales tridimensionales (3D) en los que la propia molécula de fullereno actúa como unidad estructural fundamental de la fase cristalina.

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos por Sumio Iijima en 1991, y se definen como estructuras cilíndricas formadas a partir de láminas de grafeno (una capa de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal) enrolladas sobre sí mismas en forma de tubo. En este sentido, un nanotubo puede interpretarse conceptualmente como una lámina de grafeno que ha sido enrollada hasta cerrar sobre sí misma, dando origen a una estructura cilíndrica hueca de dimensiones nanométricas [105].

Según el número de láminas de grafeno que componen su estructura, es posible distinguir dos tipos principales de nanotubos de carbono (**Figura 61**):

- **Nanotubos de pared simple (Single-Wall Carbon Nanotube, SWCNT):** formados por una única lámina de grafeno enrollada, con un diámetro aproximado de 1 nm.
- **Nanotubos de pared múltiple (Multi-Wall Carbon Nanotube, MWCNT):** compuestos por varias capas concéntricas de grafeno enrolladas alrededor de un núcleo central, presentando diámetros considerablemente mayores que los SWCNTs.

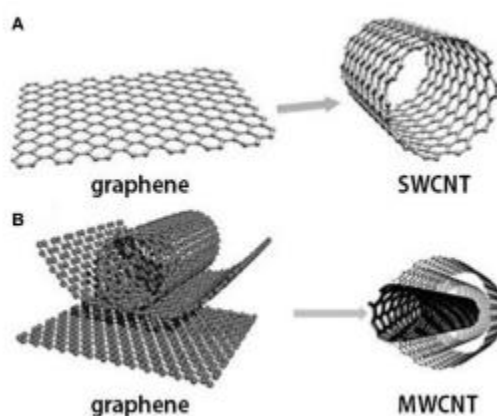


Figura 61: Representación esquemática de a) SWCNTs y b) MWCNTs [106].

Los SWCNTs presentan un diámetro de entre 0,7 y 2[nm], con longitudes del orden de la micra, lo que les confiere una elevada relación longitud-diámetro (razón de aspecto), típicamente entre 10^3 y 10^6 . Esta estructura anisométrica constituye uno de los principales factores que los hace atractivos como agente de refuerzo mecánico. Tras su síntesis, no se presentan de forma individual, sino agrupados en haces (bundles); un conjunto de diez a cien SWCNTs alineados en red hexagonal presenta una densidad de entre 1,33 y 1,40[g/cm³] [107].

Por su parte, los MWCNTs presentan diámetros de entre algunas decenas y algunos cientos de nanómetros, con un diámetro interno de pocos nanómetros y una distancia entre paredes

concéntricas de aproximadamente $3,4[\text{\AA}]$, similar a la distancia interplanar del grafito. Presentan además una densidad de $1,75[g/cm^3]$ y un marcado carácter metálico, lo que los hace especialmente atractivos para la fabricación de compuestos conductores [107].

5.3.3.1. Propiedades de los CNTs

Los nanotubos de carbono son considerados, hasta la fecha, el material más resistente y rígido descubierto en términos de módulo elástico y resistencia a la tracción [108]. Esta extraordinaria propiedad mecánica se explica fundamentalmente por la naturaleza del enlace covalente que conecta a los átomos de carbono entre sí, conocido como enlace σ , resultante de la hibridación sp^2 . En este tipo de hibridación, un orbital s se combina con dos orbitales p para dar origen a tres orbitales híbridos sp^2 , dispuestos en un mismo plano con una separación angular de 120° entre sí, lo que permite que cada átomo de carbono se enlace de forma periódica con otros tres átomos adyacentes [109]. Es precisamente la fortaleza de este enlace la que explica, en gran medida, las excepcionales propiedades mecánicas que caracterizan a los CNTs.

En cuanto a valores concretos, tanto resultados teóricos como experimentales han reportado para los CNTs un módulo de elasticidad del orden de $1[TPa]$ (valor cercano al del diamante, de $1,2[TPa]$), así como una resistencia a la tracción de entre 11 y $63[GPa]$, aproximadamente 50 veces superior a la del acero. Adicionalmente, presentan una resistencia mecánica hasta 5 veces mayor que la del acero, junto con una notable estabilidad térmica y valores excepcionales de conductividad eléctrica y térmica. El conjunto de estas propiedades posiciona a los nanotubos de carbono como un material con un enorme potencial de aplicación en compuestos poliméricos, ya sea como agente de refuerzo (reinforcement) o como carga funcional (filler) [105].

Una de las propiedades menos exploradas, pero igualmente relevantes, de los CNTs corresponde a su conductividad térmica. Estudios experimentales han reportado valores excepcionalmente altos en MWCNTs individuales, incluso superiores a los del grafito, aunque la medición directa de esta propiedad a nivel de nanotubo individual resulta experimentalmente compleja, por lo que gran parte de los valores reportados en la literatura provienen de simulaciones teóricas y estimaciones indirectas [110].

Sin embargo, al evaluar conjuntos de CNTs en forma de fibras o películas, se ha observado una conductividad térmica considerablemente menor, e incluso comportamientos cercanos a los de un material aislante, fenómeno atribuido en parte a la presencia de nanotubos con distintas quiralidades dentro de un mismo ensamble, lo cual afecta su comportamiento electrónico conjunto [111].

Cabe señalar que otras propiedades relevantes de los CNTs, como su conductividad eléctrica, si bien resultan de gran interés para aplicaciones como el desarrollo de compuestos conductores o dispositivos electrónicos, no guardan una relación directa con los objetivos de la presente investigación, por lo que no serán abordadas en este trabajo (en Anexo D se describen otras propiedades de relevancia).

5.3.4. Dispersión de CNTs

Como ya se mencionó anteriormente, los nanotubos de carbono poseen una elevada flexibilidad, baja densidad, gran razón de aspecto, con abreviatura AR ($L_{CNT}/D_{CNT} > 1000$) y, valores extremadamente altos de módulo y resistencia a la tracción, propiedades que a nivel individual los convierten en un material ideal para su uso como agente de refuerzo en una amplia variedad de aplicaciones.

Sin embargo, en la práctica, la aglomeración de los CNTs ha demostrado afectar drásticamente las propiedades mecánicas de los nanocompuestos fabricados [112]. Adicionalmente, debido a su reducido tamaño, los CNTs tienden naturalmente a curvarse y enredarse entre sí, por lo que, una vez incorporados a una matriz polimérica, los nanotubos individuales suelen manifestar solo una fracción de su potencial real. En consecuencia, las propiedades intrínsecas de los CNTs aún no logran traducirse completamente en productos finales de alta resistencia y rigidez.

Por esta razón, existe un considerable esfuerzo investigativo a nivel mundial orientado a determinar las condiciones más adecuadas para lograr una transferencia eficiente de carga mecánica o eléctrica hacia los nanotubos individuales dentro de un compuesto polimérico. Un requisito fundamental para ello es lograr una dispersión eficiente de los nanotubos individuales, junto con el establecimiento de una afinidad química efectiva (ya sea de naturaleza covalente o no covalente) con la matriz polimérica circundante. En este contexto, se han desarrollado diversos métodos de modificación química de los CNTs, orientados a introducir grupos funcionales sobre la superficie de los MWCNTs, proceso que se conoce como funcionalización.

5.3.4.1. Funcionalización

La funcionalización covalente consiste, específicamente, en la formación de enlaces químicos covalentes entre grupos funcionales externos y la superficie del nanotubo, ya sea en sus extremos abiertos o en sitios defectuosos de su estructura. Este tipo de enlace implica una modificación directa de la red cristalina del CNTs, mediante la incorporación de grupos como carboxilo, carbonilo o hidroxilo, entre otros, dependiendo del tratamiento químico empleado (oxidación, halogenación, aminación, etc.) [107]. Gracias a la presencia de estos grupos polares y no polares, los CNTs funcionalizados covalentemente presentan una elevada estabilidad en agua y solventes orgánicos, además de una interacción interfacial considerablemente más fuerte con la matriz polimérica, lo cual puede traducirse en una mejora de las propiedades mecánicas del nanocompuesto resultante [113].

No obstante, esta mejora en la dispersión y en la interacción interfacial tiene un costo. Al formarse enlaces covalentes directamente sobre la red hexagonal de carbono, se altera la estructura tipo grafeno característica de los CNTs, lo cual puede afectar negativamente algunas de sus propiedades intrínsecas, como la conductividad eléctrica y la resistencia mecánica [114].

La funcionalización no covalente suele preferirse por sobre la covalente, producto de los posibles defectos estructurales que afectan las propiedades intrínsecas del nanotubo, como se mencionó anteriormente. En este enfoque, la dispersión no se logra mediante enlaces

químicos, sino a través de interacciones físicas (como interacciones $\pi - \pi$, $CH - \pi$ o fuerzas de VDW) entre el CNTs y distintas moléculas dispersantes, tales como compuestos aromáticos, biomoléculas, polímeros y surfactantes [115]. Las moléculas aromáticas destacan por su fuerte afinidad hacia las superficies gráficas mediante apilamiento π , mientras que los polímeros dispersantes suelen combinar cadenas alquílicas y fracciones aromáticas, generando tanto apilamiento π como interacciones de VDW con la superficie del nanotubo [116]. Si bien estas interacciones son individualmente débiles, su elevado número a lo largo del nanotubo puede resultar en una adhesión considerablemente robusta.

No obstante, más allá de la funcionalización empleada, lograr una dispersión adecuada de los CNTs dentro de la matriz polimérica continúa siendo, hasta el día de hoy, uno de los principales desafíos en el desarrollo de nanocompuestos, incluso años después de su descubrimiento. Esta dificultad se ve agravada por la ausencia de técnicas confiables para monitorear directamente la calidad de dicha dispersión a nivel másico o bulk. Las técnicas ópticas presentan limitaciones a escalas inferiores a $0,2 - 0,5[\mu m]$, mientras que la microscopía electrónica, si bien resulta útil para observar nanotubos individuales, solo entrega información representativa de la superficie de la muestra analizada [117].

Ante estas limitaciones, las técnicas de caracterización indirecta (particularmente el análisis reológico) se posicionan como una de las principales alternativas disponibles para evaluar el estado de dispersión de los nanocompuestos, pese a la dificultad inherente que implica la interpretación de sus resultados. En este sentido, comprender la respuesta reológica de estos sistemas bajo condiciones de flujo cortante resulta clave no solo para lograr un procesamiento eficiente y escalable de compuestos nanotubo-polímero, sino también para caracterizar de forma indirecta el grado de dispersión alcanzado, así como su posible reagregación durante el procesamiento o envejecimiento del material.

5.3.4.2. Requisitos para lograr dispersión óptima

La dispersión de CNTs en una matriz polimérica es, en gran medida, un proceso de carácter experimental, dado que la amplia variabilidad entre distintos tipos de CNTs (en cuanto a síntesis, impurezas y química superficial) hace que la técnica más adecuada dependa fuertemente del sistema específico bajo estudio [118].

Este proceso involucra dos etapas (la separación de los nanotubos aglomerados y su posterior estabilización en el medio), las cuales, si bien suelen ocurrir de forma prácticamente simultánea, conviene distinguir conceptualmente. La separación efectiva requiere superar las fuerzas de atracción de VDW entre nanotubos, las cuales actúan a distancias de pocos nanómetros según su tamaño y orientación relativa [119], logrando un estado de exfoliación (proceso de separar físicamente los nanotubos individuales que se encuentran aglomerados) parcial mediante mezclado mecánico (shear mixing) o ultrasonificación [120], técnicas que operan a través de la transferencia de esfuerzo de corte τ necesario para romper los aglomerados.

En su estado inicial, los SWCNTs tienden a orientarse paralelamente entre sí, formando haces de 100 a 500 nanotubos, con diámetros de entre $0,2$ y $1[\mu m]$ [121]. Modelos que estiman la interacción de VDW entre SWCNTs de longitud infinita calculan una densidad de energía de cohesión por unidad de longitud de $-0,095[eV/\text{\AA}]$, con una energía de cohesión asociada de $-0,36[eV/\text{\AA}]$ para un nanotubo de 1 nm de diámetro dentro de un haz, con un espaciado

de equilibrio de aproximadamente 25[Å] [119], aunque este modelo pierde validez cuando la razón de aspecto se reduce y los efectos de borde se vuelven significativos, siendo además incierta su aplicabilidad a los MWCNTs.

No obstante, existe una solución clásica que permite describir la energía de interacción de VDW entre dos cilindros de escala mesoscópica [122], de longitud L y diámetro d , separados por una distancia H , considerando configuraciones de contacto tanto paralelas como perpendiculares entre ellos. La expresión de interacción paralela está dada por:

$$V_{\parallel} = -\frac{A}{24} L d^{1/2} H^{-3/2} \quad (23)$$

Por otro lado, la interacción perpendicular se describe por:

$$V_{\perp} = -\frac{A}{12} \frac{d}{H} \quad ; \text{ para } H < d \quad (24)$$

Donde A es la constante de Hamaker, que depende de la matriz y la polarizabilidad, aunque estudios la estiman generalmente con un valor de entre $2 \times 10^{-19}[J]$ a $6 \times 10^{-19}[J]$ ($\approx 3,8[eV]$) [123].

Aplicando la ecuación (23) a SWCNTs, que tienden a interactuar de forma paralela como fue previamente descrito, se obtiene un potencial atractivo por unidad de longitud de $V_{\parallel}/L = -0,09[eV/\text{\AA}]$, coincidente con el mencionado anteriormente de $-0,095[eV/\text{\AA}]$ donde se consideraba que $H = 3,4[\text{\AA}]$ y $d = 1,36[nm]$.

Sin embargo, la sola interacción de VDW no explica completamente las distintas morfologías de aglomeración observadas experimentalmente. Si bien el modelo de ecuaciones descrito predice que la energía de interacción aumenta con el diámetro del nanotubo (lo cual sugeriría que los nanotubos de mayor diámetro deberían empaquetarse preferentemente en configuración paralela), en la práctica se observa el comportamiento opuesto. Los SWCNTs y los nanotubos de doble pared tienden a formar haces compactos y paralelos, mientras que los MWCNTs de mayor diámetro tienden a organizarse en redes entrecruzadas. Esto se debe a que, para formar haces compactos, los nanotubos vecinos deben ajustar su conformación y alinearse estrechamente entre sí, lo cual implica una energía de deformación (flexión) que escala con la cuarta potencia del diámetro del nanotubo, según un modelo clásico de flexión de vigas. En consecuencia, para los MWCNTs, el costo energético asociado a esta flexión supera ampliamente el beneficio energético de formar haces paralelos, por lo que estos nanotubos tienden a mantener su conformación original, formando en cambio redes sostenidas por interacciones de VDW en sus puntos de contacto.

Entonces, al desarrollar la ecuación (24) para MWCNTs, utilizando valores para las variables provenientes de estudios que emplean otros métodos para determinar las interacciones VDW ($d = 80[nm]$, $H = 2,5[\text{\AA}]$) [124], se obtiene una energía por contacto de $V_{\perp} = -100[eV]$.

En base a estos cálculos, es posible comprender, en cierta medida, el orden de magnitud aproximado que alcanzan las interacciones de VDW tanto en configuración paralela para los

SWCNTs como en configuración perpendicular para los MWCNTs, permitiendo estimar la fuerza de cohesión responsable de la formación de haces y redes entrecruzadas, respectivamente. No obstante, es importante señalar que estos valores no deben interpretarse como cifras absolutas o universales, ya que dependen directamente de parámetros como el diámetro del nanotubo y el espaciamiento entre paredes, variables que a su vez pueden verse alteradas por múltiples factores externos (tales como las condiciones de síntesis, la presencia de defectos estructurales o el grado de funcionalización superficial), por lo que los valores obtenidos deben considerarse más bien como aproximaciones representativas del comportamiento general de estos sistemas.

Con el fin de convertir estos valores de energía de "contacto" en una magnitud con mayor significado a nivel macroscópico (que se denominará la densidad de energía $\mathcal{E}_E$), se han desarrollado expresiones que determinen este factor [124]. Para los SWCNTs, la densidad de energía necesaria para separar un par de nanotubos paralelos de longitud L y diámetro d , unidos por una energía potencial atractiva total V_{tot} , puede estimarse como:

$$\mathcal{E}_E \approx \frac{|V_{tot}|}{(Ld)^2} \quad (25)$$

Al considerar que $L = 1[\mu m] = 10^5[\text{\AA}]$, $d = 1[nm]$ y $V_{tot} \approx V_{\parallel} \approx -10^3[\text{eV}]$ (utilizando el valor $V_{\parallel}/L = -0,095[\text{eV}/\text{\AA}]$), se obtiene un valor de $\mathcal{E}_E \approx 100[\text{MPa}]$ por ejemplo.

Para el caso de redes de MWCNTs, es necesario incorporar información adicional relativa a la densidad de contactos entre nanotubos dentro de la red, denotada como c_t (en unidades de número de contactos por metro cúbico). De este modo, la densidad de energía requerida para separar la red original de MWCNTs puede estimarse como:

$$\mathcal{E}_E \approx c_t |V_{tot}| \quad (26)$$

A su vez, c_t puede aproximarse a partir del espaciamiento (ζ) entre los puntos de cruce directo entre nanotubos vecinos, observable en la superficie de un aglomerado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), mediante la relación:

$$c_t \approx \frac{1}{\zeta^3} \quad (27)$$

Considerando un espaciamiento entre uniones de MWCNTs de $\zeta = 100[nm]$ (estimado a partir de micrografías SEM de MWCNTs) [124] y una energía de contacto en base a la determinada anteriormente ($V_{\perp} = -100[\text{eV}]$), se obtiene un valor de $\mathcal{E}_E \approx 16[\text{kPa}]$.

Los procesos de dispersión deben generar la suficiente densidad energética como para alcanzar o superar los valores determinados en el desarrollo previo, teniendo en cuenta además que estos rangos son los que generalmente están presentes en estos sistemas.

5.3.4.3. Mecanismos de dispersión

Tal como fue mencionado, entre los procesos más utilizados para la dispersión y separación de nanotubos aglomerados se encuentran el mezclado por corte (shear-mixing) y la ultrasonificación, ambos gobernados por la transferencia de esfuerzo de corte local τ necesario para romper los aglomerados. De ello se desprende que, para lograr una separación efectiva

de los nanotubos, la densidad de energía de corte entregada al haz o clúster debe superar la energía de unión $\mathcal{E}_E$ del sistema (interpretable como una "barrera de energía de activación"). Si bien el estado de exfoliación alcanzado suele ser solo temporal, este facilita considerablemente la adsorción superficial de moléculas interfaciales (como surfactantes o solventes compatibles) que posteriormente pueden estabilizar la dispersión de los CNTs [125].

Durante el mezclado, la densidad de energía entregada al sistema es equivalente al esfuerzo de corte alcanzable, variable que se describe en la ecuación (25) y se conecta directamente con los conceptos de extrusión y comportamiento pseudoplástico abordados en secciones anteriores de este trabajo. A modo de ejemplo, al emplear un fundido polimérico viscoso como el PDMS no reticulado ($\eta = 5,6 [Pa \cdot s]$), el esfuerzo de corte generado se sitúa por debajo de $20[kPa]$; en contraste, al utilizar solventes de baja viscosidad, como agua, tolueno o cloroformo ($\eta \approx 0,01[Pa \cdot s]$), este esfuerzo cae por debajo de $50[Pa]$, resultando insuficiente para lograr una dispersión efectiva. Esto sugiere que el mezclado por corte mecánico resulta adecuado principalmente para dispersar aglomerados de MWCNTs en fundidos poliméricos de alta viscosidad.

La ultrasonificación, en cambio, opera bajo un mecanismo distinto, pues en fluidos de baja viscosidad, y por sobre cierta intensidad ultrasónica, se genera el fenómeno de cavitación en las regiones de baja presión de la onda propagada. El colapso de las burbujas de cavitación así formadas genera tasas de deformación extremadamente altas en las zonas cercanas a su implosión, alcanzando valores de hasta $10^9[s^{-1}]$ [126], aunque la distribución de estas cavidades depende de la geometría del sonicador y sus parámetros de operación, resultando no homogéneo a lo largo de la solución [127]. Para un solvente típico de baja viscosidad ($0,1[Pa \cdot s]$), el esfuerzo de corte local generado en las proximidades de una burbuja en implosión puede alcanzar valores cercanos a $100[MPa]$.

Otro aspecto fundamental para considerar es que el esfuerzo de corte ejercido sobre la superficie de un nanotubo de carbono puede inducir un efecto de tracción sobre su estructura, generando una fuerza de tensión a lo largo del CNTs. En consecuencia, los métodos de dispersión que emplean una alta entrada de energía pueden simultáneamente provocar la fractura de estos, fenómeno particularmente relevante en el caso de la ultrasonificación, donde diversos estudios han confirmado la ruptura de CNTs durante el proceso [128], como se observa en la figura posterior.

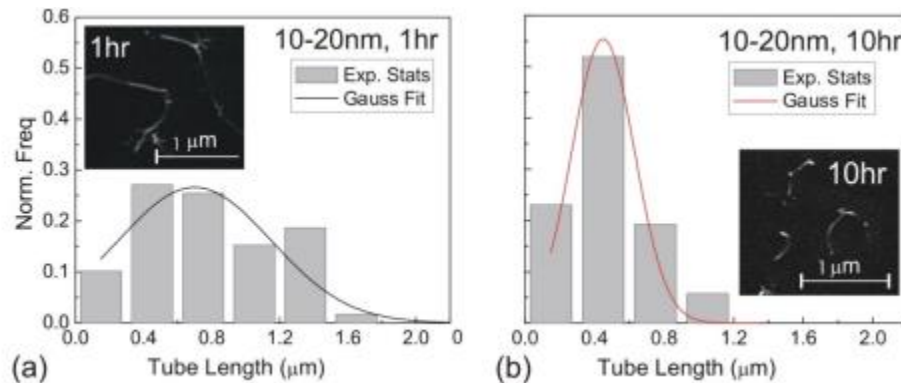


Figura 62: Distribución de longitud de MWCNTs luego de sonicación por a) 1hr y b) 10hr [128],

Este aspecto resulta especialmente importante de considerar, ya que evidencia una disyuntiva inherente a los procesos de dispersión. Si bien una mayor entrada de energía favorece la separación y desaglomeración de los nanotubos, un exceso de esta puede degradar su integridad estructural, reduciendo su longitud original y, con ello, su razón de aspecto (L_{CNT}/D_{CNT}). Dado que gran parte de las propiedades mecánicas y de refuerzo de los CNTs dependen directamente de esta razón de aspecto, así como de su continuidad estructural, una fractura excesiva durante el proceso de dispersión puede terminar comprometiendo el desempeño final del nanocompuesto, incluso si se logra una dispersión aparentemente homogénea.

En base a esta problemática, se han desarrollado múltiples estudios orientados a comprender y modelar el fenómeno de fractura o “scission” de los CNTs durante los procesos de dispersión, como se adjunta en la **Figura 63**. A través de estos trabajos, ha sido posible establecer modelos teóricos capaces de aproximar de forma cuantitativa el comportamiento de fractura de los nanotubos, permitiendo identificar las principales variables involucradas en este fenómeno y, con ello, establecer condiciones de procesamiento que permitan controlar en cierta medida el grado de fractura inducido, favoreciendo así un equilibrio adecuado entre la dispersión efectiva de los CNTs y la preservación de su longitud e integridad estructural.

Uno de estos modelos es el propuesto por Huang, Knowles y Terentjev [129], el cual permite analizar el efecto de la implosión de burbujas de cavitación sobre los CNTs durante procesos de ultrasonificación, y explicar cómo se genera el fenómeno scission bajo estas condiciones. A modo de ejemplo de aplicación del modelo, empleando valores típicos reportados en la literatura para la de implosión de las burbujas generadas ($\dot{R}_i/R_i \approx 10^8 [s^{-1}]$), un diámetro de nanotubo de $d = 10 [nm]$, la viscosidad η de un solvente típico de bajo peso molecular ($0,1 [Pa \cdot s]$), y considerando la condición de máximo esfuerzo (cuando el filamento se ubica lo más cerca posible de la burbuja), se obtiene un esfuerzo de tracción máximo σ_t generado por las fuerzas viscosas cercanas a la burbuja en implosión superior a $100 [GPa]$, valor suficiente para fracturar la mayoría de los nanotubos [124].

A partir de este análisis, los autores evidencian que el esfuerzo de tracción generado disminuye drásticamente a medida que se reduce la longitud del nanotubo, existiendo una longitud umbral característica (L_{lim}) por debajo de la cual la fractura deja de producirse, para un conjunto determinado de parámetros. Esta longitud umbral puede obtenerse, mediante una expansión de parámetros pequeños del modelo, en función de la resistencia máxima a la tracción del nanotubo (σ^*), permitiendo así predecir, al menos de forma aproximada, el punto en el cual la fractura inducida por el proceso de dispersión deja de ser relevante.

$$L_{lim} = \sqrt{\frac{d^2 \sigma^*}{2\eta(\dot{R}_i/R_i)}} \quad (28)$$

Una limitación de este modelo es que asume una dependencia lineal entre la fuerza de corte instantánea y la viscosidad del medio; sin embargo, a mayor viscosidad, también aumenta la absorción del ultrasonido, reduciendo la probabilidad de cavitación. Por ello, el modelo es aplicable únicamente a sonicación en solventes de baja viscosidad (como agua), aunque igualmente permite comprender de forma cualitativa el rol de los parámetros de la burbuja en implosión sobre la fractura del nanotubo.

Reordenando la ecuación (28), es posible definir un parámetro de resistencia a la fractura del filamento, equivalente a $0,5\sigma^*(d/L)^2$, que depende únicamente de la razón de aspecto y la resistencia mecánica del nanotubo. Cuando este valor supera el esfuerzo inducido por la cavitación, es decir, $0,5\sigma^*(d/L)^2 > 2\eta(\dot{R}_i/R_i) = \sigma_{son}$, el nanotubo no fractura; en caso contrario, se fractura progresivamente hasta alcanzar la longitud umbral L_{lim} . En consecuencia, los nanotubos con mayor resistencia mecánica y menor razón de aspecto son más resistentes a la fractura durante la sonicación.

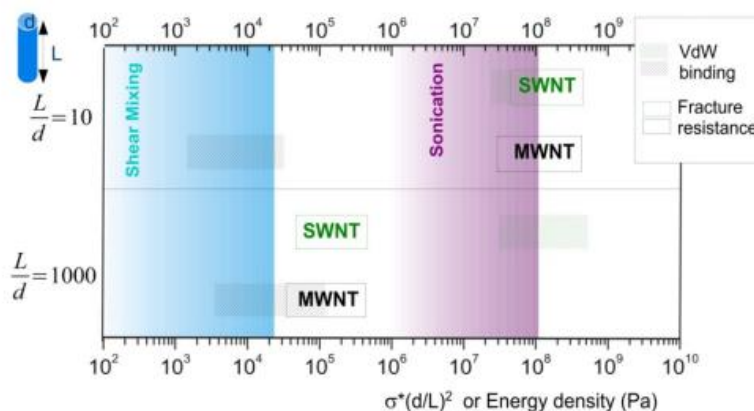


Figura 63: Diagrama de densidad energética de CNTs para shear mixing y sonicación [124].

5.4. Nanocompuestos PMC/CNT

Un nanocompuesto de matriz polimérica puede definirse, en términos generales, como un material compuesto en el que al menos una de sus fases constituyentes presenta dimensiones a escala nanométrica, dispersa dentro de una PMC continua. Esta incorporación de nanocargas (ya sean partículas, fibras o estructuras tubulares) con el fin de modificar y mejorar las propiedades del polímero base ha convertido a los nanocompuestos poliméricos en uno de los focos de mayor interés dentro de la ciencia de materiales en las últimas décadas. De hecho, diversos indicadores en la producción científica reflejan este creciente interés, pues entre 1985 y 2022, el número de publicaciones relacionadas con este tipo de materiales ha aumentado de manera sostenida y considerable, evidenciando el acelerado desarrollo que ha experimentado esta área de investigación [107].

Una característica distintiva de los nanocompuestos poliméricos es, precisamente, su capacidad para mejorar simultáneamente propiedades mecánicas, térmicas, y de barrera frente a gases y vapores orgánicos del material base. No obstante, persisten aún ciertos desafíos, entre ellos la falta de modelos que permitan relacionar de forma robusta las propiedades de los componentes individuales con las propiedades resultantes del compuesto final. En efecto, la incorporación de una matriz polimérica aporta al sistema ventajas como flexibilidad, bajo peso y facilidad de fabricación y ensamblaje a un costo considerablemente menor en comparación con otros materiales estructurales, lo cual posiciona a los nanocompuestos poliméricos como una alternativa que representa un cambio significativo

respecto a los sistemas de manufactura convencionales [130]. Gracias a esta incorporación, no solo se mejoran aspectos como el costo y la flexibilidad del material, sino también propiedades fundamentales tales como el comportamiento mecánico, la biodegradabilidad, la estabilidad térmica, la resistencia al fuego y las propiedades de barrera frente a gases [131].

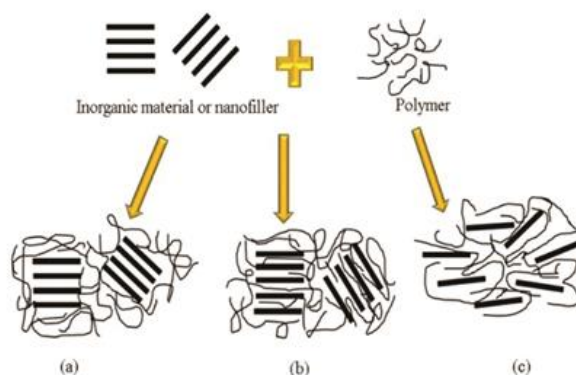


Figura 64: Esquema de dispersión polímero-nanomaterial en un nanocompuesto. a) No intercalado, b) Intercalado y c) Exfoliado [132].

Dentro de esta amplia familia de materiales, el presente trabajo se enfoca específicamente en los nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con CNTs, sistema que integra los distintos elementos abordados por separado en las secciones anteriores, es decir, los nanomateriales y su clasificación, las propiedades y el método de síntesis CVD de los CNTs, su funcionalización y dispersión, las propiedades mecánicas y de procesamiento de los polímeros (extrusión, moldeo por compresión), y el concepto general de material compuesto junto con sus distintas fases (matriz, fillers, aditivos y refuerzos).

Al integrar estos elementos, un nanocompuesto de este tipo puede entenderse como un sistema en el que la matriz (en este caso, HDPE) aporta la fase continua encargada de la procesabilidad y el comportamiento mecánico general del material, mientras que los nanotubos actúan como fase de refuerzo dispersa (**Figura 64**), aportando propiedades excepcionales a nivel individual. Sin embargo, la magnitud en que dichas propiedades logran transferirse efectivamente al compuesto final depende de la interacción entre múltiples factores ya discutidos (dispersión, afinidad interfacial y procesamiento), cuyo efecto conjunto será analizado a lo largo de esta sección, dado que fenómenos como la transferencia de carga efectiva resultan indispensables para que el material fabricado funcione óptimamente.

Además de las propiedades ya discutidas, el diámetro nanométrico de los CNTs favorece una interacción interfacial más estrecha con la matriz polimérica, minimizando zonas de contacto deficiente y mejorando la compatibilidad entre ambos componentes [133]. Estudios de dinámica molecular [134], han evidenciado que las cadenas de PE, por ejemplo, tienden a alinearse paralelamente al eje del CNTs embebido, formando capas de adsorción bien definidas, comportamiento atribuido en parte a la capacidad única de los CNTs para recuperar

su estructura original tras ser deformados, propiedad no observada en otros refuerzos convencionales.

La interacción interfacial entre el polímero y el CNTs puede clasificarse, de forma análoga a lo discutido previamente, en no covalente y covalente. En la interacción no covalente, el polímero se adsorbe y envuelve el nanotubo mediante mecanismos de "puenteo" (bridging) (favorecido por un mayor contenido de CNTs o polímeros de mayor peso molecular) y aumento del área interfacial específica, la cual depende de la densidad relativa polímero-refuerzo, la fracción en peso y el diámetro del nanotubo, de modo que a mayor contenido de CNTs, mayor área interfacial y mejor desempeño mecánico del compuesto. La interacción covalente, en cambio, es más propia de polímeros conjugados mediante apilamiento π sobre las paredes gráficas del CNTs, con la ventaja de afectar en menor medida su estructura original [135].

5.4.1. Propiedades mecánicas y el efecto de los CNTs

La mecánica de los nanocompuestos poliméricos resulta fundamental para lograr las propiedades deseadas en el material final, dado que su comportamiento mecánico difiere considerablemente del observado a escala macroscópica. En este sentido, las propiedades mecánicas resultantes varían considerablemente según el tipo de polímero empleado, el tipo de nanomaterial incorporado, y el grado de sinergia alcanzado entre ambos componentes.

En función de lo anterior, es necesario destacar que la mecánica de estos sistemas no puede abordarse de manera generalizada, sino que debe analizarse considerando las particularidades de cada sistema específico.

En este contexto, los CNTs representan uno de los agentes de refuerzo más estudiados dentro de los nanocompuestos poliméricos, precisamente por las excepcionales propiedades mecánicas discutidas previamente, lo cual explica el considerable interés que ha generado su incorporación en la fabricación de PMC, logrando en múltiples casos mejoras sustanciales en las propiedades mecánicas del compuesto resultante [136].

No obstante, la incorporación de CNTs como nanocarga dentro de una matriz polimérica presenta dificultades particulares para lograr una interacción óptima entre ambos componentes. A la escala en que operan estos sistemas, los supuestos propios de la mecánica de continuos (válidos para compuestos con refuerzos de mayor tamaño, como fibras convencionales) dejan de ser aplicables, dado que la interacción entre el CNTs y la matriz polimérica ocurre a nivel físico y molecular [137], algo que puede llegar a ser evidente desde la relevancia de las fuerzas de VDW a nivel nanométrico. Esta particularidad exige, por tanto, un análisis distinto al empleado tradicionalmente en compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras micrométricas.

Pese a estas dificultades, se han reportado mejoras considerables en las propiedades mecánicas de distintos sistemas poliméricos reforzados con CNTs, algunas de las cuales se describirán a continuación.

En este sentido, Shi, He y Liu llevaron a cabo un estudio mediante simulaciones de dinámica molecular en el que incorporaron una unión de CNTs como un nuevo tipo de refuerzo dentro de una matriz de PE, comparando su desempeño mecánico tanto con la matriz de PE pura como con un nanocompuesto convencional reforzado con CNTs rectos (**Figura 65**). Los resultados obtenidos evidenciaron que la incorporación de esta unión de CNTs mejora significativamente las propiedades mecánicas de la matriz de PE, incluyendo el módulo de Young y la tenacidad, con incrementos de al menos un 200% en ambos casos [138]. Asimismo, se observó un aumento del 200% en la resistencia al punto de fluencia, aunque este punto de fluencia se alcanzó a niveles de deformación más tempranos, fenómeno atribuido a que la introducción de la interfaz acelera el deslizamiento inicial de las cadenas poliméricas.

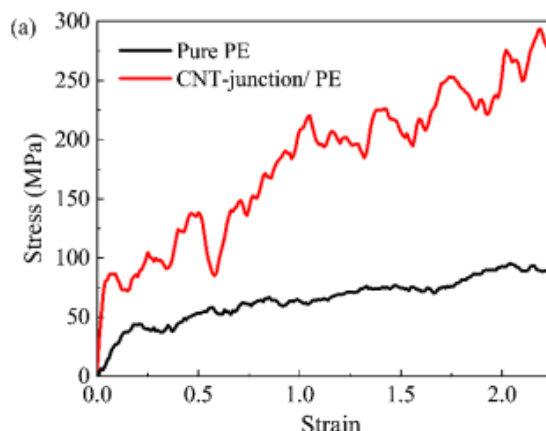


Figura 65: Comparación de curva de deformación-esfuerzo de PE y nanocompuesto PE/CNT [138].

Uthaman et al. (2021) evaluaron la dependencia de las propiedades a flexión de nanocompuestos epoxi/CNT en función de la concentración de nanotubos incorporada, reportando incrementos considerables tanto en resistencia como en módulo de flexión. En su estudio, la matriz epóxica pura presentó una resistencia a la flexión de 95,46[MPa], valor que se incrementó progresivamente al aumentar la concentración de CNTs, con mejoras del 11,1%, 30,3%, 52,9% y 42,8% para concentraciones de 0,5%, 1%, 1,5% y 2% en peso, respectivamente. El máximo valor de resistencia a la flexión (146[MPa]) se alcanzó con una concentración de 1,5% en peso de CNTs, resultado atribuido a una fuerte interacción interfacial que favoreció una transferencia de carga eficiente entre la matriz y los nanotubos [139]. No obstante, por sobre esta concentración, la resistencia a la flexión disminuyó, fenómeno explicado por la aglomeración de los CNTs a mayores concentraciones, producto del aumento en la viscosidad de la resina, lo cual dificultó su dispersión homogénea.

En cuanto al módulo de flexión, los autores reportaron incrementos de hasta más del 25% respecto a la matriz epóxica pura, con mejoras específicas del 5,6%, 10,5%, 25,5% y 25,8%

para las mismas concentraciones de CNTs antes mencionadas, alcanzándose los valores máximos con concentraciones de 1,5% y 2% en peso. Este incremento en el módulo de flexión fue atribuido, de manera análoga, al efecto de reforzamiento generado por los nanotubos de carbono sobre la matriz epóxica [139].

Durga Rao et al. (2022) evaluaron el efecto de la incorporación de CNTs sobre la tenacidad de nanocompuestos HDPE/CNT mediante ensayos Izod y Charpy. En el caso del ensayo Izod, los valores de tenacidad obtenidos fueron de 4,2[J] para el HDPE puro, 4,8[J] para una concentración de 0,04% de CNTs, y 5,7[J] para una concentración de 0,12% de CNTs. De manera similar, en el ensayo Charpy se obtuvieron valores de 2[J] para el HDPE puro, 2[J] para 0,04% de CNTs, y 2,1[J] para 0,12% de CNTs. A partir de estos resultados, los autores concluyeron que la incorporación de CNTs genera un aumento considerable en la tenacidad del material, siendo este efecto más pronunciado en el ensayo Izod que en el ensayo Charpy [140].

En base a los distintos estudios expuestos a lo largo de esta sección, resulta evidente que la incorporación de nanotubos de carbono contribuye positivamente al desempeño mecánico de diversas matrices poliméricas, generando mejoras consistentes en propiedades tales como la resistencia y el módulo a la tracción, la resistencia y el módulo a la flexión y la tenacidad al impacto. No obstante, dichas mejoras no son absolutas ni indefinidas, sino que dependen fuertemente del grado de dispersión alcanzado dentro de la matriz y de otros factores de procesamiento ya discutidos, existiendo en la mayoría de los casos una concentración óptima por sobre la cual el desempeño mecánico comienza a decaer, principalmente debido a fenómenos de aglomeración.

Sin embargo, más allá de una adecuada dispersión, el factor que en última instancia determina la magnitud del reforzamiento mecánico alcanzado es la calidad de la interacción interfacial entre el CNTs y la matriz polimérica, ya que es precisamente a través de esta interfaz que se produce la transferencia de carga mecánica desde el polímero hacia el nanotubo. En consecuencia, resulta fundamental profundizar en los mecanismos que gobiernan dicha transferencia de carga.

5.4.2. Transferencia de carga

La transferencia de carga en la interfaz refuerzo-matriz constituye uno de los fenómenos más relevantes a la hora de analizar el desempeño mecánico de los nanocompuestos poliméricos, ya que es precisamente a través de este mecanismo que la matriz logra traspasar el esfuerzo mecánico aplicado hacia el refuerzo embebido en ella. No obstante, aún persisten aspectos no completamente comprendidos respecto a cómo ocurre esta transferencia específicamente entre una matriz polimérica y un nanotubo de carbono [141], fenómeno que ha sido abordado tanto mediante mediciones experimentales como simulaciones de dinámica molecular, aunque este tipo de enfoques suele resultar costoso y limitado a configuraciones o materiales específicos.

Como alternativa, los modelos basados en mecánica de continuos han permitido abordar este problema de manera más generalizable [142]. En este contexto, la transferencia de carga en la interfaz refuerzo-matriz ha sido ampliamente estudiada dentro del comportamiento mecánico de los materiales compuestos reforzados con fibras, siendo el modelo de shear-lag, originalmente propuesto por Cox (1952) [143], uno de los enfoques más utilizados para estimar la distribución de esfuerzos transferidos desde la matriz hacia la fibra a través de dicha interfaz.

Sin embargo, este modelo clásico no puede aplicarse directamente a compuestos reforzados con CNTs, ya que considera únicamente la transferencia de carga a través de una interfaz curva y asume que los extremos de la fibra se encuentran libres de esfuerzo, sin incorporar además características morfológicas propias de los nanotubos (como su diámetro o espesor de pared), las cuales influyen directamente en la eficiencia del reforzamiento [144]. Esta limitación ha motivado el desarrollo de modelos de shear-lag adaptados específicamente a la estructura atómica de los CNTs, integrando la mecánica estructural molecular con enfoques de continuo, con el fin de representar de manera más precisa el fenómeno de transferencia de carga en este tipo de nanocompuestos.

Diversos estudios sugieren que la unión entre el CNTs y la matriz polimérica está gobernada principalmente por tres factores [145], siendo estos el anclaje mecánico (fricción), el enlace químico y las interacciones no covalentes, como las fuerzas de VDW descritas anteriormente. Si bien no existe consenso respecto a cuál de estos factores resulta dominante, autores señalan que fuerzas superficiales como la fricción, la adhesión generada por interacciones de VDW y la rugosidad de la superficie externa del nanotubo constituyen los principales determinantes de la resistencia de la interfaz [146]. A esto se suma que la elevada relación superficie-volumen y razón de aspecto que caracterizan a los nanotubos sugieren que la fricción podría constituir una fuerza dominante en esta interfaz, junto con la fuerza cohesiva asociada a las interacciones de VDW, particularmente relevante a esta escala. Dada la considerable incertidumbre respecto al rol del enlace químico en esta interfaz, gran parte de la literatura reciente ha optado por analizar el mecanismo de transferencia de esfuerzo en compuestos reforzados con CNTs considerando el efecto combinado de estos factores en lugar de asumir la existencia de un enlace químico continuo en la interfaz.

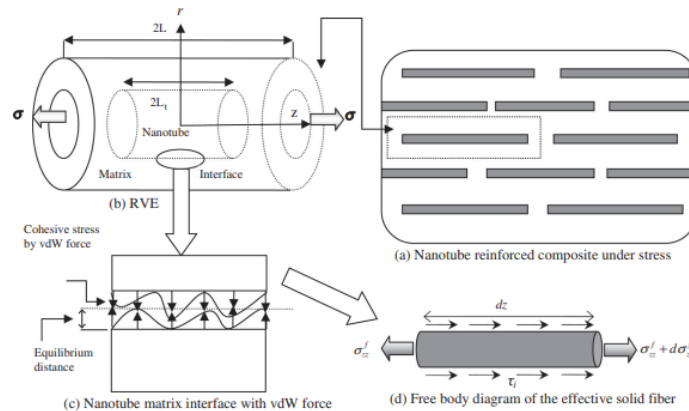


Figura 66: Modelo analítico de fuerzas sobre CNT en nanocompuesto. En d) es posible observar el diagrama de cuerpo libre que representa las fuerzas que interactúan en el CNT [147].

Los modelos más recientes desarrollados en esta línea han logrado incorporar de manera efectiva los fenómenos mencionados anteriormente. En este sentido, publicaciones han propuesto, por ejemplo, un modelo de shear-lag basado en mecánica de continuos para nanocompuestos PMC/CNTs, el cual considera de forma simultánea la tensión residual térmica, la contracción de Poisson y las interacciones de VDW presentes en la interfaz no enlazada CNT-polímero [147]. Mediante el concepto de elemento de volumen representativo (RVE), el análisis de shear-lag se desarrolla dentro del régimen elástico, obteniéndose fórmulas cerradas para los distintos componentes de esfuerzo involucrados, las cuales permiten evaluar la capacidad del nanotubo para soportar carga dentro del compuesto polimérico, mostrando además una buena concordancia con los resultados reportados en estudios previos para casos específicos.

A través de un estudio paramétrico, se determinó que dicha capacidad de carga del CNTs depende en gran medida del coeficiente de fricción interfacial, la razón de aspecto del nanotubo, la relación entre los módulos de Young del CNTs y la matriz, y el efecto de las interacciones de VDW, tal como habían sugerido otros estudios anteriormente.

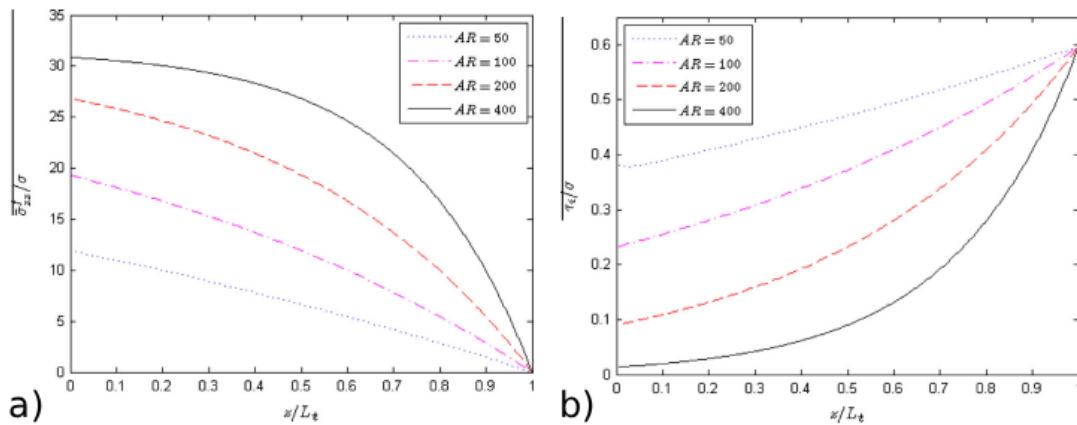


Figura 67: Variación de a) esfuerzo axial y b) esfuerzo cortante en interfaz desde centro de CNT hasta su extremo en función de la razón de aspecto [147].

Como se observa, el modelo mencionado fue capaz de determinar el efecto tanto del esfuerzo axial como del esfuerzo de corte interfacial en función de la AR del nanotubo. Los resultados muestran que el esfuerzo axial aumenta progresivamente desde los extremos del CNTs hasta alcanzar su valor máximo en la región central, mientras que el esfuerzo de corte interfacial presenta el comportamiento inverso, incrementándose desde el centro hacia los extremos hasta estabilizarse en un valor común, independientemente de la razón de aspecto empleada.

Asimismo, se observa que, a mayor razón de aspecto, el esfuerzo axial soportado por el nanotubo aumenta, mientras que el esfuerzo de corte interfacial disminuye, dado que este último logra distribuirse sobre una mayor longitud y superficie de contacto. De hecho, por sobre un valor crítico de AR, el esfuerzo de corte en la región central del nanotubo se vuelve prácticamente nulo.

A partir de esto, se concluye que, ante un anclaje interfacial deficiente (bajo coeficiente de fricción), aumentar la razón de aspecto del nanotubo constituye una estrategia efectiva para mejorar su capacidad de carga, aunque existe un valor crítico de AR por sobre el cual esta

mejora deja de ser apreciable. A esto se suma que la fabricación de nanotubos largos y libres de defectos resulta técnica y económicamente compleja, por lo que emplear CNTs con razones de aspecto muy elevadas no siempre resulta una alternativa práctica.

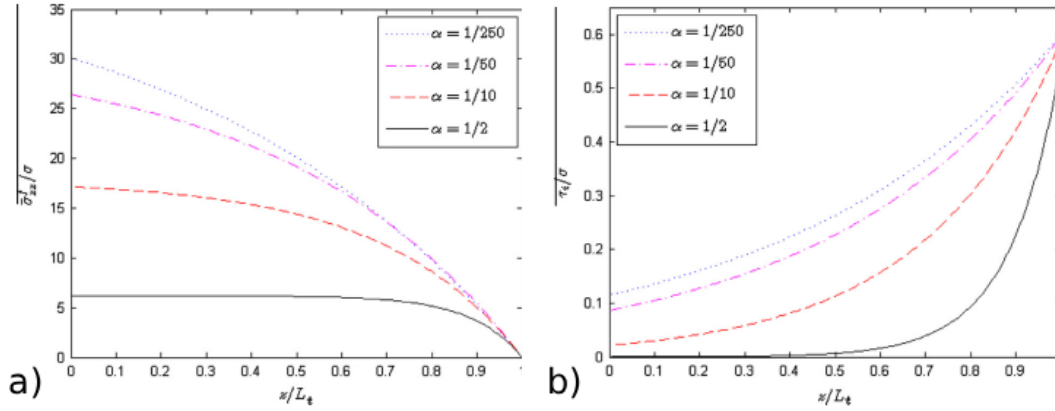


Figura 68: Variación de a) esfuerzo axial y b) esfuerzo cortante en interfaz desde centro de CNT hasta su extremo en función de la razón modular CNT/PMC [147].

De manera similar, el modelo permitió determinar el efecto de la relación entre los módulos de Young del CNTs y la matriz ($\alpha = E_{PMC}/E_{CNT}$) sobre la distribución de esfuerzos. Los resultados muestran que el esfuerzo axial del nanotubo es máximo en su región central, siendo mayor cuanto menor es α (matrices más débiles), mientras que el esfuerzo de corte interfacial aumenta hacia los extremos del CNTs y disminuye a medida que α aumenta, dado que una matriz más resistente soporta por sí misma una mayor proporción del esfuerzo aplicado.

Un resultado relevante es que, para valores de α inferiores a 1/50, no se observan mejoras significativas en los esfuerzos soportados por el CNTs, por lo que se recomienda evitar matrices excesivamente débiles (donde el nanotubo tiende a desprenderse fácilmente, salvo que sea muy largo). Por el contrario, cuando el módulo de la matriz se aproxima al del CNTs (α cercano a 1), el esfuerzo axial del nanotubo se acerca al esfuerzo aplicado externamente, volviéndose poco efectivo como agente de refuerzo.

Adicionalmente, este modelo también fue capaz de determinar numéricamente el efecto de las interacciones de VDW y del coeficiente de fricción interfacial sobre la capacidad de carga del nanotubo dentro del compuesto, factores que resultan igualmente de suma relevancia para comprender el comportamiento mecánico de este tipo de nanocompuestos.

5.4.2.1. Efecto de la longitud de los CNTs

En línea con lo anterior, distintos estudios han evidenciado que la longitud del nanotubo constituye un factor determinante adicional en la eficiencia de la transferencia de carga. Se ha observado que, por debajo de los 100[nm] de longitud, prácticamente no se genera un efecto de reforzamiento apreciable, obteniéndose resultados cercanos a los de la matriz pura, fenómeno explicado por la menor magnitud de las fuerzas de VDW disponibles a esta escala, insuficientes para lograr una transferencia efectiva de esfuerzo hacia el nanotubo [148].

Asimismo, se ha reportado que los modelos basados en la regla de mezclas, como el expuesto en la ecuación (1) y (2), tienden a sobreestimar el reforzamiento esperado en nanotubos cortos, precisamente por no considerar esta limitación asociada a las fuerzas de VDW.

De manera consistente con el comportamiento discutido previamente respecto a la razón de aspecto, se ha observado que el efecto de la longitud sobre el reforzamiento es más pronunciado en nanotubos cortos, disminuyendo progresivamente a medida que la longitud aumenta, lo cual sugiere la existencia de una longitud óptima a partir de la cual el reforzamiento adicional se vuelve marginal. En base a esto, algunos estudios reportaron un valor óptimo de aproximadamente 200[nm] [149].

Es precisamente por esta razón que la fractura de los CNTs durante los procesos de dispersión (ya sea mediante shear-mixing o ultrasonificación, discutidos previamente) constituye una etapa crítica dentro del procesamiento de estos nanocompuestos.

5.5. Biofouling

Como se mencionó en los antecedentes que impulsan el desarrollo de esta investigación, el biofouling o bioincrustación marina, puede definirse como la colonización indeseada de estructuras artificiales sumergidas en agua de mar por compuestos disueltos, tanto bióticos como abióticos, microorganismos, plantas y animales. Este fenómeno constituye uno de los principales desafíos que enfrentan los materiales expuestos de forma prolongada al ambiente marino, afectando considerablemente estructuras como cascos de embarcaciones, boyas, tuberías y equipamiento portuario.

Frente a esta problemática, el desarrollo de materiales con propiedades antiincrustantes intrínsecas ha cobrado especial interés como alternativa a los recubrimientos convencionales, muchos de los cuales presentan limitaciones ambientales asociadas a la liberación de compuestos biocidas tóxicos al medio marino. En este contexto, la incorporación de nanotubos de carbono dentro de una matriz de HDPE surge como una alternativa de interés, dado que los CNTs han demostrado, en diversos estudios, cierta capacidad para inhibir la adhesión y proliferación de microorganismos sobre superficies poliméricas.

5.5.1. Adhesión microbiana y la formación de biofilm

La formación del biofouling constituye un proceso biológico complejo, en el que participan más de 4000 especies distintas de organismos. Según Dobretsov [150], este desarrollo puede describirse en cuatro fases sucesivas:

1. **Película de acondicionamiento (conditioning film):** en los primeros segundos posteriores a la inmersión de la superficie, se forma una capa inicial producto de la adsorción de macromoléculas orgánicas e inorgánicas, principalmente proteínas.
2. **Película primaria (primary film):** durante las horas siguientes, células microbianas son transportadas hacia la superficie, adhiriéndose de manera irreversible y comenzando a producir sustancias adhesivas de naturaleza extracelular.
3. **Microincrustación (microfouling):** en el transcurso de aproximadamente una semana, otras especies de organismos multicelulares comienzan a colonizar la superficie.
4. **Macroincrustación (macrofouling):** finalmente, la capa de microfouling ya establecida favorece el asentamiento de larvas de organismos animales de mayor tamaño (como percebes o mejillones), dando origen a la etapa de macrofouling.

Cabe señalar que este esquema constituye una simplificación del proceso real, ya que dichas fases no necesariamente ocurren de manera estrictamente secuencial, sino que pueden superponerse o desarrollarse en paralelo, dependiendo de las condiciones ambientales y del sistema específico involucrado.

Dada la complejidad de los mecanismos de adhesión de estos organismos, así como la gran variedad de factores que influyen en la formación del biofouling, resulta prácticamente imposible establecer una estrategia universal para su prevención. No obstante, la evidencia acumulada en la literatura sugiere que el control efectivo de este fenómeno debe orientarse hacia dos enfoques principales: dificultar la adhesión primaria de los organismos (estrategia antifouling), o bien debilitar de manera permanente dicha adhesión, facilitando su posterior limpieza o desprendimiento (técnica de fouling-release). En ambos casos, la clave para lograr un control efectivo del biofouling recae fundamentalmente en las propiedades superficiales del material o recubrimiento empleado, tales como su energía libre superficial, topografía, humectabilidad y actividad química.

La formación del biofilm, en particular, depende de múltiples parámetros ambientales, tales como el pH del agua, la temperatura del medio, la salinidad, la presión, el nivel de nutrientes disponibles, las tasas de flujo y la intensidad de la radiación solar. La efectividad con la que una bacteria o microorganismo logra instalarse durante la etapa temprana de este proceso depende tanto de sus características intrínsecas como de las propiedades del sustrato, siendo este primer contacto facilitado por el movimiento Browniano (el desplazamiento aleatorio e irregular de partículas microscópicas suspendidas en un fluido, producto de colisiones con las moléculas del medio) junto con la acción de fuerzas físicas débiles, como las de VDW [32].

Una vez establecido este contacto inicial, la bacteria asegura su adherencia y comienza a proliferar mediante la producción de sustancia polimérica extracelular (EPS). A partir de este punto, es posible que se generen interacciones de tipo célula-célula, mediante las cuales la bacteria puede "invitar" a otros organismos a colonizar la superficie, organizándose

colectivamente a través de un mecanismo de comunicación química conocido como Quorum Sensing (QS), que permite coordinar el comportamiento bacteriano en función de la densidad celular presente (**Figura 69**). Cabe destacar la magnitud de este fenómeno, donde se estima que cada mililitro de agua de mar contiene aproximadamente 10^6 bacterias.

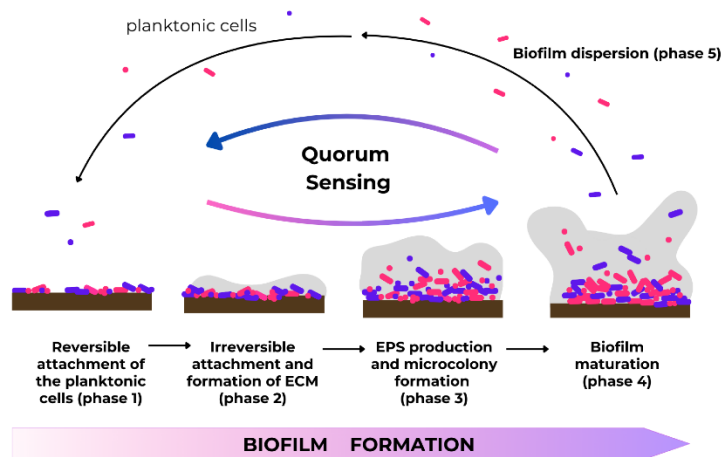


Figura 69: Formación de biofilm con células planctónicas proliferando por QS [151].

En cuanto a los principales organismos involucrados en la formación del biofilm marino, puede llegar a ser evidente las bacterias suelen actuar como los colonizadores primarios de una superficie recién sumergida, iniciando su adhesión aproximadamente una hora después de la inmersión, mientras que la colonización por parte de eucariotas unicelulares (como diatomeas, levaduras y protozoos) comienza generalmente varios días después. Este primer contacto bacteriano modifica las propiedades fisicoquímicas de la superficie, facilitando con ello la adhesión de colonizadores posteriores, como algas, cianobacterias y protistas. Junto con las bacterias, las diatomeas constituyen el otro componente dominante de los biofilms marinos, aunque en proporciones considerablemente menores; de hecho, se ha reportado una razón bacteria:diatomea:flagelado de aproximadamente 640:4:1 en biofilms estudiados en ambientes marinos [152]. A esta comunidad microbiana se suman, en menor proporción, otros organismos como arqueas, hongos, ciliados y eucariotas multicelulares, cuya presencia contribuye a la elevada diversidad biológica característica de este tipo de comunidades [153].

5.5.2. Propiedades superficiales

Pese a la amplia variedad de factores que influyen en la formación del biofouling, únicamente las interacciones interfaciales entre la superficie y el bioorganismo colonizador resultan susceptibles de ser manipuladas con el fin de controlar o prevenir su desarrollo sobre superficies fabricadas por el ser humano. En este sentido, la adhesión de bioorganismos sobre superficies sumergidas ocurre principalmente a través de dos mecanismos, el anclaje mecánico (mechanical interlocking) y las interacciones intermoleculares, de modo que la fuerza de adhesión resultante depende tanto de la naturaleza de la interacción con la

superficie, como del mecanismo de falla de dicha unión y del área total de contacto involucrada.

5.5.2.1. Energía superficial libre

La energía superficial libre constituye una de las propiedades fisicoquímicas más relevantes en la interacción entre bioorganismos y superficies sólidas sumergidas, dado que representa el exceso de energía presente en la superficie del material en comparación con su fase másica, exceso que surge precisamente porque siempre se requiere energía para romper los enlaces atómicos o moleculares presentes en dicha interfaz.

En términos generales, las superficies con una energía libre superficial elevada tienden a ser recubiertas con mayor facilidad por materiales de menor energía libre superficial, siendo los materiales con enlaces atómicos más fuertes los que habitualmente presentan mayores valores de esta propiedad. Cabe destacar que distintos niveles de energía libre superficial generan efectos diferenciados sobre el control del biofouling, constituyendo así un parámetro clave a considerar en el diseño de superficies o recubrimientos con propiedades antiincrustantes.

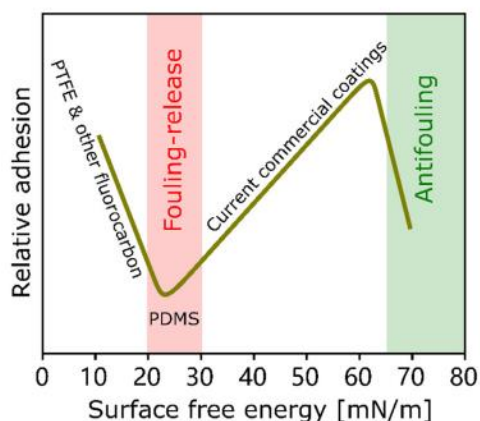


Figura 70: Adhesión microbiana relativa en función de la energía superficial libre [28].

Como se puede observar en la figura anterior, una superficie con una energía libre superficial de entre 20 y 30 mN/m presenta un desempeño óptimo bajo el enfoque de fouling-release, mientras que superficies con energías libres superiores a 70 mN/m tienden a comportarse eficazmente como recubrimientos antiincrustantes, debido a la formación de una capa de hidratación sobre la superficie. Este comportamiento ha sido validado igualmente por otros estudios reportados en la literatura, reforzando la existencia de rangos específicos de energía superficial asociados a distintos mecanismos de control del biofouling.

Este fenómeno puede explicarse a partir de la teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) [154], la cual describe la adhesión bacteriana inicial como el resultado del balance entre dos fuerzas de naturaleza opuesta, siendo estas las fuerzas atractivas VDW y las fuerzas de repulsión electrostática generadas por la doble capa eléctrica presente entre la bacteria y la superficie. Al modificar la energía libre superficial del material, se altera directamente este

balance de fuerzas, afectando la magnitud de la barrera energética que la bacteria debe superar para lograr una adhesión estable. No obstante, dado que este modelo clásico no logra explicar completamente fenómenos como la formación de la capa de hidratación mencionada anteriormente, en la literatura suele emplearse una versión extendida conocida como teoría XDLVO, la cual incorpora un componente adicional de energía interfacial asociado a interacciones de tipo ácido-base de Lewis (hidrofóbicas/hidrofílicas) [155], permitiendo así explicar de manera más completa por qué superficies de alta energía libre superficial (altamente hidrofílicas) logran generar una barrera de hidratación que dificulta eficazmente la adhesión microbiana inicial.

5.5.2.2. Topografía de la superficie

La topografía superficial desempeña un rol relevante en la forma en que los organismos marinos interactúan y se adhieren a una superficie sumergida, pudiendo influir en dicha adhesión a través de dos mecanismos principales, tal como su efecto sobre la humectabilidad de la superficie (surface wettability), aspecto que se abordará más adelante, y por su influencia directa sobre el área de contacto disponible para la adhesión.

Este segundo mecanismo depende, a su vez, de distintas características propias de la topografía superficial, tales como el tamaño, el espaciamiento, la razón de aspecto y el grado de microrugosidad presentes en la superficie (**Figura 71**). De acuerdo con la denominada attachment point theory (teoría de los puntos de anclaje) [156], un mayor número de puntos de adhesión disponibles durante el proceso de fijación a la superficie se traduce en una adherencia más extensa y de mayor resistencia. En este sentido, distintos estudios han reportado que los menores grados de adherencia se observan en superficies microestructuradas cuyo espaciamiento entre características topográficas es menor al tamaño propio de los organismos, dificultando así que estos logren establecer múltiples puntos de contacto estables con la superficie.

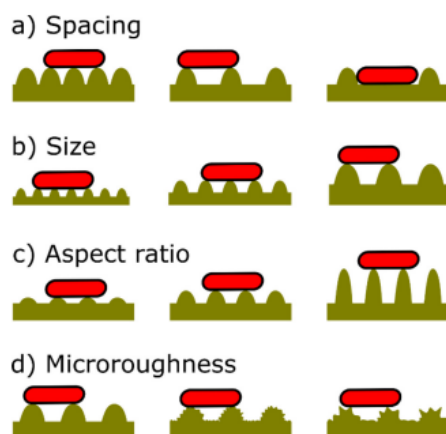


Figura 71: Propiedades de superficie que influyen el área de contacto para anclaje [28].

5.5.2.3. Humectabilidad o mojabilidad de la superficie

La humectabilidad de una superficie suele evaluarse a través del denominado ángulo de contacto (**Figura 72**), definido como el ángulo formado entre la interfase líquido-gas y la superficie sólida sobre la cual se deposita una gota, cuyo valor (θ) puede determinarse mediante la ecuación de Young [28]. De acuerdo con este parámetro, es posible clasificar las superficies en las siguientes categorías:

- **Superhidrofílica:** superficie completamente humectada, con un ángulo de contacto de 0° .
- **Hidrofílica:** superficie con un ángulo de contacto menor a 90° .
- **Hidrofóbica:** superficie con un ángulo de contacto mayor a 90° .
- **Superhidrofóbica:** superficie con un ángulo de contacto mayor a 150° .

Cabe señalar que, es posible alcanzar ángulos de contacto superiores a 120° únicamente en superficies rugosas, donde ya la ecuación de Young deja de ser aplicable directamente. Cuando la humectación ocurre de manera homogénea sobre este tipo de superficies, el ángulo de contacto se calcula mediante la ecuación de Wenzel, mientras que, en el caso de una humectación heterogénea (es decir, cuando existen cavidades o espacios no completamente humectados), se emplea el modelo de Cassie-Baxter [28].

Si bien el ángulo de contacto constituye la medida más comúnmente utilizada para describir la humectabilidad de una superficie, este parámetro por sí solo resulta insuficiente para evaluar adecuadamente la hidrofobicidad de un recubrimiento. Por esta razón, suele complementarse con la histéresis del ángulo de contacto, definida como la diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso de una gota sobre la superficie, la cual puede interpretarse como una medida de la resistencia de la gota a desplazarse sobre dicha superficie. Este parámetro constituye un indicador directo tanto de la resistencia del recubrimiento a la penetración de líquidos o sustancias adhesivas, como de su capacidad de reconstrucción superficial.

La humectabilidad de un recubrimiento en contacto con agua tiene, en definitiva, un impacto considerable sobre su desempeño como recubrimiento antiincrustante o de tipo fouling-release. En este contexto, suelen emplearse materiales de baja energía superficial (como el polidimetilsiloxano (PDMS) o distintos fluoropolímeros) para la fabricación de superficies superhidrofóbicas. Asimismo, la incorporación de nano o micropartículas, así como de lubricantes, permite generar superficies superhidrofóbicas con baja histéresis del ángulo de contacto, característica que se asocia directamente con un buen desempeño bajo el enfoque de fouling-release y que se profundizará en la sección posterior.

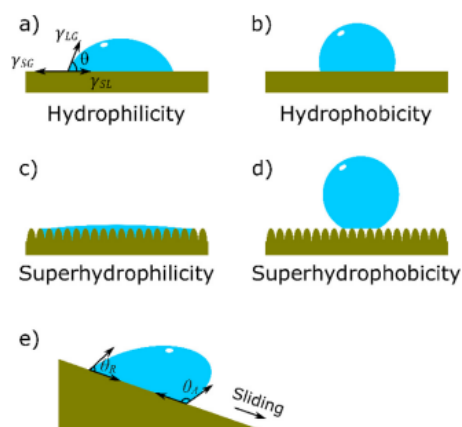


Figura 72: Ángulo de contacto y humectabilidad de superficie. La figura e) representa la medición del ángulo de histéresis. Las variables γ_{SG} , γ_{SL} y γ_{LG} corresponden a la energía de superficie libre entre el sólido-gas, sólido-líquido (gota) y sólido-gas respectivamente, factores utilizados en la ecuación de Young [28].

5.5.3. CNTs y su capacidad hidrofóbica

Como se discutió en las secciones anteriores, el control efectivo del biofouling depende fundamentalmente de las propiedades superficiales del material, factores que determinan la magnitud de la barrera energética que un microorganismo debe superar para lograr una adhesión estable. En este contexto, la incorporación de CNTs dentro de una matriz polimérica surge como una estrategia de particular interés, dado que estos nanomateriales han demostrado exhibir actividad antiincrustante y biocida efectiva frente a distintas bacterias y hongos formadores de biofilm [157].

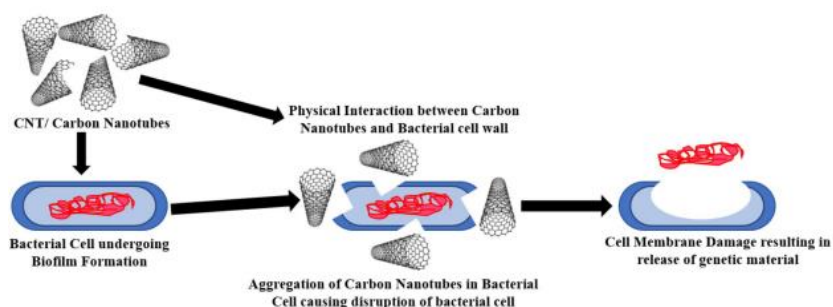


Figura 73: Mecanismo antibiofouling de CNTs [157].

En términos generales, los mecanismos mediante los cuales los nanomateriales de carbono ejercen su efecto antiincrustante y biocida (**Figura 73**) pueden clasificarse en varias categorías. Entre estos se encuentra la repulsión estérica, generada por la incorporación de nanomateriales que actúan como barrera física frente a microbios, proteínas y células; repulsión electrostática, asociada a la carga superficial del recubrimiento, que dificulta la adhesión de patógenos; reducción de la energía superficial, que disminuye la adhesión bacteriana externa; liberación de agentes biocidas; y un mecanismo de acción por contacto directo, capaz incluso de eliminar patógenos multirresistentes al entrar en contacto con la superficie nanoestructurada [37].

Diversos estudios han evidenciado, además, que superficies que incorporan CNTs modificados (particularmente cuando se encuentran conjugados con distintos polímeros) presentan una fuerte actividad antimicrobiana y antiadhesiva. En el ámbito específico de membranas y recubrimientos poliméricos, se ha reportado que la incorporación de MWCNTs funcionalizados dentro de una matriz polimérica no solo mejora la hidrofobicidad superficial del material (debido a la migración de los nanotubos funcionalizados hacia la superficie durante el proceso de fabricación), sino que también mejora directamente sus propiedades de resistencia al fouling.

No obstante, cabe señalar que el desempeño de superficies basadas en CNTs depende de una multiplicidad de factores que deben conjugarse adecuadamente para optimizar su actividad, y que, si bien los resultados disponibles resultan prometedores, existen hallazgos contradictorios en la literatura que sugieren la necesidad de continuar investigando para validar de manera más robusta las propiedades antimicrobianas y antiincrustantes de este tipo de superficies bajo un rango más amplio de condiciones.

Capítulo VI

6. Metodología

La presente investigación se desarrolla bajo un enfoque de tipo mixto, integrando tanto elementos cualitativos como cuantitativos a lo largo de las distintas etapas del trabajo. El componente cualitativo se manifiesta principalmente en la descripción y caracterización de los procesos de manufactura del nanocompuesto, así como en el análisis interpretativo de ciertos fenómenos asociados a la dispersión, integración y desempeño del material; mientras que el componente cuantitativo se refleja en la medición, registro y análisis estadístico de las distintas variables involucradas en el diseño experimental (DOE), así como en la evaluación numérica de las propiedades mecánicas, morfológicas y antibiofouling del nanocompuesto desarrollado.

En este sentido, el diseño metodológico, que se resume en la **Figura 74**, corresponde a un diseño de tipo experimental, dado que involucra la manipulación deliberada y controlada de determinadas variables independientes (tales como parámetros de dispersión, concentración de CNTs y condiciones de procesamiento, entre otras) con el objetivo de observar y analizar su efecto sobre variables dependientes de interés, particularmente aquellas relacionadas con el desempeño antibiofouling y las propiedades mecánicas del nanocompuesto de HDPE reforzado con CNTs.

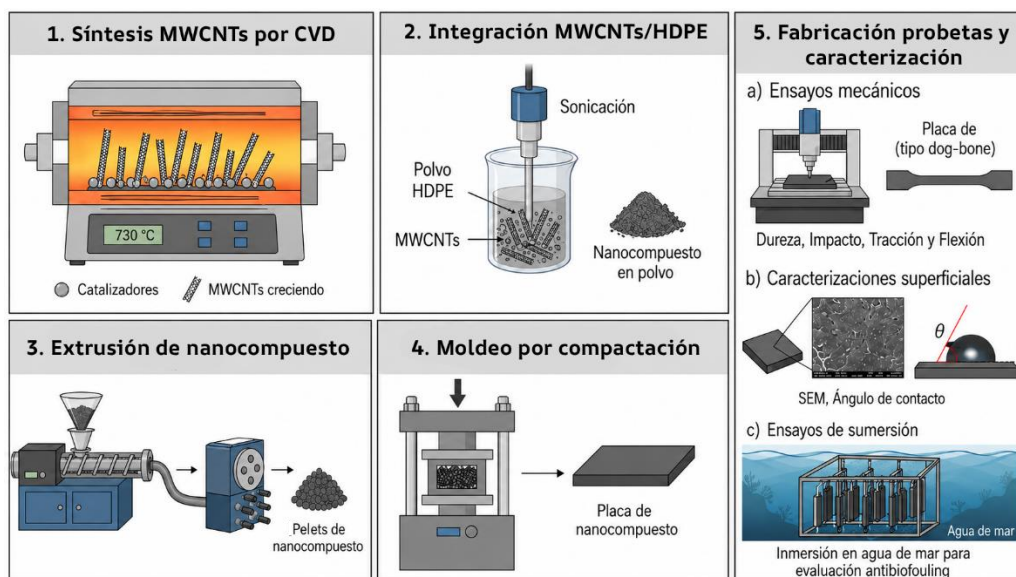


Figura 74: Diagrama resumen de metodología de producción y caracterización de nanocompuesto.

6.1. Síntesis de MWCNTs por CVD

La síntesis de nanotubos de pared múltiple se llevó a cabo en un horno CVD perteneciente al Laboratorio de Nanobiomateriales. Este procedimiento tuvo un propósito principalmente formativo, orientado a familiarizarse de manera práctica con el proceso de fabricación comúnmente empleado para la producción industrial de CNTs, dado que la cantidad de nanomaterial obtenida en cada ciclo de operación resultaba considerablemente menor a la requerida para la incorporación en la matriz del nanocompuesto a manufacturar, especialmente al considerar el volumen total proyectado para esta investigación.

El horno de deposición química en fase vapor utilizado fue de dos zonas (modelo TFM2-1200, **Figura 75**), cada una con parámetros de temperatura y tiempo de exposición configurables de forma independiente. Este equipo cuenta, además, con líneas de transporte de gases que participan activamente en el proceso de síntesis, tales como oxígeno (O_2), hidrógeno (H_2), etileno (C_3H_4) y argón (Ar), cuyo flujo másico puede regularse individualmente. Previo a la elaboración de los CNTs, se realizó la calcinación del catalizador Aerioxide Alu C, el cual ya había sido previamente preparado en grandes cantidades.



Figura 75: Horno CVD del Laboratorio de Nanobiomateriales.

El catalizador fue depositado en la sección central del tubo de cuarzo del reactor, configurándose las temperaturas y tiempos de duración correspondientes a cada etapa del proceso. Dicho procedimiento, en cuanto a temperaturas y tiempos empleados en cada etapa, se resume en el gráfico presentado a continuación:

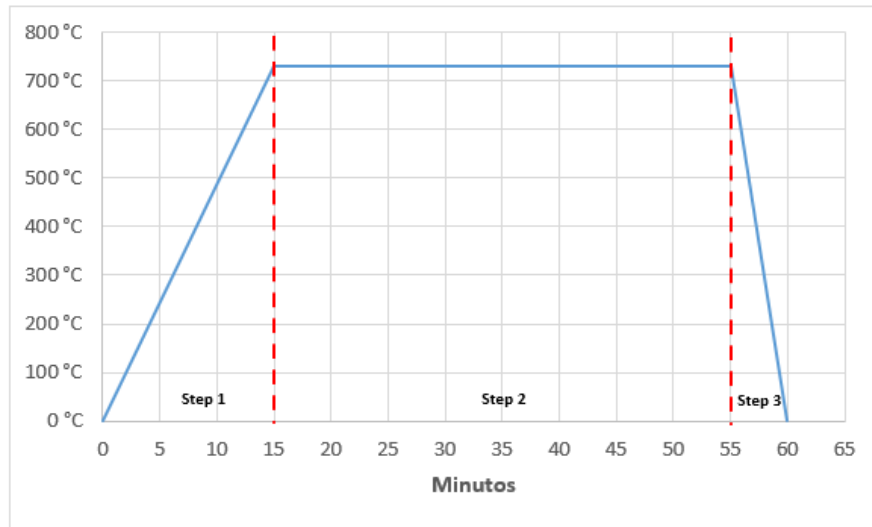


Figura 76: Ciclo de síntesis de MWCNTs empleado. Temperatura vs tiempo.

Como se observa en el gráfico adjunto, el proceso tiene una duración teórica aproximada de 60[*min*], aunque esta puede extenderse dependiendo de las condiciones ambientales al momento de la síntesis. En términos generales, el proceso de síntesis de nanotubos mediante CVD empleado se divide en 3 etapas, las cuales se diferencian entre sí por las temperaturas alcanzadas, sus tiempos de duración y la presencia de distintos gases activos a lo largo del proceso.

- **Etapas 1 (Step 1):** El proceso de síntesis se inicia con esta etapa, en la cual el interior del horno (donde se encuentra el tubo de cuarzo con el catalizador previamente depositado) es calentado progresivamente desde temperatura ambiente hasta 730[°C]. De manera simultánea, se libera el flujo de argón durante un lapso de aproximadamente 3[*min*], con el propósito de purgar posibles impurezas y residuos remanentes al interior del tubo de cuarzo provenientes de síntesis anteriores, los cuales podrían generar desviaciones no deseadas en las propiedades o morfología de los CNTs obtenidos. En total, esta etapa tiene una duración de entre 15 y 21[*min*], hasta alcanzar la temperatura objetivo.
- **Etapas 2 (Step 2):** Una vez alcanzados los 730[°C] (temperatura considerada óptima de síntesis para las condiciones experimentales empleadas), se establece una meseta térmica de 40[*min*] de duración, con el fin de propiciar un crecimiento adecuado de los nanotubos a partir de los catalizadores previamente depositados. Esta etapa se inicia, además, con la activación del flujo de etileno, empleado como gas precursor de las moléculas de carbono, junto con el flujo de hidrógeno, encargado de activar y limpiar la superficie del catalizador.
- **Etapas 3 (Step 3):** Una vez finalizada la etapa anterior, se interrumpen por completo los flujos de gases, manteniéndose únicamente un proceso de enfriamiento hasta

alcanzar la temperatura ambiente, condición necesaria para proceder con el retiro seguro de los nanotubos generados al interior del tubo de cuarzo.

Una vez finalizado el proceso, los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) generados al interior del tubo de cuarzo fueron retirados, procediéndose posteriormente a la limpieza térmica del reactor con el fin de evitar la acumulación de impurezas en síntesis futuras.

Como se mencionó previamente, la cantidad de nanotubos producida localmente mediante el equipo TFM2-1200 no representaba una eficiencia adecuada para cubrir los requerimientos de producción del nanocompuesto. Esta afirmación se sustenta en que, de acuerdo con el protocolo establecido, una síntesis óptima para este modelo de CVD requiere el uso de aproximadamente 0,03[g] de catalizador Aeroxide Alu C, superficie sobre la cual se depositan los gases precursores que dan origen a la red de nanotubos. En este sentido, el rendimiento del procedimiento fluctúa generalmente entre 500% y 1000%. lo que se traduce en la obtención de entre 1,8 y 3,3[g] de CNTs por cada síntesis, representando un aporte de masa de entre 0,94% y 1,72% respecto al total requerido para esta investigación (valor que se detalla en secciones posteriores).

Resultaba evidente, por tanto, que el proceso perdía toda viabilidad si los MWCNTs se producían exclusivamente mediante el método descrito, a lo cual se sumaba que las propiedades y morfología resultantes de los nanotubos eran altamente susceptibles a pequeñas variaciones en las condiciones del proceso, comprometiendo con ello la homogeneidad del material obtenido. Por esta razón, se optó finalmente por adquirir comercialmente lotes de MWCNTs producidos industrialmente e importados desde Brasil.

6.2. Formulación de nanocompuesto

Dentro de la metodología de la presente investigación, esta sección describe las etapas de desarrollo de mayor relevancia, dado que en ella se lleva a cabo la integración del polímero como matriz y los MWCNTs como agente de refuerzo, dando origen al nanocompuesto empleado como materia prima a lo largo de este trabajo. En este sentido, gran parte de los resultados obtenidos son consecuencia directa de lo desarrollado en esta etapa, cuya influencia resulta transversal en las propiedades finales del nanocompuesto, al integrar de manera práctica conceptos abordados previamente en el marco teórico, tales como la dispersión, el sonicado y la extrusión, entre otros.

6.2.1. Manufactura de molido en laboratorio

El proceso de manufactura del nanocompuesto en formato polvo consistió en múltiples etapas secuenciales, desarrolladas en su totalidad en el Laboratorio de Nanobiomateriales mencionado anteriormente. Cabe recordar, además, que uno de los principales objetivos de

esta investigación corresponde a determinar el efecto de las propiedades y rutas de manufactura de los nanocompuestos sobre su desempeño antifouling, objetivo que se aborda específicamente a través de un diseño experimental desarrollado en esta etapa de fabricación del nanocompuesto en formato polvo, orientado a identificar qué parámetros del proceso presentan mayor incidencia sobre las propiedades antibiofouling del material (a diferencia de las etapas posteriores de extrusión y moldeo por compresión, las cuales no forman parte de dicho DOE). Por esta razón, gran parte de la presente sección se describe de manera cualitativa, sin establecer valores cuantitativos específicos para algunos de los parámetros involucrados en la manufactura del polvo, dado que estos corresponden precisamente a las variables consideradas dentro del DOE.

Es importante recalcar que la gran mayoría de los polímeros comerciales son entregados en formato pélet, y el HDPE empleado en esta investigación no fue la excepción. En concreto, el polímero fue adquirido en sacos de 25[*kg*] de pélet de aproximadamente 2[*mm*] de diámetro, desde la distribuidora Montachem, optando por el copolímero Exelene HDPE2000 [158], el cual presentaba características de MFI (Melt Flow Index) adecuadas para su procesamiento (para mayor detalle de sus características, ver Anexo E).

Debido al formato en que fue adquirido, el pélet debía ser reducido considerablemente de tamaño con el fin de lograr una integración adecuada durante la producción del molido del nanocompuesto. Para ello, se empleó un molino industrial pulverizador de materiales termoplásticos, modelo SMF-600 (**Figura 77**), el cual permitió reducir el tamaño de partícula hasta un límite máximo de distribución de 500 micras, mediante el uso de un mallado estándar de filtración tipo mesh 35, tamaño comúnmente empleado en la industria según especificaciones de fabricantes como Wanrooe Hightech y Pallmann.



Figura 77: Pulverizador industrial SMF-600 para reducción de HDPE peletizado.

El procedimiento se llevó a cabo en base a la guía protocolar de manufactura de nanocompuestos del tipo PMC/CNT (Polymer Matrix Composite/Carbon Nanotube), proporcionada por Green Engineering Group, empresa start-up de base científico-tecnológica y spin-off de la USM, especializada en la producción de nanocompuestos reforzados con CNTs. No obstante, dicho protocolo debió adaptarse en cierta medida para ajustarse a las variables específicas consideradas en esta investigación.

Este procedimiento se dividió en tres etapas, las cuales se describen a continuación.

6.2.1.1. Etapa 1: Dispersión de MWCNTs a través de sonicación

La primera etapa consiste en la preparación y acondicionamiento de los MWCNTs comerciales para su posterior integración a la matriz polimérica. Para ello, se emplea una masa controlada de MWCNTs, previamente pesada mediante balanza analítica, cuya cantidad se define en función del porcentaje de concentración en peso total deseado para el nanocompuesto. En otras palabras, si el nanocompuesto manufacturado corresponde a una masa total de aproximadamente 200[g], con una concentración en peso del 10% de CNTs, la masa de nanotubos requerida equivale a 20[g], correspondiendo la masa restante al polímero que actuará como matriz. Bajo la notación típica empleada en la literatura, esto se describe como 10%wt CNTs.

Cabe señalar que el porcentaje de concentración de MWCNTs empleado en cada nanocompuesto constituye, precisamente, una de las variables consideradas dentro del DOE desarrollado en esta investigación, motivo por el cual no se especifica un valor fijo en esta sección. No obstante, a modo de referencia, distintos estudios han reportado efectos antibiofouling y antibiofilm favorables para concentraciones de MWCNTs comprendidas aproximadamente entre 0,5% y 3% wt, dependiendo de la matriz polimérica y de las condiciones experimentales empleadas [159].

En cuanto a la cantidad de nanocompuesto que puede manufacturarse por cada procedimiento, resulta necesario considerar una serie de aspectos:

- El proceso de extrusión, abordado en una etapa posterior, requiere, según especificaciones del fabricante, al menos aproximadamente 600[g] de material para garantizar un flujo adecuado durante su operación.
- El proceso de dispersión, etapa fundamental en la producción de nanocompuestos, se desarrolla mediante un equipo de punta sonicadora de dimensiones reducidas, lo cual condiciona igualmente la cantidad de material que puede procesarse por lote.
- La estufa empleada para el secado térmico (encargada de eliminar el solvente utilizado durante la dispersión e integración entre el HDPE y los MWCNTs) cuenta asimismo con un espacio disponible limitado, restringiendo de igual forma la cantidad de material a producir por tanda.

En línea con lo anterior, se emplearon vasos precipitados de 1[L], por representar el recipiente de mayor utilización efectiva para la producción del nanocompuesto dentro de las

restricciones mencionadas. Con el fin de completar los 600[g] requeridos para la extrusión, asegurando además que la totalidad del material pudiese exponerse adecuadamente al proceso de secado dentro de la estufa, se dispuso de 5 vasos precipitados, cada uno destinado a producir 120[g] de nanocompuesto, como se observa en la figura posterior.



Figura 78: Vasos precipitados de 1[L] empleados para la producción de nanocompuesto.

Los MWCNTs se depositan inicialmente en los vasos precipitados, añadiéndose posteriormente agua desionizada, la cual actúa como agente disolvente para el proceso de dispersión e integración entre la matriz y el refuerzo. La elección de este medio responde, además, al propósito de facilitar una escalabilidad de mayor envergadura del proceso, de cara a futuros desarrollos. El volumen específico de agua desionizada empleado no se detalla en esta sección, dado que corresponde a otra de las variables consideradas inicialmente dentro del diseño experimental desarrollado posteriormente.

Finalmente, la mezcla de MWCNTs y agua desionizada se somete a un proceso de dispersión mediante sonicado (**Figura 80**), empleando un procesador ultrasónico marca Cole Parmer, modelo GEX-750 (**Figura 79**), equipado con un transductor modelo CV-33 encargado de transformar la energía eléctrica en energía vibracional, la cual es transferida hacia una punta sonicadora de ½ pulgada, adecuada para el procesamiento de mezclas de hasta 1[L].



Figura 79: Equipo sonicador Cole Parmer GEX-750 para dispersión de MWCNTs en nanocompuesto.

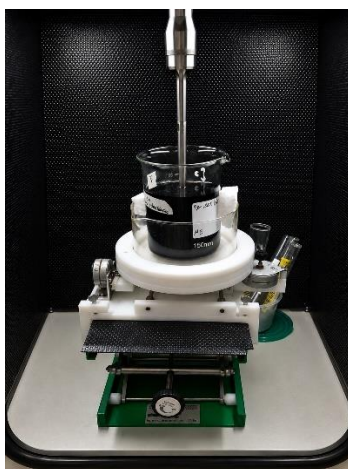


Figura 80: Sonicado de MWCNTs/agua desionizada.

En concreto, el proceso de dispersión se configuró en base a lo estipulado por el protocolo previamente mencionado, registrando los siguientes parámetros:

Tabla 2: Parámetros de sonication para manufactura de nanocompuesto en polvo.

Parámetro	Magnitud
Amplitud	20%
Pulsos ON/OFF	10[s]/5[s]
Rotación	2[rpm]
Tiempo efectivo	A optimizar

El tiempo efectivo de sonicación de la mezcla MWCNTs/agua desionizada corresponde a una variable que debía ser optimizada, motivo por el cual formó parte del DOE descrito en la siguiente sección. Por otro lado, la amplitud hace referencia a la magnitud de la onda transferida a la solución, parámetro que se encuentra estrechamente relacionado con el fenómeno de fractura por longitud de los CNTs discutido anteriormente. En cuanto a los pulsos, este parámetro regula el intervalo de tiempo durante el cual la punta sonicadora transfiere energía a la mezcla, así como el tiempo de reposo entre cada pulso.

Adicionalmente, cabe destacar que, mientras la mezcla era sometida a las ondas dispersivas, el recipiente rotaba en torno a su propio eje, constituyendo un factor adicional que contribuía al proceso de dispersión. Dicha rotación era generada mediante un equipo desarrollado por la Universidad Técnica Federico Santa María, conectado a un conjunto motor-engranaje acoplado a la base del bastidor, permitiendo así el movimiento rotacional del recipiente.

Finalmente, una vez sonicada cada tanda de nanomaterial/solución, esta se ingresó a una estufa universal Memmert, modelo UN55 (**Figura 81**), a una temperatura de 150[°C] y con ventilación de trampilla al 100%, con el fin de asegurar una convección adecuada en su interior. El objetivo de esta etapa no correspondía a lograr un secado total de la suspensión, sino a reducir parcialmente su contenido de agua, manteniendo aún una fracción líquida remanente que actuara como medio separador entre los nanotubos. Esto se debe a que, de eliminarse por completo el agua presente en la suspensión, las fuerzas de Van der Waals

(VDW) volverían a actuar libremente entre los MWCNTs una vez perdido el medio líquido que los mantenía separados, favoreciendo su reaglomeración y revirtiendo, con ello, el estado de dispersión previamente alcanzado mediante el proceso de sonicación [160]. Cabe recalcar, además, que el tiempo de secado correspondiente a esta etapa también fue incluido dentro del diseño experimental, dado que afecta directamente el proceso de integración posterior con el HDPE.



Figura 81: Tanda de MWCNTs/agua desionizada ingresando a estufa Memmert UN55 luego de sonicación.

6.2.1.2. Etapa 2: Integración de matriz polimérica HDPE

La mezcla de MWCNTs/agua desionizada, una vez retirada de la estufa universal luego de alcanzar un estado de humedad parcial, es enfriada en una campana química por convección natural, asegurando que los recipientes queden tapados superficialmente para evitar la suspensión de posibles nanotubos excedentes en el aire. La consistencia de la mezcla, en estas condiciones, adopta una tipo “barrosa” o “slurry”, condición ideal para la integración del HDPE y que se puede observar en la figura adjunta.



Figura 82: Mezcla MWCNTs/agua desionizada formato "slurry".

Una vez la mezcla esté a temperatura ambiente, se procede a depositar la masa necesaria del HDPE molido para alcanzar los 120[g] de nanocompuesto a producir por vaso precipitado.

Puesto que esta cantidad depende del %wt de CNTs, no es posible describir un valor fijo hasta abordar la sección del DOE. Por otro lado, el HDPE molido debe ingresar cuando la mezcla “slurry” este a temperatura ambiente para evitar posibles intercambios de calor que puedan alterar la estructura física de este, considerando sobre todo que tiene un punto de fusión T_m de 129[°C] según el fabricante.

Independientemente de la proporción entre MWCNTs y HDPE en la mezcla (siempre y cuando sea dentro del rango óptimo de CNTs mencionado), al integrar el polímero, la mezcla queda excesivamente seca, lo que imposibilita una dispersión adecuada a la hora de sonicar nuevamente. Por ello, es necesario añadir en esta etapa agua desionizada adicional, con tal de proporcionar las condiciones ideales para que la sonicación sea efectiva. El volumen de agua desionizada adicional es otro parámetro a optimizar que inicialmente entra en el DOE, por ello no se define un valor fijo en concreto.

Ahora, la mezcla de nanocompuesto con agua desionizada se somete nuevamente al proceso de sonicado, con los mismos parámetros expuestos en la **Tabla 2**, dejando nuevamente el tiempo efectivo como otra variable a ser analizada a través del DOE. Antes de desarrollar este proceso, es necesario integrar manualmente con movimientos envolventes la mezcla en los vasos precipitados, con tal de asegurar una dispersión posterior homogénea.

6.2.1.3. Etapa 3: Eliminación de humedad y consolidación de nanocompuesto

Finalizado el proceso de dispersión en la totalidad de la tanda para la producción de 600[g] de nanocompuesto, el material es trasladado y dividido entre 2 bandejas de aluminio, ya que esto propicia un área mayor para la transferencia de calor, lo que acelera el proceso de secado, además de generar un proceso de secado con mayor homogeneidad.

Las bandejas se ingresan nuevamente a la estufa universal, configurando la temperatura a 100[°C] con la trampilla 100% abierta para garantizar una vaporización efectiva de agua y, en simultáneo, evitando temperaturas cercanas al punto de fusión del HDPE empleado. En este caso, el tiempo de exposición al interior de la estufa será hasta dejar el porcentaje de humedad del nanocompuesto hasta un valor mínimo, pues para el proceso de extrusión es vital que el material a procesar este totalmente seco, ya que podría provocar múltiples inconvenientes hasta incluso comprometer la integridad de la máquina. Para determinar si el nanocompuesto que se encontraba en proceso de secado aún contenía un porcentaje de humedad significativo, se analizaba gravimétricamente la masa de este, donde si el valor de la masa era alrededor de 600[g], el agua residual era mínimo y estaba en condiciones para ser extruido. Recalcar además que, en promedio, el tiempo de secado para consolidar el nanocompuesto fluctuaba en un rango de entre 12 a 15 horas de duración.



Figura 83: Nanocompuesto consolidado en formato polvo.

Producto de que el nanocompuesto estaba en formato polvo (**Figura 83**), una vez seco, debía ser almacenado en recipientes sellados, con tal de propiciar un transporte de material seguro y evitar que la humedad del ambiente entrara en contacto.

6.2.2. Diseño experimental

Para el análisis de influencia de las variables asociadas a la manufactura del nanocompuesto sobre su desempeño antifouling utilizamos diseño de experimentos, herramienta ampliamente usada en el desarrollo y optimización de procesos de manufactura con múltiples variables involucradas. A diferencia de un enfoque experimental tradicional, en el que se modifica una variable a la vez manteniendo las demás constantes, el uso de un diseño de experimentos permite reducir considerablemente la cantidad de ensayos necesarios sin sacrificar la validez estadística de los resultados obtenidos.

En línea con lo anterior y considerando los parámetros mencionados previamente que se buscaba incluir dentro del diseño experimental para su optimización, se plantea la siguiente relación factor-parámetro.

Tabla 3: Definición de factores para elaboración de DOE.

Factor	Parámetro
A	Concentración de CNTs
B	Tiempo de sonicado CNTs/agua desionizada
C	Tiempo de secado a consistencia “slurry”
D	Tiempo de sonicado CNTs/HDPE

Como se observa en la tabulación anterior, los factores que involucraban la relación entre la masa de los MWCNTs y la masa de HDPE con el volumen de agua desionizada, inicialmente considerados dentro del DOE, fueron posteriormente descartados. La razón principal de esta decisión se fundamenta en un criterio de predominancia, pues si bien ambos factores resultan relevantes para la manufactura del nanocompuesto en formato polvo, y de su correcta nivelación depende en gran medida que la dispersión de los nanotubos sea efectiva, su

incorporación al DOE incrementaba considerablemente los recursos requeridos para mantener un análisis de Resolución IV, aspecto de suma importancia dado el carácter preliminar de esta ruta de manufactura y de los análisis asociados a este tipo de diseño experimental. A esto se suma que, al considerarse en conjunto con los factores B y D (correspondientes a los tiempos de sonicación), su inclusión podría interpretarse como cierta redundancia, dado que estos últimos también buscan capturar la influencia del fenómeno de dispersión sobre el desempeño antifouling de los MWCNTs en la superficie del nanocompuesto, incluso de manera más directa, al describir explícitamente un parámetro que define uno de los dos mecanismos de dispersión empleados en la metodología de producción global.

Por otro lado, existen diversos parámetros adicionales que también podrían haber sido considerados como factores dentro del DOE, tales como las revoluciones de giro de la base del nivelador durante la sonicación, el tipo de punta empleada en el proceso, la presencia o ausencia de rotación durante la sonicación, y la amplitud de onda utilizada. La exclusión de estos parámetros responde, en primer lugar, al mismo criterio de recursos y viabilidad experimental mencionado anteriormente, dado que la incorporación de cada factor adicional al diseño exige duplicar el número de corridas necesarias para mantener una Resolución IV, o bien sacrificar dicha resolución en favor de un mayor número de factores, comprometiendo la confiabilidad de las conclusiones obtenidas. En segundo lugar, varios de estos parámetros (como las revoluciones de giro de la base del nivelador y la presencia de rotación durante la sonicación) fueron mantenidos como condiciones fijas y controladas a lo largo de todo el estudio, precisamente por su estrecha relación con los mecanismos de dispersión ya evaluados a través de los tiempos de sonicación, lo que nuevamente plantea un riesgo de redundancia informativa dentro del análisis. En tercer lugar, parámetros como el tipo de punta sonicadora empleada o la amplitud de onda utilizada corresponden más bien a características o configuraciones del equipo de sonicación, las cuales, una vez seleccionadas y fijadas al inicio de la investigación en función de la disponibilidad del laboratorio, no resultaba práctico ni necesario variar dentro del alcance de este estudio en particular. No obstante, estos parámetros quedan disponibles como posibles factores a incorporar en futuros diseños experimentales que busquen profundizar aún más en la optimización del proceso de manufactura del nanocompuesto, particularmente en investigaciones orientadas específicamente a estudiar en detalle el mecanismo de dispersión por sonicado.

Tras la definición de los factores a analizar, se procede a establecer un rango de valores máximo y mínimo para cada uno de estos. Estas magnitudes fueron definidas en base a pruebas experimentales desarrolladas previamente al inicio del proceso experimental, y representan un rango adecuado para propiciar una trabajabilidad suficiente en cada combinación de factores a producir.

Tabla 4: Magnitud mínima y máxima asociada a cada factor del DOE.

Factores	Mínimo (-)	Máximo (+)
A	2%	6%
B	12[<i>min</i>]	18[<i>min</i>]
C	3[<i>h</i>]	5[<i>h</i>]
D	18[<i>min</i>]	24[<i>min</i>]

Dado que el número de factores involucrados en este estudio corresponde a cuatro, se optó inicialmente por un diseño de tipo factorial, el cual permite evaluar de manera simultánea el efecto individual de cada factor, así como las posibles interacciones existentes entre ellos (aspecto particularmente relevante considerando la naturaleza multifactorial del proceso de manufactura de este tipo de nanocompuestos). Sin embargo, un diseño factorial completo para cuatro factores implica un total de 2^4 configuraciones posibles (16), lo cual representa una cantidad considerable de tiempo y recursos a invertir. Por esta razón, se optó por un DOE de tipo factorial fraccionado 2^{k-p} , donde p corresponde a los factores que se representan como combinación de los demás (generadores de diseño). En este sentido, se propone el siguiente procedimiento del tipo 2^{6-1} (fracción 1/2), tabulado a continuación:

Tabla 5: Diseño experimental fraccionado.

Factores = 4	Diseño de la base = 4;8	Resolución = IV
Corridas = 8	Réplicas = 1	Fracción = 1/2
Bloques = 0	Puntos centrales = 0	
Generadores del diseño: D = ABC		

La selección de los generadores de diseño se realizó siguiendo el criterio de mínima aberración, el cual permite identificar, entre todas las posibles fracciones de un diseño 2^3 , aquella que minimiza el número de confusiones (también denominado comúnmente como alias en el contexto anglosajón) de menor orden, optimizando así la información obtenida dado el número reducido de corridas disponibles [161].

De acuerdo con la relación de definición resultante ($I = ABCD$), el diseño obtenido corresponde a uno de Resolución IV, lo que implica que los efectos principales se encuentran libres de confusión tanto entre sí como respecto a las interacciones de dos factores, aunque estas últimas sí pueden confundirse entre ellas (por ejemplo, la interacción AB se confunde con CD). Esta condición resulta particularmente adecuada considerando que el objetivo de esta etapa corresponde a un análisis orientado a identificar, con un mayor grado de confianza, cuáles de los cuatro factores presentan mayor influencia sobre el desempeño antibiofouling del nanocompuesto, permitiendo además una estimación razonable de posibles interacciones de dos factores, sin comprometer la interpretación de los efectos principales. Esta decisión se sustenta en el principio de escasez de efectos (sparsity of effects), ampliamente utilizado en diseño de experimentos, según el cual los efectos principales suelen tener una magnitud considerablemente mayor que las interacciones de orden superior en la mayoría de los sistemas físicos y de manufactura [161].

En cuanto a la ausencia de réplicas, puntos centrales y bloques, estas decisiones responden igualmente a restricciones de tiempo y recursos experimentales propias de esta etapa exploratoria. La ausencia de réplicas impide estimar directamente el error puro del experimento, mientras que la omisión de puntos centrales se justifica por tratarse de un diseño orientado a la identificación de efectos principales y no a la evaluación de curvatura en la respuesta, aspecto que podría abordarse en una etapa posterior de optimización. Finalmente, no se incorporaron bloques al no existir fuentes de variabilidad sistemática identificadas (como distintos lotes de material o condiciones ambientales variables) que requirieran ser controladas mediante este mecanismo.

Tabla 6: Configuración de corridas de DOE.

Número corrida	A	B	C	D	Respuesta
1	+	+	+	+	
2	-	+	-	+	
3	+	+	-	-	
4	-	+	+	-	
5	+	-	+	-	
6	-	-	-	-	
7	+	-	-	+	
8	-	-	+	+	

Una vez recopilados los datos correspondientes a cada configuración experimental, se utilizará el software Minitab Statistical 22 para estimar los efectos principales y las interacciones entre los factores considerados en el DOE. Por otra parte, la variable de respuesta que será analizada e incorporada en el diseño se describirá en las secciones posteriores de este documento.

Adicionalmente, con el fin de evitar posibles confusiones, es necesario recalcar que cada una de las 8 corridas contempladas en el DOE fue desarrollada siguiendo exactamente el mismo procedimiento de manufactura del nanocompuesto en formato polvo descrito en la sección anterior, variando únicamente los niveles correspondientes a cada uno de los factores considerados dentro del diseño.

6.2.3. Extrusión de polvo

En total, se produjeron 4,8[kg] de nanocompuesto en polvo, distribuidos en 8 lotes aislados de 600[g] cada uno, quedando en condiciones adecuadas para ser procesados mediante extrusión y peletizado.

El propósito de someter el nanocompuesto a este procedimiento responde a dos razones fundamentales. En primer lugar, tal como se ha mencionado previamente, el desarrollo de un protocolo de manufactura escalable y potencialmente comercializable a nivel industrial

constituye uno de los objetivos transversales de esta investigación, por lo que otorgar al material un formato tipo pélet resulta idóneo para dicho fin, al facilitar su trabajabilidad, traslado y almacenamiento, además de reducir la generación de polvos en el ambiente durante su manipulación. En segundo lugar, uno de los aspectos críticos en la manufactura de un nanocompuesto corresponde a lograr una adecuada dispersión de los MWCNTs a lo largo de la matriz polimérica; en este sentido, y tal como se ha discutido a lo largo de este documento, uno de los mecanismos empleados para propiciar dicha dispersión corresponde al mezclado por corte (shear-mixing), rol que desempeña precisamente el proceso de extrusión.

En cuanto al procedimiento experimental, se empleó una extrusora de doble tornillo corrotante, marca Kerke, modelo KTE-25D (**Figura 84**), con una relación longitud/diámetro (L/D) de 1,55. El barril del equipo contaba con 8 zonas de calefacción, de las cuales la primera (Zona 1) no disponía de calefactor, mientras que las zonas restantes (Zona 2 a Zona 8) contaban con calefactores independientes, cada uno con seteo de temperatura controlable de forma individual. Adicionalmente, el barril incorporaba una chimenea de fuga destinada a la evacuación de vapor de agua generado durante el proceso. De manera similar, el dado de extrusión contaba con una resistencia calefactora controlable y una salida tubular doble, de aproximadamente 2[mm] de diámetro cada una, lo que permitió obtener un material extruido con un diámetro final de entre 2 y 4[mm], considerando los fenómenos de hinchamiento y estiramiento característicos de los materiales y compuestos poliméricos posteriores a la extrusión, valor considerado adecuado según los estándares habituales de la industria [162].



Figura 84: Extrusora Kerke KTE-25D para peletizado de nanocompuesto.

Para el procesamiento de HDPE, las temperaturas de barril se mantienen típicamente entre 150[°C] y 220[°C] a lo largo de las distintas zonas [163], y la selección del perfil adecuado es especialmente crítica en nanocompuestos, donde una temperatura excesiva puede provocar la degradación térmica del polímero o la aglomeración de las nanocargas, mientras que una temperatura insuficiente puede resultar en una fusión incompleta y una dispersión deficiente de los nanotubos de carbono en la matriz de HDPE.

El perfil de temperaturas distribuido en las zonas del barril se puede visualizar en la figura posterior.

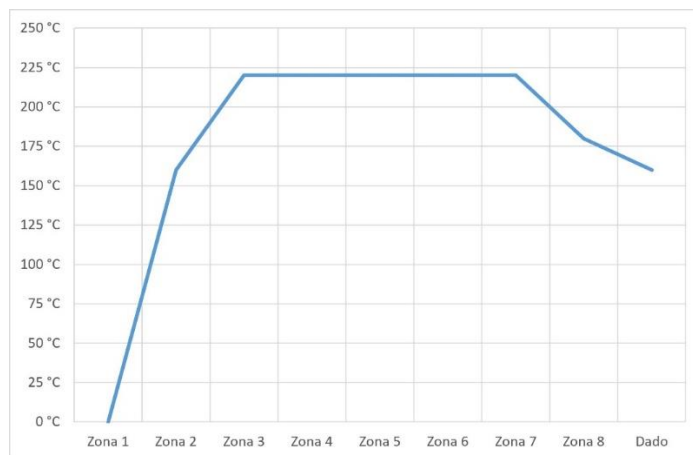


Figura 85: Distribución de temperaturas en barril para proceso de extrusión.

La distribución de temperaturas de extrusión se estableció considerando el rango típico de extrusión del HDPE mencionado anteriormente, adoptando un perfil ascendente-descendente característico de los procesos de extrusión de termoplásticos, además de la realización de pruebas experimentales previas orientadas a optimizar un flujo adecuado del material a lo largo del barril (Figura 82). La Zona 1, correspondiente a la sección de alimentación, se mantuvo sin calentamiento con el objetivo de evitar la fusión prematura del material en esta etapa, previniendo con ello problemas de apelmazamiento o adherencia del nanocompuesto en polvo a las paredes del tornillo antes de ingresar a la zona de transporte y compresión. A partir de la Zona 2, la temperatura se incrementó progresivamente ($160[^\circ\text{C}]$) para iniciar de forma gradual el proceso de fusión del material, alcanzando y manteniendo el límite superior del rango recomendado ($220[^\circ\text{C}]$) entre las Zonas 3 y 7, con el fin de asegurar una fusión completa y homogénea del HDPE, así como una adecuada dispersión de los MWCNTs dentro de la matriz polimérica fundida. Finalmente, hacia las últimas etapas del proceso (Zona 8 y dado), la temperatura se redujo progresivamente hasta $180[^\circ\text{C}]$ y $160[^\circ\text{C}]$ respectivamente, con el objetivo de incrementar la viscosidad del fundido antes de su salida, favoreciendo una mejor estabilidad dimensional de la hebra extruida y reduciendo el efecto de hinchamiento post-extrusión discutido anteriormente, al mismo tiempo que se facilita su posterior enfriamiento y manejo.

Por otro lado, las revoluciones por minuto de los tornillos de extrusión se mantuvieron en un rango de entre 40 y $60[\text{rpm}]$, valores que, a partir de ensayos experimentales previos, resultaron ser adecuados para mantener un flujo estable considerando el comportamiento pseudoplástico del nanocompuesto frente al aumento de temperatura. Si bien esta magnitud representa una tasa de corte (shear rate) relativamente baja para este tipo de procesamiento ($4,2$ a $6,2[\text{rad/s}]$), equivalente en escala logarítmica a valores de $0,62$ y $0,8$ respectivamente, dicho rango se mantiene dentro de la región típica descrita por la función de ley de potencia característica de este tipo de fluidos no newtonianos (**Figura 49**).

Esta decisión se sustenta, además, en el elevado MFI que presenta el HDPE empleado en esta investigación, característica que favorece un flujo eficiente del material a lo largo del barril incluso bajo condiciones de procesamiento relativamente moderadas, sin requerir tasas de corte excesivamente altas para lograr una adecuada fusión, homogeneización y transporte del nanocompuesto. De hecho, emplear velocidades de rotación excesivamente altas en un material con un MFI ya elevado podría generar un esfuerzo de corte innecesario sobre el nanocompuesto, incrementando el riesgo de fractura de los MWCNTs sin aportar un beneficio adicional significativo en términos de procesabilidad del material.

Una vez finaliza la extrusión del material de cada una de las 8 configuraciones distintas derivadas del DOE, se procede a su peletización a través de un granulador de corte marca Kerke, parte de la línea productiva de la misma extrusora, entregando el formato adjunto en la *Figura 86*.



Figura 86: Nanocompuesto en formato pélet.

6.3. Compactación de pélet

La compactación del pélet se desarrolló en el Departamento de Diseño y Manufactura de la sede Viña del Mar de la Universidad Técnica Federico Santa María, mediante una prensa hidráulica de compresión fabricada por Qingdao Jiuzhou Jucai Machine Co., Ltd. (China, *Figura 87*), equipada con placas calefactoras ($40 \times 40[cm]$), sistema de control de temperatura independiente para cada placa, temporizador de ciclo y un manómetro con regulador de presión integrado (máximo y mínimo). Cabe mencionar que, al momento de realizar cualquier operación de compactación, las placas debían ser cubiertas con láminas de teflón, con el fin de evitar posibles adherencias del material una vez alcanzados los puntos de mayor temperatura durante el proceso.



Figura 87: Compactadora Qingdao Jiuzhou Jucai Machine.

Inicialmente, se empleó un molde de acero al carbono (fabricado a través de waterjet cutting, disponible en el Departamento de Diseño y Manufactura) con dimensiones internas de $12 \times 8[cm]$ y $4[cm]$ de espesor con el fin de ajustar los parámetros de operación óptimos para el nanocompuesto (tiempo, presión y temperatura de compresión), utilizando para ello material peletizado excedente destinado específicamente a este tipo de pruebas. Estas pruebas de optimización preliminares fueron complementadas, además, con tabulaciones experimentales previamente desarrolladas (cortesía de Green Engineering Group). En términos generales, el proceso de compactado se dividió en dos etapas: una primera etapa de pre-compactado, orientada a aplicar una presión mínima sobre el material contenido en el molde, manteniendo al mismo tiempo un flujo de calor constante que permitiera asentar el material de manera uniforme a lo largo de la geometría del molde; e inmediatamente después, una segunda etapa de compactado propiamente tal, desarrollada a alta presión.

En base a lo anterior, se establecieron finalmente los siguientes parámetros de operación para el procesamiento del pélet de nanocompuesto:

Tabla 7: Parámetros de compactación de nanocompuesto.

Pre-compactado	
Tiempo	20[<i>min</i>]
Temperatura	260[°C]
Presión	2[MPa]
Compactado	
Tiempo	20[<i>min</i>]
Temperatura	260[°C]
Presión	10[MPa]

Idealmente, la presión del pre-compactado debía ser nula, aspecto que no pudo propiciarse debido a que el equipo de compresión se encontraba configurado para cerrar sus placas únicamente a partir de 2[MPa]. Asimismo, se observa que la temperatura de compactado empleada resulta considerablemente elevada en comparación con la temperatura de fusión T_m de la matriz polimérica utilizada, diferencia que se explica principalmente por la

naturaleza del calentamiento por conducción propio del moldeo por compresión, el cual requiere temperaturas de placa superiores a la temperatura de fusión nominal del polímero con el fin de asegurar una fusión homogénea a lo largo de todo el espesor del molde, considerando además la menor área superficial de contacto característica del formato pélet respecto al polvo, y el efecto de la mayor viscosidad del fundido asociado a la incorporación de los MWCNTs.

Adicionalmente, a través de estas pruebas preliminares fue posible establecer un parámetro adecuado de masa de llenado del molde por centímetro cúbico de $0,12[g/cm^3]$, dado que resulta fundamental que, al momento del compactado, el material logre rellenar en su totalidad la cavidad del molde; en caso contrario, pueden generarse fluctuaciones indeseadas en la transferencia de calor por conducción desde las placas de compactación, así como la formación de cavidades o vacíos en la placa de nanocompuesto moldeada.

Por otro lado, fue necesario desarrollar un proceso similar de optimización para determinar los parámetros adecuados de procesamiento del HDPE puro en formato pélet, dado que este material sería empleado como control, permitiendo comparar los resultados de las caracterizaciones antibiofouling y mecánicas entre el material de origen y el nanocompuesto desarrollado. Los parámetros de operación establecidos para este caso corresponden a los siguientes:

Tabla 8: Parámetros de compactación de HDPE.

Pre-compactado	
Tiempo	20[<i>min</i>]
Temperatura	160[°C]
Presión	2[<i>MPa</i>]
Compactado	
Tiempo	20[<i>min</i>]
Temperatura	160[°C]
Presión	10[<i>MPa</i>]

Al igual que en el caso del moldeo del nanocompuesto, el razonamiento para establecer una temperatura de compactación elevada respecto al punto de fusión del HDPE resulta similar, aunque dejando de lado las modificaciones provocadas por la incorporación de los MWCNTs, motivo por el cual, en este caso, la diferencia respecto a la temperatura de fusión es considerablemente menor (30[°C]). De manera análoga, mediante estos procedimientos experimentales fue posible determinar una masa ideal de llenado del molde por centímetro cúbico de $0,1[g/cm^3]$ para el HDPE puro.

Adicionalmente, con el propósito de optimizar en la mayor medida el proceso de compactación y lograr una transferencia de calor por conducción lo más uniforme posible entre las placas calefactoras y el material, se desarrolló una medición de temperaturas por secciones, dividiendo cada placa en una cuadrícula de 16 zonas ($4 \times 4[cm]$ cada cuadrícula), tanto en la placa superior como en la inferior de la compactadora, empleando una termocupla y manteniendo una temperatura fija de referencia de 250[°C]. A partir de esta medición, fue

posible identificar si existían zonas con gradientes de temperatura significativos dentro de las placas, información que permitió evitar posicionar el material a moldear en proximidad a dichas zonas durante el proceso de compactación.

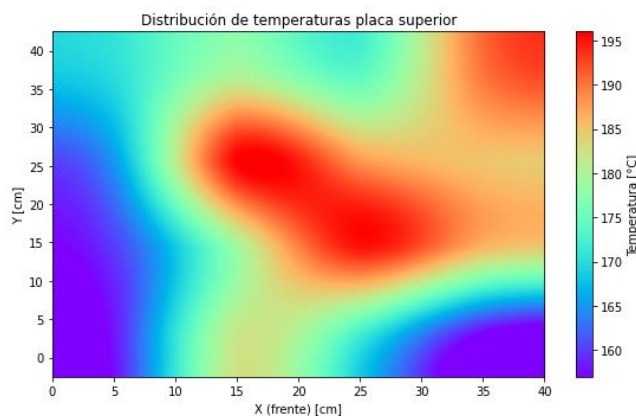


Figura 88: Distribución de temperaturas en placa superior de compactadora.

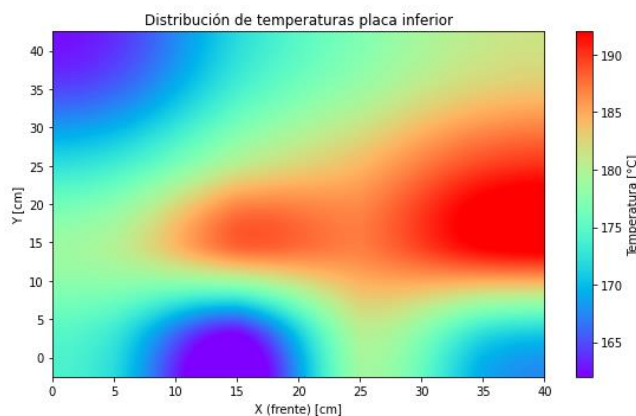


Figura 89: Distribución de temperaturas en placa inferior de compactadora.

Como se observa en ambas figuras, se genera una zona donde la temperatura se distribuye de forma relativamente uniforme, junto con otras zonas donde el gradiente de temperatura resulta significativo, por lo que se determinó posicionar tanto los moldes como el material dentro de la región comprendida entre los 20 y 40[cm], considerando tanto el eje X como el eje Y de la placa (según la referencia impuesta en las figuras aludidas). Cabe destacar que, si bien la temperatura de referencia configurada en el panel de control correspondía a 250[°C], las mediciones registradas alcanzaron valores máximos de alrededor de 200[°C], discrepancia que podría explicarse por pérdidas de calor por convección al haberse realizado la medición con las placas abiertas y en contacto directo con el ambiente, además de la posible influencia de la disposición espacial de las resistencias calefactoras, o bien de imprecisiones propias del instrumento de medición empleado.

Por otro lado, al finalizar cada proceso de compactación, y con el propósito de mitigar la manifestación del fenómeno de warping (considerando que la compactadora no contaba con un sistema de enfriamiento integrado que permitiera regular la tasa de enfriamiento o cooling

rate), el molde con el material en su interior era extraído de las placas calefactoras y enfriado a temperatura ambiente mediante la aplicación de placas de acero de peso significativo sobre su superficie, buscando propiciar una distribución uniforme de fuerzas normales tanto sobre la placa de nanocompuesto como sobre la de HDPE moldeada, obteniendo finalmente placas como la expuesta en la **Figura 90**.



Figura 90: Placa de nanocompuesto generada por compactación en molde inicial de 12×8[cm].

6.4. Caracterizaciones

En esta sección se describen los distintos procedimientos de caracterización empleados en la presente investigación, orientados a evaluar el desempeño mecánico y antibiofouling del nanocompuesto manufacturado, en comparación con el HDPE puro utilizado como material de control.

Primero se abordan las normas y ensayos mecánicos considerados (tracción, flexión, dureza e impacto). Posteriormente, se describe el diseño y desarrollo del ensayo antibiofouling, incluyendo la preparación de probetas y su tratamiento superficial mediante decapado láser, así como las condiciones del ensayo en ambiente marino real. Finalmente, se presenta la caracterización de las propiedades superficiales del material mediante ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido (SEM), evaluaciones que complementan la interpretación de los resultados antibiofouling

6.4.1. Normas, probetas y propiedades mecánicas

Para la caracterización de las propiedades mecánicas de las tres configuraciones evaluadas (nanocompuesto 2%wt MWCNTs, nanocompuesto 6%wt MWCNTs y HDPE de control), se fabricaron nuevos moldes de acero al carbono mediante waterjet cutting (**Figura 91**). Las dimensiones internas de estos nuevos moldes de compactado correspondían a 22,5 ×

5[cm], manteniendo nuevamente un espesor de 4[cm], dimensiones justificadas en función de los requisitos establecidos por las normas de ensayo mecánico empleadas, y que además permitían mecanizar posteriormente las placas compactadas para otorgarles la forma y dimensiones específicas solicitadas por dichas normas, reduciendo con ello el tiempo de inversión en el proceso de compactación, especialmente considerando que se compactaban tres moldes de manera simultánea en cada ciclo de operación.



Figura 91: Compactación de nanocompuesto en formato pélet.

En cuanto a los ensayos mecánicos realizados, se caracterizaron propiedades de flexión, tracción, dureza e impacto para cada una de las tres configuraciones mencionadas. Estas propiedades resultan fundamentales para describir mecánicamente un material, considerando además que las sollicitaciones y fenómenos de fuerza a los que se someten las tuberías de captación de agua de mar contemplan, en gran medida, este tipo de propiedades [164], por lo que su evaluación resulta sumamente relevante para los fines de esta investigación. Cabe mencionar, asimismo, que para la mayoría de los ensayos mecánicos destinados a materiales poliméricos se solicita un espesor de probeta específico, condición que se cumple para los cuatro tipos de ensayo realizados, por lo que los moldes empleados (al contar por defecto con este espesor) permitieron generar de antemano placas con las dimensiones adecuadas para dichos ensayos.

La totalidad de los ensayos mecánicos fue desarrollada en el Laboratorio de Mecánica de la sede Viña del Mar de la Universidad Técnica Federico Santa María.

6.4.1.1. Ensayos de tracción

Para los ensayos de tracción, las probetas fueron fabricadas en conformidad con la norma ISO 527-2:2012 [165], considerando las dimensiones estipuladas para una probeta de tipo 1B, orientada a probetas mecanizadas. Cabe señalar que, dado que la norma establece que este tipo de probetas son válidas siempre que presenten una longitud igual o superior a 150[mm] (cumpliendo además con el resto de los requisitos geométricos y dimensionales establecidos), las probetas fueron mecanizadas precisamente con una longitud de 150[mm] (para mayor detalle de sus dimensiones, ver Anexo F).

La totalidad de las probetas se obtuvo a partir de las placas rectangulares compactadas de $22,5 \times 5[cm]$, las cuales fueron posteriormente mecanizadas para otorgarles la geometría y dimensiones correspondientes a la probeta normada, mediante una fresadora CNC marca TigerTec, modelo TP408 (**Figura 92**). Para ello, se desarrollaron previamente modelos 3D en el software Fusion 360, empleados posteriormente por la fresadora como referencia para el proceso de mecanizado



Figura 92: Mecanización de placas a través de fresadora CNC TigerTec TP408 para obtención de probetas.

Una vez mecanizadas las probetas, las cuales se presentan en la **Figura 96** y **Figura 97**, se llevó a cabo el ensayo de tracción uniaxial correspondiente en el equipo de ensayos universal Zwick Roell, línea Pro Line, obteniéndose las curvas de esfuerzo-deformación para cada uno de los ensayos realizados. Durante la ejecución de los ensayos, resultó fundamental asegurar un montaje adecuado de las probetas, con el fin de evitar la influencia de factores externos que pudiesen afectar los resultados de la medición o comprometer la validez del ensayo.

6.4.1.2. Ensayos de flexión

Para los ensayos de flexión, el procedimiento y las probetas se desarrollaron en conformidad con la norma ISO 178:2019 [166]. La fabricación y mecanización de las probetas resultó similar a la descrita para los ensayos de tracción, modificando únicamente su forma y dimensiones, dado que la norma establece una geometría rectangular, con una longitud de $80[mm]$ y un ancho de $10[mm]$. En cuanto al ensayo propiamente tal, se realizó un ensayo de flexión en tres puntos (**Figura 93**), empleando el mismo equipo de ensayos universal utilizado para los ensayos de tracción.



Figura 93: Ensayo de flexión de 3 puntos sobre probeta de nanocompuesto realizado en equipo Zwick Roell Pro Line.

6.4.1.3. Ensayos de impacto

El procedimiento de fabricación de las probetas empleadas para este tipo de ensayos resultó exactamente el mismo que el descrito para las probetas de flexión, dado que la norma ISO 179-1:2023 [167], correspondiente a ensayos de impacto Charpy no instrumentados para materiales poliméricos, indica que las dimensiones y geometría de la probeta son equivalentes. Cabe destacar que dicha norma señala explícitamente que el ensayo puede realizarse sin entalladura para este tipo de materiales, motivo por el cual se optó por emplear la geometría totalmente rectangular. Al momento de realizar el ensayo de impacto sobre las tres configuraciones evaluadas, y a diferencia de los ensayos anteriores, se empleó un equipo de ensayo de tenacidad marca TIME, modelo JB-300WA (*Figura 94*).



Figura 94: Ensayo de tenacidad (impacto Charpy) sobre probeta de HDPE realizado en equipo TIME JB-300WA.

6.4.1.4. Ensayos de dureza

Los ensayos de dureza presentaron un procedimiento particular respecto a los anteriores, dado que, al tratarse de mediciones realizadas en puntos localizados y de reducida extensión sobre la superficie del material, la norma ISO 868:2003 [168] (correspondiente a ensayos de dureza por indentación) únicamente requiere un área limpia, lisa y uniforme de $20 \times 20[mm]$ por cada medición. Esto permitió emplear cualquiera de las placas o probetas previamente fabricadas para los demás ensayos, siempre que cumplieran con dichos requisitos superficiales. El ensayo se desarrolló sobre placas compactadas excedentes, empleando un durómetro Universal Meldic, modelo TH722 (**Figura 95**), adecuado para materiales de alta dureza como el HDPE y sus nanocompuestos.



Figura 95: Durómetro Universal Meldic TH722 empleado para ensayos de dureza.

Para finalizar, es necesario mencionar que las normas empleadas, en términos generales, solicitan la realización de 10 ensayos para que la propiedad medida del material sea considerada válida y representativa. No obstante, dichas normas dejan explícitamente estipulado que, en casos excepcionales, este número puede modificarse, siempre que exista acuerdo entre los responsables de la investigación al respecto. En línea con lo anterior, se decidió desarrollar 5 ensayos para validar cada propiedad evaluada en cada una de las configuraciones de material trabajadas.

A modo de resumen, se adjunta a continuación una tabulación con los ensayos realizados, junto con las dimensiones principales de cada probeta correspondiente, el número total de ensayos desarrollados y la norma asociada a cada uno.

Tabla 9: Resumen de ensayos mecánicos realizados.

Ensayo mecánico	Norma	Dimensiones probeta	Número de ensayos (Nanocompuesto 2%, 6% y HDPE control)
Tracción	ISO 527-2:2012	150[mm] de longitud	15
Flexión	ISO 178:2019	80 × 20[mm]	15
Impacto	ISO 579-1:2023	80 × 20[mm]	15
Dureza	ISO 868:2003	80 × 20[mm]	15

Cabe destacar a la memorista Aghemio A., quien se encargó del modelado de las probetas en el software Fusion 360, así como del desarrollo del proceso de mecanizado en la fresadora CNC.



Figura 96: Probetas de HDPE control para ensayos mecánicos.



Figura 97: Probeta de nanocompuesto para ensayos mecánicos de tracción.

6.4.2. Ensayo antibiofouling en ambiente relevante

El ensayo antibiofouling en ambiente relevante se desarrolló en el Molo de Abrigo de la ciudad de Valparaíso. Para que este tipo de ensayo sea considerado válido, la norma ISO 21716-1:2020 [169] establece como requisito metodológico general el empleo de paneles de ensayo replicados, preparados bajo las mismas especificaciones y condiciones, además de paneles de control replicados, sin fijar un número exacto de réplicas ni una duración específica, dejando estos parámetros sujetos al DOE particular de cada estudio. En este sentido, se decidió emplear un mínimo de 4 placas por cada evaluación antibiofouling a considerar, valor que supera el mínimo de dos réplicas sugerido en la literatura técnica para este tipo de ensayos, junto con un tiempo prolongado de exposición del material al ambiente marino, correspondiente en este caso a un período total de 8 semanas. En base a lo anterior, se decidió extraer las placas sumergidas cada 2 semanas, lo que se traduce en un total de 36 placas retiradas por cada visita de evaluación

Las placas destinadas a este ensayo presentaban dimensiones de $3,5 \times 3,5[cm]$, área considerada suficiente para propiciar un posible crecimiento de biomasa sobre su superficie, además de ajustarse adecuadamente a las dimensiones de los bastidores disponibles para su montaje.

En cuanto a la obtención de estas placas, se utilizaron los mismos moldes de $22,5 \times 5[cm]$ y $4[cm]$ de espesor empleados para la fabricación de las placas destinadas a los ensayos mecánicos, generándose placas compactadas para cada una de las 8 corridas del DOE, así como para el HDPE de control.

Tanto a las placas de nanocompuesto como a las de HDPE puro se les realizó, posteriormente, un proceso de decapado láser, con el propósito de evitar el encapsulamiento de los MWCNTs al interior del material, producto de la capa superficial de polímero formada por el compactado, y propiciar la manifestación de las propiedades que estos otorgan a la superficie del nanocompuesto (rugosidad, hidrofobicidad, entre otras); en el caso del HDPE, este mismo procesamiento superficial se aplicó con el fin de asegurar condiciones equivalentes entre ambos materiales, permitiendo con ello una comparación válida entre configuraciones. Este proceso se llevó a cabo mediante una cortadora láser marca Jinan, modelo 1390, disponible en el Departamento de Diseño y Manufactura mencionado anteriormente. Los parámetros de decapado láser, tanto para el nanocompuesto como para el HDPE, fueron determinados a través de pruebas experimentales previas e iterativas, con el fin de asegurar que el material superficial no sufriera deterioro o degradación producto de una exposición excesiva a altas temperaturas. Dichos parámetros se tabulan a continuación:

Tabla 10: Parámetros de decapado láser.

Decapado nanocompuesto 2%wt y 6%wt	
Velocidad avance	200[mm/s]
Potencia	35%
Decapado HDPE control	
Velocidad avance	200[mm/s]
Potencia	23%

Cabe destacar que la potencia de decapado requerida para el nanocompuesto resultó considerablemente mayor a la empleada para el HDPE de control, tal como se puede observar en la tabla adjunta. Esta diferencia puede explicarse principalmente por la elevada conductividad térmica que aportan los MWCNTs a la matriz polimérica, la cual favorece una mayor disipación lateral del calor generado por el láser hacia el material circundante, dificultando alcanzar localmente la temperatura de ablación necesaria (fenómeno similar a lo que ocurría para el caso de compactado), por lo que fue necesario incrementar la potencia aplicada al nanocompuesto para compensar dicha disipación y lograr un decapado superficial efectivo, equivalente al obtenido en el HDPE puro.

El proceso de decapado láser se aplicó directamente sobre las placas compactadas provenientes de los moldes, generándose la geometría de $3,5 \times 3,5[cm]$ mediante el software LaserWork V6. Una vez realizado el decapado en cada placa (**Figura 98**), se procedió al corte de las probetas antibiofouling mediante corte manual, empleando un banco especializado con el fin de evitar fluctuaciones durante el proceso de corte. Esta decisión se sustenta en que el corte directo mediante láser podría provocar degradación del material, además de generar una exposición ambiental potencialmente peligrosa, mientras que no se contaba, por otro lado, con un sistema de mecanizado adecuado para lograr un corte fino de estas dimensiones.



Figura 98: Placas de nanocompuesto con decapado laser.

Una vez obtenidas las probetas, estas fueron montadas en bastidores de PMMA, registrándose un código de identificación individual para cada una mediante el uso de una herramienta Dremel, con el fin de diferenciarlas de manera unívoca. Asimismo, se registró la

masa inicial de cada probeta previa a su sumersión, con el objetivo de realizar posteriormente los ensayos gravimétricos correspondientes, destinados a cuantificar la adherencia de biomasa una vez las probetas fueran retiradas del mar. Los bastidores con las placas montadas (**Figura 99**) fueron dispuestos al interior de una jaula de acero inoxidable, en conjunto con un sistema de poleas, al cual fue necesario realizar mantención previa antes de su utilización.



Figura 99: Placas de nanocompuesto montadas en bastidores para ensayo antibiofouling.

El ensayo se llevó a cabo en cooperación con la Armada de Chile, institución que colaboró en el proceso de sumersión de las probetas en el Molo de Abrigo de Valparaíso. Dicha sumersión se desarrolló desde el martes 12 de mayo de 2026 hasta el martes 7 de julio de 2026, completando así las 8 semanas de exposición requeridas.

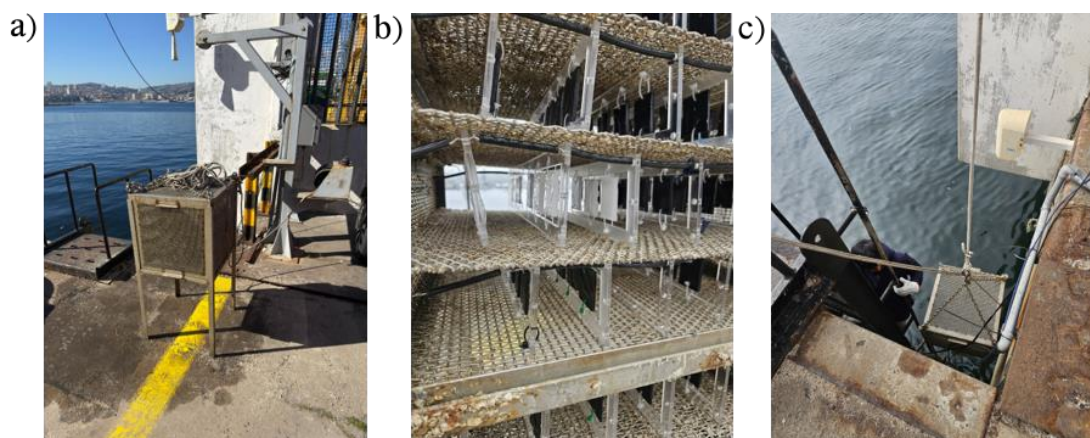


Figura 100: a) Estación para ensayos de sumersión, b) Probetas de HDPE control y nanocompuesto en bastidores al interior de jaula, c) Sumersión de placas montadas en jaula. Molo de Abrigo, Valparaíso.

En base a la medición de masa adherida obtenida en cada evaluación, se busca determinar si existen diferencias significativas en el desempeño antibiofouling entre las configuraciones de nanocompuesto de 2%wt, 6%wt y el HDPE de control, empleándose además dicha medición como variable de respuesta para el análisis de optimización de los parámetros de manufactura considerados en el DOE descrito previamente.

6.4.3. Caracterizaciones superficiales

Para la caracterización superficial, se emplearon probetas excedentes con superficie previamente decapada, correspondientes a las tres configuraciones de material evaluadas (nanocompuesto 2%wt, 6%wt y HDPE de control).

6.4.3.1. Ángulo de contacto

En primer lugar, se realizó la medición del ángulo de contacto mediante un equipo ubicado en el Departamento de Química y Medio Ambiente de la Casa Central de la Universidad Técnica Federico Santa María. Dicho equipo (**Figura 101**), originalmente diseñado para una investigación previa, fue facilitado para realizar las mediciones correspondientes a este trabajo. En términos generales, el sistema contaba con una plataforma de altura regulable para posicionar la placa a medir, y una estructura tipo pinza en su parte superior destinada a fijar la pipeta. Asimismo, incorporaba una cámara Navitar Zoom 7000, con lente regulador de enfoque e intensidad de luz, conectada directamente a un computador para visualizar en tiempo real el depósito de la gota sobre la superficie.

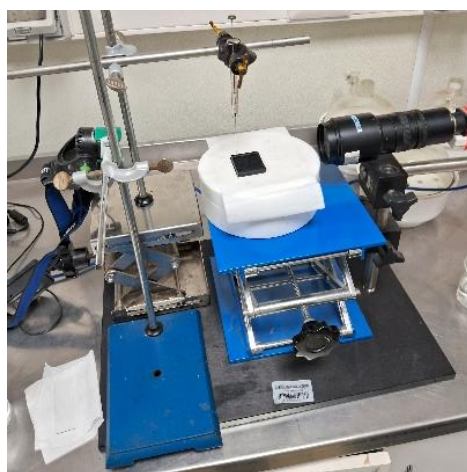


Figura 101: Equipo de medición de ángulo de contacto.

En concreto, la medición del ángulo de contacto se realizó empleando agua desionizada, con un volumen de $5[\mu L]$ por gota depositada, valor ampliamente empleado en mediciones de ángulo de contacto estático por minimizar los efectos gravitacionales y favorecer una medición precisa [170]. La medición se llevó a cabo sobre dos placas de $3,5 \times 3,5[cm]$ por cada configuración de material, y con el fin de evaluar indirectamente la homogeneidad y dispersión superficial del nanocompuesto, se realizaron 7 mediciones en distintas zonas de la superficie de cada placa. Una vez capturadas las imágenes correspondientes a cada gota depositada, expuestas a modo de ejemplo en la **Figura 115**, se procedió a la medición del ángulo de contacto mediante el software ImageJ (ampliamente utilizado en investigaciones para el análisis de imágenes) y su plugin Drop_Analysis, orientado específicamente a la medición de ángulos de contacto. Cada ángulo de contacto obtenido fue registrado individualmente, alcanzando un total de 14 mediciones por cada configuración de material.

Adicionalmente, a modo de corroboración, se realizaron mediciones de ángulo de contacto sobre la superficie no decapada de la placa correspondiente a la configuración de 6%wt, con el propósito de determinar si el encapsulamiento de los MWCNTs al interior del material afectaba de manera significativa las propiedades superficiales evaluadas.

6.4.3.2. Morfología SEM

Con el propósito de caracterizar la morfología superficial de las placas fabricadas, se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en el Departamento de Química y Farmacia de la Universidad de Valparaíso. Para ello, se empleó un microscopio electrónico de barrido ThermoFisher Scientific, modelo Quattro ESEM (**Figura 102**), el cual permitió obtener imágenes de alta resolución de la superficie de los materiales estudiados.

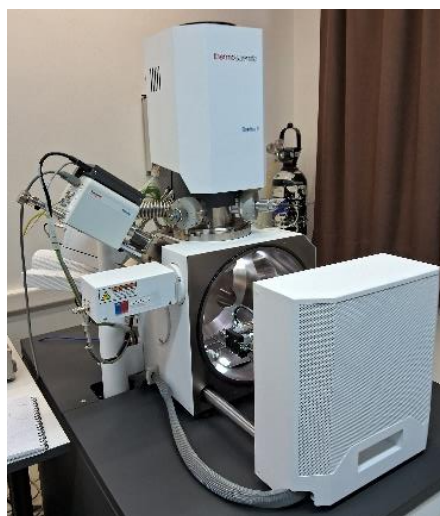


Figura 102: Equipo SEM ThermoFisher Scientific, modelo Quattro ESEM.

Las observaciones se realizaron sobre las superficies previamente decapadas de las tres configuraciones de material evaluadas. En cada configuración se seleccionaron distintas zonas representativas de la superficie con el objetivo de obtener imágenes que permitieran evaluar la homogeneidad morfológica del material y detectar la presencia de eventuales irregularidades superficiales o estructuras de interés.

En el caso de las placas correspondientes a los nanocompuestos, la presencia de MWCNTs proporcionó una conductividad eléctrica suficiente para permitir la obtención de imágenes mediante el modo de bajo vacío del equipo, evitando problemas asociados a la acumulación de carga superficial. Por el contrario, debido al carácter eléctricamente aislante del HDPE, las muestras correspondientes al material de control fueron previamente sometidas a un proceso de recubrimiento con una delgada capa de oro (gold sputtering), con el propósito de conferir conductividad superficial y evitar efectos de carga durante la adquisición de las imágenes.

Para cada una de las zonas analizadas se obtuvieron imágenes a distintos aumentos, abarcando un rango de observación desde aproximadamente 100[μm] hasta 1[μm],

permitiendo evaluar tanto la morfología general de la superficie como características microestructurales de menor escala.

De forma complementaria, se realizó una caracterización mediante SEM de los MWCNTs comerciales empleados en la fabricación del nanocompuesto. Previamente a su observación, los nanotubos fueron acondicionados y depositados sobre sustratos de silicio siguiendo un protocolo específico de preparación de muestras, con el fin de facilitar su manipulación y observación en el microscopio electrónico.

Posteriormente, las imágenes obtenidas en todos los casos fueron procesadas mediante el software ImageJ, permitiendo efectuar un análisis cualitativo y cuantitativo de la morfología superficial de las muestras. A partir de este análisis se evaluó la distribución superficial de los MWCNTs, la presencia de posibles aglomeraciones, diferencias morfológicas entre las configuraciones con 2% y 6% en peso de nanotubos, la eventual aparición de estructuras cristalinas o defectos superficiales, así como la comparación entre la morfología de los nanotubos comerciales y aquellos presentes en el nanocompuesto, con el propósito de identificar posibles alteraciones asociadas al proceso de manufactura. Asimismo, mediante el procesamiento de las micrografías se determinaron mediciones representativas del diámetro de los MWCNTs observados.

Capítulo VII

7. Resultados y Análisis

7.1. Propiedades mecánicas

7.1.1. Tracción

Se analizaron las curvas de carga-deformación correspondientes a cada una de las tres configuraciones de material evaluadas, observándose claras distinciones en su comportamiento mecánico, acentuadas particularmente al comparar las curvas obtenidas para el HDPE de control frente a las de los nanocompuestos con ambos porcentajes de concentración de MWCNTs estudiados.

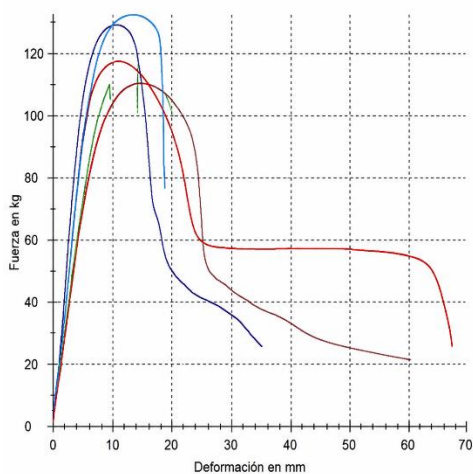


Figura 103: Curvas de carga-deformación de HDPE en ensayo de tracción.

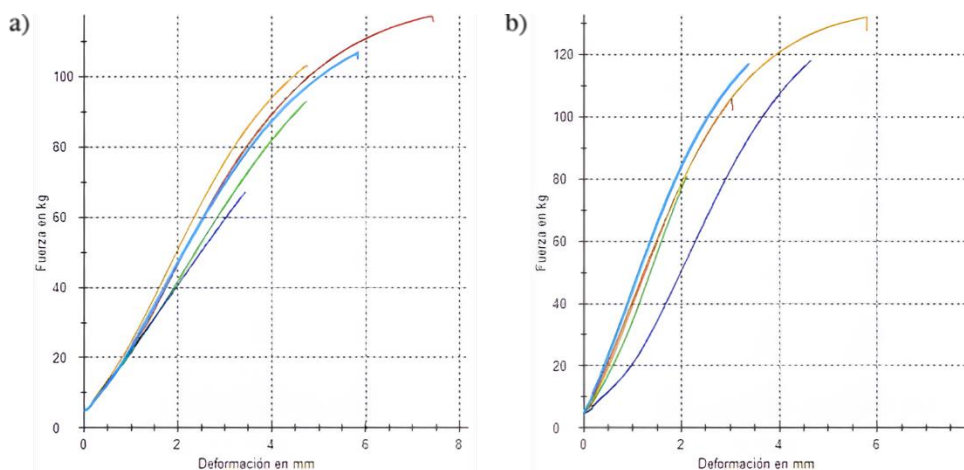


Figura 104: Curvas de carga-deformación de nanocompuesto a) 2% wt MWCNTs y b) 6% wt MWCNTs.

Para el caso de las curvas de carga-deformación de los ensayos de tracción de las probetas de HDPE, expuestas en la **Figura 103**, se observa un comportamiento típico de materiales poliméricos semi-cristalinos sometidos a esfuerzos de tracción, tal como se ejemplifica en la **Figura 37**. En la región previa a la fluencia, se logra visualizar una zona de viscoelasticidad lineal que transiciona hacia una viscoelasticidad no lineal. Posteriormente, se genera una zona donde la carga necesaria para generar deformación disminuye, comportamiento característico del fenómeno de estricción, también conocido como encuellamiento o necking, abordado previamente en este escrito. Esta respuesta a la tracción, y la forma particular de las curvas obtenidas, presenta además una alta dependencia respecto a la tasa de deformación empleada; de hecho, se observa un pico de fluencia particularmente pronunciado en las curvas debido a que el ensayo fue ejecutado a una tasa de deformación relativamente alta ($50[mm/s]$), tal como se ejemplifica en la **Figura 36**. Cabe destacar que solo un único ensayo fue capaz de superar el fenómeno de necking sin sufrir fractura, experimentando una deformación plástica prolongada hasta alcanzar la fractura, con un máximo de deformación de aproximadamente $60[mm]$.

En cuanto a las razones por las cuales la mayoría de las curvas generadas no logró superar la zona de necking, esto se asocia principalmente al fenómeno de warping generado en la geometría de las probetas al momento de la compactación de las placas desde las cuales fueron posteriormente mecanizadas. En concreto, el fenómeno de warping, presente en la gran mayoría de las probetas a lo largo de su superficie, se generó principalmente producto del enfriamiento no controlado que experimentaban las placas al finalizar los ciclos de compactación. Esto se relaciona directamente con la naturaleza semi-cristalina del HDPE, ya que, durante el proceso de enfriamiento posterior a la compactación, el material experimenta una transición desde el estado fundido hacia un estado sólido semi-cristalino, proceso que conlleva una contracción volumétrica considerable debido al reordenamiento de las cadenas poliméricas en estructuras lamelares cristalinas de mayor densidad que la fase amorfa circundante. Cuando este proceso de cristalización y contracción ocurre de manera no homogénea a lo largo del espesor y la superficie de la placa (como consecuencia de un enfriamiento no controlado y, por tanto, de gradientes térmicos pronunciados entre distintas

zonas del material), se generan tensiones internas residuales que, al no poder relajarse de manera uniforme, se traducen macroscópicamente en una deformación geométrica.

A pesar de que este proceso de enfriamiento se realizó a temperatura ambiente, empleando peso distribuido sobre la superficie de las placas con el fin de mitigar dicho fenómeno, los gradientes de temperatura a los que se exponían las placas compactadas seguían siendo sumamente pronunciados, resultando insuficiente esta medida para homogeneizar completamente la contracción volumétrica del material durante su cristalización, y explicando con ello la presencia generalizada de warping en las probetas obtenidas.

En este sentido, las zonas de mayor esbeltez de las probetas (correspondientes precisamente a la sección donde debían registrarse las deformaciones durante los ensayos de tracción) resultaban especialmente susceptibles a este fenómeno. Al presentar warping, el ensayo se veía alterado, dado que las cargas axiales no lograban transferirse de manera adecuada y homogénea a lo largo de dicha zona, producto de los concentradores de tensión generados por la deformación geométrica preexistente en la probeta, por lo que se estima como una de las principales razones del fenómeno de fractura prematura mencionado.

Por otro lado, las curvas de los ensayos de tracción correspondientes a los nanocompuestos de 2%wt MWCNTs y 6%wt MWCNTs (*Figura 104*) presentaron un comportamiento totalmente distinto al del HDPE control. Se observa claramente que, al alcanzar el punto de fluencia, las probetas sufren fractura de manera inmediata, sin experimentar ningún tipo de deformación plástica posterior. Esto evidencia una clara transición desde un comportamiento dúctil hacia uno de carácter frágil, si bien las zonas iniciales de deformación continúan obedeciendo el comportamiento característico de viscoelasticidad lineal y no lineal propio de la matriz polimérica de HDPE, factor que sigue siendo predominante en esta primera etapa de la curva.

Si bien las probetas de ambas configuraciones de nanocompuesto también experimentaron el fenómeno de warping discutido anteriormente, y este constituye igualmente una causa parcial del comportamiento observado, dicho factor pasa a un segundo plano frente a la principal causa atribuible a esta fragilización. Tal como se ha mencionado y enfatizado a lo largo de este trabajo, la dispersión constituye un factor fundamental en la manufactura de un nanocompuesto, siendo determinante para que la transferencia de carga en la interfaz matriz-refuerzo ocurra de manera efectiva. En este sentido, el comportamiento frágil observado permite intuir que la dispersión de los MWCNTs a lo largo de la matriz polimérica fue deficiente, generando muy probablemente aglomeraciones de MWCNTs que actuaron como concentradores de esfuerzo, favoreciendo con ello la fractura prematura del material antes de alcanzar deformación plástica significativa.

No obstante, en cuanto a otros aspectos del comportamiento observado, se aprecia que, para el caso del nanocompuesto de 6%wt MWCNTs, la pendiente de la región viscoelástica resulta mayor en comparación tanto con las curvas del HDPE control como con las del nanocompuesto de 2%wt MWCNTs (aunque esta diferencia no resulta evidente a simple vista, debido a que la escala empleada en los gráficos respectivos es distinta). Esto indica un

aumento en la rigidez del material, reflejado en un mayor módulo de elasticidad, fenómeno que resulta consistente con lo esperable de acuerdo con lo discutido previamente en este escrito respecto al efecto reforzante de los MWCNTs sobre la matriz polimérica (en Anexo G se adjuntan resultados de los ensayos de tracción y flexión detalladamente).

Con el fin de obtener una medida comparativa clara entre los distintos materiales evaluados, se promediaron los resultados cuantitativos obtenidos mediante el software del equipo para cada uno de los parámetros característicos entregados por el ensayo de tracción, correspondientes al esfuerzo de fluencia (σ_y), el módulo de Young (E), la deformación en fractura (ϵ_{max}) y la fuerza máxima (F_{max}) alcanzada por el material. Adicionalmente, con el propósito de visualizar la variabilidad presente entre los ensayos realizados sobre las 5 probetas correspondientes a cada configuración, se estimó la desviación estándar de cada parámetro, permitiendo evaluar tanto la representatividad del valor promedio obtenido como el impacto de la influencia de factores externos que pudiesen haber alterado los resultados.

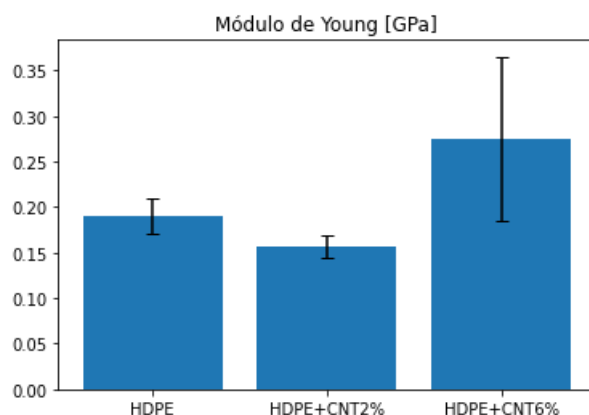


Figura 105: Magnitud promedio del módulo de Young obtenido para cada material.

Como se observa en el gráfico anterior, se evidencia un claro aumento del módulo de Young para el nanocompuesto con 6%wt de MWCNTs respecto al HDPE puro (0,189[GPa]), correspondiente a un incremento de aproximadamente 45,1% en su rigidez. En contraste, el nanocompuesto de 2%wt de MWCNTs presentó una disminución de este parámetro, de alrededor de 17,2% respecto al material de control. Cabe destacar, además, la alta variabilidad registrada entre los ensayos realizados sobre las distintas probetas del nanocompuesto de 6%wt, reflejada en un indicador de desviación estándar significativamente elevado y asociada principalmente a efectos de warping.

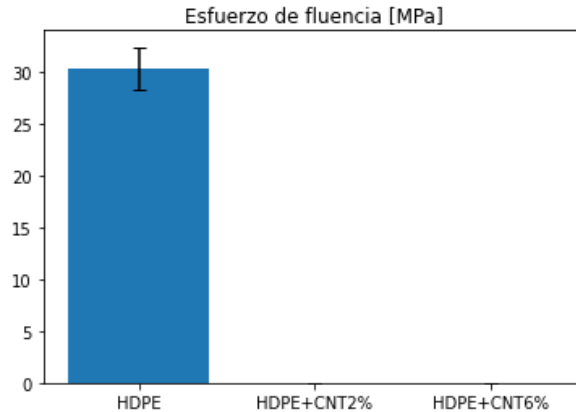


Figura 106: Magnitud promedio del esfuerzo de fluencia obtenido para cada material.

Para el caso del esfuerzo de fluencia (**Figura 106**), tal como se mencionó en el análisis de las curvas carga-deformación, únicamente las probetas de HDPE lograron alcanzar este punto (30,37[MPa]), mientras que las probetas de ambas configuraciones de nanocompuesto sufrieron fractura previamente, por lo que este parámetro resulta nulo para dichas configuraciones, evidenciando una vez más el fenómeno de fragilización asociado a la incorporación de los MWCNTs en la matriz polimérica.

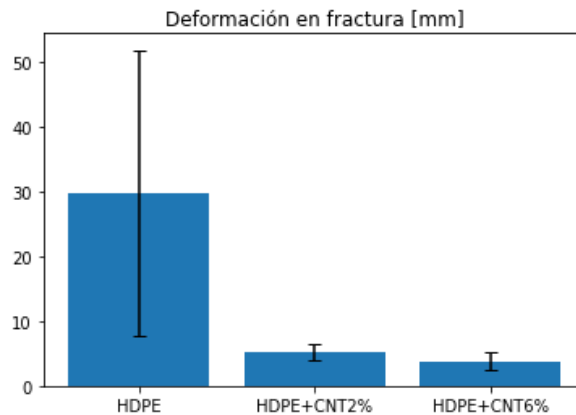


Figura 107: Magnitud promedio de la deformación en fractura obtenida para cada material.

En este caso, se observa una clara diferencia en la deformación total experimentada por el HDPE de control en comparación con ambas configuraciones de nanocompuesto (**Figura 107**), pues el fenómeno de fragilización discutido anteriormente redujo considerablemente su capacidad de deformarse. En concreto, el HDPE experimentó una deformación de alrededor de 29,7[mm], mientras que el nanocompuesto de 2%wt presentó una deformación un 82% menor, y el de 6%wt, un 87% menor. Esto confirma, en línea con lo señalado previamente, que ambas concentraciones de nanocompuesto experimentaron prácticamente una transición desde un comportamiento viscoelástico bajo tracción hacia uno de carácter frágil.

Por otro lado, los ensayos desarrollados con el HDPE de control presentaron variaciones de alta magnitud entre sus resultados de deformación, las cuales no pueden ser ignoradas,

explicándose en términos generales por las mismas causas discutidas anteriormente respecto al fenómeno de warping y su efecto sobre la homogeneidad del comportamiento mecánico registrado.

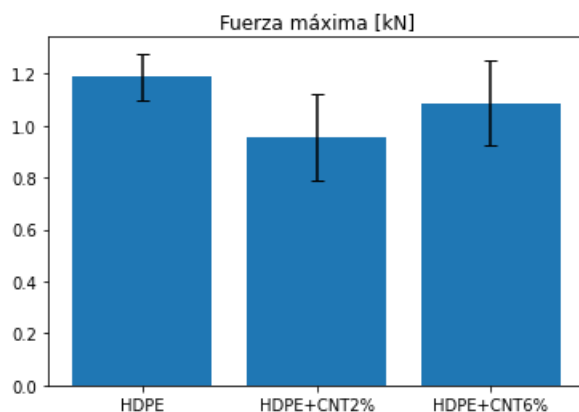


Figura 108: Magnitud promedio de la carga máxima obtenida para cada material.

El HDPE de control experimentó una fuerza máxima o última de aproximadamente $1,12[kN]$, mientras que el nanocompuesto de 2%wt presentó una disminución del 14,5%, y el de 6%wt, una disminución más leve del 2,9% (**Figura 108**). A diferencia de los parámetros discutidos anteriormente, no se observó en este caso una variación considerable entre configuraciones, lo cual puede explicarse por el hecho de que, para el HDPE, la fuerza máxima se alcanza muy próxima al punto de fluencia, mientras que en los nanocompuestos la fractura frágil ocurre precisamente en esa misma zona de transición. Esto sugiere que, si bien la incorporación de MWCNTs modificó de manera considerable la capacidad de deformación plástica y la rigidez elástica del material, no comprometió de forma significativa su capacidad portante máxima durante la etapa previa a la fluencia, ya que los aglomerados de CNTs actuarían como concentradores de esfuerzo que gatillan la fractura en torno a ese mismo nivel crítico de carga, en lugar de reducir sustancialmente la resistencia del material en su fase puramente elástica.

Es importante destacar que, si bien existe un modelo teórico predictivo conocido como regla de mezclas (rule of mixtures), previamente abordado en este escrito y típicamente empleado para estimar propiedades mecánicas como el módulo de Young de un compuesto de dos fases, su aplicabilidad se ve considerablemente limitada en el caso de compuestos nanoestructurados como el evaluado en esta investigación.

En efecto, al determinar el rango comprendido entre el límite superior ($E_c(u)$) y el límite inferior ($E_c(l)$) en que teóricamente debería situarse el E_c del nanocompuesto, de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2), utilizando los parámetros de densidad y módulo de elasticidad correspondientes a cada fase constituyente por separado ($1,75[g/cm^3]$ y $E = 1[TPa]$ para los MWCNTs, y $0,9[g/cm^3]$ y $E = 189[MPa]$ para el HDPE), se obtienen rangos que no resultan representativos de la realidad experimental observada. Específicamente, para el nanocompuesto de menor concentración, con una proporción en volumen de 1,04%, se obtiene un límite superior de $10,58[GPa]$ y un límite inferior de $0,191[GPa]$ mientras que,

para el nanocompuesto de mayor concentración, con una proporción en volumen de 3,18%, se obtiene un límite superior de 31,98[GPa] y un límite inferior de 0,195[GPa].

Como se observa, estos rangos resultan considerablemente amplios y, sobre todo, del todo alejados de los valores E_c obtenidos experimentalmente para ambas configuraciones de nanocompuesto, evidenciando que este tipo de planteamientos teóricos no logran comportarse adecuadamente cuando el material de refuerzo posee propiedades mecánicas significativamente superiores a las de la matriz que lo contiene. Esto se debe a que el modelo resulta sumamente susceptible al módulo de Young que presenta individualmente el refuerzo, incluso cuando su proporción en volumen dentro del compuesto es considerablemente baja, generando con ello límites teóricos (particularmente el límite superior) completamente sobreestimados y carentes de utilidad predictiva real. Por esta razón, la regla de mezclas no constituye una herramienta adecuada para estimar las propiedades mecánicas en este tipo de nanocompuestos, siendo necesario recurrir a modelos más específicos y ajustados a la naturaleza particular de la interacción entre una matriz polimérica y un refuerzo nanoestructurado, como el modelo shear-lag discutido previamente.

7.1.2. Flexión

A diferencia de lo realizado en el caso de tracción, en esta ocasión se analizaron directamente las curvas de carga-deflexión correspondientes a cada una de las configuraciones evaluadas en los ensayos de flexión.

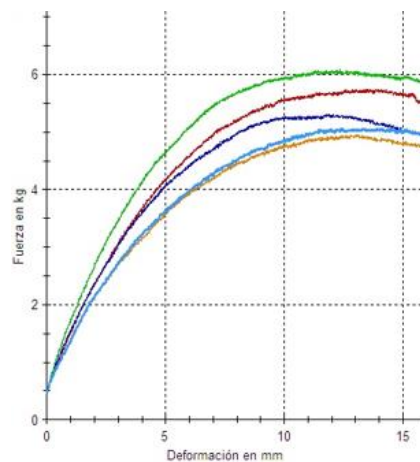


Figura 109: Curvas de carga-deflexión de HDPE en ensayo de flexión.

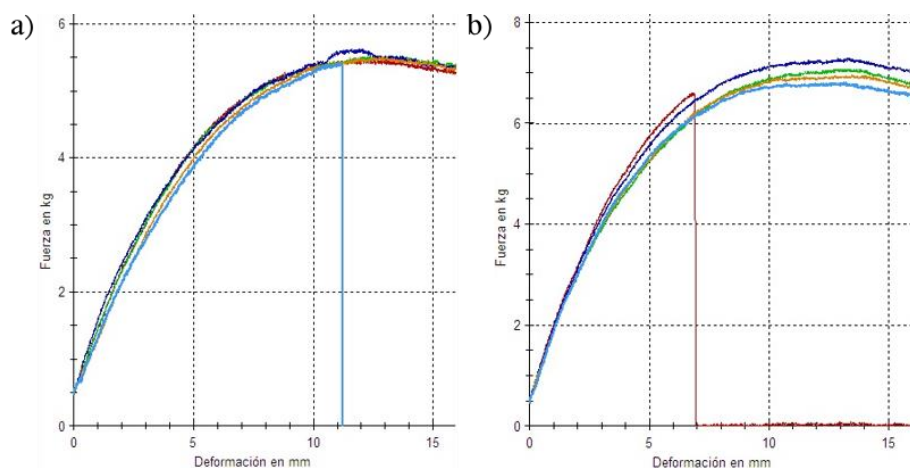


Figura 110: Curvas de carga-deflexión de nanocompuesto a) 2% wt MWCNTs y b) 6% wt MWCNTs.

Las curvas obtenidas en los ensayos de flexión en tres puntos no evidencian diferencias significativas en el comportamiento general entre los distintos materiales evaluados, alcanzando incluso magnitudes de deflexión similares entre las diferentes configuraciones. En todos los casos se observa una respuesta progresiva de incremento de carga hasta alcanzar un valor máximo, seguida de una leve disminución, lo que indica que los materiales mantienen una capacidad residual para soportar carga tras alcanzar la carga máxima, comportamiento característico de matrices poliméricas con respuesta predominantemente dúctil bajo solicitaciones de flexión.

La principal diferencia observada corresponde a una mayor variabilidad entre las curvas del HDPE (**Figura 109**), en comparación con las obtenidas para los nanocompuestos con 2%wt MWCNTs y 6%wt MWCNTs (**Figura 110**), cuyas respuestas resultan más consistentes entre probetas. Asimismo, se aprecia que el nanocompuesto con 6%wt MWCNTs alcanza una carga máxima superior tanto a la del HDPE como a la del nanocompuesto con 2%wt MWCNTs, manteniendo además una respuesta carga-deflexión ligeramente superior durante gran parte del ensayo. No obstante, las diferencias en la deflexión máxima alcanzada son reducidas, lo que sugiere que la incorporación de MWCNTs influye principalmente en la capacidad resistente bajo flexión, sin modificar de manera significativa la deformabilidad global del material bajo las condiciones de ensayo evaluadas.

Por otro lado, se identificaron algunas probetas que experimentaron fractura prematura por esfuerzos cortantes, fenómeno atribuido al warping generado durante el proceso de compactación del material. Este defecto geométrico induce concentraciones locales de esfuerzos que favorecen la iniciación de la falla por corte antes de que la probeta alcance su capacidad resistente máxima en flexión, alterando el comportamiento mecánico esperado.

De forma similar a lo desarrollado para los ensayos de tracción, se determinaron los valores promedio de los parámetros de mayor relevancia obtenidos en los ensayos de flexión, correspondientes a la carga máxima soportada por cada material ($F_{\max, fl}$), asociada al estado de esfuerzos de flexión y corte característico de este tipo de ensayo, y al módulo de flexión (E_{fl}), parámetro que permite estimar la rigidez del material frente a solicitaciones de flexión.

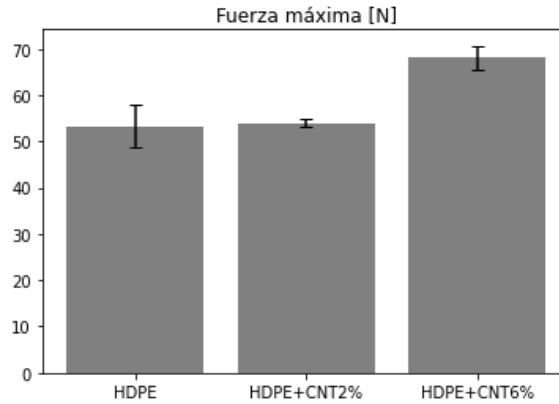


Figura 111: Magnitud promedio de fuerza máxima de flexión obtenido para cada material.

Como se mencionó anteriormente, es evidente que el nanocompuesto de 6%wt MWCNTs es capaz de experimentar una carga máxima mayor en comparación con los demás materiales evaluados (**Figura 111**), lo que se asocia principalmente al aumento de rigidez provocado por la presencia de los nanotubos al interior de la matriz, tal como explicaba también el comportamiento observado en el ensayo de tracción. En concreto, el nanocompuesto de 2%wt MWCNTs presentó un aumento del 1,3% respecto al HDPE de control, cuya carga máxima promedio correspondió a 53,3[N], mientras que el nanocompuesto de 6%wt MWCNTs experimentó un incremento considerablemente mayor, del 27,8%.

Este comportamiento resulta interesante de contrastar con lo observado en los ensayos de tracción, donde ambas concentraciones de nanocompuesto presentaron una fragilización considerable del material. A diferencia de la tracción, donde el esfuerzo se concentra de manera uniaxial a lo largo de toda la sección de la probeta, en el ensayo de flexión las mayores sollicitaciones se concentran principalmente en las fibras externas de la probeta (en tracción por un lado y en compresión por el otro), mientras que el eje neutro experimenta esfuerzos prácticamente nulos. Esta distribución de esfuerzos podría explicar por qué, en el caso de la flexión, el efecto de rigidización aportado por los MWCNTs logra manifestarse de manera más favorable en la carga máxima soportada, sin verse tan comprometido por la posible presencia de aglomeraciones o concentradores de esfuerzo puntuales, los cuales tendrían un efecto más determinante en la resistencia bajo un estado de esfuerzo uniaxial homogéneo como el de tracción.

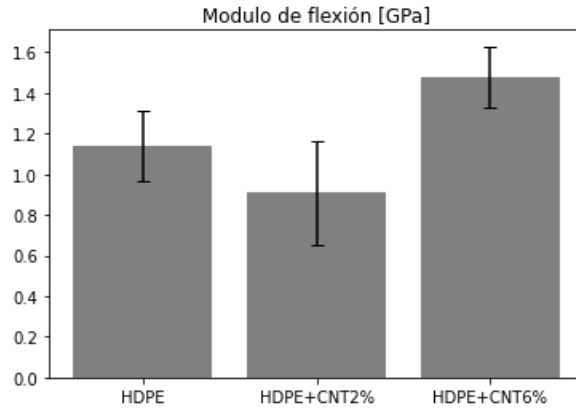


Figura 112: Magnitud promedio de módulo de flexión obtenido para cada material.

En cuanto al módulo, se observa una disminución del 20,4% para el nanocompuesto de 2%wt MWCNTs, mientras que el nanocompuesto de 6%wt MWCNTs presentó un aumento del 29,8% respecto al valor promedio estimado de 1,14[GPa] obtenido para el HDPE control (*Figura 112*).

Este comportamiento resulta consistente con la tendencia observada previamente para el módulo de Young en los ensayos de tracción, donde el nanocompuesto de menor concentración presentó igualmente una reducción de rigidez respecto al material de control, mientras que el de mayor concentración experimentó un incremento considerable. Esta similitud entre ambos ensayos sugiere que el efecto de la concentración de MWCNTs sobre la rigidez del material es consistente independientemente del tipo de sollicitación mecánica aplicada (tracción o flexión), reforzando la hipótesis de que existiría un umbral de concentración mínimo necesario para que la incorporación de nanotubos logre traducirse efectivamente en un aumento de rigidez del nanocompuesto.

7.1.3. Impacto

Se registraron los resultados obtenidos en los ensayos de impacto Charpy (*Figura 113*), evidenciándose una tendencia consistente con los lineamientos planteados por los ensayos de carga discutidos anteriormente.

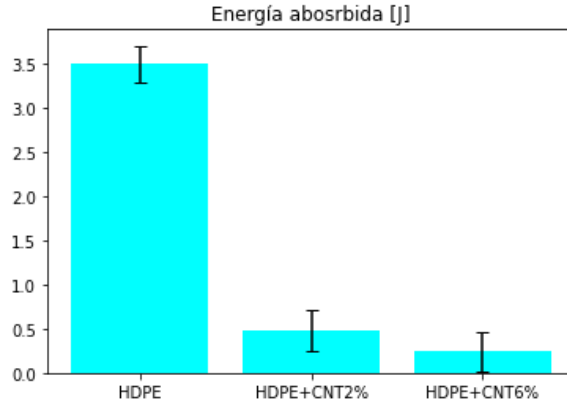


Figura 113: Magnitud promedio de tenacidad obtenida para cada material.

Como se observa, los valores promedio de tenacidad (U) de los nanocompuestos decaen considerablemente respecto al obtenido para el HDPE, cuyo valor promedio correspondió a 3,45[J]. La tenacidad del nanocompuesto de 2%wt MWCNTs se redujo en aproximadamente un 86,4%, mientras que la del nanocompuesto de 6%wt MWCNTs se redujo en un 93,9%, evidenciando nuevamente el efecto de fragilización inducido por la incorporación de los nanotubos.

En este caso particular, el efecto observado resulta incluso considerablemente más abrupto que en los ensayos previos, dado que la reducción de este parámetro resulta extrema incluso ante porcentajes de concentración en masa relativamente bajos, provocando que la matriz polimérica pierda gran parte de la elevada tenacidad que la caracteriza, tal como se ilustra en la **Figura 39**.

Esta marcada sensibilidad del ensayo de impacto frente a la incorporación de MWCNTs podría explicarse considerando que la resistencia al impacto depende, en gran medida, de la capacidad del material para absorber energía mediante mecanismos de deformación plástica y disipación local de esfuerzos ante una sollicitación de carácter súbito y dinámico, muy distinta a la naturaleza cuasi-estática de los ensayos de tracción y flexión discutidos previamente. En este sentido, la presencia de aglomeraciones de CNTs actuando como concentradores de esfuerzo resultaría particularmente crítica bajo condiciones de impacto, dado que el material dispone de un tiempo considerablemente menor para redistribuir dicha energía a lo largo de la matriz antes de alcanzar la fractura, en comparación con sollicitaciones aplicadas de manera más gradual.

7.1.4. Dureza

Los resultados obtenidos mediante indentación fueron recopilados y promediados (**Figura 114**). Cabe mencionar que, para efectos comparativos, fue necesario emplear el Índice de Dureza Comparativa (ID), equivalente a la escala Brinell (HB), con fines relativos entre las distintas configuraciones evaluadas.

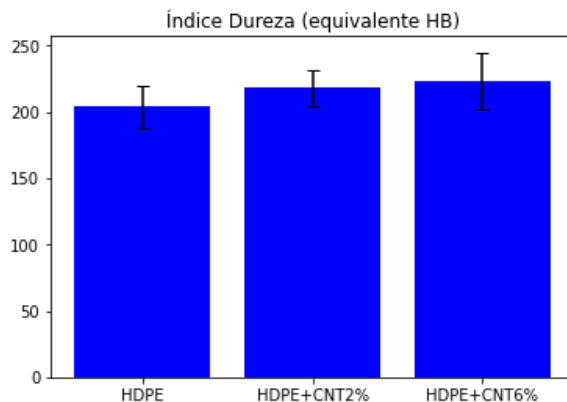


Figura 114: Magnitud promedio del índice de dureza obtenido para cada material.

A diferencia de lo observado en el ensayo de tenacidad, en este caso se evidencia una tendencia creciente en la dureza a medida que aumenta la concentración de MWCNTs, aunque de magnitud considerablemente menos pronunciada. El HDPE de control presentó un valor de dureza de 204,1[HB], mientras que el nanocompuesto de 2%wt MWCNTs experimentó un aumento del 6,8% respecto a este valor, y el nanocompuesto de 6%wt MWCNTs, un aumento algo mayor del 9,5%.

Este comportamiento puede explicarse considerando la naturaleza particular del ensayo de dureza, el cual, a diferencia de los ensayos mecánicos discutidos previamente, involucra la aplicación de una carga puntual y microlocalizada sobre la superficie del material, en lugar de una sollicitación distribuida a lo largo de toda la probeta. Bajo esta condición, la resistencia registrada depende en gran medida de las propiedades microestructurales específicas de la zona superficial evaluada, más que del comportamiento macroscópico global del material. En este sentido, la presencia de MWCNTs en la región superficial (particularmente considerando su elevada rigidez intrínseca discutida en el marco teórico) tiende a incrementar localmente la resistencia del material frente a la penetración del indentador, incluso si dicha incorporación no logra traducirse de manera consistente en una mejora de las propiedades mecánicas globales del compuesto, como se evidenció en los ensayos de tracción, flexión e impacto.

Para finalizar y lograr una mejor comprensión de los resultados obtenidos y su variabilidad, se adjunta tabla resumen de las propiedades mecánicas del HDPE y los nanocompuestos.

Tabla 11: Tabla resumen de resultados de ensayos mecánicos.

Ensayo	Parámetro	HDPE	2% wt MWCNTs		6% wt MWCNTs	
		Promedio	Promedio	Variación	Promedio	Variación
Tracción	E	0,189[GPa]	0,156[GPa]	-17,2%	0,274[GPa]	+45,1%
	σ_y	30,37[MPa]	-	-	-	-
	ε_{max}	29,7[mm]	5,35[mm]	-82%	3,86[mm]	-87%
	F_{max}	1,12[kN]	0,96[kN]	-14,5%	1,09[kN]	-2,9%
Flexión	$F_{max,fl}$	53,3[N]	53,99[N]	+1,3%	68,12[N]	+27,8%
	E_{fl}	1,14[GPa]	0,91[GPa]	-20,4	1,48[GPa]	+29,8%
Impacto	U	3,45[J]	0,47[J]	-86,4%	0,21[J]	-93,9%
Dureza	ID	204,1[HB]	218[HB]	+6,8%	223,4[HB]	+9,5%

7.2. Caracterizaciones de superficie

7.2.1. Hidrofobicidad (Ángulo de contacto)

A través de las imágenes obtenidas de los volúmenes de gota depositados sobre cada superficie, se determinaron los ángulos generados entre la horizontal de la superficie y la proyección de la tangente correspondiente al punto de contacto de la gota. Para ello, resultó fundamental que las imágenes registradas contaran con una nitidez y resolución suficientes, con el fin de propiciar un proceso de medición preciso.

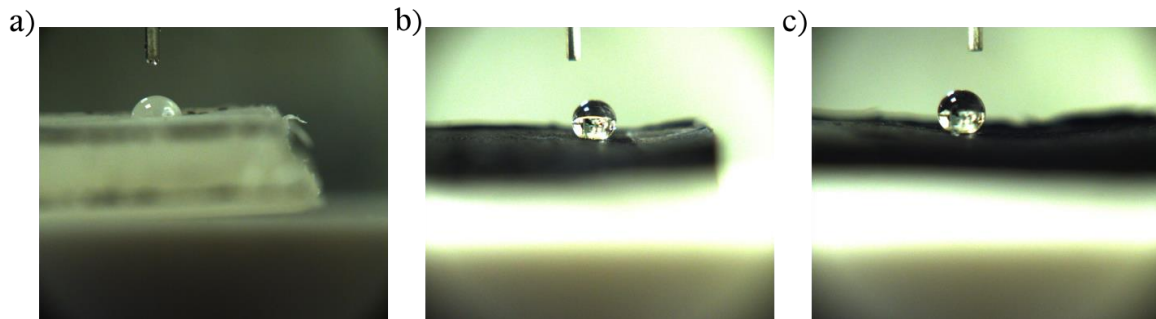


Figura 115: Ejemplo de volúmenes en forma de gota sobre superficie registrados para a) HDPE, b) HDPE+MWCNTs 2% y c) HDPE+MWCNTs 6%.

Tal como se mencionó anteriormente, se realizó una medición de 7 ángulos en 7 puntos distintos por cada placa ($3,5 \times 3,5[cm]$), procedimiento desarrollado sobre 2 placas por cada configuración de material, registrándose un total de 42 ángulos. Si a esta cifra se suman los 6 ángulos registrados adicionalmente para la placa con superficie no decapada, se obtiene un total de 48 ángulos medidos.

Una vez procesadas las imágenes mediante el plugin Drop_Analysis del software ImageJ, se desarrolló un ploteo gráfico con el fin de facilitar una representación visual de los resultados obtenidos. En concreto, mediante el lenguaje de programación Python, se generó, para cada placa involucrada, una figura que incluye los puntos donde se realizó cada medición de ángulo de contacto, asociando a cada uno el valor correspondiente obtenido. Adicionalmente,

se estimó un ángulo promedio por placa, junto con su respectiva desviación estándar, con el propósito de obtener la medición indirecta de dispersión mencionada previamente. En cuanto a la representación visual, se realizó una normalización de los datos mediante la medida estadística z-score, lo que permitió generar un mapa de calor capaz de reflejar la mayor o menor desviación de cada punto de ángulo medido respecto al promedio correspondiente de cada placa.

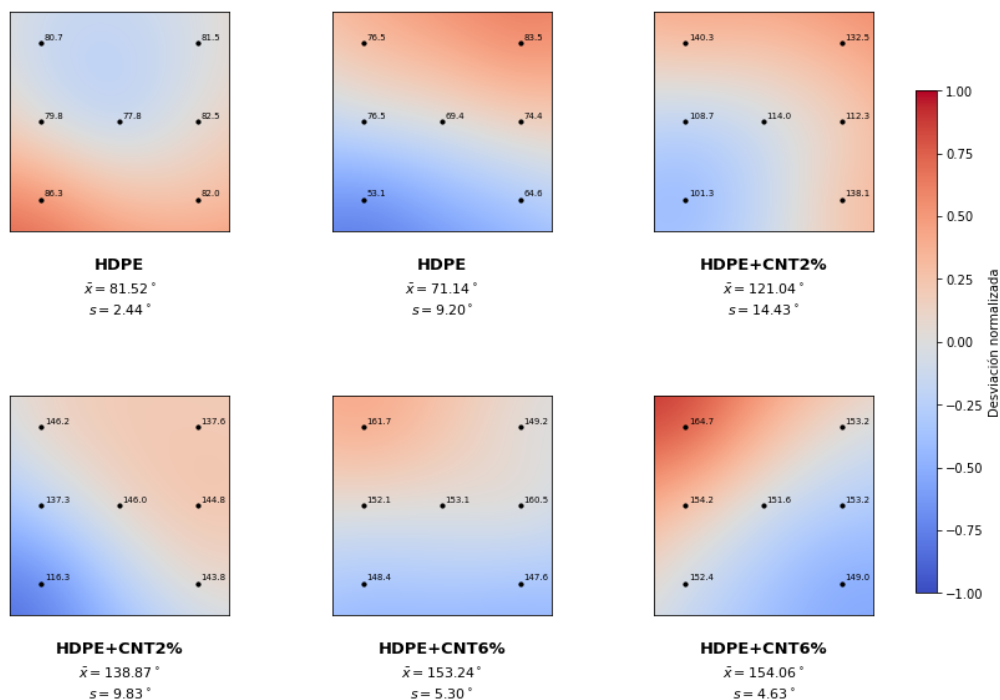


Figura 116: Ángulo de contacto promedio, desviación estándar y mapeo de calor a través de normalización z-score por placa.

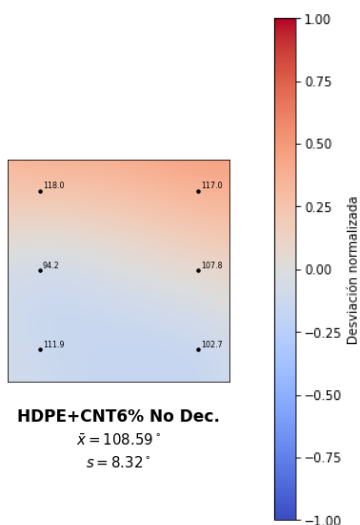


Figura 117: Ángulo de contacto promedio para placa con superficie no decapada.

A partir de la **Figura 116**, es posible observar diferencias entre los distintos promedios de ángulo obtenidos, lo cual permite, a su vez, establecer una caracterización de cada superficie en función del rango en que se sitúa dicho ángulo, con el propósito de definir su comportamiento en cuanto a mojabilidad, siendo este uno de los objetivos centrales de esta medición. La categorización de cada placa en función de su ángulo de contacto se presenta en la tabulación adjunta.

Tabla 12: Mojabilidad de por configuración de material en función del ángulo de contacto.

Placa	Mojabilidad	Ángulo promedio
HDPE N°1	Hidrofílico	76,33°
HPDE N°2	Hidrofílico	
HPDE+CNT2% N°1	Hidrofóbico	129,95°
HPDE+CNT2% N°2	Hidrofóbico	
HPDE+CNT6% N°1	Super hidrofóbico	153,65°
HPDE+CNT6% N°2	Super hidrofóbico	

Como es posible observar, ambas superficies con presencia de nanotubos exhiben una mojabilidad de tipo hidrofóbica, alcanzando incluso la configuración de 6%wt MWCNTs un estado de superhidrofobicidad, mientras que la superficie de HDPE de control presenta un comportamiento hidrofílico. Adicionalmente, se observa una relación positiva entre el ángulo de contacto y la concentración de nanotubos incorporada en el material. Este resultado permite afirmar que las superficies con MWCNTs podrían presentar un desempeño considerablemente superior bajo el enfoque fouling-release en comparación con el HDPE puro, particularmente en el caso de la mayor concentración evaluada.

Estos resultados pueden interpretarse, además, a la luz de los conceptos discutidos previamente en el marco teórico respecto a la relación entre energía superficial libre y desempeño antibiofouling. El marcado aumento de hidrofobicidad observado en las superficies con presencia de MWCNTs (particularmente en la configuración de 6%wt) es consistente con una disminución de la energía superficial libre del material, condición favorable para un desempeño de tipo fouling-release, según lo discutido previamente respecto al rango de $20 - 30[mN/m]$ asociado a este comportamiento. Cabe recordar, asimismo, que ángulos de contacto iguales o superiores a 120° solo pueden alcanzarse en superficies de carácter rugoso, por lo que los valores obtenidos para ambas configuraciones de nanocompuesto permiten inferir, de forma indirecta, la presencia de cierto grado de rugosidad superficial inducida durante el proceso de decapado láser, aspecto que podría estar contribuyendo, en conjunto con la incorporación de los MWCNTs, al comportamiento superhidrofóbico observado en la configuración de mayor concentración.

Por otro lado, en cuanto a la efectividad de los procesos de dispersión desarrollados durante la manufactura del nanocompuesto, se observa que las placas de 2%wt MWCNTs presentan la mayor magnitud de desviación estándar, lo que podría reflejar una dispersión deficiente durante su procesamiento. No obstante, la diferencia de magnitud respecto a las demás placas no resulta considerable, por lo que no es posible afirmar esto con total certeza, pudiendo

tratarse de un error admisible dentro de este tipo de mediciones. En línea con lo anterior, se observa además que únicamente una de las placas con concentración de 6%wt MWCNTs (N°1) presenta transiciones locales en el estado de mojabilidad de su superficie, registrándose en 3 puntos de medición una transición desde un estado local superhidrofóbico hacia uno meramente hidrofóbico. Sin embargo, la diferencia máxima entre estos ángulos y el límite establecido para considerar una superficie como superhidrofóbica ($> 150^\circ$) es de apenas $2,4^\circ$, por lo que tampoco constituye un fenómeno lo suficientemente significativo como para asociarlo a problemas de dispersión.

En cuanto al mapa de calor generado mediante la normalización z-score de cada superficie, se observa que la mayoría presenta zonas puntuales con diferencias pronunciadas entre el ángulo local medido y el ángulo promedio correspondiente a cada placa, fenómeno que puede verse influenciado por múltiples factores, tales como mediciones angulares imprecisas (dado que la trazabilidad tangente-horizontal se realiza de forma manual en el software ImageJ) o un encapsulamiento erróneo de la gota mediante la herramienta de medición digital. A pesar de ello, no es posible descartar por completo algunos registros puntuales específicos, ya que la magnitud de las diferencias angulares observadas en dichas zonas excede las fluctuaciones esperables producto de los factores mencionados anteriormente. En concreto, ambas placas de nanocompuesto HDPE+MWCNTs 2%wt presentan zonas locales con diferencias de entre 30° y aproximadamente 40° entre sí, lo cual efectivamente refleja una dispersión deficiente durante el proceso de manufactura, fenómeno que no se manifiesta de manera tan pronunciada en las demás configuraciones evaluadas.

Respecto a la medición de ángulos de contacto realizada sobre la placa con superficie no decapada, ilustrada en la **Figura 117**, se observa una clara diferencia tanto en los ángulos locales registrados como en el ángulo de contacto promedio, en comparación con los valores obtenidos para las placas de nanocompuesto HDPE+MWCNTs 6%wt con superficie decapada. Dicha diferencia es tal que la superficie sin decapar no alcanza a presentar un estado de mojabilidad superhidrofóbico, exhibiendo únicamente un comportamiento hidrofóbico, situación que no ocurre en el caso de la superficie decapada. Esto demuestra que el proceso de decapado láser resulta efectivamente fundamental para propiciar la hidrofobicidad superficial del material y, con ello, favorecer una propiedad beneficiosa para el desempeño fouling-release del nanocompuesto.

7.2.2. Morfología (SEM)

A través de los registros de microscopía electrónica de barrido (SEM), fue posible obtener imágenes que permiten visualizar cualitativamente tanto la morfología superficial de los distintos materiales trabajados, como la morfología de los MWCNTs adquiridos comercialmente y empleados en la manufactura de los nanocompuestos.

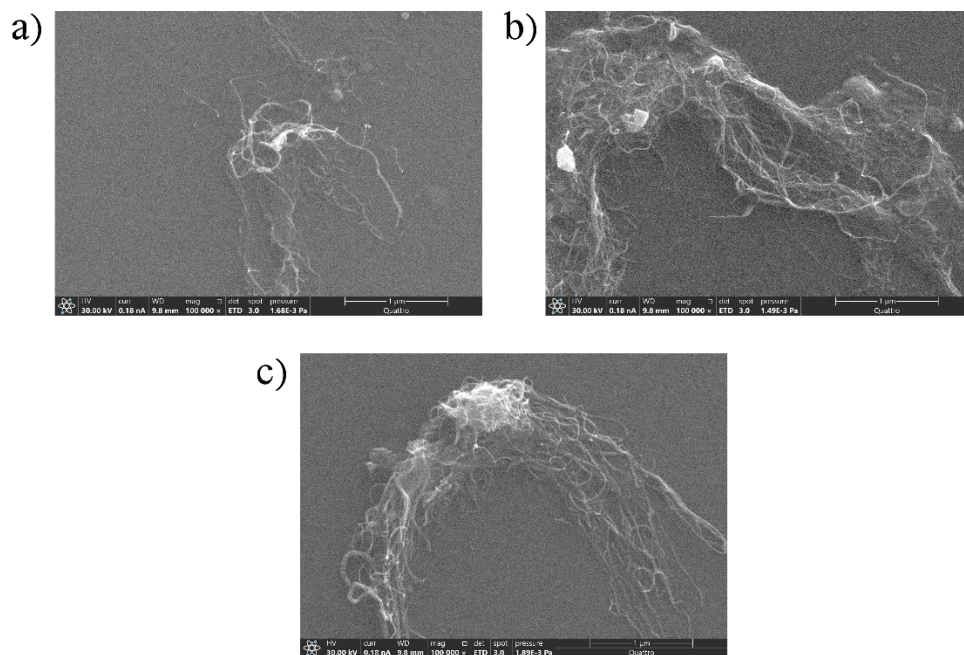


Figura 118: Imágenes SEM de MWCNTs comerciales utilizados, x100.000 de magnificación. a) Zona 1, b) Zona 2 y c) Zona 3.

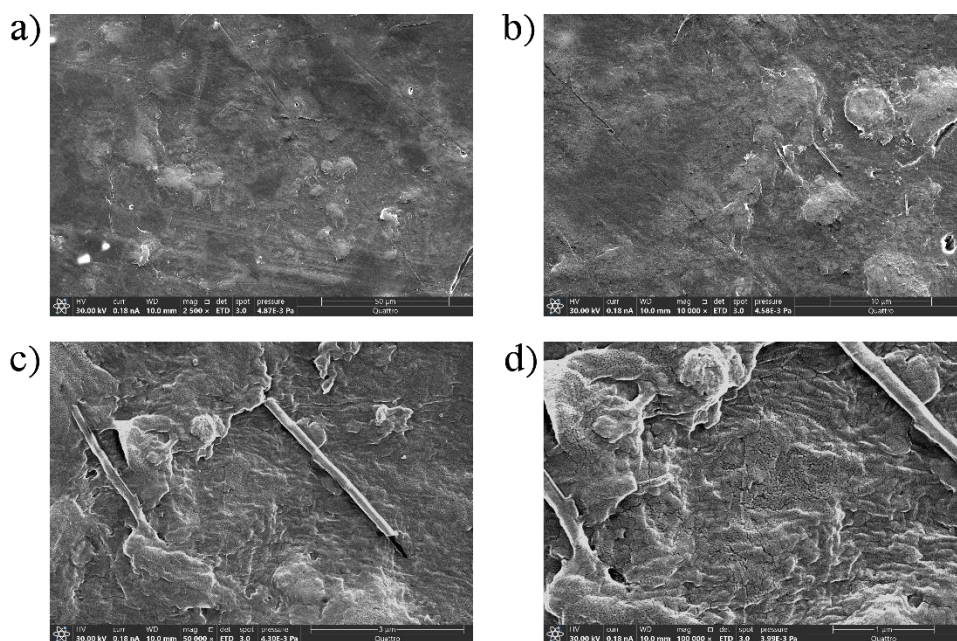


Figura 119: Imágenes SEM de HDPE. a) x2.500 de magnificación, b) x10.000 de magnificación, c) x50.000 de magnificación y d) x100.000 de magnificación.

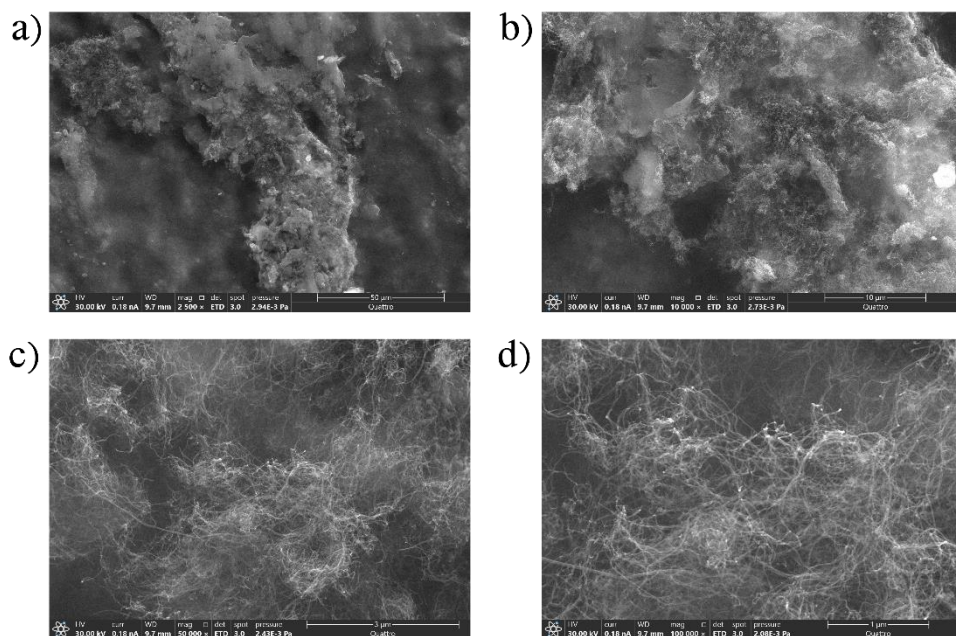


Figura 120: Imágenes SEM de HDPE+MWCTNs 2%wt. a) x2.500 de magnificación, b) x10.000 de magnificación, c) x50.000 de magnificación y d) x100.000 de magnificación.

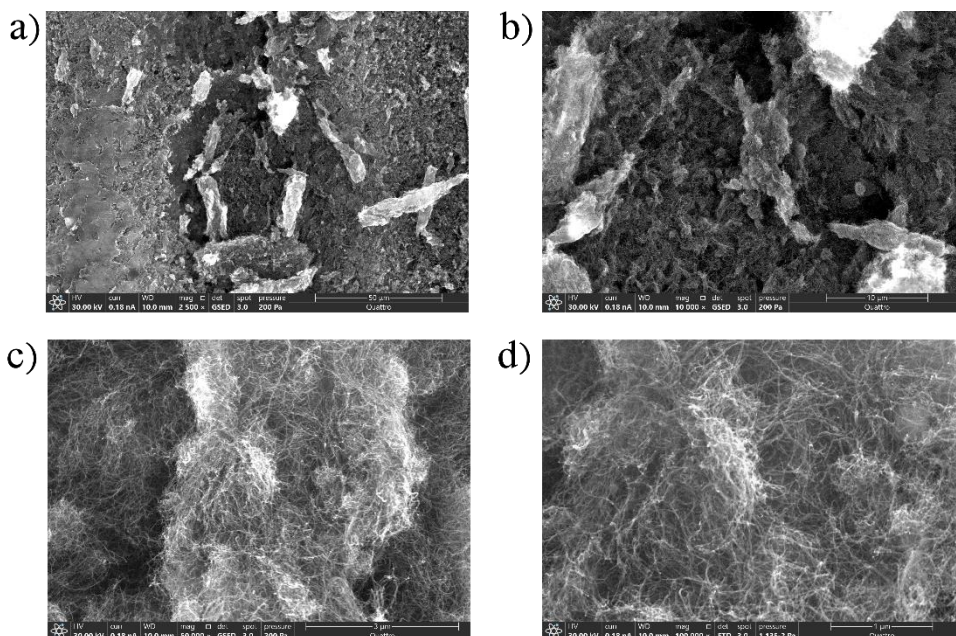


Figura 121: Imágenes SEM de HDPE+MWCTNs 6%wt. a) x2.500 de magnificación, b) x10.000 de magnificación, c) x50.000 de magnificación y d) x100.000 de magnificación.

En base a las imágenes registradas en distintas zonas (**Figura 118**, **Figura 119**, **Figura 120** y **Figura 121**), tanto para los MWCNTs comerciales como para las superficies de ambas configuraciones de nanocompuesto, se determinó un diámetro promedio característico del espesor de los nanotubos en cada caso específico, mediante el software ImageJ. Para ello, se desarrollaron 10 mediciones por cada una de las 3 zonas distintas de la superficie sometida al haz de electrones, totalizando 30 mediciones por material.

Tabla 13: Diámetro promedio de MWCNTs en cada material.

Material	Diámetro promedio MWCNTs [nm]
MWCNTs Comerciales	$18,43 \pm 4,01$
HPDE+MWCNTs 2%wt	$19,23 \pm 4,22$
HPDE+MWCNTs 6%wt	$19,03 \pm 3,94$

Como es posible observar, la diferencia entre los diámetros promedio obtenidos para cada caso no resulta significativa ni definitoria, por lo que este factor no debería generar diferencias relevantes en el desempeño general de cada tipo de material. Para una conclusión de mayor precisión al respecto, se recomendaría emplear mecanismos de medición más especializados para este tipo de caracterización.

En cuanto a las características morfológicas a destacar, es evidente que las imágenes SEM de la superficie de HDPE, expuestas en la **Figura 119**, presentan una clara diferencia respecto a la morfología observada en ambas configuraciones de nanocompuesto. En el caso del polímero puro, se observa una superficie relativamente homogénea, con una disposición característica de polímeros amorfos. Si bien es posible identificar ciertas estructuras de tipo varilla que podrían confundirse inicialmente con cristales lamelares, un análisis EDS realizado sobre dichas estructuras arrojó una presencia de 0,6% en peso de magnesio (Mg), lo cual permite asociarlas a adherencias de carácter externo sobre la superficie, siendo probable que estos residuos se hayan depositado durante el proceso de decapado láser.

Por otro lado, en el caso de la superficie de ambas configuraciones de nanocompuesto, se observa un elevado porcentaje de presencia de MWCNTs, siendo la configuración de 6%wt la que exhibe la mayor exposición superficial de estos, tal como cabría esperar. Asimismo, se identifican numerosas aglomeraciones en ambas superficies, donde en el caso de menor concentración de nanotubos, se observa una única aglomeración de gran volumen, patrón que se repite consistentemente en las imágenes SEM registradas en otras zonas de la misma configuración. En contraste, para el caso de mayor concentración, si bien también se observan aglomeraciones, estas presentan un menor volumen y se encuentran distribuidas de manera más dispersa a lo largo de la superficie. Este antecedente podría explicar, de forma indirecta, las diferencias observadas en los resultados de los ensayos mecánicos descritos anteriormente, dado que una mejor dispersión de los nanotubos favorecería un mejor desempeño mecánico del refuerzo otorgado por estos (considerando, por supuesto, que ambas configuraciones presentan además distintas concentraciones de MWCNTs entre sí).

Finalmente, respecto al fenómeno de fractura experimentado por los nanotubos de carbono durante los procesos de dispersión mediante sonicación y shear-mixing, es posible observar en algunos registros obtenidos mediante SEM la presencia de MWCNTs con longitudes considerablemente reducidas para ambas concentraciones de nanocompuesto (**Figura 122**). En determinados casos, estas longitudes aparentan aproximarse o incluso encontrarse por debajo de los 100[nm], valor bajo el cual, de acuerdo con lo discutido previamente, el refuerzo proporcionado por los nanotubos resulta prácticamente despreciable debido a la

limitada capacidad para desarrollar mecanismos efectivos de transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo.

En este sentido, resulta relevante evaluar con mayor precisión la distribución de longitudes de los MWCNTs posterior a los procesos de dispersión, particularmente en torno a los 200[nm], longitud identificada en las secciones anteriores como un valor óptimo para favorecer el desarrollo de los mecanismos de transferencia de carga.

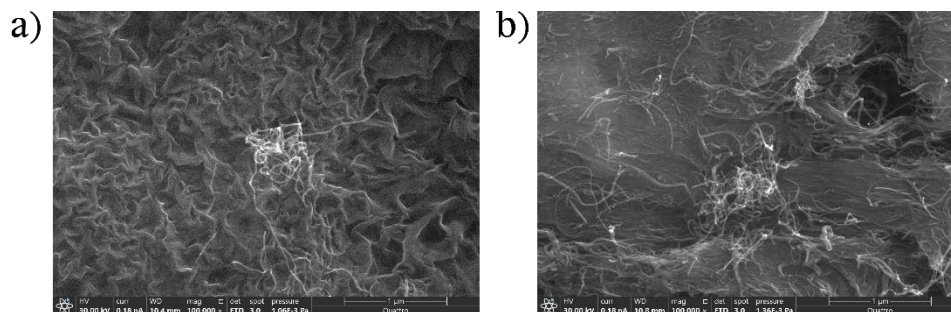


Figura 122: Imágenes SEM de MWCNTs fracturados x100.000 de magnificación. a) HDPE+MWCNTs 2%wt., b) HDPE+MWCNTs 6%wt.

7.3. Propiedades antibiofouling del nanocompuesto

Tal como se mencionó anteriormente, a lo largo del proceso de inmersión de las 144 probetas totales, se realizaron extracciones de grupos de muestras cada 2 semanas, las cuales fueron almacenadas in situ individualmente en bolsas herméticas. Cada muestra fue posteriormente pesada mediante balanza analítica, obteniéndose la masa adherida durante el período de inmersión correspondiente, a partir de la diferencia entre su masa final y su masa inicial previa a la sumersión. Además, en la **Figura 126** se adjunta una imagen real comparativa de una muestra de probetas en distintos tiempos y de los tres materiales que permita visualizar las diferencias en cuanto a las masas adheridas.

Al momento de analizar los datos registrados, se identificaron registros puntuales de mediciones de masa adherida que generaban alteraciones significativas en la obtención de resultados representativos, al presentar magnitudes considerablemente alejadas del promedio, impactando directamente sobre las medidas estadísticas empleadas, tales como la masa adherida promedio y su desviación estándar correspondiente. Este fenómeno resultaba esperable, particularmente al desarrollar los ensayos en un ambiente real, donde intervienen múltiples factores no controlables que podrían haber generado estas desviaciones puntuales (tales como la posición de la probeta, condiciones climáticas, temperatura ambiental o presencia de residuos, entre otros), por lo que resultaba válido y pertinente desarrollar un criterio de filtrado orientado a este tipo de datos, con el fin de evitar afectaciones negativas en la representatividad de los resultados obtenidos.

En base a lo anterior, se estableció un valor arbitrario máximo de desviación estándar ($\pm 0,035[g]$) para cada promedio obtenido entre semana, material y corrida del DOE. En caso de que dicha magnitud fuese superada, se consideraba evidencia de la presencia de registros anómalos puntuales de masa adherida, los cuales eran descartados del análisis, permitiendo finalmente obtener un conjunto de datos depurado y representativo del fenómeno estudiado.

Una vez realizado el proceso de depuración de los datos, se adjuntan a continuación los gráficos correspondientes a la evolución temporal semanal de la masa adherida para cada una de las corridas estudiadas (en Anexo H se adjunta data con la que se desarrollaron los gráficos posteriores).

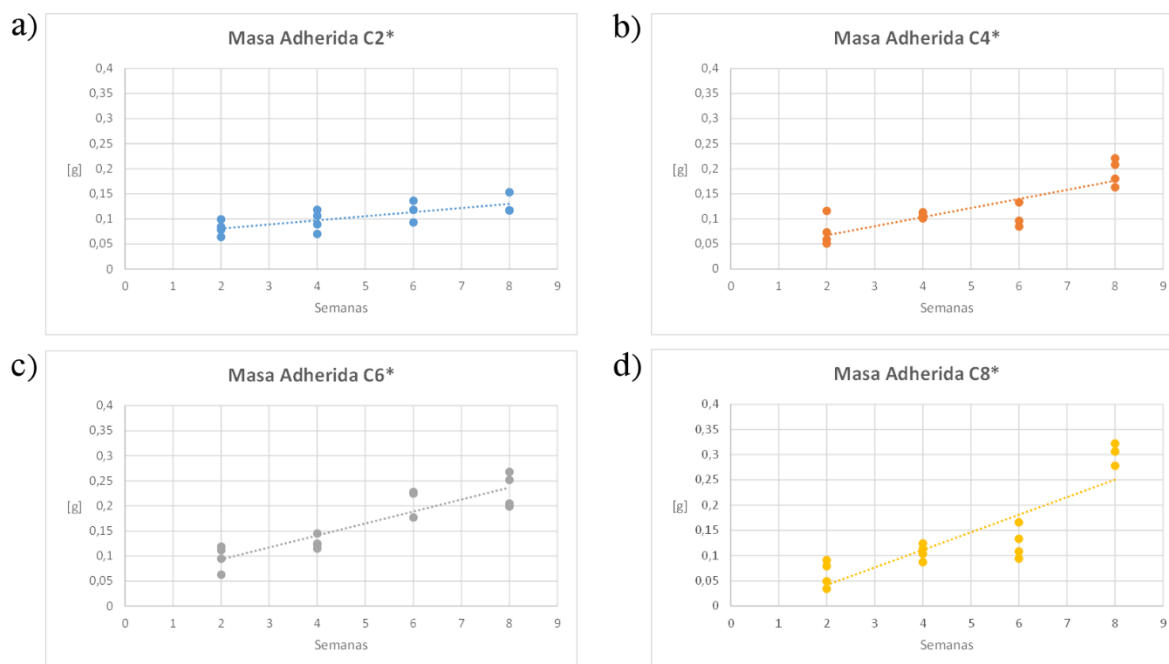


Figura 123: Gráficos de dispersión de masa adherida por semana para corridas a) C2, b) C4, c) C6 y d) C8 con 2%wt de MWCNTs.

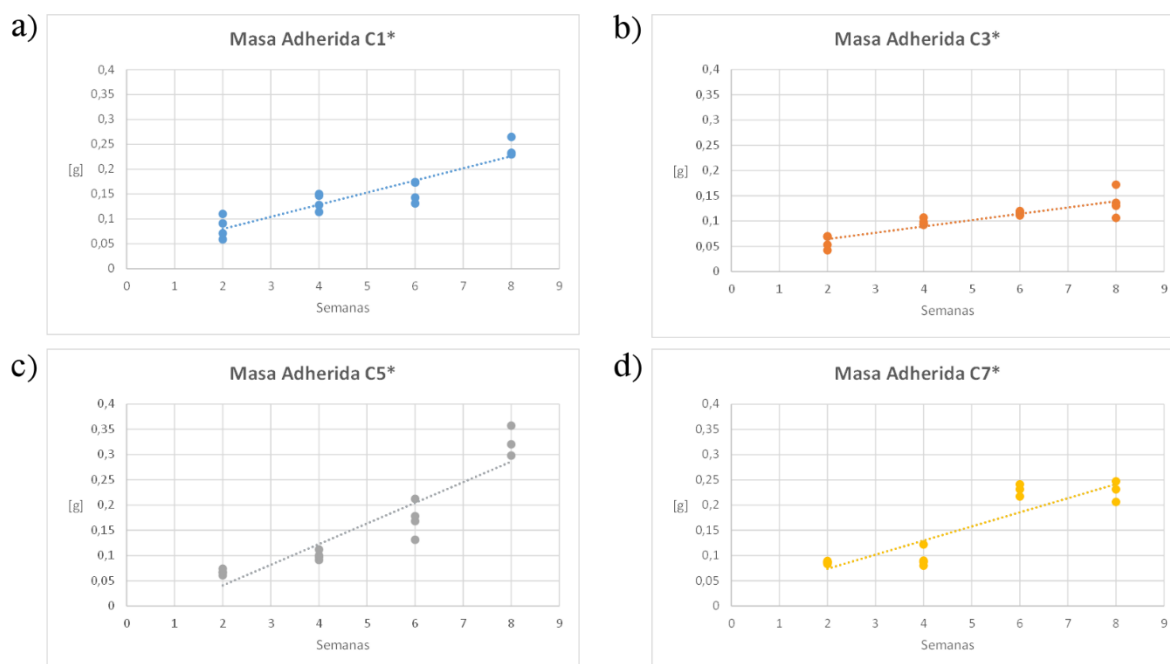


Figura 124: Gráficos de dispersión de masa adherida por semana para corridas a) C1, b) C3, c) C5 y d) C7 con 6%wt de MWCNTs.

Las figuras anteriores permiten visualizar una clara diferencia en el comportamiento y evolución de la masa adherida entre cada corrida del DOE, resultado esperable considerando las diferencias significativas existentes en el proceso de manufactura del nanocompuesto para cada configuración respectiva. Adicionalmente, se incorporó una línea de tendencia que facilita la observación de la curva de evolución en base a los valores promedio de cada grupo de muestras extraído cada 2 semanas, permitiendo afirmar cualitativamente que, al ajustar una tendencia lineal, se evidencian pendientes de distinto valor entre corridas, parámetro fundamental para el DOE, el cual será abordado con mayor detalle posteriormente.

Por otro lado, las mediciones registradas en cada corrida permiten generar valores promedio para cada punto temporal considerado en el ensayo, en función de la concentración de MWCNTs empleada, siendo precisamente uno de los objetivos principales de esta investigación evaluar la diferencia en la respuesta antibiofouling asociada a la variación de dicha concentración. Este recurso gráfico permite, en este sentido, obtener una conclusión y un resultado global respecto al desempeño antibiofouling de cada configuración y tipo de material, contando además con una elevada representatividad, dada la considerable cantidad de registros disponibles por cada nivel de concentración evaluado.

De manera simultánea, se generó un gráfico equivalente de evolución temporal de la masa adherida sobre las muestras de HDPE de control, cuyos datos anómalos fueron procesados y depurados siguiendo el mismo criterio metodológico descrito anteriormente.

.

.

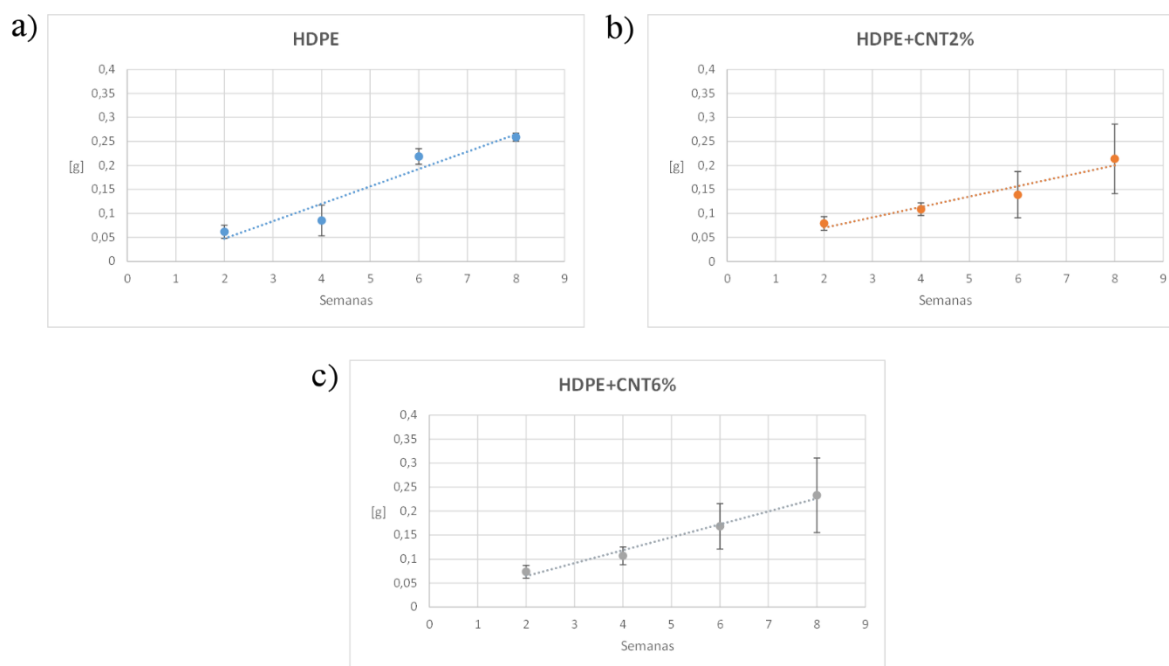


Figura 125: Gráficos de masa adherida promedio y desviación estándar de ensayo antibiofouling. a) HDPE, b) Nanocompuesto 2%wt MWCNTs, c) Nanocompuesto 6%wt MWCNTs.

La figura anterior describe la masa adherida correspondiente a cada tipo de material estudiado, donde, nuevamente, y de manera similar a lo observado en las **Figura 123** y **Figura 124**, es posible visualizar cualitativamente ciertas diferencias de comportamiento entre las distintas configuraciones, particularmente al centrarse en las curvas de tendencia lineal ajustadas. Con el fin de desarrollar un análisis de mayor precisión y carácter concluyente, resulta pertinente comparar la magnitud de la pendiente correspondiente a cada curva lineal generada, dado que dicho parámetro representa, en definitiva, la tasa de masa adherida por semana característica de cada material.

Tabla 14: Tasa de masa adherida por semana de HDPE control, nanocompuesto 2%wt MWCNTs y nanocompuesto 6%wt MWCNTs.

Material	Tasa de masa adherida [g/semana]	Variación %
HDPE control	0,0362	-
HPDE+MWCNTs 2%wt	0,0217	-40,0
HPDE+MWCNTs 6%wt	0,027	-25,4

La tabulación anterior permite desarrollar una comparación cuantitativa de las tendencias lineales obtenidas para cada configuración mediante el análisis de sus respectivas pendientes. Esta pendiente representa la tasa de acumulación de masa adherida en función del tiempo y constituye una de las principales razones por las cuales se empleó este tipo de ajuste de curva de tendencia. Además, para los casos estudiados, el ajuste lineal permitió representar adecuadamente el comportamiento evolutivo de la masa adherida observado a lo largo del periodo de ensayo.

En cuanto a los resultados obtenidos, se observa claramente que el nanocompuesto de menor concentración de MWCNTs presenta la menor tasa de adherencia en comparación con las demás configuraciones. La diferencia respecto a la tasa de acumulación de masa obtenida para el HDPE control resulta considerable, mientras que, para el nanocompuesto de mayor concentración, si bien la tasa de adherencia es superior a la correspondiente al nanocompuesto de 2%wt MWCNTs, esta se mantiene por debajo de la registrada para el HDPE control. En este sentido, los resultados obtenidos son consistentes con los análisis, resultados y conclusiones reportados previamente por otros investigadores, tal como se ha señalado en las distintas secciones de este trabajo. Por lo tanto, es posible establecer que ambas configuraciones de nanocompuesto presentan una mejora en las propiedades antibiofouling de su superficie respecto del HDPE puro, siendo este efecto particularmente evidente para la configuración con 2%wt MWCNTs.

Al relacionar los resultados obtenidos en la caracterización de la mojabilidad superficial de cada material con las tasas de adherencia de masa presentadas en las **Tabla 12** y **Tabla 14**, respectivamente, se observa que la propiedad antibiofouling no presenta una correlación positiva directa con el ángulo de contacto. Es decir, los resultados no muestran que un incremento de la hidrofobicidad superficial se traduzca necesariamente en una disminución progresiva de la masa adherida. Esto se evidencia particularmente al comparar las configuraciones con 2%wt y 6%wt MWCNTs, pues si bien esta última presenta un mayor ángulo de contacto y, por tanto, una superficie más hidrofóbica, su tasa de adherencia de masa es superior a la obtenida para el nanocompuesto con 2%wt MWCNTs.

En este sentido, el comportamiento observado sugiere la existencia de una condición óptima de mojabilidad superficial, en lugar de una relación directamente proporcional entre hidrofobicidad y capacidad antibiofouling.

Este comportamiento puede estar relacionado con que la adhesión de microorganismos sobre una superficie no depende exclusivamente de su hidrofobicidad, sino también de otras características fisicoquímicas, como la energía libre superficial, la rugosidad y la composición química superficial, tal como ya se ha mencionado. Estas propiedades condicionan las interacciones que se producen entre el material, el agua de mar y los microorganismos, pudiendo favorecer o dificultar la adhesión inicial y el posterior desarrollo del biofilm. Por lo tanto, los resultados obtenidos permiten plantear que el comportamiento antibiofouling de los nanocompuestos estudiados estaría determinado por un equilibrio entre las distintas propiedades superficiales, donde un incremento del ángulo de contacto por sí solo no garantiza una mejora continua de esta propiedad.

Por otra parte, en la **Figura 125** se observa que algunos de los valores promedio de masa adherida presentan desviaciones estándar relativamente elevadas, las cuales tienden a incrementarse a medida que avanza el tiempo de exposición. Si bien, en primera instancia, este comportamiento podría sugerir una disminución en la representatividad de los valores promedio, es importante considerar que estos fueron determinados a partir de los resultados correspondientes a las ocho corridas del DOE. Aun cuando dichas corridas pertenecen al mismo grupo de concentración de MWCNTs, la respuesta antibiofouling presentó

variaciones entre ellas, particularmente durante las últimas semanas del ensayo. Esta dispersión puede asociarse a la variabilidad inherente del proceso de adhesión y acumulación de material biológico sobre las superficies, así como a las diferencias propias de cada corrida experimental.

En consecuencia, las desviaciones estándar observadas corresponden a una variabilidad experimental que debe ser considerada al interpretar los resultados, pero no necesariamente comprometen la validez de los análisis realizados. Por el contrario, su incorporación permite representar de manera más adecuada la dispersión existente entre las distintas corridas y, por tanto, proporciona una visión más completa del comportamiento de cada configuración.

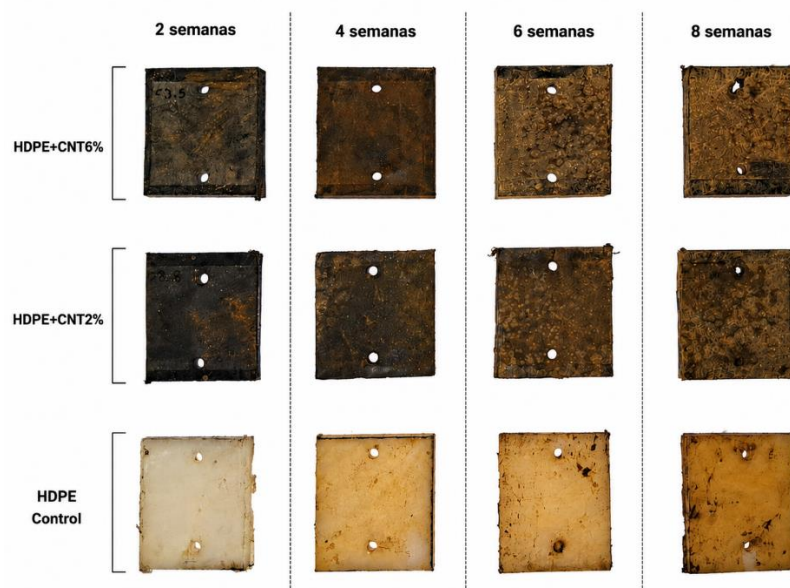


Figura 126: Imagen real comparativa de una muestra de probetas empleadas durante el ensayo antibiofouling en Molo de Abrigo.

Respecto de la magnitud general de la masa adherida obtenida durante los ensayos, es importante señalar que los valores registrados son relativamente bajos, lo que, desde una perspectiva de aplicación comercial, podría limitar el impacto práctico de los resultados obtenidos. Sin embargo, esta magnitud no debe interpretarse de manera aislada, ya que se encuentra fuertemente condicionada por factores ambientales externos que no pueden ser controlados completamente bajo las condiciones del ensayo de inmersión.

En particular, como se ha mencionado anteriormente, el desarrollo del biofilm y la presencia y actividad de los microorganismos presentes en el ambiente marino se encuentran significativamente influenciados por variables ambientales, entre las que destaca la temperatura. Esta variable presenta, a su vez, una marcada dependencia estacional, condicionando directamente las tasas de crecimiento y actividad de las comunidades microbianas y, por consiguiente, el desarrollo del biofouling sobre las superficies expuestas.

En este contexto, los ensayos considerados en el presente estudio fueron desarrollados durante la estación invernal, caracterizada por temperaturas ambientales y del agua de mar más bajas. Estas condiciones pueden haber limitado considerablemente el desarrollo y acumulación de biofouling en comparación con lo que podría haberse observado durante estaciones con temperaturas más elevadas, en las cuales las condiciones ambientales pueden resultar más favorables para el crecimiento y actividad de los microorganismos responsables de la formación del biofilm.

Esta interpretación se encuentra respaldada, además, por observaciones realizadas durante ensayos preliminares de inmersión efectuados durante las estaciones de verano y otoño, entre los años 2025 y 2026 (**Figura 127**). Si bien las probetas correspondientes a estos ensayos debieron ser descartadas del análisis debido a conflictos experimentales y factores externos que impidieron mantener un control adecuado sobre la evolución temporal del biofouling, se observó visualmente una manifestación considerablemente mayor de biofilm sobre las superficies expuestas. Esta diferencia permitió evidenciar, de manera cualitativa, el efecto que las condiciones estacionales pueden ejercer sobre el desarrollo del biofouling en un ambiente marino relevante.

No obstante, es necesario considerar que los ensayos preliminares presentaron además un tiempo de exposición aproximadamente tres meses superior al correspondiente al estudio analizado. Por lo tanto, la mayor acumulación de biofilm observada no puede atribuirse exclusivamente al efecto de la temperatura estacional, dado que el mayor periodo de exposición constituye también un factor relevante para la acumulación progresiva de material biológico sobre las superficies.



Figura 127: Probetas descartadas de ensayo antibiofouling en Molo de Abrigo realizado entre noviembre 2025 y mayo 2026 (verano-otoño).

Por último, se presenta un gráfico de masa adherida correspondiente a cada configuración de nanocompuesto y al HDPE control, expresado como porcentaje respecto del valor máximo de masa adherida registrado en el conjunto de datos de la **Figura 125**. Este valor máximo corresponde al promedio de masa adherida obtenido para el HDPE control durante la última semana de exposición.

Esta representación permite facilitar la comparación relativa entre las tres configuraciones estudiadas y visualizar de manera más directa las diferencias existentes entre sus respectivas magnitudes y tendencias de acumulación de masa. Asimismo, al expresar los resultados como porcentaje respecto de un valor de referencia común, se obtiene una representación con una escala de mayor impacto visual, lo que permite dimensionar con mayor claridad el desempeño relativo de cada material y, particularmente, la reducción de masa adherida alcanzada por los nanocompuestos respecto del HDPE control.

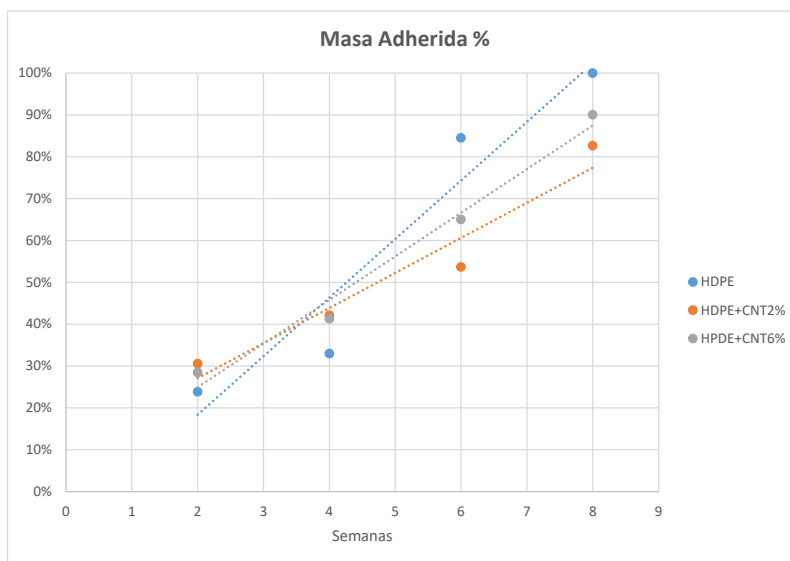


Figura 128: Gráfico de masa adherida % en proporción a la magnitud máxima para HDPE, HDPE+CNT2% y HDPE+CNT6%

7.4. Diseño experimental y optimización de parámetros de manufactura

Una vez obtenidos los resultados gravimétricos y las tasas de adherencia correspondientes a los ensayos de inmersión antibiofouling, es posible proceder finalmente con el desarrollo del DOE, con el fin de determinar cuáles de los factores expuestos en la **Tabla 3** generan un mayor efecto sobre las propiedades antibiofouling del nanocompuesto manufacturado, así como identificar qué interacciones entre dichos factores presentan un impacto significativo sobre esta respuesta.

A partir de las curvas de tendencia lineal expuestas en la **Figura 123** y **Figura 124**, se analiza nuevamente la pendiente de cada recta asociada a cada una de las corridas del diseño experimental, obteniendo con ello la tasa de adherencia correspondiente a cada configuración de manufactura evaluada.

Tabla 15: Respuesta asociada a cada corrida para el desarrollo del DOE.

Corridas	Tasa Adherencia [g/semana]
C1*	0,0244
C2*	0,0082
C3*	0,0125
C4*	0,0181
C5*	0,0409
C6*	0,0239
C7*	0,028
C8*	0,0348

La tasa de adherencia constituye el parámetro empleado como variable de respuesta para el análisis del DOE, dado que logra contemplar la totalidad del período de inmersión en cada caso evaluado. Adicionalmente, a modo de corroboración, se desarrolló este mismo análisis empleando como variable de respuesta el valor de masa adherida promedio correspondiente a la última semana del ensayo para cada corrida, obteniéndose variaciones prácticamente nulas tanto en los efectos principales como en los efectos de interacción, respecto a lo obtenido al utilizar la tasa de adherencia como parámetro de respuesta.

Para el desarrollo del análisis, se empleó el software Minitab Statistical 22, herramienta que permite generar diseños de estudios experimentales (ya sea de tipo ANOVA, factoriales, Taguchi, entre otros) y desarrollar de forma automática los análisis estadísticos correspondientes. En base a esto, al ingresar la combinación de factores y niveles asociada a cada corrida, expuesta en la **Tabla 6**, junto con su respectiva respuesta descrita en la **Tabla 15**, se obtiene una serie de resultados y análisis que permiten establecer un conjunto de conclusiones respecto al efecto de dichos factores sobre el desempeño antibiofouling del nanocompuesto (ver Anexo I para regresión de DOE con detalles).

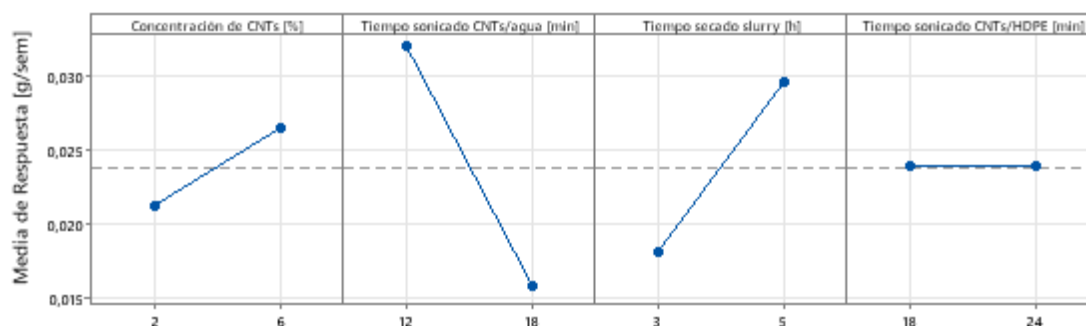


Figura 129: Gráficas de efectos principales de DOE para respuesta de tasa de adherencia [g/semana] elaboradas con Minitab Statistical 22.

Para el caso de los efectos principales sobre la tasa de adherencia de biomasa generados por cada factor del DOE (**Figura 129**), se observan diversos comportamientos y tendencias, los cuales se analizan a continuación de forma individual para cada factor. Cabe recordar, en este sentido, que al tratarse de un diseño de Resolución IV, los efectos principales aquí discutidos se encuentran libres de confusión o aliasing, tanto entre sí como respecto a las interacciones

de dos factores, lo cual respalda la confiabilidad de las conclusiones obtenidas para cada uno de estos cuatro efectos principales.

- **Concentración de CNTs (Factor A):** La concentración de nanotubos, tal como se ha destacado de forma constante a lo largo de este escrito, constituye uno de los parámetros fundamentales cuyo efecto sobre la formación de biofouling en la superficie del nanocompuesto resultaba prioritario evaluar. Los análisis arrojaron que, como efecto principal, una mayor concentración de MWCNTs genera un peor desempeño antibiofouling, mientras que a menor concentración este fenómeno disminuye. No obstante, cabe destacar que su incidencia, al menos en el contexto de esta investigación, no resulta tan significativa en comparación con otros factores evaluados, aunque de igual manera constituye un parámetro que debe considerarse en futuros desarrollos orientados a optimizar la capacidad antibiofouling de este tipo de nanocompuestos. Esta tendencia resulta, además, coherente con los análisis y conclusiones establecidos por otros investigadores que han desarrollado tecnologías similares basadas en nanotubos de carbono, tal como se ha discutido en secciones anteriores.
- **Tiempo de sonicado CNTs/agua desionizada (Factor B):** El tiempo de sonicado constituye un parámetro fundamental dentro del proceso de fabricación del nanocompuesto, dado que incide directamente en la manufactura del polvo inicial, correspondiendo a una de las etapas de mayor relevancia para propiciar una dispersión adecuada de los MWCNTs en el solvente, favoreciendo con ello una mejor integración con la matriz polimérica de HDPE incorporada posteriormente. Este parámetro afecta múltiples propiedades del material, tanto mecánicas como superficiales; en este caso particular, se observa que a mayor tiempo de sonicado (es decir, mayor tiempo de aplicación del mecanismo de dispersión) el desempeño antibiofouling resulta mejor, resultado totalmente coherente con lo discutido previamente en este trabajo. Cabe destacar que este corresponde al factor con mayor incidencia sobre el desempeño antibiofouling del nanocompuesto, superando incluso a la concentración de nanotubos, la cual se estimaba inicialmente como el factor de mayor relevancia sobre esta propiedad.
- **Tiempo de secado a consistencia “slurry” (Factor C):** El tiempo de secado aplicado sobre la mezcla de MWCNTs con agua desionizada, posterior al proceso de dispersión, constituye otro procedimiento de suma importancia en la generación del nanocompuesto y en la posterior integración del HDPE molido. De acuerdo con el gráfico factorial construido, este factor presenta una notoria incidencia sobre la respuesta antibiofouling, observándose que un menor tiempo de secado se traduce en un desempeño antibiofouling de mayor efectividad, mientras que lo contrario ocurre al emplear el nivel superior de este parámetro. Este comportamiento puede explicarse considerando que, a medida que disminuye el contenido de solvente y la consistencia de la mezcla se vuelve más "seca", los nanotubos comienzan a aglomerarse de manera paulatina, al no existir un medio suficientemente abundante que permita mantenerlos

en suspensión y separados entre sí; en consecuencia, las fuerzas de VDW terminan superando este límite, provocando las aglomeraciones mencionadas y, con ello, una dispersión deficiente que afecta negativamente la integración con el HDPE molido, derivando finalmente en un peor desempeño antibiofouling. Cabe destacar que este factor presenta una incidencia superior a la concentración de nanotubos sobre la respuesta antibiofouling, aunque de menor magnitud que la observada para el tiempo de sonicado CNTs/agua desionizada descrito anteriormente.

- **Tiempo sonicado CNTs/HDPE (Factor D):** El tiempo de sonicado aplicado posterior a la integración del HDPE molido con la mezcla slurry de CNTs corresponde al mecanismo final de dispersión, previo a la obtención del nanocompuesto en formato polvo para los procedimientos de elaboración posteriores. En un principio, resultaba razonable suponer que este parámetro tendría una relevancia similar a la de los factores anteriores sobre las propiedades generales del nanocompuesto. Sin embargo, el análisis del DOE evidencia que este procedimiento, al menos en lo referente al desempeño antibiofouling del nanocompuesto, no presenta incidencia alguna, dado que no se observan diferencias en la respuesta independientemente del nivel de tiempo empleado. Esto permite establecer que dicho factor no constituye un parámetro relevante si se busca optimizar y maximizar el desempeño antibiofouling del nanocompuesto. Entre las posibles causas de este comportamiento, se asocia principalmente el hecho de que la integración del HDPE molido a la mezcla de CNTs slurry genera un material de viscosidad considerablemente elevada, lo que reduce significativamente el efecto del mecanismo de dispersión por sonicado sobre dicha mezcla, anulando prácticamente cualquier dispersión adicional que pudiese generarse. En consecuencia, sería necesario emplear otros mecanismos de dispersión de mayor magnitud o basados en principios distintos para que resulten efectivos sobre esta mezcla final; alternatively, si el objetivo prioritario es optimizar el desempeño antibiofouling manteniendo el mismo procedimiento de manufactura empleado, podría incluso considerarse omitir esta etapa dispersiva.

Por otro lado, al generar los gráficos factoriales de los efectos de interacción entre los factores del DOE, se obtiene el comportamiento expuesto en la figura posterior. Además, es necesario mencionar que al tratarse de un diseño de Resolución IV, el propio software Minitab omite automáticamente del análisis aquellas interacciones que se encuentran confundidas entre sí, presentando únicamente aquellas combinaciones de interacción cuyo efecto puede estimarse de manera independiente y confiable.

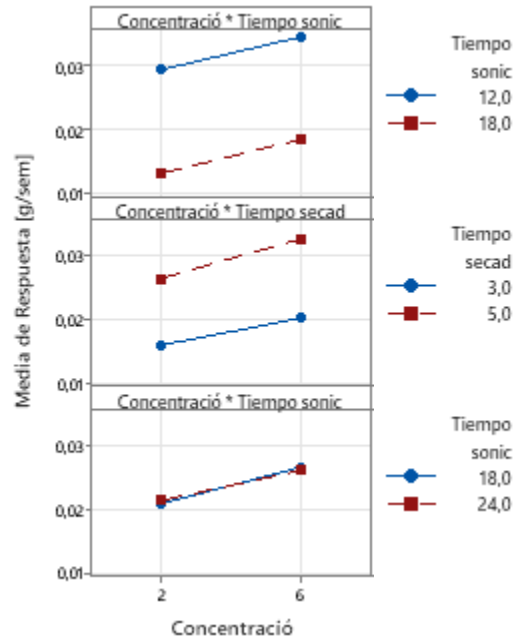


Figura 130: Gráficas de efectos de interacción de DOE para respuesta de tasa de adherencia [g/semana] elaboradas con Minitab Statistical 22.

A partir de los resultados y análisis desarrollados para el caso de los efectos principales, resulta evidente la existencia de un conjunto óptimo de parámetros capaz de generar la menor respuesta posible, es decir, el mejor desempeño antibiofouling alcanzable. Ya desde las gráficas factoriales de la **Figura 129** es posible identificar de manera bastante clara una combinación de niveles de factores recomendada. Como se observa en dicha gráfica de interacción (**Figura 130**), el mejor desempeño antibiofouling se obtiene al desarrollar el procedimiento de manufactura empleando el nivel de menor concentración de MWCNTs, el nivel de mayor tiempo de sonicado en la mezcla CNTs/agua desionizada, el nivel de menor tiempo de secado a consistencia slurry, mientras que, tal como se describió en el análisis de efectos principales, el nivel de tiempo de sonicado posterior a la integración del HDPE no genera diferencia alguna sobre la respuesta.

Finalmente, con el propósito de obtener una mejor visualización de los factores que presentan mayor efecto sobre el desempeño antibiofouling del nanocompuesto, se adjunta el diagrama de Pareto de efectos correspondiente, expuesto en la figura anterior. Este diagrama permite corroborar cuantitativamente, mediante el método de estimación de Lenth ($PSE = 0,00045$) y un nivel de significancia $\alpha = 0,05$, la jerarquía de importancia discutida previamente a partir del análisis gráfico de efectos principales

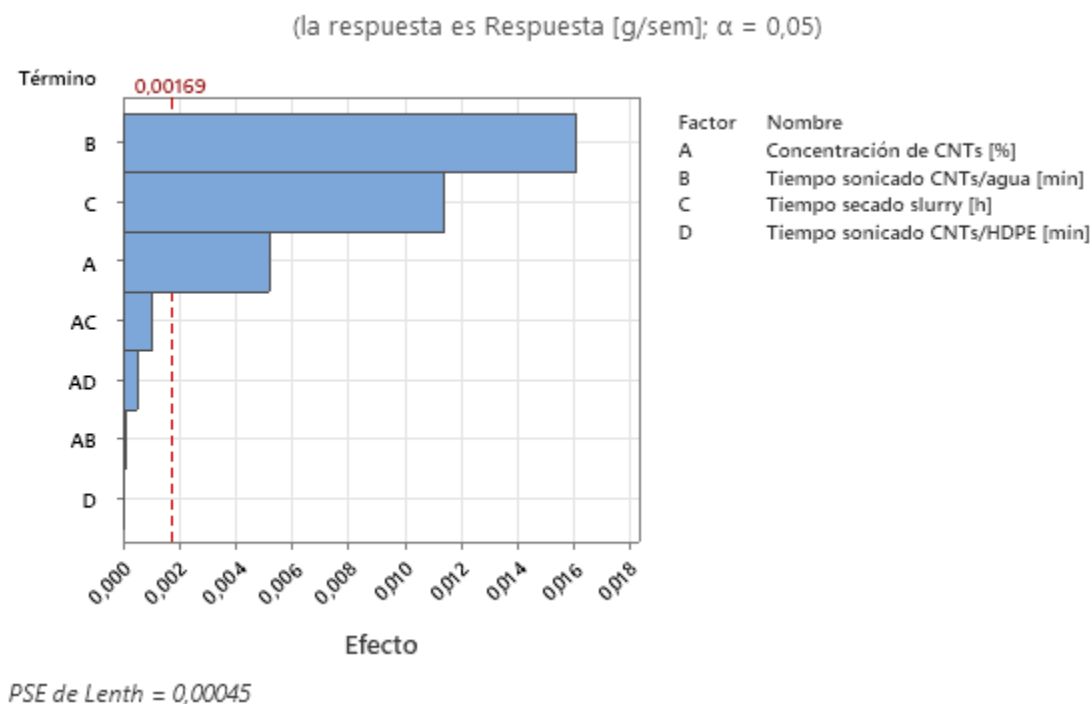


Figura 131: Diagrama de Pareto de los efectos del DOE, generado por Minitab Statistical 22.

Como se observa, los factores B y C superan ampliamente el umbral de significancia establecido (0,00169), confirmándose como los efectos de mayor magnitud sobre la respuesta antibiofouling, seguidos por el factor A, el cual, si bien también resulta significativo, presenta una magnitud de efecto considerablemente menor. Por su parte, ninguna de las interacciones evaluadas (AC, AD, AB) ni el factor D superan dicho umbral, confirmando su nula o escasa relevancia sobre la respuesta estudiada.

Resulta particularmente interesante destacar que tanto el factor B como el factor C (ambos directamente relacionados con el proceso de dispersión de los MWCNTs previo a la integración con el HDPE) presenten un efecto considerablemente mayor sobre el desempeño antibiofouling que la propia concentración de nanotubos incorporada al nanocompuesto. Este resultado no era del todo esperable en un principio, dado que, tal como se ha discutido a lo largo de este trabajo, la concentración de CNTs suele considerarse como el parámetro más determinante en las propiedades finales de un nanocompuesto. Sin embargo, estos hallazgos evidencian que, en la práctica, la calidad del proceso de dispersión previo resulta un factor considerablemente más crítico que la cantidad de refuerzo incorporado, reafirmando la relevancia que se ha otorgado a lo largo de esta investigación a los mecanismos de dispersión como uno de los aspectos fundamentales en la manufactura efectiva de nanocompuestos poliméricos reforzados con nanotubos de carbono.

Capítulo VIII

8. Discusión

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten construir una visión integrada respecto al efecto que la incorporación de MWCNTs genera sobre las propiedades mecánicas, superficiales y antibiofouling del nanocompuesto de HDPE desarrollado, evidenciando relaciones que, en algunos casos, resultan consistentes con lo reportado previamente en la literatura, mientras que en otros casos revelan comportamientos particulares del sistema estudiado.

En cuanto al comportamiento mecánico, se observó que la incorporación de MWCNTs generó una notoria fragilización del material, manifestada de manera especialmente marcada en los ensayos de tracción e impacto, donde ambas configuraciones de nanocompuesto experimentaron reducciones sustanciales en su capacidad de deformación y tenacidad respecto al HDPE de control. Este comportamiento es consistente con lo discutido en el marco teórico respecto al efecto de una dispersión deficiente de nanotubos, la cual favorece la formación de aglomeraciones que actúan como concentradores de esfuerzo, tal como fue corroborado posteriormente mediante los registros de microscopía SEM, donde se evidenciaron aglomeraciones de mayor volumen particularmente en la configuración de menor concentración. No obstante, resulta relevante destacar que este mismo nanocompuesto de 2%wt MWCNTs, pese a su comportamiento mecánico más deficiente, fue precisamente el que exhibió el mejor desempeño antibiofouling de todas las configuraciones evaluadas, evidenciando una tensión importante entre ambas propiedades que debe ser considerada al momento de definir una concentración óptima para la aplicación industrial de este material.

Más allá del efecto de la dispersión sobre la formación de aglomeraciones, cabe considerar dos mecanismos adicionales que podrían estar contribuyendo a explicar el comportamiento mecánico observado. Por un lado, el grado de cristalización alcanzado por la matriz de HDPE constituye un factor determinante sobre sus propiedades mecánicas, el cual se encuentra directamente influenciado por la tasa de enfriamiento experimentada por el material durante su procesamiento. En este sentido, el tiempo de solidificación (t_{sol}) empleado como parámetro durante el ciclo de compactación de las placas no solo condiciona la aparición del fenómeno de warping ya señalado, sino que además podría estar afectando directamente el grado y la homogeneidad de la cristalización del HDPE, incidiendo con ello sobre sus propiedades mecánicas finales, independientemente del efecto propio de los MWCNTs.

Por otro lado, resultaría igualmente relevante profundizar en el análisis del fenómeno de fractura de los nanotubos durante el proceso de dispersión por sonicado, discutido en el marco teórico de este trabajo. La implosión de las burbujas de cavitación generadas durante este proceso puede inducir presiones que superan considerablemente la densidad de energía requerida para lograr una dispersión adecuada, favoreciendo con ello una reducción de la longitud efectiva de los MWCNTs por debajo del umbral necesario para una transferencia de

carga eficiente en la interfaz matriz-refuerzo. En este sentido, sería recomendable en investigaciones futuras estudiar con mayor profundidad la energía transferida durante el proceso de dispersión, así como explorar el ajuste de parámetros como el diámetro de los nanotubos empleados y la viscosidad del medio dispersivo, con el objetivo de modificar la longitud umbral (L_{lim}) de fractura, de manera que los nanotubos que se sitúen por debajo de dicha longitud dejen de experimentar fractura, conservando al mismo tiempo una longitud suficiente para asegurar una transferencia de carga efectiva. Ambos mecanismos (la cristalización asociada a la tasa de enfriamiento y la fractura de los nanotubos durante la dispersión) podrían explicar, en conjunto con la calidad de dispersión ya discutida, las diferencias observadas en las propiedades mecánicas entre los nanocompuestos manufacturados y el HDPE u otros materiales poliméricos empleados actualmente en tuberías de captación de agua de mar.

Resulta particularmente relevante contrastar los valores de módulo de Young obtenidos con aquellos reportados típicamente para tuberías comerciales de HDPE empleadas en redes de captación de agua de mar, las cuales suelen fabricarse con grados de HDPE que presentan un módulo de elasticidad del orden de $1,05[GPa]$ [164]. En contraste, los nanocompuestos desarrollados en esta investigación alcanzaron valores considerablemente inferiores, de $0,156[GPa]$ para la configuración de 2%wt MWCNTs y $0,274[GPa]$ para la de 6%wt MWCNTs. Esta brecha (de aproximadamente un orden de magnitud respecto al estándar industrial) evidencia que, si bien la incorporación de MWCNTs logró incrementar la rigidez del material respecto al HDPE de control empleado en este estudio, dicho incremento resulta insuficiente para alcanzar los niveles de rigidez requeridos en aplicaciones estructurales reales de esta naturaleza, condicionando fuertemente la viabilidad inmediata del material tal como fue desarrollado en su formulación actual, y reforzando la necesidad de optimizar significativamente el proceso de dispersión antes de considerar su implementación en un contexto industrial real.

Respecto a las propiedades superficiales, los resultados de ángulo de contacto confirmaron que la incorporación de MWCNTs modifica sustancialmente la mojabilidad del material, transitando desde un comportamiento hidrofílico en el HDPE puro hacia un estado hidrofóbico, e incluso superhidrofóbico, en el nanocompuesto de mayor concentración. Este hallazgo resulta coherente con los mecanismos discutidos en el marco teórico respecto a la relación entre energía superficial libre y desempeño de tipo fouling-release, así como con el marco conceptual de la teoría XDLVO, la cual permite explicar cómo la modificación del componente hidrofóbico/hidrofílico de la interfaz incide directamente en la barrera energética de adhesión microbiana. Asimismo, se evidenció que el proceso de decapado láser resulta indispensable para propiciar esta hidrofobicidad superficial, dado que las superficies no decapadas no lograron alcanzar el mismo grado de hidrofobicidad observado tras dicho tratamiento, confirmando la relevancia de la exposición superficial de los nanotubos (inicialmente encapsulados dentro de la matriz) para la manifestación efectiva de sus propiedades superficiales.

En cuanto al desempeño antibiofouling evaluado en ambiente marino real, los resultados evidenciaron que ambas configuraciones de nanocompuesto lograron reducir la tasa de

adherencia de biomasa respecto al HDPE de control, siendo este efecto considerablemente más pronunciado en la configuración de menor concentración. Este resultado, en principio contraintuitivo (dado que cabría esperar un mejor desempeño antibiofouling a mayor concentración de nanotubos, atendiendo a la mayor hidrofobicidad superficial registrada para el 6%wt), encuentra una explicación coherente a partir de los resultados del DOE desarrollado, los cuales revelaron que los parámetros de dispersión del proceso de manufactura (particularmente el tiempo de sonicado CNTs/agua desionizada y el tiempo de secado a consistencia slurry) presentan una incidencia considerablemente mayor sobre el desempeño antibiofouling que la propia concentración de nanotubos incorporada. Este hallazgo resulta de particular relevancia para el campo, ya que sugiere que la optimización del desempeño antibiofouling de este tipo de nanocompuestos no debe centrarse exclusivamente en la selección de una concentración óptima de refuerzo, sino, y de manera prioritaria, en el control riguroso de las condiciones de dispersión durante las etapas iniciales del proceso de manufactura, replanteando en cierta medida el enfoque tradicionalmente adoptado en la literatura, donde la concentración suele considerarse el parámetro central de estudio.

Cabe señalar, asimismo, que la presente investigación no está exenta de limitaciones metodológicas que deben ser consideradas al interpretar estos resultados, así como de aspectos adicionales que resultaría necesario abordar antes de una eventual implementación industrial del material desarrollado. En primer lugar, el DOE empleado, si bien de Resolución IV, no contempló réplicas ni puntos centrales, restringiendo la estimación del error experimental puro a métodos aproximados como el de Lenth, y limitando la capacidad de evaluar posibles efectos de curvatura en la respuesta. En segundo lugar, el fenómeno de warping observado de manera generalizada en las probetas mecánicas (consecuencia de un enfriamiento no controlado durante el proceso de compactación) introdujo una fuente de variabilidad adicional en los resultados de tracción y flexión, pudiendo haber acentuado artificialmente el comportamiento frágil observado en ciertas configuraciones. En tercer lugar, la caracterización superficial mediante ángulo de contacto se desarrolló sobre un número acotado de placas por configuración, por lo que resultados adicionales con un mayor número de réplicas permitirían consolidar con mayor robustez estadística las tendencias aquí reportadas.

Adicionalmente, resulta necesario destacar que, para que este material pueda considerarse efectivamente viable en la manufactura de tuberías de captación de agua de mar, sería indispensable complementar esta investigación con ensayos de creep, que permitan caracterizar la evolución de sus propiedades mecánicas bajo cargas sostenidas durante períodos prolongados de tiempo, condición inherente al servicio real de este tipo de estructuras. De manera similar, si bien en esta investigación se caracterizó la mojabilidad superficial del material mediante ángulo de contacto, no se llevó a cabo una caracterización cuantitativa de la rugosidad superficial mediante técnicas como AFM aplicadas específicamente a este propósito, aspecto que no solo resulta relevante para el desempeño antibiofouling discutido en este trabajo, sino que además incide directamente sobre el comportamiento hidráulico del fluido en el interior de la tubería, afectando parámetros como

el régimen de flujo, la turbulencia y el número de Reynolds asociado, todos ellos determinantes para la eficiencia del proceso de captación de agua de mar en una aplicación real.

Finalmente, cabe señalar que la escalabilidad industrial del proceso de manufactura desarrollado constituye un desafío pendiente de considerable magnitud. Las tuberías de captación de agua de mar empleadas en plantas desalinizadoras suelen presentar longitudes de 100 metros o más, pudiendo alcanzar incluso extensiones del orden de kilómetros dependiendo de la ubicación de la planta, además de requerir diámetros variables en función del caudal de diseño necesario para el proceso [171]. En este sentido, si bien el protocolo de manufactura desarrollado en esta investigación fue concebido considerando criterios de escalabilidad, su implementación a las dimensiones reales requeridas por este tipo de infraestructura representa un salto considerable respecto a la escala de laboratorio empleada en este estudio, debiendo evaluarse en trabajos futuros la viabilidad técnica y económica de dicha transición.

Desde una perspectiva de aplicación práctica, estos hallazgos sugieren que, para el desarrollo de tuberías de captación de agua de mar basadas en este tipo de nanocompuesto, la concentración de 2%wt MWCNTs representaría la alternativa más favorable en términos de desempeño antibiofouling, aunque a costa de una reducción considerable en su tenacidad y capacidad de deformación, aspecto que debe ser cuidadosamente ponderado frente a los requerimientos estructurales específicos de la aplicación, particularmente considerando la brecha identificada respecto al módulo de elasticidad estándar de la industria. Asimismo, los resultados obtenidos evidencian que resulta prioritario, de cara a una futura escalabilidad industrial de este proceso de manufactura, optimizar en particular el tiempo de sonicado inicial y el tiempo de secado del slurry de CNTs, por sobre otros parámetros del proceso.

En cuanto a las propiedades superficiales y su efecto antibiofouling, los resultados respaldan claramente los resultados obtenidos por otros autores, pues ambas configuraciones de nanocompuesto lograron modificar sustancialmente la mojabilidad del material (transitando desde un estado hidrofílico hacia uno hidrofóbico o superhidrofóbico) y, consistentemente con ello, redujeron la tasa de adherencia de biomasa en ambiente marino real respecto al HDPE control, siendo este efecto particularmente favorable para la configuración de 2%wt MWCNTs.

Por otro lado, respecto a las propiedades mecánicas, los resultados no respaldan la hipótesis de una mejora generalizada sostenida por otras investigaciones, ni menos aún una mejora suficiente para alcanzar los estándares de la industria. Si bien se observaron incrementos en rigidez y dureza superficial respecto al HDPE de control (particularmente en la configuración de 6%wt), la incorporación de MWCNTs generó, contrariamente a lo hipotetizado, una fragilización significativa del material, reflejada en reducciones sustanciales de tenacidad y capacidad de deformación en ambas concentraciones evaluadas, fenómeno asociado principalmente a una dispersión deficiente de los nanotubos dentro de la matriz polimérica, cuyas posibles causas (la fractura de nanotubos durante la sonicación y las diferencias en el grado de cristalización asociadas a la tasa de enfriamiento) fueron discutidas anteriormente.

A esto se suma que, incluso los valores de rigidez alcanzados se sitúan considerablemente por debajo de los estándares industriales requeridos para este tipo de aplicación.

La efectividad del nanocompuesto manufacturado se confirma únicamente en su componente relativo al desempeño superficial y antibiofouling del nanocompuesto, mientras que su componente mecánico requiere ser reformulado, donde la incorporación de MWCNTs no garantiza, por sí sola, una mejora de las propiedades mecánicas del HDPE, sino que dicha mejora se encuentra condicionada críticamente a la calidad del proceso de dispersión empleado durante la manufactura, aspecto que, de no ser controlado adecuadamente, puede incluso comprometer negativamente el desempeño mecánico del material respecto al polímero base.

9. Conclusiones

A partir del desarrollo de la presente investigación, es posible establecer las siguientes conclusiones:

1. Se logró desarrollar exitosamente un nanocompuesto de matriz de HDPE reforzado con MWCNTs, en concentraciones de 2%wt y 6%wt, mediante un protocolo de manufactura escalable que integra procesos de dispersión acuosa, secado, extrusión y moldeo por compresión.
2. La incorporación de MWCNTs modificó sustancialmente el comportamiento mecánico del HDPE, generando una notoria fragilización del material (evidenciada en los ensayos de tracción e impacto) asociada principalmente a una dispersión deficiente de los nanotubos dentro de la matriz polimérica, corroborada mediante caracterización SEM. No obstante, se observaron mejoras en rigidez (por el módulo de Young) y dureza superficial, particularmente en la configuración de mayor concentración.
3. La incorporación de MWCNTs modificó considerablemente la mojabilidad superficial del material, transitando desde un comportamiento hidrofílico en el HDPE puro hacia un estado hidrofóbico y superhidrofóbico en los nanocompuestos, siendo el proceso de decapado láser una etapa indispensable para propiciar dicha modificación superficial.
4. El ensayo antibiofouling desarrollado en un ambiente marino real (Molo de Abrigo, Valparaíso) evidenció que ambas configuraciones de nanocompuesto redujeron la tasa de adherencia de biomasa respecto al HDPE de control, siendo este efecto considerablemente más pronunciado en la configuración de menor concentración (2%wt).
5. El DOE desarrollado permitió determinar que los parámetros asociados al proceso de dispersión de los MWCNTs previo a la incorporación del HDPE (particularmente el tiempo de sonicado CNTs/agua desionizada y el tiempo de secado a consistencia slurry) presentan una incidencia considerablemente mayor sobre el desempeño antibiofouling del nanocompuesto que la propia concentración de nanotubos incorporada, mientras que el tiempo de sonicado posterior a la integración del HDPE no mostró incidencia significativa sobre dicha respuesta.
6. La hipótesis planteada por otros autores se confirma de manera parcial, donde se valida completamente en su componente superficial y antibiofouling, mientras que su componente mecánico requiere ser reformulado, dado que la incorporación de MWCNTs no garantiza por sí sola una mejora de las propiedades mecánicas del HDPE, encontrándose esta condicionada de forma crítica a la calidad del proceso de dispersión empleado durante la manufactura del nanocompuesto.
7. Los resultados obtenidos permiten concluir que el nanocompuesto de HDPE reforzado con MWCNTs desarrollado en esta investigación constituye una alternativa prometedora para el desarrollo de tuberías de captación de agua de mar con

propiedades antibiofouling mejoradas, aunque su implementación efectiva requiere de un control riguroso de los parámetros de dispersión durante el proceso de manufactura, por sobre la concentración de refuerzo empleada, y de una ponderación adecuada entre el desempeño antibiofouling deseado y las propiedades mecánicas requeridas para la aplicación específica.

10. Recomendaciones y desafíos

A partir de los resultados y limitaciones identificadas, se plantean recomendaciones orientadas a la continuidad y mejora de esta investigación. En primer lugar, se recomienda optimizar el proceso de manufactura, evaluando alternativas al moldeo por compactación, como el moldeo por inyección, o incorporando sistemas de enfriamiento controlado que permitan reducir los gradientes térmicos, las tensiones residuales y el warping observado en las probetas.

Asimismo, se recomienda continuar optimizando los mecanismos de dispersión de los MWCNTs, considerando alternativas o complementos a la sonicación y el shear-mixing, tales como la funcionalización superficial o el uso de surfactantes. Esto permitiría mejorar la homogeneidad del nanocompuesto y, potencialmente, reducir la fragilización mecánica observada. En paralelo, sería conveniente ampliar el rango de concentraciones evaluadas, incorporando composiciones intermedias entre 2%wt y 6%wt, con el objetivo de identificar un equilibrio entre el desempeño antibiofouling y las propiedades mecánicas.

Para evaluar la viabilidad del material en aplicaciones reales, se recomienda incorporar ensayos de fluencia o creep y caracterización de rugosidad superficial mediante técnicas cuantitativas como AFM. Esto permitiría analizar el comportamiento del nanocompuesto bajo cargas sostenidas y determinar cómo las características superficiales pueden influir tanto en el biofouling como en el comportamiento hidráulico del fluido.

Finalmente, se recomienda abordar la escalabilidad industrial, durabilidad y sostenibilidad ambiental del material. Para ello, sería necesario evaluar la factibilidad de escalar las etapas de dispersión, secado y extrusión a las dimensiones requeridas por tuberías de captación reales, además de realizar ensayos de degradación en condiciones salinas y de envejecimiento acelerado, que permitan determinar la estabilidad del nanocompuesto y la posible liberación de partículas o MWCNTs al medio marino durante su vida útil. Asimismo, se recomienda incorporar ensayos de ecotoxicidad, con el objetivo de evaluar los posibles efectos de las partículas liberadas sobre organismos marinos y verificar que el uso del nanocompuesto no genere impactos adversos sobre el ecosistema. Finalmente, sería conveniente complementar estos estudios con una evaluación económica y ambiental que permita determinar su viabilidad como alternativa a las tecnologías antifouling convencionales.

Referencias

1. Plessis A. *Water as an inescapable risk: Current global water availability, quality and risks with a specific focus on South Africa*. Cham, Suiza: Springer Nature; 2019
2. UNESCO. *The United Nations World Water Development Report 2025: Mountains and Glaciers. Water Towers*. Paris: UNESCO; 2025.
3. Mekonnen MM, Hoekstra AY. *Four billion people facing severe water scarcity*. Sci Adv [Internet]. 2016;2(2):e1500323. doi: 10.1126/sciadv.1500323
4. UNESCO. *The United Nations World Water Development Report 2024: Water for Prosperity and Peace*. Paris: UNESCO; 2024.
5. Rodell M, Famiglietti JS, Wiese DN, et al. *Emerging trends in global freshwater availability*. Nature. 2018; 557(7707): 651-659. doi:10.1038/s41586-018-0123-1
6. Zemp M, Huss M, Thibert E, et al. *Global Glacier Mass Changes and Their Contributions to Sea-Level Rise from 1961 to 2016*. Nature. 2019; 568(7752): 382-386. doi: 10.1038/s41586-019-1071-0.
7. World Meteorological Organization (WMO). *State of Global Water Resources 2024*. Geneva: WMO; 2025.
8. Madani K. *Global water bankruptcy: living beyond our hydrological means in the post-crisis era* [Internet]. Richmond Hill (ON): United Nations University Institute for Water, Environment and Health (UNU-INWEH); 2026. doi:10.53328/INR26KAM001
9. Alvarez C, Mendoza PA, Boisier JP, Addor N, Galleguillos M, Zambrano-Bigiarini M, et al. *The CAMELS-CL dataset: catchment attributes and meteorology for large sample studies – Chile dataset*. Hydrol Earth Syst Sci. 2018;22(11):5817-5846. doi:10.5194/hess-22-5817-2018.
10. Dirección General de Aguas (DGA), Ministerio de Obras Públicas de Chile. *Escasez hídrica para el 47,5% de la población* [Internet]. Santiago; 2022. Disponible en: <https://dga.mop.gob.cl/escasez-hidrica-para-el-475-de-la-poblacion/>
11. Rockström J, Falkenmark M, Karlberg L, Hoff H, Rost S, Gerten D. *Future water availability for global food production: the potential of green water for increasing resilience to global change*. Water Resour Res. 2009;45(7):W00A12. doi:10.1029/2007WR006767.
12. Vicuña S, Daniele L, Farías L, González H, Marquet PA, Palma R, et al. *Desalinización: oportunidades y desafíos para abordar la inseguridad hídrica en Chile* [Internet]. Santiago: Comité Asesor Ministerial Científico sobre Cambio Climático, Ministerio de Ciencia, Tecnología, Conocimiento e Innovación; 2022. Disponible en: <https://repositoriodirplan.mop.gob.cl/biblioteca/items/b38407dc-f89b-45fb-a37b-ea0d02773e05>
13. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). *Water desalination for agricultural applications*. Committee on Agriculture, Nineteenth Session; 2005; Rome,

- Italy [Internet]. Rome: FAO; 2005. Disponible en: <https://www.fao.org/4/j4238e/j4238e.htm>
14. Angelakis AN, Valipour M, Choo KH, Ahmed AT, Baba A, Kumar R, Toor GS, Wang Z. *Desalination: from ancient to present and future*. Water. 2021; 13(16): 2222. doi:10.3390/w13162222.
 15. Saha A, Bhattacharjee S. *Research and review: based on distillation, distillation types and advancements: a short summary*. J Adv Pharm Pract. 2019;1(1):8-16. doi:10.5281/zenodo.2545018.
 16. Curto D, Franzitta V, Guercio A. *A review of the water desalination technologies*. Applied Sciences. 2021; 11(2): 670. doi:10.3390/app11020670.
 17. Jones E, Qadir M, van Vliet MTH, Smakhtin V, Kang SG. The state of desalination and brine production: A global outlook. Sci Total Environ. 2019;657:1343-1356. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.076.
 18. Eke J, Yusuf A, Giwa A, Sodiq A. *The global status of desalination: an assessment of current desalination technologies, plants and capacity*. Desalination. 2020;495:114633. doi:10.1016/j.desal.2020.114633.
 19. Foxley C. *La desalinización de agua de mar: como una opción estratégica para el futuro de Chile* [Internet]. Santiago: Sonami; 2023. Disponible en: <https://www.sonami.cl/v2/wp-content/uploads/2023/10/carlos-foxley-curso-periodistas-2023.pdf>
 20. World Bank. *The role of desalination in an increasingly water-scarce world*. Washington, DC: World Bank; 2019. doi:10.1596/31416
 21. Pankratz T. *Overview of intake systems for seawater reverse osmosis facilities*. In: Missimer TM, Jones B, Maliva RG, editors. *Intakes and outfalls for seawater reverse-osmosis desalination facilities: innovations and environmental impacts*. Cham: Springer; 2015. p. 3-17. doi:10.1007/978-3-319-13203-7_1.
 22. Voutchkov N. *Desalination engineering: planning and design*. New York: McGraw-Hill; 2013. 608 p. ISBN: 978-0-07-177715-5.
 23. Melo L, Bott T. *Biofouling in water systems*. Exp Therm Fluid Sci. 1997;14(4):375-81.
 24. Da Silva MGC, Sarubbo LA. *Synthetic and biological surfactants used to mitigate biofouling on industrial facilities surfaces*. Biointerface Res Appl Chem. 2022;12(2):2560-2585. doi:10.33263/BRIAC122.25602585.
 25. Polman H, Verhaart F, Bruijs M. *Impact of biofouling in intake pipes on the hydraulics and efficiency of pumping capacity*. Desalin Water Treat. 2013; 51(4-6): 997-1003. doi:10.1080/19443994.2012.707371.
 26. Miri R, Chouikhi A. *Ecotoxicological marine impacts from seawater desalination plants*. Desalination. 2005;182(1-3):403-410. doi:10.1016/j.desal.2005.02.034.
 27. Ghalavand Y, Hatamipour MS, Rahimi A. *A review on energy consumption of desalination processes*. Desalin Water Treat. 2015; 54(6): 1526-41. doi:<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.892837>.

28. Qiu H, Feng K, Gapeeva A, Meurisch K, Kaps S, Li X, et al. *Functional polymer materials for modern marine biofouling control*. Prog Polym Sci. 2022;127:101516. doi:10.1016/j.progpolymsci.2022.101516.
29. Yebra DE, Kiil S, Dam K, Weinell C. *Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: rosin-based systems*. Prog Org Coat. 2005;53(4):256-75.
30. Dafforn KA, Lewis JA, Johnston EL. *Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation*. Mar Pollut Bull. 2011;62(3):453-465. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.01.012.
31. Bott TR. *Techniques for reducing the amount of biocide necessary to counteract the effects of biofilm growth in cooling water systems*. Appl Therm Eng. 1998;18(11):1059-66.
32. Gizer G, Önal U, Ram M, Sahiner N. *Biofouling and mitigation methods: a review*. Biointerface Res Appl Chem. 2023;13(2):185. doi:10.33263/BRIAC132.185.
33. Harper DR, Parracho HMRT, Walker J, Sharp R, Hughes G, Werthén M, et al. *Bacteriophages and biofilms*. Antibiotics (Basel). 2014;3(3):270-84. doi: 10.3390/antibiotics3030270.
34. Klein T, Zihlmann D, Derlon N, Isaacson C, Szivak I, Weissbrodt DG, et al. *Biological control of biofilms on membranes by metazoans*. Water Res. 2016;88:20-29. doi:10.1016/j.watres.2015.09.050.
35. Satasiya G, Kumar MA, Ray S. *Biofouling dynamics and antifouling innovations: transitioning from traditional biocides to nanotechnological interventions*. Environ Res. 2025;269:120943. doi:10.1016/j.envres.2025.120943.
36. Sinha S, Kumar R, Anand J, Gupta R, Gupta A, Pant K, et al. *Nanotechnology-based solutions for antibiofouling applications: an overview*. ACS Appl Nano Mater. 2023; 6(14): 12828-48. doi:10.1021/acsanm.3c01539.
37. Saleemi MA, Kong YL, Yong PVC, Wong EH. *An overview of antimicrobial properties of carbon nanotubes-based nanocomposites*. Adv Pharm Bull. 2022;12(3):449-65. doi:10.34172/apb.2022.049.
38. Jing H, Sahle E, Sorial GA. *Inhibition of biofilm growth on polymer-MWCNTs composites and metal surfaces*. Sci Total Environ. 2018;633:167-78. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.065.
39. Kanagaraj S, Varanda FR, Zhil'tsova TV, Oliveira MSA, Simões JAO. *Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites*. Compos Sci Technol. 2007;67(15-16):3071-7. doi:10.1016/j.compscitech.2007.04.024.
40. Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, Hilali M, Rafik M, Elharfi A. *Polymer composite materials: a comprehensive review*. Composite Structures. 2021;262:113640. doi:10.1016/j.compstruct.2021.113640.
41. Harris B. *Engineering composite materials*. 2nd ed. London: IOM; 1999. 317 p. ISBN: 1-86125-032-0.
42. Khan IU, Gul A, Khan K, Akbar S, Irfanullah. *Mechanical properties of steel-fiber-reinforced concrete*. Eng Proc. 2022;22(1):6. doi:10.3390/engproc2022022006.

43. Gan YX. *Effect of interface structure on mechanical properties of advanced composite materials*. Int J Mol Sci. 2009;10(12):5115-5134. doi:10.3390/ijms10125115.
44. Park SJ, Seo MK. *Interface science and composites*. Interface Science and Technology. 2011;18. doi:10.1016/B978-0-12-375049-5.00009-8
45. National Research Council. High-performance structural fibers for advanced polymer matrix composites [Internet]. Washington, DC: The National Academies Press; 2005. doi:10.17226/11268.
46. Callister W, Rethwisch DG. *Materials science and engineering: an introduction*. 10th ed. Hoboken (NJ): Wiley; 2018.
47. Laycock B, Pratt S, Halley P. *A perspective on biodegradable polymer biocomposites - from processing to degradation*. Funct Compos Mater. 2023;4:10. doi:10.1186/s42252-023-00048-w.
48. Bijker W, Hughes T, Pinch T, eds. *The social construction of technological systems: new directions in the sociology and history of technology*. Cambridge (MA): MIT Press; 1987. 405 p.
49. Young R, Lovell P. *Introduction to polymers*. 3rd ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 2011. 668 p.
50. Newell J. *Ciencia de materiales: aplicaciones en ingeniería*. México: Alfaomega Grupo Editor; 2010. 359 p.
51. Odian G. *Principles of polymerization*. 4th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2004. doi:10.1002/047147875X.
52. McKee M, Unal S, Wilkes G, Long T. *Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance*. Prog Polym Sci. 2005;30(5):507-539. doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.01.009.
53. Ritchie H, Samborska V, Roser M. *Global plastics production* [Internet]. Our World in Data; 2023. Disponible en: <https://ourworldindata.org/grapher/global-plastics-production>
54. Eckert M. *Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions*. Acta Crystallogr A. 2012;68(Pt 1):30-9. doi:10.1107/S010876731103998.
55. Schuh C, Hufnagel T, Ramamurty U. *Mechanical behavior of amorphous alloys*. Acta Mater. 2007;55(12):4067-109. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.052
56. Nagendra N, Ramamurty U, Goh TT, Li Y. *Effect of crystallinity on the impact toughness of a La-based bulk metallic glass*. Acta Mater. 2000;48(10):2603-15. doi:10.1016/S1359-6454(00)00052-5.
57. Zhao X, Gao C, Li B. *Effect of CeO₂ on sintering behavior, crystallization, and properties of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics for packages*. J Mater Sci Mater Electron. 2020;31:17718-25. doi:10.1007/s10854-020-04326-2.
58. Callister W, Rethwisch DG. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. 5th ed. Hoboken (NJ): Wiley; 2014. Capítulo 8, sección 8.6: Slip in single crystals. p. 250-253.

59. Chistyakov EM, Filatov SN, Sulyanova EA, Volkov VV. *Determination of the degree of crystallinity of poly(2-methyl-2-oxazoline)*. Polymers (Basel). 2021;13(24):4356. doi:10.3390/polym13244356.
60. Kong Y, Hay J. *The measurement of the crystallinity of polymers by DSC*. Polymer. 2002;43(14):3873-8. doi:10.1016/S0032-3861(02)00235-5.
61. Li Y, Chen L, Lu Y. *Numerical simulation on the influences of Wenchuan earthquake on the surrounding faults*. Earthq Sci. 2012;25(2):143-150. doi:10.1007/s11589-012-0841-7.
62. Crawford R, Martin P. *Plastics engineering*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2020.
63. Clark A, Hogan J, Banks R, Lanning W. *Polymerization of propylene*. Ind Eng Chem. 1956;48(7):1152-1155.
64. Ziegler K, Breil H, Holzkamp E, Martin H, inventores. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen. Patente alemana DE 973626 C. 1960. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/DE973626C/de>
65. Natta G, Pino P, Corradini P, Danusso F, Mantica E, Mazzanti G, et al. *Crystalline high polymers of α -olefins*. J Am Chem Soc. 1955;77(6):1708-10. doi: 10.1021/ja01611a109.
66. Franklin Associates, a division of Eastern Research Group (ERG). *Life cycle impacts for postconsumer recycled resins: PET, HDPE, and PP*. Prairie Village (KS): Franklin Associates; 2018. 49 p.
67. Awad A, El Gamasy R, Abd El Wahab A, Abdellatif MH. *Mechanical and physical properties of PP and HDPE*. Eng Sci. 2019;4(2):34-42. doi:10.11648/j.es.20190402.12.
68. Cholewa J, Brachman R, Moore I. *Axial stress-strain response of HDPE from whole pipes and coupons*. J Mater Civ Eng. 2011;23(10):1377-86. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000320.
69. Czepiel M, Bańkosz M, Sobczak-Kupiec A. *Advanced injection molding methods: review*. Materials. 2023;16(17):5802. doi:10.3390/ma16175802.
70. Rauwendaal C. *Polymer extrusion*. 5th ed. Munich: Hanser Publications; 2014. 934 p. ISBN: 978-1-56990-516-6.
71. Tadmor Z. Fundamentals of plasticating extrusion. I. *A theoretical model for melting*. Polym Eng Sci. 1966;6(3):185-90. doi: 10.1002/pen.760060303.
72. Vlachopoulos J, Polychronopoulos ND. *Understanding rheology and technology of polymer extrusion*. Dundas (ON): Polydynamics Inc.; 2019.
73. Ostwald W. *Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme*. I. Kolloid-Zeitschrift. 1925;36:99-117. doi: 10.1007/BF01431449.
74. De Waele A. *Viscometry and plastometry*. J Oil Colour Chem Assoc. 1923;6:33-88
75. ASTM International. Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. ASTM D1238-23a. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2023. doi:10.1520/D1238-23A.

76. International Organization for Standardization. Plastics-determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics-Part 1: Standard method. ISO 1133-1:2022. Geneva: ISO; 2022.
77. Barrera MA, Vega JF, Aguilar M, Martínez-Salazar J. *Melt flow index on high molecular weight polyethylene: a comparative study of experiments and simulation*. J Mater Process Technol. 2006;174(1-3):171-177. doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.12.005.
78. Rodríguez-Hernández MT, Vega JF, Aguilar M, Martínez-Salazar J. *Determination of the molecular characteristics of commercial polyethylenes with different architectures and the relation with the melt flow index*. J Appl Polym Sci. 2007;104(3):1572-1578. doi:10.1002/app.25625.
79. Giles H, Wagner J, Mount E. *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. 2nd ed. Waltham (MA): William Andrew; 2013.
80. Baird D, Collias D. *Polymer processing: principles and design*. 2nd ed. Hoboken (NJ): Wiley; 2014. 416 p. ISBN: 978-0-470-93058-8.
81. Xu X, Chen Y, Wang Z, Zhao X, Gu L, Chen Z, et al. *Optimization design of pre-twisted suspension clamp with large tonnage and large suspension angle*. In: Proceedings - 2021 International Conference of Social Computing and Digital Economy (ICSCDE 2021); 2021; p. 224-229.
82. Liou G, Su W, Cheng F, Chang C, Tseng R, Hwang S, et al. *Optimize injection-molding process parameters and build an adaptive process control system based on nozzle pressure profile and clamping force*. Polymers (Basel). 2023;15(3):610. doi: 10.3390/polym15030610.
83. Park K, Pfeffer M, Näke T, Schneider H, Ziebolz D, Haak R. *Evaluation of low-viscosity bulk-fill composites regarding marginal and internal adaptation*. Odontology. 2021;109(1):139-48. doi: 10.1007/s10266-020-00531-x.
84. Onyedikachi A, Rusnáková S, Ogunleye RO, Ajayi NE. *Optimization of compression moulding technology for laminar composites: an overview*. Next Res. 2025;2(4):101027. doi: 10.1016/j.nexres.2025.101027.
85. Wang Q, Wang L, Zhu W, Xu Q, Ke Y. *Numerical investigation of the effect of thermal gradients on curing performance of autoclaved laminates*. J Compos Mater. 2020;54(1):127-38. doi: 10.1177/0021998319859061.
86. Yu Y, Jiang B, Chen Y, Ye L. *Modelling and characterising FFF process of semi-crystalline polymers: warpage formation and mechanism analysis*. Polym Polym Compos. 2024;32. doi: 10.1177/09673911241273654.
87. Li T, Song Z, Yang X, Du J. *Influence of processing parameters on the mechanical properties of PEEK plates by hot compression molding*. Materials. 2023;16(1):36. doi:10.3390/ma16010036.
88. Kolahalam L, Kasi Viswanath IV, Diwakar BS, Govindh B, Reddy V, Murthy YLN. *Review on nanomaterials: synthesis and applications*. Mater Today Proc. 2019;18(6):2182-2190. doi:10.1016/j.matpr.2019.07.371.

89. Cao G, Wang Y. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications*. 2nd ed. Singapore: World Scientific; 2011. 581 p.
90. Wang Z, Hu T, Liang R, Wei M. *Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing*. *Front Chem*. 2020;8:320. doi: 10.3389/fchem.2020.00320.
91. Abdellaoui H, Raji M, Bouhfid R, El Kacem Qaiss A. *Investigation of the deformation behavior of epoxy-based composite materials*. In: Jawaid M, Thariq M, Saba N, editors. *Failure analysis in biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites*. Cambridge: Woodhead Publishing; 2019. p. 29-49. doi: 10.1016/B978-0-08-102293-1.00002-4.
92. Koch C, Ovid'ko I, Seal S, Veprek S. *Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications*. New York: Cambridge University Press; 2007.
93. Barhoum A, García-Betancourt ML, Jeevanandam J, Hussien EA, Mekkawy SA, Mostafa M, et al. *Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nanomaterials: history, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations*. *Nanomaterials*. 2022;12(2):177. doi:10.3390/nano12020177.
94. Hanszen K. *Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen: ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen*. *Z Phys*. 1960;157(5):523-553. doi:10.1007/BF01340711.
95. Gyulai Z. *Festigkeits- und Plastizitätseigenschaften von NaCl-Nadelkristallen*. *Z Phys*. 1954;138(3-4):317-321.
96. Herring C, Galt J. *Elastic and plastic properties of very small metal specimens*. *Phys Rev*. 1952;85(6):1060-1.
97. Nohara A. *Effect of size on the strength of metal whiskers*. *Jpn J Appl Phys*. 1982;21(9R):1287. doi: 10.1143/JJAP.21.1287.
98. Bayer P, Cooper R. *The effects of chemical polishing on the strength of sapphire whiskers*. *J Mater Sci*. 1967;2:347-53. doi: 10.1007/BF00572418.
99. Baig N, Kammakakam I, Falath W. *Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges*. *Mater Adv*. 2021;2(6):1821-1871. doi:10.1039/D0MA00807A.
100. Vieu C, Carcenac F, Pépin A, Chen Y, Mejias M, Lebib A, et al. *Electron beam lithography: resolution limits and applications*. *Appl Surf Sci*. 2000;164(1):111-7. doi: 10.1016/S0169-4332(00)00352-4.
101. Ayanda O, Mmuogbulam A, Okezie O, Durumin Iya N, Mohammed S, James P, et al. *Recent progress in carbon-based nanomaterials: critical review*. *J Nanopart Res*. 2024;26:106. doi: 10.1007/s11051-024-06006-2.
102. Kumar M, Ando Y. *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production*. *J Nanosci Nanotechnol*. 2010;10(6):3739-58. doi: 10.1166/jnn.2010.2939.
103. Sinnott SB, Andrews R, Qian D, Rao AM, Mao Z, Dickey EC, et al. *Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition*. *Chem Phys Lett*. 1999;315(1-2):25-30.

104. Jia X, Wei F. *Advances in production and applications of carbon nanotubes*. Top Curr Chem (Cham). 2017;375(1):18. doi: 10.1007/s41061-017-0102-2.
105. Nurazzi NM, Asyraf MRM, Khalina A, Abdullah N, Sabaruddin FA, Kamarudin SH, et al. *Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview*. Polymers. 2021;13(7):1047. doi:10.3390/polym13071047.
106. Pelayo J, Sánchez A. *Cuantificación geométrica de la quiralidad de nanotubos de carbono* [Geometric quantification of chirality of carbon nanotubes]. *Pädi Bol Cient Cienc Básicas Ing ICBI*. 2023;11(Especial 5):145-148
107. Abdellaoui H, Siengchin S, eds. *Mechanics of nanomaterials and polymer nanocomposites*. Singapore: Springer Nature; 2023. doi:10.1007/978-981-99-2352-6.
108. Ruoff R, Qian D, Liu W. *Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements*. C R Phys. 2003;4:993-1008. doi: 10.1016/j.crhy.2003.08.001.
109. Tingaev M, Belenkov E. *Hybrid sp^2+sp^3 carbon phases created from carbon nanotubes*. J Phys Conf Ser. 2017;917:032013. doi: 10.1088/1742-6596/917/3/032013.
110. Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen PL. *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*. Phys Rev Lett. 2001;87(21):215502. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.215502.
111. Grujicic M, Cao G, Gersten B. *Atomic-scale computations of the lattice contribution to thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*. Mater Sci Eng B. 2004;107(2):204-16. doi: 10.1016/j.mseb.2003.11.012.
112. Xie X, Mai Y, Zhou X. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review*. Mater Sci Eng R Rep. 2005;49(4):89-112. doi:10.1016/j.mser.2005.04.002.
113. Pathak A, Borah M, Gupta A, Yokozeki T, Dhakate SR. *Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites*. Compos Sci Technol. 2016;135:28-38. doi:10.1016/j.compscitech.2016.09.007.
114. Jun LY, Mubarak N, Yee M, Yon L, Bing C, Khalid M, et al. *An overview of functionalised carbon nanomaterial for organic pollutant removal*. J Ind Eng Chem. 2018;67:175-86. doi: 10.1016/j.jiec.2018.06.028.
115. Chen R, Bangsaruntip S, Drouvalakis K, Wong Shi Kam N, Shim M, Li Y, et al. *Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors*. Proc Natl Acad Sci U S A. 2003;100(9):4984-4989. doi:10.1073/pnas.0837064100.
116. Holzinger M, Baur J, Haddad R, Wang X, Cosnier S. *Multiple functionalization of single-walled carbon nanotubes by dip coating*. Chem Commun. 2011;47(8):2450-2452. doi:10.1039/C0CC03928D.
117. Huang YY, Terentjev EM. *Dispersion and rheology of carbon nanotubes in polymers*. Int J Mater Form. 2008;1(2):63-74. doi:10.1007/s12289-008-0376-6.

118. Hilding J, Grulke EA, Zhang ZG, Lockwood F. *Dispersion of carbon nanotubes in liquids*. J Dispers Sci Technol. 2003;24:1-41.
119. Girifalco LA, Hodak M, Lee RS. *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*. Phys Rev B. 2000;62:13104.
120. Park J, Alegaonkar P, Jeon S, Yoo J. *Carbon nanotube composite: dispersion routes and field emission parameters*. Compos Sci Technol. 2008;68(3-4):753-759. doi:10.1016/j.compscitech.2007.08.030.
121. Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, et al. *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science. 1996;273(5274):483-7. doi: 10.1126/science.273.5274.483.
122. Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. 2nd ed. London: Academic Press; 1992. 450 p.
123. Shvartzman R, Nativ-Roth E, Baskaran E, Levi-Kalishman Y, Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. *Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes in the presence of polymers: the role of molecular and colloidal length scales*. J Am Chem Soc. 2004;126(45):14850-7. doi: 10.1021/ja046377c.
124. Huang Y, Terentjev E. *Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties*. Polymers. 2012;4(1):275-295. doi:10.3390/polym4010275.
125. Strano M, Moore V, Miller M, Allen M, Haroz E, Kittrell C, et al. *The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes*. J Nanosci Nanotechnol. 2003;3(1-2):81-6. doi: 10.1166/jnn.2003.194.
126. Nguyen TQ, Liang QZ, Kausch HH. *Kinetics of ultrasonic and transient elongational flow degradation: a comparative study*. Polymer. 1997;38(15):3783-3793. doi:10.1016/S0032-3861(96)00950-0.
127. Gedanken A. *Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials*. Ultrason Sonochem. 2004;11(2):47-55. doi: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.037.
128. Kerr CJ, Huang YY, Marshall JE, Terentjev EM. *Effect of filament aspect ratio on the dielectric response of multiwalled carbon nanotube composites*. J Appl Phys. 2011;109(9):094109. doi:10.1063/1.3569596.
129. Huang Y, Knowles T, Terentjev E. *Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission*. Adv Mater. 2009;21(38-39):3945-3948. doi:10.1002/adma.200900498.
130. Vaia R, Giannelis EP. *Polymer nanocomposites: status and opportunities*. MRS Bull. 2001;26(5):394-401. doi:10.1557/mrs2001.93.
131. Karak N. *Fundamentals of nanomaterials and polymer nanocomposites*. In: Nanomaterials and polymer nanocomposites. Amsterdam: Elsevier; 2019. p. 1-45.
132. Thakur M, Chandel M, Rani A, Sharma A. *Introduction to biorenewable nanocomposite materials: methods of preparation, current developments, and future perspectives*. ACS Symp Ser. 2022;1411:1-24. doi:10.1021/bk-2022-1411.ch001.

133. Velasco C, Martinez-Hernandez AL, Castano VM. *Carbon nanotube-polymer nanocomposites: the role of interfaces*. Compos Interfaces. 2005;11(8-9):567-586. doi:10.1163/1568554053148807.
134. Wei C, Srivastava D, Cho K. *Structural ordering in nanotube polymer composites*. Nano Lett. 2004;4(10):1949-1952. doi:10.1021/nl048845m.
135. Grady BP. *Carbon nanotube-polymer composites*. Boca Raton (FL): CRC Press; 2011. 412 p. doi:10.1002/9781118084380.
136. De Oliveira AD, Beatrice CAG. *Polymer nanocomposites with different types of nanofiller*. In: Sivasankaran S, editor. *Nanocomposites - Recent Evolutions*. London: IntechOpen; 2018. p.103-128. doi:10.5772/intechopen.81329.
137. Pal G, Kumar S. *Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube-polymer composites*. Prog Aerosp Sci. 2016;80:33-58. doi: 10.1016/j.paerosci.2015.12.001.
138. Shi X, He X, Liu X. *Role of the carbon nanotube junction in the mechanical performance of carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: a molecular dynamics study*. Nanomaterials. 2024;14(6):520. doi:10.3390/nano14060520.
139. Uthaman A, Lal HM, Li C, Xian G, Thomas S. *Mechanical and water uptake properties of epoxy nanocomposites with surfactant-modified functionalized multiwalled carbon nanotubes*. Nanomaterials. 2021;11(5):1234. doi:10.3390/nano11051234.
140. Rao BD, Pradhan A, Sethi KK. *Study of wear performance and mechanical properties of HDPE on addition of CNT fillers*. Mater Today Proc. 2022;62(Pt 14):7501-7508. doi:10.1016/j.matpr.2022.03.705.
141. Wagner H. *Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach*. Chem Phys Lett. 2002;361(1-2):57-61. doi:10.1016/S0009-2614(02)00948-X.
142. Gao X, Li K. *Finite deformation continuum model for single-walled carbon nanotubes*. Int J Solids Struct. 2003;40(26):7329-7337. doi:10.1016/j.ijsolstr.2003.09.009.
143. Cox H. *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*. Br J Appl Phys. 1952;3:72-79.
144. Thostenson E, Chou T. *On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization*. J Phys D Appl Phys. 2003;36(5):573-582. doi:10.1088/0022-3727/36/5/323.
145. Haque A, Ramasetty A. *Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites*. Compos Struct. 2005;71(1):68-77. doi:10.1016/j.compstruct.2004.09.029.
146. Qian D, Liu WK, Ruoff RS. *Load transfer mechanism in carbon nanotube ropes*. Compos Sci Technol. 2003;63(11):1561-1569. doi:10.1016/S0266-3538(03)00064-2.
147. Ang K, Ahmed K. *An improved shear-lag model for carbon nanotube reinforced polymer composites*. Compos B Eng. 2013;50:7-14. doi:10.1016/j.compositesb.2013.01.016

148. Li K, Saigal S. *Micromechanical modeling of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer composites*. Mater Sci Eng A. 2007;457(1-2):44-57. doi:10.1016/j.msea.2006.12.018.
149. Odegard G, Gates T, Wise K, Park C, Siochi E. *Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites*. Compos Sci Technol. 2003;63(11):1671-1687. doi:10.1016/S0266-3538(03)00063-0.
150. Dobretsov S. *Marine biofilms*. In: Biofouling. Hoboken (NJ): Wiley; 2010. p.123-136. doi:10.1002/9781444315462.ch9.
151. Markowska K, Szymanek-Majchrzak K, Pituch H, Majewska A. *Understanding quorum-sensing and biofilm forming in anaerobic bacterial communities*. Int J Mol Sci. 2024;25(23):12808. doi:10.3390/ijms252312808.
152. De Carvalho CCCR. *Marine biofilms: a successful microbial strategy with economic implications*. Front Mar Sci. 2018;5:126. doi:10.3389/fmars.2018.00126.
153. Yu S, Lu X, Lu H. *Marine microbial biofilms on diverse abiotic surfaces*. Front Mar Sci. 2025;12:1482946. doi:10.3389/fmars.2025.1482946.
154. Adair JH, Sindel J. *DLVO theory*. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Oxford: Elsevier; 2001.
155. Bayoudh S, Othmane A, Mora L, Ben Ouada H. *Assessing bacterial adhesion using DLVO and XDLVO theories and the jet impingement technique*. Colloids Surf B Biointerfaces. 2009;73(1):1-9. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.04.030.
156. Scardino AJ, Harvey E, de Nys R. *Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics*. Biofouling. 2006;22(1-2):55-60. doi:10.1080/08927010500506094.
157. Mukherjee D, Sil M, Goswami A, Lahiri D, Nag M. *Antibiofilm activities of carbon-based nanoparticles and nanocomposites: a comparative review*. J Inorg Organomet Polym Mater. 2023;33(12):3961-3983. doi:10.1007/s10904-023-02732-7.
158. Montachem International Inc. *Exelene® HDPE 20000: product data sheet* [Internet]. Montachem International Inc.; 2021. Disponible en: <https://montachem.com/wp-content/uploads/2021/08/EXELENE-HDPE-20000-2021.pdf>
159. Gomes M, Gomes LC, Teixeira-Santos R, Pereira MFR, Soares OSGP, Mergulhão FJ. *Carbon nanotube-based surfaces: Effect on the inhibition of single- and dual-species biofilms of Escherichia coli and Enterococcus faecalis*. Results Surf Interfaces. 2022;9:100090. doi:10.1016/j.rsufi.2022.100090.
160. Sotoudehnia MM, Paúl A. *Dispersion of carbon nanotubes in iron by wet processing for the preparation of iron-carbon nanotube composites*. Powder Technol. 2014;258:1-5. doi:10.1016/j.powtec.2014.03.006.
161. Montgomery DC. *Design and analysis of experiments*. 9th ed. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons; 2017. p. 351.
162. Drobny J. *Handbook of thermoplastic elastomers*. 2nd ed. Oxford: William Andrew Publishing; 2014. 441 p.

163. Thirumaran R, Bockelmann W, Sunder S. *Investigation of the process energy demand in polymer extrusion: A brief review and an experimental study*. Appl Energy. 2015;155:239–247. doi:10.1016/j.apenergy.2015.05.064.
164. Harinath Y, Krishna Mohan T. *Design, construction and erection of seawater intake system to establish a biofouling test facility*. Aquacult Eng. 2016;72-73:1-12. doi:10.1016/j.aquaeng.2016.02.001.
165. International Organization for Standardization. *Plastics-determination of tensile properties-Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*. ISO 527-2:2012. Geneva: ISO; 2012.
166. International Organization for Standardization. *Plastics-determination of flexural properties*. ISO 178:2019. Geneva: ISO; 2019.
167. International Organization for Standardization. *Plastics-determination of Charpy impact properties-Part 1: non-instrumented impact test*. ISO 179-1:2023. Geneva: ISO; 2023.
168. International Organization for Standardization. *Plastics and ebonite-determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*. ISO 868:2003. Geneva: ISO; 2003.
169. International Organization for Standardization. *Plastics-biocides in plastics-determination of biocide content-Part 1: general principles and extraction*. ISO 21716-1:2020. Geneva: ISO; 2020.
170. Yuan Y, Lee TR. *Contact angle and wetting properties*. In: Bracco G, Holst B, editors. *Surface science techniques*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2013. p. 3-34. doi:10.1007/978-3-642-34243-1.
171. Takabatake H, Taniguchi M, Kurihara M. *Advanced technologies for stabilization and high performance of seawater RO membrane desalination plants*. Membranes. 2021;11(2):138. doi:10.3390/membranes11020138.
172. Al-Hamadani Y, Chu K, Son A, Heo J, Her N, Jang M, et al. *Stabilization and dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solutions: a review*. Sep Purif Technol. 2015;156(Pt 2):861-874. doi:10.1016/j.seppur.2015.11.002.

Anexos

Anexo A

Tabla 1: Características de casos estudiados en la evaluación de la integración de medidas de combate contra el biofouling en tuberías de captación de agua de mar [25].

Table 1 Characteristics of the cases		
Location	Case 1 Oman	Case 2 Qatar
Number of intake pipes	1	3
Pipe material	GRP	GRP
Diameter pipe (m)	1.6	4.0
Length of pipe (m)	1,200	500
Total cooling water flow (m ³ /s)	4.3	66.25
Velocity intake pipeline (m/s)	2.1	1.8
Salinity seawater (‰) ^a	42.9–45.2	37.5
Temperature seawater (°C) ^a	24–36	24–31

Anexo B

Tabla II: Detalles de estructuras cristalinas de polímeros comúnmente empleados [49].

Polymer Repeat Unit	Crystal System, Space Group, Mol. Helix	Unit Cell Axes/nm	Unit Cell Angles	No. Units	$\rho_c/\text{Mg m}^{-3}$
Polyethylene I —CH ₂ —	Orthorhombic Pnam 1*2/1	0.7418 0.4946 0.2546	90° 90° 90°	4	0.9972
Polyethylene II —CH ₂ —	Monoclinic C2/m 1*2/1	0.809 0.253 0.479	90° 107.9° 90°	4	0.998
Polytetrafluoroethylene I —CF ₂ —	Triclinic P1 1*13/6	0.559 0.559 1.688	90° 90° 119.3°	13	2.347
Polytetrafluoroethylene II —CF ₂ —	Trigonal P3 ₁ or P3 ₂ 1*15/7	0.566 0.566 1.950	90° 90° 120°	15	2.302
Polypropylene (iso) —CH ₂ —CHCH ₃ —	Monoclinic P2 ₁ /c 2*3/1	0.666 2.078 0.6495	90° 99.62° 90°	12	0.946
Polystyrene (iso) —CH ₂ —CHC ₆ H ₅ —	Trigonal R3 _c 2*3/1	2.19 2.19 0.665	90° 90° 120°	18	1.127
Polypropylene (Syndio) —CH ₂ —CHCH ₃ —	Orthorhombic C222 ₁ 4*2/1	1.450 0.560 0.740	90° 90° 90°	8	0.930
Poly(vinyl chloride) (Syndio) —CH ₂ —CHCl—	Orthorhombic Pbcm 4*1/1	1.040 0.530 0.510	90° 90° 90°	4	1.477
Poly(vinyl alcohol) (atac) —CH ₂ —CHOH—	Monoclinic P2 ₁ /m 2*1/1	0.781 0.251 0.551	90° 91.7° 90°	2	1.350
Poly(vinyl fluoride) (atac) —CH ₂ —CHF—	Orthorhombic Cm2m 2*1/1	0.857 0.495 0.252	90° 90° 90°	2	1.430
Poly(4-methyl-1-pentene) (iso) —CH ₂ —CH(CH ₂ —CH(CH ₃) ₂)—	Tetragonal P4 ₂ 2*7/2	2.03 2.03 1.38	90° 90° 90°	28	0.822
Poly(vinylidene chloride) —CH ₂ —CCl ₂ —	Monoclinic P2 ₁ 4*1/1	0.673 0.468 1.254	90° 123.6° 90°	4	1.957
1,4-Polyisoprene (cis) —CH ₂ —CCH ₃ =CH—CH ₂ —	Orthorhombic Pbnc 8*1/1	1.246 0.886 0.81	90° 90° 90°	8	1.009
1,4-Polyisoprene (trans) —CH ₂ —CCH ₃ =CH—CH ₂ —	Orthorhombic P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ 4*1/1	0.783 1.187 0.475	90° 90° 90°	4	1.025
Polyoxymethylene I —CH ₂ —O—	Trigonal P3 ₁ or P3 ₂ 2*9/5	0.4471 0.4471 1.739	90° 90° 120°	9	1.491

Anexo C

Tabla III: Recopilación de propiedades generales de polímeros comunes [70].

Polymer	k [J/ms°C]	C_p [J/g°C]	ρ [g/cm ³]	T_g [°C]	T_{mp} [°C]	n [-]	$d\eta/\eta dT$ [°C ⁻¹]
PS	0.12	1.20	1.06	101	–	0.30	0.08
PVC	0.21	1.10	1.40	80	–	0.30	0.20
PMMA	0.20	1.45	1.18	105	–	0.25	0.20
SAN	0.12	1.40	1.08	115	–	0.30	0.20
ABS	0.25	1.40	1.02	115	–	0.25	0.20
PC	0.19	1.40	1.20	150	–	0.70	0.05
LDPE	0.24	2.30	0.92	–120/–90	120	0.35	0.03
LLDPE	0.24	2.30	0.92	–120/–90	125	0.60	0.02
HDPE	0.25	2.25	0.95	–120/–90	130	0.50	0.02
PP	0.15	2.10	0.91	–10	175	0.35	0.02
PA-6	0.25	2.15	1.13	50	225	0.70	0.02
PA-6.6	0.24	2.15	1.14	55	265	0.75	0.03
PET	0.29	1.55	1.35	70	275	0.60	0.03
PBT	0.21	1.25	1.35	45	250	0.60	0.03
PVDF	0.16	1.38	1.76	–40	170	0.38	0.03
FEP	0.20	1.18	2.15	70	275	0.60	0.04

Anexo D

Tabla IV: Propiedades físicas de diferentes nanomateriales de carbono [172].

CNM property	CNM material				
	Diamond	Fullerene	Graphite	MWNT	SWNT
Specific gravity (g cm^{-3})	3.5	1.7	1.9–2.3	1.8	0.8
Electrical conductivity (S cm^{-1})	10^{-2} – 10^{-15}	10^{-5}	4000 ^a , 3.3 ^b	10^3 – 10^5	10^2 – 10^6
Electron mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1800	0.5–6	2×10^4	10^4 – 10^5	$\approx 10^5$
Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	900–2320	0.4	298 ^a , 2.2 ^b	2000	6000
Coefficient of thermal expansion (K^{-1})	$(1\text{--}3) \times 10^{-6}$	6.2×10^{-5}	$-1 \times 10^{-6\text{a}}$, $2.9 \times 10^{-5\text{b}}$	NG	NG
Thermal stability in air ($^{\circ}\text{C}$)	<600	≈ 600	450–650	>600	>600

Anexo E



High Density Polyethylene
HDPE copolymer
Injection Molding

Applications

- Twist off lids with security seals
- Trash cans and industrial garbage cans

Characteristics

- The Exelene resin HDPE 20000 meets the requirements of section 177.1520, paragraph C, from chapter 21 denominated "Olefin Polymers" from the Code of Federal Regulations of the FDA, to be utilized with direct food contact.

Exelene® HDPE

Product Data Sheet

20000

Melt Flow Rate **20**

Density **0.953**

Properties	ASTM Testing	Units	Values
Resin Properties			
Melt Flow Rate	D 1238 (190°C; 2.16 kgf)	g/10 min	20
Density	D 792 (23°C)	g/cm ³	0.953
Melting Point	DSC	°C	129
Properties in standard test tubes by compression molding			
Tensile Strength @ yield	D 638 (50 mm/min, IV)	psi	3,900
Elongation @ break	D 638 (50 mm/min, IV)	%	300
Tangential Modulus of Elasticity	D 790 I/B (13 mm/min; 3.2 mm)	psi	185,000
Notched Izod Impact	D 256A (muesca; 3.2 mm)	ft x lb / in	0.32
Tensile Impact Strength	D 1822 (S)	ft x lb / in ²	90
Durometer hardness (Shore D)	D 2240 D (23°C; 1 s)	---	65
Brittleness Temperature	D 746A (F50; 25 lbXin)	°C	< -75
Vicat Softening Point	D 1525A (50°C/h; 1.0 kgf)	°C	123
Deflection Temperature Under Load	D 648 (2°C/min; 66 psi)	°C	76
ESCR	Condition B ⁽¹⁾ D 1693B (F50; 1.9 mm)	h	< 2

(1) Condition B: Grooved Specimen with thickness of 1,905 mm = 0,075 inch in 100 % Igepal CO-630 at 50°C

Figura 1: Propiedades de HDPE Exelene 2000 [158].

Anexo F

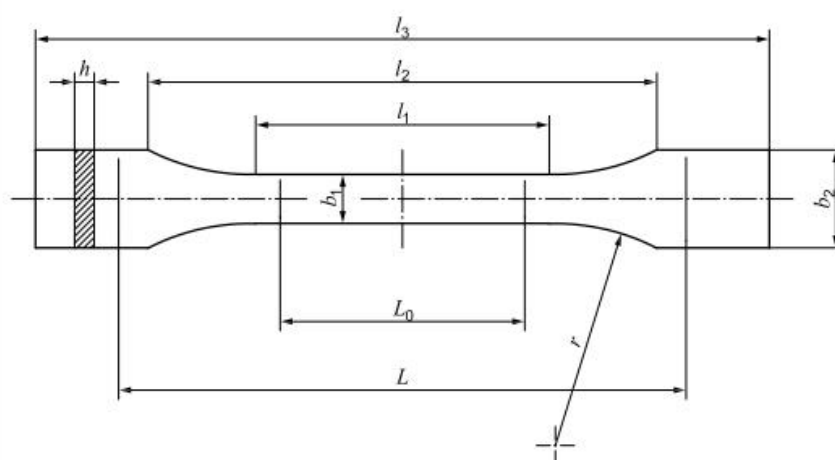


Figure 1 — Type 1A and 1B test specimens

Table 1 — Dimensions of type 1A and 1B test specimens

Dimensions in millimetres

	Specimen type	1A	1B
l_3	Overall length ^a	170	≥ 150
l_1	Length of narrow parallel-sided portion	80 ± 2	$60,0 \pm 0,5$
r	Radius	24 ± 1	$60 \pm 0,5$
l_2	Distance between broad parallel-sided portions ^b	$109,3 \pm 3,2$	$108 \pm 1,6$
b_2	Width at ends	$20,0 \pm 0,2$	
b_1	Width at narrow portion	$10,0 \pm 0,2$	
h	Preferred thickness	$4,0 \pm 0,2$	
L_0	Gauge length (preferred)	$75,0 \pm 0,5$	$50,0 \pm 0,5$
	Gauge length (acceptable if required for quality control or when specified)	$50,0 \pm 0,5$	
L	Initial distance between grips	115 ± 1	115 ± 1

^a The recommended overall length of 170 mm of the type 1A is consistent with ISO 294-1 and ISO 10724-1. For some materials, the length of the tabs may need to be extended (e.g. $l_3 = 200$ mm) to prevent breakage or slippage in the jaws of the testing machine.

^b $l_2 = l_1 + [4r(b_2 - b_1) - (b_2 - b_1)^2]^{1/2}$, resulting from l_1 , r , b_1 and b_2 , but within the indicated tolerances.

Figura II: Dimensiones de probeta para ensayos de tracción de norma ISO 527-2 [165].

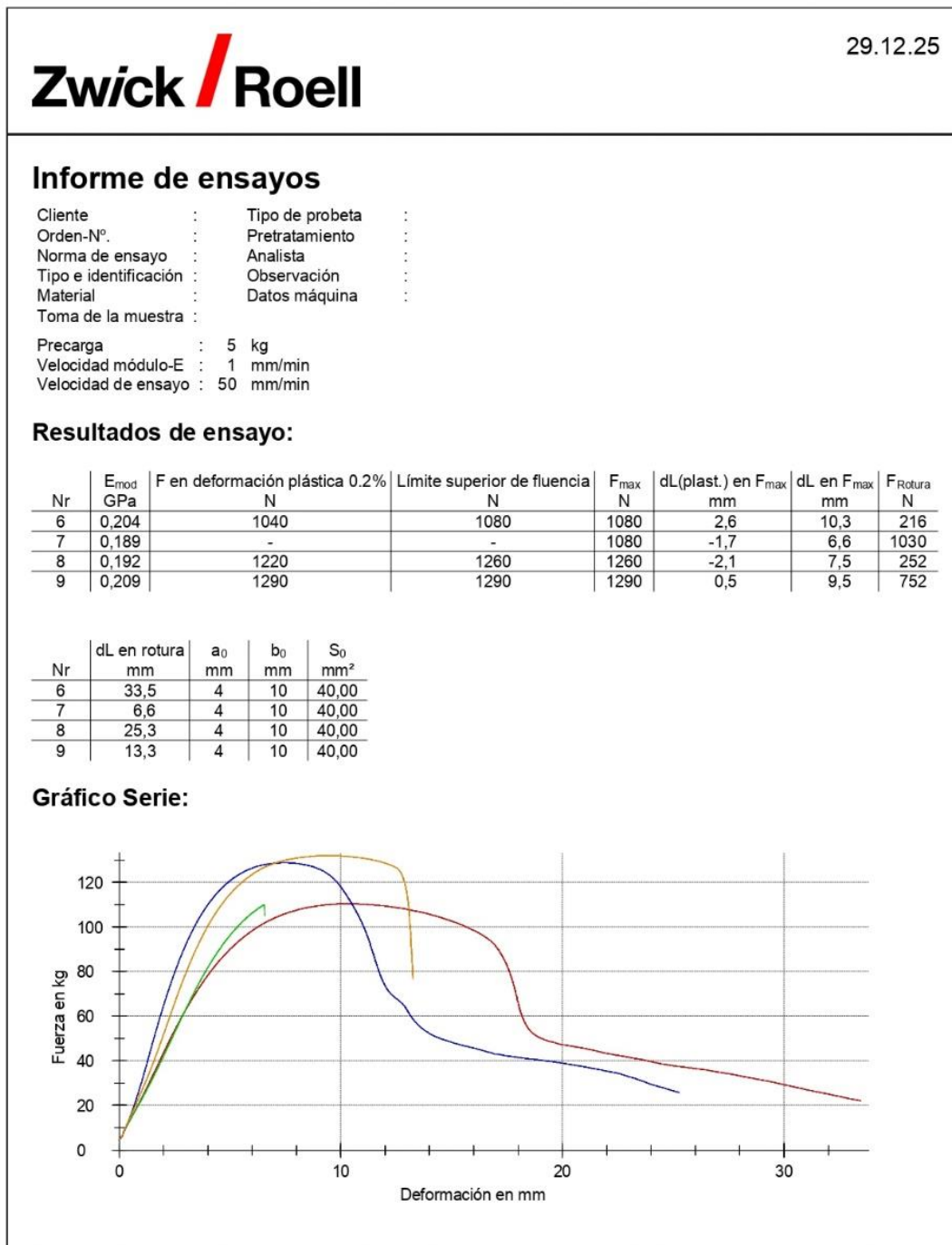


Figura III: Resultados de ensayo de tracción de HDPE.

Estadística:

Serie n = 4	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	F _{max} N	dL(plast.) en F _{max} mm	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N
x	0,198	1180	1210	1180	-0,2	8,5	563
s	0,00930	132	114	115	2,2	1,7	396
v	4,69	11,14	9,43	9,75	-	20,48	70,37

Serie n = 4	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
x	19,6	4	10	40,00
s	12,0	0,000	0,000	0,00
v	61,29	0,00	0,00	0,00

Informe de ensayos

Cliente : Tipo de probeta :
 Orden-Nº. : Pretratamiento :
 Norma de ensayo : Analista :
 Tipo e identificación : Observación :
 Material : Datos máquina :
 Toma de la muestra :

Precarga : 5 kg
 Velocidad módulo-E : 1 mm/min
 Velocidad de ensayo : 50 mm/min

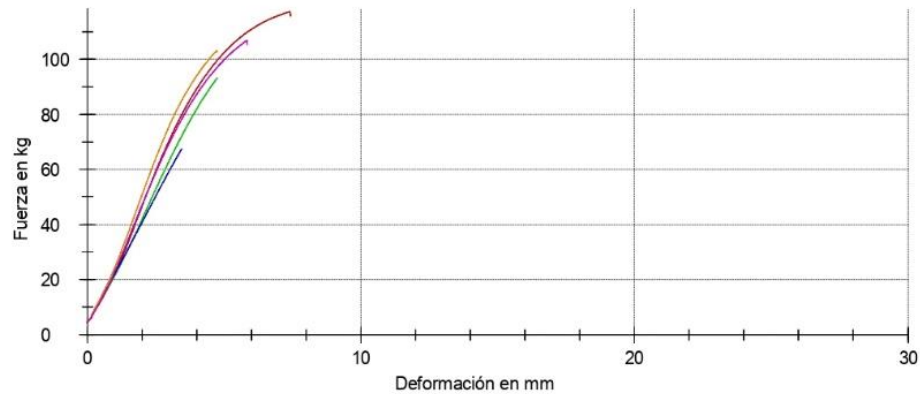
Resultados de ensayo:

Nr	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2%	Límite superior de fluencia	F _{max} N	dL(plast.) en F _{max} mm	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N
		N	N				
1	0,142	-	-	1150	-4,3	7,4	1130
2	0,157	-	-	913	-3,6	4,7	913
3	0,171	-	-	662	-2,0	3,5	662
4	0,171	-	-	1010	-3,8	4,7	1010
5	0,144	-	-	1050	-4,7	5,8	1030

Nr	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
1	7,4	4	10	40,00
2	4,8	4	10	40,00
3	3,5	4	10	40,00
4	4,7	4	10	40,00
5	5,8	4	10	40,00

Figura V: Resultados de ensayo de tracción de HDPE+2%wt MWCNTs.

Gráfico Serie:



Estadística:

Serie	E_{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	F_{max} N	dL(plast.) en F_{max} mm	dL en F_{max} mm	F_{Rotura} N
n = 5							
x	0,157	-	-	957	-3,7	5,2	949
s	0,0141	-	-	186	1,0	1,5	179
v	9,03	-	-	19,38	-28,17	28,29	18,83

Serie	dL en rotura mm	a_0 mm	b_0 mm	S_0 mm ²
n = 5				
x	5,2	4	10	40,00
s	1,5	0,000	0,000	0,00
v	28,30	0,00	0,00	0,00

Figura VI: Resultados de ensayo de tracción de HDPE+2%wt MWCNTs (continuación).

Informe de ensayos

Cliente : Tipo de probeta :
 Orden-Nº : Pretratamiento :
 Norma de ensayo : Analista :
 Tipo e identificación : Observación :
 Material : Datos máquina :
 Toma de la muestra :

Precarga : 5 kg
 Velocidad módulo-E : 1 mm/min
 Velocidad de ensayo : 50 mm/min

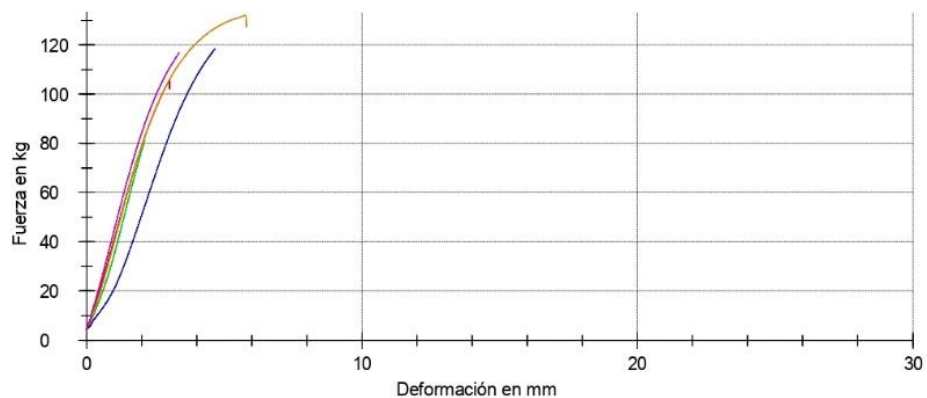
Resultados de ensayo:

Nr	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	F _{max} N	dL(plast.) en F _{max} mm	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N
1	0,334	-	-	1040	-1,3	3,0	1000
2	0,232	-	-	798	-2,6	2,1	798
3	0,139	-	-	1160	-7,1	4,7	1160
4	0,266	-	-	1290	-1,1	5,8	1250
5	0,405	-	-	1150	-0,6	3,4	1150

Nr	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
1	3,0	4	10,5	42,00
2	2,1	4	10,5	42,00
3	4,7	4	10,5	42,00
4	5,8	4	10,5	42,00
5	3,4	4	10,5	42,00

Figura VII: Resultados de ensayo de tracción de HDPE+6%wt MWCNTs.

Gráfico Serie:



Estadística:

Serie	E_{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	F_{max} N	dL(plast.) en F_{max} mm	dL en F_{max} mm	F_{Rotura} N
n = 5							
x	0,275	-	-	1090	-2,6	3,8	1070
s	0,101	-	-	186	2,7	1,4	177
v	36,73	-	-	17,06	-103,94	38,01	16,52

Serie	dL en rotura mm	a_0 mm	b_0 mm	S_0 mm ²
n = 5				
x	3,8	4	10,5	42,00
s	1,4	0,000	0,000	0,00
v	38,02	0,00	0,00	0,00

Figura VIII: Resultados de ensayo de tracción de HDPE+6%wt MWCNTs (continuación).

Informe de ensayos

Cliente : Tipo de probeta :
 Orden-Nº : Pretratamiento :
 Norma de ensayo : Analista :
 Tipo e identificación : Observación :
 Material : Datos máquina :
 Toma de la muestra :

Precarga : 5 N
 Velocidad de ensayo : 10 mm/min

Resultados de ensayo:

Nr	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	dL en límite superior de fluencia mm	F _{max} N
11	1,03	26,0	56,3	13,9	56,3
12	1,40	22,8	-	-	59,6
13	1,24	20,2	52,0	11,8	52,0
14	1,04	19,8	48,6	13,1	48,6
15	0,995	20,5	-	-	49,7

Nr	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm²
11	13,9	-	-	4	10	40,00
12	12,4	-	-	4	10	40,00
13	11,8	-	-	4	10	40,00
14	13,1	-	-	4	10	40,00
15	14,5	-	-	4	10	40,00

Gráfico Serie:

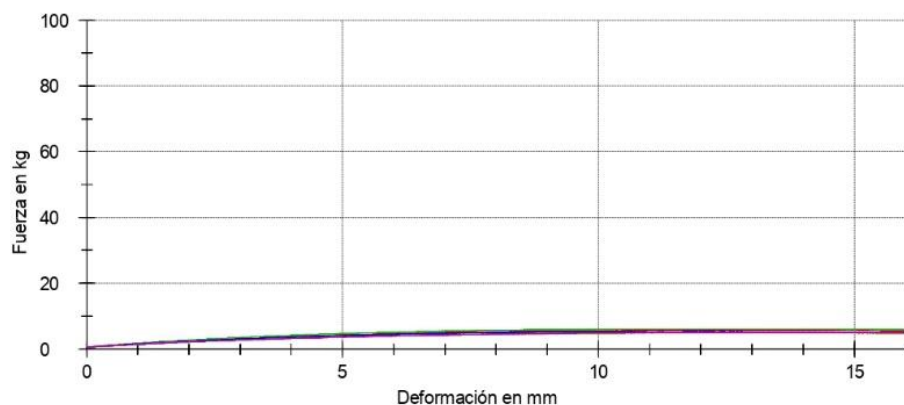


Figura IX: Resultados de ensayo de flexión de HDPE.

Estadística:

Serie n = 5	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	dL en límite superior de fluencia mm	F _{max} N
x	1,14	21,9	52,3	12,9	53,3
s	0,174	2,60	3,90	1,1	4,64
v	15,26	11,89	7,45	8,19	8,71

Serie n = 5	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
x	13,1	-	-	4	10	40,00
s	1,1	-	-	0,000	0,000	0,00
v	8,46	-	-	0,00	0,00	0,00

Figura X: Resultados de ensayo de flexión de HDPE (continuación).

Informe de ensayos

Cliente : Tipo de probeta :
 Orden-Nº : Pretratamiento :
 Norma de ensayo : Analista :
 Tipo e identificación : Observación :
 Material : Datos máquina :
 Toma de la muestra :

Precarga : 5 N
 Velocidad de ensayo : 10 mm/min

Resultados de ensayo:

Nr	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	dL en límite superior de fluencia mm	F _{max} N
6	0,978	28,3	53,6	12,1	53,6
7	0,963	28,2	-	-	54,2
8	1,20	22,9	55,2	11,9	55,2
9	0,896	26,4	54,0	12,9	54,0
10	0,501	51,1	53,1	11,0	53,1

Nr	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
6	12,1	-	-	4	10	40,00
7	12,4	-	-	4	10	40,00
8	11,9	-	-	4	10	40,00
9	12,9	-	-	4	10	40,00
10	11,0	-	-	4	10	40,00

Gráfico Serie:

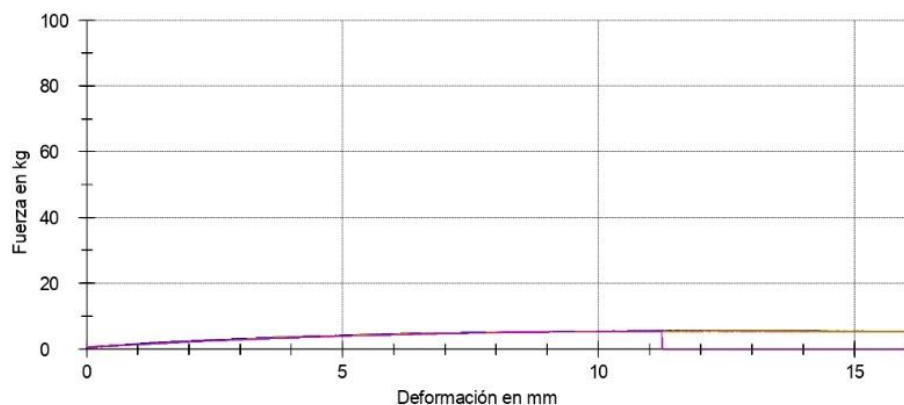


Figura XI: Resultados de ensayo de flexión de HDPE+2%wt MWCNTs.

Estadística:

Serie n = 5	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	dL en límite superior de fluencia mm	F _{max} N
x	0,907	31,4	54,0	12,0	54,0
s	0,253	11,2	0,871	0,8	0,762
v	27,92	35,79	1,61	6,28	1,41

Serie n = 5	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
x	12,1	-	-	4	10	40,00
s	0,7	-	-	0,000	0,000	0,00
v	5,62	-	-	0,00	0,00	0,00

Figura XII: Resultados de ensayo de flexión de HDPE+2%wt MWCNTs (continuación).

Informe de ensayos

Cliente : Tipo de probeta :
 Orden-Nº. : Pretratamiento :
 Norma de ensayo : Analista :
 Tipo e identificación : Observación :
 Material : Datos máquina :
 Toma de la muestra :

Precarga : 5 N
 Velocidad de ensayo : 10 mm/min

Resultados de ensayo:

Nr	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	dL en límite superior de fluencia mm	F _{max} N
1	1,53	33,0	64,7	6,8	64,7
2	1,53	28,0	69,4	13,6	69,4
3	1,61	29,8	71,5	13,3	71,5
4	1,49	30,6	68,2	13,5	68,2
5	1,22	43,6	66,7	13,1	66,7

Nr	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
1	6,8	-	-	4	10	40,00
2	13,6	-	-	4	10	40,00
3	13,3	-	-	4	10	40,00
4	13,5	-	-	4	10	40,00
5	13,1	-	-	4	10	40,00

Gráfico Serie:

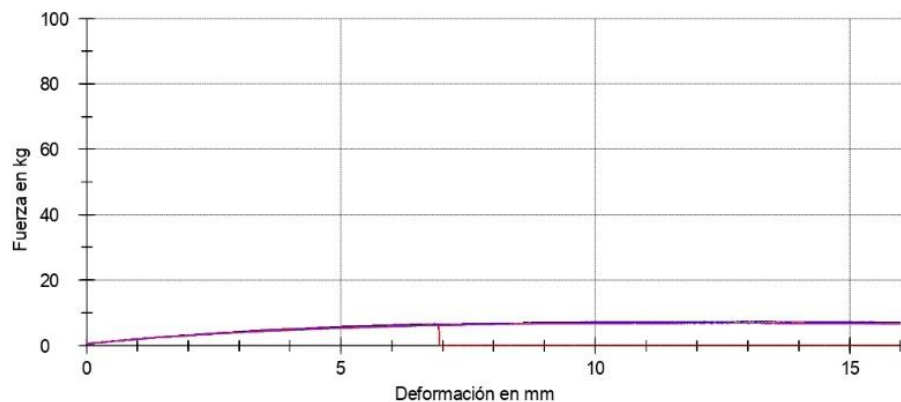


Figura XIII: Resultados de ensayo de flexión de HDPE+6%wt MWCNTs.

Estadística:

Serie n = 5	E _{mod} GPa	F en deformación plástica 0.2% N	Límite superior de fluencia N	dL en límite superior de fluencia mm	F _{max} N
x	1,48	33,0	68,1	12,0	68,1
s	0,149	6,21	2,57	2,9	2,57
v	10,10	18,82	3,77	24,20	3,77

Serie n = 5	dL en F _{max} mm	F _{Rotura} N	dL en rotura mm	a ₀ mm	b ₀ mm	S ₀ mm ²
x	12,0	-	-	4	10	40,00
s	2,9	-	-	0,000	0,000	0,00
v	24,20	-	-	0,00	0,00	0,00

Figura XIV: Resultados de ensayo de flexión de HDPE+6%wt MWCNTs (continuación).

Anexo H

Tabla V: Data de masa adherida utilizada para DOE con datos anómalos destacados.

	Masa Adherida (g) por corrida y semana							
Semanas	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
2	0,059	0,078	0,053	0,073	0,061	0,095	0,083	0,091
2	0,11	0,084	0,069	0,116	0,067	0,112	0,087	0,079
2	0,071	0,064	0,042	0,059	0,066	0,063	0,086	0,034
2	0,091	0,099	0,07	0,051	0,074	0,119	0,089	0,049
4	0,15	0,089	0,107	0,101	0,1	0,123	0,122	0,124
4	0,128	0,07	0,094	0,106	0,091	0,125	0,09	0,087
4	0,147	0,106	0,092	0,104	0,112	0,145	0,087	0,113
4	0,114	0,118	0,098	0,113	0,097	0,115	0,08	0,103
6	0,143	0,208	0,12	0,216	0,131	0,177	0,241	0,108
6	0,174	0,136	0,111	0,096	0,178	0,228	0,231	0,094
6	0,173	0,093	0,289	0,085	0,168	0,324	0,217	0,133
6	0,131	0,118	0,116	0,133	0,212	0,225	0,299	0,166
8	0,233	0,153	0,13	0,163	0,357	0,199	0,231	0,278
8	0,265	0,217	0,172	0,18	0,32	0,205	0,206	0,322
8	0,358	0,117	0,136	0,221	0,298	0,252	0,141	0,196
8	0,23	0,117	0,106	0,208	0,179	0,268	0,247	0,306

Anexo I

Coefficientes codificados

Término	Efecto	Coef EE del coef.	
Constante		0,02385	*
Concentración de CNTs [%]	0,005200	0,002600	*
Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	-0,016100	-0,008050	*
Tiempo secado slurry [h]	0,011400	0,005700	*
Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	0,000000	0,000000	*
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	0,000100	0,000050	*
Concentración de CNTs [%]*Tiempo secado slurry [h]	0,001000	0,000500	*
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	-0,000500	-0,000250	*

Término	Valor T	Valor p	FIV
Constante	*	*	
Concentración de CNTs [%]	*	* 1,00	
Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	*	* 1,00	
Tiempo secado slurry [h]	*	* 1,00	
Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	*	* 1,00	
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	*	* 1,00	
Concentración de CNTs [%]*Tiempo secado slurry [h]	*	* 1,00	
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	*	* 1,00	

Resumen del modelo

S	R-cuadrado	R-cuadrado(ajustado)	R-cuadrado (pred)
*	100,00%	*	*

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.
Modelo	7	0,000835	0,000119
Lineal	4	0,000832	0,000208
Concentración de CNTs [%]	1	0,000054	0,000054
Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	1	0,000518	0,000518
Tiempo secado slurry [h]	1	0,000260	0,000260
Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	1	0,000000	0,000000
Interacciones de 2 términos	3	0,000003	0,000001
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	1	0,000000	0,000000
Concentración de CNTs [%]*Tiempo secado slurry [h]	1	0,000002	0,000002
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	1	0,000000	0,000000
Error	0	*	*
Total	7	0,000835	

Fuente	Valor F	Valor p
Modelo	*	*
Lineal	*	*
Concentración de CNTs [%]	*	*
Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	*	*
Tiempo secado slurry [h]	*	*
Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	*	*
Interacciones de 2 términos	*	*
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/agua [min]	*	*
Concentración de CNTs [%]*Tiempo secado slurry [h]	*	*
Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]	*	*
Error		
Total		

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

Respuesta [g/sem] = 0,03710 + 0,001050 Concentración de CNTs [%]
 - 0,002717 Tiempo sonificado CNTs/agua [min]
 + 0,004700 Tiempo secado slurry [h]
 + 0,0001667 Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]
 + 0,000008333 Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/agua [min]
 + 0,0002500 Concentración de CNTs [%]*Tiempo secado slurry [h]
 - 0,00004167 Concentración de CNTs [%]*Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]

Estructura de alias

Factor	Nombre
A	Concentración de CNTs [%]
B	Tiempo sonificado CNTs/agua [min]
C	Tiempo secado slurry [h]
D	Tiempo sonificado CNTs/HDPE [min]

Alias
I + ABCD
A + BCD
B + ACD
C + ABD
D + ABC
AB + CD
AC + BD
AD + BC

Figura XV: Análisis de DOE entregado por Minitab Statistical 22.