



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**“Aplicación de la metodología de diseño de mezclas para
la optimización de propiedades mecánicas de
compuestos de resina poliéster con fibras de Luffa,
irradiados con rayos gamma”**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIA EN MATERIALES**

**PRESENTA:
HÉCTOR OMAR CAMACHO GUTIÉRREZ**

Dirigida por:
Dr. Gonzalo Martínez Barrera
Dra. Liliana Ivette Ávila Córdoba

2022

RESUMEN

En este trabajo se desarrolla un modelo de optimización y predicción de las propiedades mecánicas en mezclas con bajos grados de incertidumbre. El modelo contempla compuestos con resina poliéster envejecida como matriz y fibras de luffa, añadidas como agente de refuerzo. Al mismo tiempo, se contempló el uso de radiación gamma dentro del modelo para estudiar su efecto en las *respuestas* de estudio. El objetivo principal es facilitar el proceso para mezclar y obtener materiales compuestos con aplicaciones específicas.

Los capítulos 1 y 2 contienen información de las propiedades de las resinas, fibras de Luffa, radiación gamma, del diseño de mezclas, la selección de parámetros, y la construcción del modelo inicial, que servirá como base para generar las *muestras de estudio*. El diseño de experimentos se enfoca en mezclas de dos componentes (Resina poliéster envejecida y fibras de Luffa) y un *parámetro de proceso* (Radiación gamma), este último con variación entre 100 y 500 kGy; tomando en cuenta las propiedades mecánicas como *respuestas de análisis*, así como también el costo y densidad de las mezclas.

En el capítulo 3 se mencionan los procedimientos experimentales, que incluyen la elaboración de las muestras, así como las técnicas de caracterización utilizadas.

Mientras que en el capítulo 4 se discuten y analizan los resultados obtenidos, que validan el modelo, así como las pruebas a mezclas adicionales que ayudan a puntualizar los *resultados del modelo*.

Finalmente, se comentan las conclusiones del trabajo de investigación.

CONTENIDO

PORTADA	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
DEDICATORIA	III
RESUMEN	IV
CONTENIDO.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABLAS	VIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
1.1 POLIÉSTERES	3
1.1.2 Resina poliéster insaturada	4
1.1.3 Tipos de resinas insaturadas.....	6
1.2 FIBRAS DE LUFFA (ESPONJA)	8
1.3 RADIACIÓN GAMMA EN POLIMEROS	11
CAPITULO 2	14
2.1 FUNDAMENTOS DEL DISEÑO DE MEZCLAS	14
2.2 TIPOS DE DISEÑO DE MEZCLAS	14
2.2.1. Gráfica tipo “simplex”.....	15
2.2.2. Diseño de centroide.....	17
2.2.3. Diseños personalizados	19
2.3 BÚSQUEDA DE OPTIMALIDAD	19
2.3.1. Intercambio de coordenadas	19
2.3.2. Algoritmo de intercambio de puntos	20
2.3.3. Intercambio combinado u óptimo.....	20
2.4. CRITERIOS DE OPTIMALIDAD	21
2.4.1. Criterio I.....	21
2.4.2. Criterio D	21
2.4.3. Criterio de distancia.....	21
2.5. DISEÑOS DE EXPERIMENTOS FACTORIALES	22
2.6 COMBINACIÓN DE DISEÑOS DE MEZCLAS CON FACTORIALES.....	23
2.6.1. Tipos de variables en diseños combinados.....	23

2.6.2. Factores difíciles de cambiar	24
2.7 VALIDACIÓN DE DISEÑOS EXPERIMENTALES	24
CAPITULO 3	26
3.1 SELECCIÓN DE HERRAMIENTAS	26
3.2 DISEÑO DE MEZCLAS	26
3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	29
3.4 IRRADIACIÓN DE LAS PROBETAS	31
3.5 ELABORACIÓN DE PROBETAS PARA LAS PRUEBAS MECÁNICAS	31
3.6 RESPUESTAS DE MODELO.....	32
3.6.1. Prueba de flexión	32
CAPITULO 4	35
4.1 GENERACION DE MEZCLAS	35
4.1.1. Obtención de las fibras de luffa.....	36
4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	38
4.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC). ¡Error! Marcador no definido.	
4.2. OBTENCION DE RESPUESTAS	41
4.2.1. Prueba de flexión	41
4.2.2. Densidad	¡Error! Marcador no definido.
4.2.3. Costos de la resina envejecida y la luffa	43
4.3. ANALISIS DEL MODELO	45
4.3.1 Modulo de flexión.....	46
3.4.3 Fuerza de flexión.....	49
3.4.4 Deformación a la ruptura.....	51
3.4.5 Densidad y costos	53
4.3.1. Correlación linear	53
4.4 OPTIMIZACIÓN NUMÉRICA	55
4.4.1. Metas de optimización.....	55
4.4.2. Peso	56
4.4.3. Deseabilidad.....	56
4.4.4. Importancia	56
4.4.5. Primer caso de optimización numérica	57
4.4.6. Segundo caso de optimización numérica	59
4.4.7 Tercer caso de optimización numérica	60

4.5 OPTIMIZACIÓN GRÁFICA	62
4.5.1. Primer caso de optimización gráfica	62
4.6 PREDICCIÓN DE RESPUESTAS	64
4.6.1. Mezcla E1.....	65
4.6.2. Mezcla E2.....	67
4.6.3. Mezclas E3 y E4	68
4.7 SERIES ADICIONALES DE MEZCLAS.....	70
4.7.1 Pruebas de flexión	71
4.7.2 Análisis mecánico dinámico	34
CONCLUSIONES	82
Bibliografía	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:1 Wallace Carothers (1896-1937)	3
Figura1:2. Corte transversal de fruto seco de Luffa.....	8
Figura 2:1. Gráfica para la mezcla de un coctel	16
Figura 2:2. Gráfica simplex de modelo de centroide	18
Figura 3:1. Diagrama de los pasos seguidos para la obtención de las probetas.	30
Figura 3:2 Molde para la elaboración de probetas.	31
Figura 3:3 Dimensiones para probetas de tensión	32
Figura 3:4 Prueba de flexión	33
Figura 4:1 Microscopio óptico AXIO Zoom V16.....	36
Figura 4:2. Fibras de luffa bajo microscopio óptico.....	37
Figura 4:3 .Cambio de color en muestras de resina	37
Figura 4:4. Espectrofotómetro "Varian 640-IR"	38
Figura 4:5. Espectros "IR" de UPR con dosis de radiación.....	39
Figura 4:6. Termograma con ampliación de UPR	40
Figura 4:7. Aditamento para calcular tensión (izq.), medición de muestras (der.).....	42
Figura 4:8. Modelos polinomiales existentes para el módulo de flexión.....	47
Figura 4:9. Superficie de respuesta para módulo de flexión	48
Figura 4:10. Valores estadísticos de ajuste para módulo de flexión	49
Figura 4:11. Modelos polinomiales existentes para la fuerza de flexión	49
Figura 4:12. Superficie de respuesta de fuerza de flexión	50
Figura 4:13. Valores estadísticos de ajuste para fuerza de flexión	51
Figura 4:14. Modelos polinomiales existentes para la deformación.....	51
Figura 4:15. Superficie de respuesta de fuerza para deformación.....	52
Figura 4:16. Valores estadísticos de ajuste para la deformación.....	52
Figura 4:17. Tabla de correlación lineal entre componentes y respuestas.....	54
Figura 4:18. Solución del primer caso de optimización numérica	58

Figura 4:19. Solución del segundo caso de optimización numérica.....	60
Figura 4:20. Solución del tercer caso de optimización numérica	61
Figura 4:21. Solución gráfica del primer caso.....	63
Figura 4:22. solución gráfica sin restricciones de costo.....	64
Figura 4:23. Soluciones para la mezcla "E1".....	66
Figura 4:24. Soluciones para la mezcla "E2".....	67
Figura 4:25. Soluciones para la mezcla "E3".....	68
Figura 4:26. Aglomeraciones de fibras dentro de la resina.....	70
Figura 4:27. Módulos de flexión "conjunto resina con radiación"	72
Figura 4:28. Fuerza de flexión "conjunto resina con radiación"	72
Figura 4:29. Deformación en "conjunto resina con radiación"	73
Figura 4:30. Módulos de flexión "conjunto 5% fibras con radiación"	73
Figura 4:31. Fuerza de flexión en "conjunto 5% fibras con radiación"	74
Figura 4:32. Deformación en "conjunto 5% fibras con radiación"	74
Figura 4:33. Módulos de flexión "conjunto resina y fibras sin radiación"	75
Figura 4:34. Fuerza de flexión "conjunto resina y fibras sin radiación"	76
Figura 4:35. Deformación en "conjunto resina y fibras sin radiación"	76
Figura 4:36. Magnificación de la zona de ruptura.....	77
Figura 4:37. Mordazas utilizadas para las pruebas DMA.....	34
Figura 4:38. "tan δ " del conjunto de resina poliéster con radiación	78
Figura 4:39. "tan δ " del conjunto de 5% de fibra con radiación	79
Figura 4:40. "tan δ " del conjunto de resina y fibras sin radiación	80
Figura 4:41. módulos de almacenamiento, conjunto de resina y fibras sin radiación	81

LISTA DE TABLAS

Tabla 1:1 Reactantes usados en la formulación de resina poliéster insaturada	5
Tabla 1:2 Tipos de resina poliéster insaturada	6
Tabla 1:3. Propiedades de las fibras de Luffa	9
Tabla 1:4. Comparación entre tratamientos a fibras de luffa	10
Tabla 3:1. Numero de pruebas generadas en el diseño	26
Tabla 3:2. Porcentajes en peso de las mezclas para el diseño	27
Tabla 3:3. Pruebas de diseño adicionales.....	28
Tabla 3:4. Restricciones iniciales en diseño.....	29
Tabla 3:5. parámetros para prueba de flexión	32
Tabla 4:1. Porcentajes de promotor y catalizador	35
Tabla 4:2 Asignaciones tentativas de bandas para UPR.....	39
Tabla 4:3. Cambios en la entalpia en el proceso de curado remanente	40
Tabla 4:4. Resultados de la prueba de flexión	41
Tabla 4:5. Resultados de la densidad en las series de experimentos.....	43
Tabla 4:6. Costos de componentes individuales.	44
Tabla 4:7. Costos de fabricación.....	45
Tabla 4:8. Resultados obtenidos para las series experimentales.	46

Tabla 4:9. Parámetros programados para la solución del primer caso de optimización numérica.....	57
Tabla 4:10. Parámetros programados para la solución del segundo caso de optimización numérica.....	59
Tabla 4:11. Parámetros programados para la solución del tercer caso de optimización numérica.....	61
Tabla 4:12. Parámetros del primer caso de solución gráfica	63
Tabla 4:13. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla "E1"	66
Tabla 4:14. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla "E2"	68
Tabla 4:15. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla "E3"	69
Tabla 4:16. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla "E4"	69
Tabla 4:17. Conjuntos de series adicionales.	71

INTRODUCCIÓN

Las empresas e investigadores enfrentan el reto de tener control sobre la elaboración de sus productos, los cuales son resultado del mezclado de diferentes materiales. Cualquier dato mal aplicado, puede resultar en un material que no sea óptimo para la aplicación deseada. No obstante, existen herramientas estadísticas las cuales ayudan al estudio de propiedades en base a la respuesta generada de cada componente introducido en el compuesto. Una de estas herramientas es el diseño en mezclas, la cual permite visualizar el efecto individual de cada componente en una mezcla y al ser combinado con diseños factoriales, permite estudiar los parámetros de proceso (temperatura, tiempo, radiación) a un mismo tiempo.

El objetivo de esta investigación es el estudio de compuestos irradiados elaborados con resina poliéster envejecida y fibras de Luffa, en los cuales predecir y optimizar sus propiedades mecánicas; mediante el uso de la metodología de diseños de mezclas, combinada con diseños de experimentos factoriales. Para lo cual se toma en cuenta el comportamiento de las propiedades mecánicas como función de cada variable experimental.

Los puntos que se contemplan son:

- La factibilidad de determinar el comportamiento de las respuestas de acuerdo con la aportación de cada variable (Fibras de Luffa, resina poliéster envejecida) y a las diferentes dosis de radiación utilizadas (100 a 500 kGy), mediante el uso de la metodología de diseño de mezclas.
- Predicción de al menos en un 10%, la diferencia entre los valores teóricos y experimentales, mediante el modelo.
- Generación de un modelo que se pueda utilizar en la optimización de formulaciones de mezclas.
- Análisis del efecto de la radiación gamma en los compuestos de resina poliéster con fibra de luffa

La investigación se presenta en cuatro capítulos. En el primero se presenta la información de la resina poliéster, fibras de luffa y radiación gamma. Mientras que el capítulo dos se discuten los conceptos básicos de diseño de experimentos y se describe la generación del modelo en base a la metodología de diseño de mezclas.

El capítulo tres denominado “metodología experimental” contempla varios puntos:

- Selección de materiales.
- Elaboración de los compuestos.
- Irradiación de las mezclas con rayos gamma
- Caracterización de compuestos.
- Introducción de datos a la matriz de experimentos.
- Análisis de respuestas individuales.
- Aplicaciones de modelo en predicción y optimización de datos.
- Generación de modelos secundarios.
- Análisis de propiedades mediante DMA.

En el capítulo cuatro se discuten y analizan los resultados obtenidos.

Finalmente, se mencionan las conclusiones de la investigación.

CAPÍTULO 1

Fundamentos teóricos

1.1 POLIÉSTERES

Los primeros indicios de investigaciones y desarrollo de poliésteres datan del año 1847 con el trabajo de Jacob Berzelius, el cual hizo reaccionar ácido tartárico con un glicerol, obteniendo como producto una “masa resinosa” conocida como poli (tartrato de glicerilo). Sin embargo, no fue hasta el año de 1933 cuando Carleton Ellis obtuvo la patente de los productos obtenidos con la reacción de alcoholes di-hídricos con ácidos dibásicos para su uso como recubrimientos (Ellis, 1940). Posterior a esta publicación, cientos de patentes y aplicaciones para las resinas poliéster insaturadas fueron desarrolladas.

El desarrollo de las resinas poliéster contaron con las investigaciones de Wallace Carothers sobre teorías de polímeros de condensación (Carothers, 1929) (Figura 1.1), y con la teoría de Kienle sobre la formación de polímeros (Kienle, 1930).



Figura 1:1 Wallace Carothers (1896-1937)

En sus inicios, las resinas poliéster insaturadas presentaban una gran desventaja, solo podían ser curadas a 100°C en presencia de peróxido de benzoilo. Para el año

de 1947, se logró “curarlas en frío” a 20°C, usando una amina terciaria, la dimetilánilina como promotora, en presencia de peróxido de benzoilo. Años después se siguieron desarrollando catalizadores que permitieran reacciones de curado en frío, dentro de los más conocidos, el peróxido de ciclohexanona y el peróxido de metil etil cetona.

Posterior a la segunda guerra mundial, la producción de poliésteres lineales de alto peso molecular creció gracias al descubrimiento del tereftalato de polietileno y tereftalato de polietilén glicol (P. Deligny, 2001). La producción a gran escala de los poliésteres se logró en 1970. El 75% de las resinas poliéster insaturadas fue utilizado para la fabricación de materiales reforzados con fibra de vidrio (Parkyn, 1970).

1.1.2 Resina poliéster insaturada

Se le conoce como poliéster al producto de la condensación de un polialcohol con un ácido polibásico, con agua como producto secundario. Por consenso general, la palabra poliéster usada por si sola es un sinónimo de las resinas poliéster insaturadas (UPR), las cuales son producidas cuando alguno de los reactantes contiene insaturación no-aromática. Estas resinas pueden ser entrecruzadas con un monómero insaturado.

Las resinas son producidas mediante la reacción de un glicol con un ácido dibásico insaturado (ácido maleico o fumárico), posteriormente, la cadena polimérica lineal obtenida es disuelta en un monómero vinílico (poliestireno). Estas resinas pueden ser curadas con el uso de catalizadores para obtener un sólido termoestable e insoluble (Parkyn, 1972). Comercialmente son producidas mediante la reacción de propilenglicol (PG) con ácido maleico (MA) o ftálico (PA). No obstante, dependiendo el tipo de glicol y ácido, se pueden obtener distintas características y propiedades en el producto final. Algunas de estas son mostradas en la Tabla 1.1 (Dodiuk, 2014).

Tabla 1:1 Reactantes usados en la formulación de resina poliéster insaturada

Material	Aportación
Ácido	
Ácido adípico (AA)	Flexibilidad y tenacidad
Ácido isoftálico (IPA)	Resistencia química y tenacidad
Anhídrido de ácido tetrabromoftálico	Resistencia química y retardación a la flama
Ácido maleico (MA)	Bajos costos e instauración
Acido ftálico (PA)	Bajos costos y compatibilidad con estireno
Glicol	
Propilenglicol (PG)	Bajo costo y compatibilidad con estireno
Etilenglicol (EG)	Bajo costo y rigidez
di propilenglicol (DPG)	Flexibilidad y tenacidad
Neopentilglicol (NPG)	Resistencia química y a la radiación UV
Di bromo neopentil glicol (DBNPG)	Retardación a la flama
BPA hidrogenado (HBPA)	Resistencia química y al agua
Ciclohexano di metanol (CHDM)	Propiedades eléctricas

Pese a que existen un gran número de mezclas de ácido y glicol, sus costos de producción pueden aumentar en gran medida. Las formulaciones para producir resinas de alto desempeño no se utilizan tanto como las usadas para obtener resina de propósito general.

1.1.3 Tipos de resinas insaturadas

La Tabla 1.2 muestra los tipos de resina, así como su síntesis y las ventajas y desventajas que tienen (Thomas, 2019).

Tabla 1:2 Tipos de resina poliéster insaturada.

Tipo	Síntesis	Ventajas y Desventajas
Orto	Ácido orto ftálico + glicoles	Se le conoce como resina de propósito general, con bajos costos pero baja resistencia química y térmica.
Iso	Ácido isoftálico + glicol	Más costosa, pero presenta altas viscosidades. Requieren de gran concentración de diluyente.
Fumaratos con Bisfenol A	BPA + Ácido fumárico	Mejores propiedades químicas y resistencia a la corrosión que las resinas orto e iso. Alta dureza y rigidez.
Halogenadas	Anhidridos o fenoles que contengan cloro o bromo	Resistencia a la flama y a la corrosión. Si el contenido de bromo es de al menos 12%, se puede obtener un polímero auto extinguido.
Esteres de vinilo	Ácido acrílico + Resina epóxica	Altas viscosidades. Con el uso de bajas concentraciones de estireno como diluyente, se pueden obtener altos valores en tensión y de Heat Deflection Temperature (HDT).

1.1.4 Aplicaciones de resinas poliéster insaturadas

Debido a su facilidad de manejo, almacenamiento y bajos costos, las resinas poliéster tienen diversas aplicaciones, que pueden ir desde lo simple como aplicaciones de joyería hasta piezas del sector aeronáutico, automotriz, energético, electrónico y laminados.

Uno de los sectores en donde más relevancia tiene la resina poliéster insaturada, es en la construcción; ya que la búsqueda de materiales alternativos al concreto, acero y aluminio por materiales más ligeros, baratos y con mejores propiedades ha propiciado su uso en aplicaciones diversas (paneles de ventanas, tuberías y acabados). Tanto es la importancia de las resinas poliéster insaturadas en la construcción, que su consumo anual va acorde al constante crecimiento de este sector. Se prevé para el año 2022, un valor del mercado global de este material de 12 billones de dólares (global market insights, 2016).

En un material compuesto, cuando se añade un componente que pretenda mejorar alguna propiedad de manera sustancial, se le denomina refuerzo. Mientras que si solo se pretende reducir costos o densidades, se le denomina relleno (filler). Más aun, para que sea considerado material compuesto, se debe cumplir que:

- Mínimo se deben usar dos materiales: una matriz y un refuerzo (o relleno), que sean separables mecánicamente.
- Las propiedades del material final deben exceder en algún sentido a las de los componentes por si solos o brindar algún comportamiento sinérgico.
- Su elaboración debe realizarse mediante la mezcla mecánica de sus componentes y su dispersión debe realizarse de manera controlada.

Las propiedades finales del material compuesto dependen de los parámetros de elaboración, tipo de relleno o refuerzo, tamaño, entre otros.

El uso de fibras sintéticas como las de vidrio ha sido crucial en el desarrollo de aplicaciones de la resina poliéster insaturada. Los bajos costos y las mejoras de resistencia al impacto y a la flexión, han propiciado que la resina poliéster insaturada sea una de las opciones preferidas en la industria (Pedroso, 2002). Sin embargo, con el paso de los años y las tendencias de reducir el impacto ambiental, se han buscado nuevas alternativas a las fibras sintéticas, que cumplan requerimientos de diseño, que tengan menor costo y sean de origen natural.

1.2 FIBRAS DE LUFFA (ESPONJA)

En los últimos años, las nuevas regulaciones gubernamentales sobre combustibles fósiles han motivado la necesidad de buscar materiales renovables y amigables con el medio ambiente. Las fibras naturales se han posicionado como alternativa al uso de fibras sintéticas. (G. Siqueira, 2010)

Las fibras de Luffa o estropajo como normalmente se les conoce, están compuestas de celulosa y hemicelulosa, además de lignina, que favorece la durabilidad. Las ventajas que tienen materiales con celulosa se deben a su biocompatibilidad, biodegradabilidad, durabilidad y bajo costo. La Luffa proviene de una planta subtropical (*Luffa aegyptiaca*) perteneciente a la familia de las curbitáceas, que produce un fruto vascular fibroso, como se muestra en la Figura 1.2 (I.O. Oboh, 2009).



Figura 1.2. Corte transversal de fruto seco de Luffa.

Una de las ventajas del uso de fibras de Luffa es su gran disponibilidad a bajos costos. Se pueden encontrar de manera abundante en países con clima subtropical, con altas temperaturas y porcentaje de humedad; localizados en Centroamérica, Asia, y África. Dependiendo de su región, existen varios tipos de Luffa, entre estas: cilíndrica, sepium, acutangula y operculata (I.O. Oboh, 2009).

En la Tabla 1.3, se muestran las propiedades de las fibras de luffa. Si es comparada con otro tipo de fibras, su contenido de celulosa es mayor que el de la madera, pero menor que el del algodón. Sin embargo, su porcentaje de lignina y hemicelulosa es mayor que el del algodón, pero menor que el de la madera. Su composición está dentro de los rangos para ser considerada como un material lignocelulósico (J. Shen, 2012).

Tabla 1:3. Propiedades de las fibras de Luffa.

Propiedad	Valores
Contenido de celulosa (%)	55-90
Contenido de hemicelulosa (%)	8-30
Contenido de lignina (%)	10-23
Densidad de fibra individual (g/cm ³)	0.35
Densidad de pared celular (g/cm ³)	0.82-0.92
Área superficial (m ² /g)	123
Capacidad de absorción de agua (g/g)	13.6
Resistencia de tensión (MPa)	21.3 ± 6.6
Resistencia de flexión (MPa)	80-90
Módulo elástico (GPa)	0.86 ± 0.34
Elongación (%)	4.55 ± 0.47

Sus principales usos son en sectores como el automotriz, empaque/embalaje, construcción, entre otros. Sus ventajas como materiales de refuerzo incluyen su bajo costo, ser reciclables, biodegradables y gran disponibilidad en distintos países. Por su bajo costo y facilidad de remplazo de fibras sintéticas, son utilizadas como refuerzos en matrices poliméricas, ya sean termoplásticas o termofijas (I.O. Oboh, 2009), (G. Siqueira, 2010).

Las curvas Esfuerzo vs. Deformación de las fibras de luffa muestran un comportamiento casi constante en la zona de esfuerzo, lo cual significa que tiene un potencial óptimo para aplicaciones en donde sea necesario la absorción de

energía. Para la reproducibilidad de los valores obtenidos de propiedades mecánicas de la luffa, es indispensable conocer con detalle los esfuerzos (tensión, flexión o compresión) en columnas de acuerdo con los diámetros (J. Shen, 2012) (G. Siqueira, 2010). Es posible aplicar esfuerzos de compresión hasta en un 95% de la deformación sobre columnas aglomeradas de fibra de luffa molida, y recuperar hasta un 98% de sus dimensiones iniciales. Más aun, sus capacidades de rigidez y fuerza son comparables a materiales metálicos celulares, pero superan la de materiales expandidos como la espuma de poliestireno. Además de tener la ventaja adicional de ser amigables con el ambiente (Bal, 2004).

Respecto a su comportamiento ante la temperatura, las fibras de Luffa llegan a disminuir su masa un 7% entre 49°C y 100°C, debido a la evaporación de agua. Posteriormente la degradación de hemicelulosa con una pérdida de 11% se obtiene entre 200 y 260°C. Mientras que la degradación de celulosa, con 20%, acontece entre 340 y 350°C. Finalmente, al llegar entre 280 y 500°C, se encuentra la pérdida mayor en peso de 65% correspondiente a la lignina (J. Shen, 2012).

Las fibras naturales presentan problemas de adhesión con las matrices poliméricas, cuando se utilizan como materiales de refuerzo. Por lo cual, son sometidas a tratamientos, cuyas ventajas y desventajas se muestran en la Tabla 1.4 (G. Siqueira, 2010) (J. Shen, 2012).

Tabla 1:4. Comparación entre tratamientos a fibras de luffa

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Soluciones de hidróxido de sodio	<ul style="list-style-type: none"> *Eliminación de componentes no deseados en las fibras. *Purificación de celulosa. *Generación de microgrietas en las fibras individuales. *Aumenta la adhesión fibra/matriz. *Optimiza el uso de las fibras como agente de refuerzo. 	<ul style="list-style-type: none"> *Añade pasos extra al proceso de fabricación de compuestos. * Afecta las propiedades mecánicas, si se realiza de manera incorrecta. *Parámetros que dependen de la composición química de las fibras.

Blanqueamiento con cloro	*Proporciona un aspecto estético y homogéneo útil para productos con apariencia rustica.	*Disminuye la cantidad de celulosa y lignina. *Afectación a las propiedades mecánicas finales.
Generación de monocristales/ microfibrillas de celulosa	*Aumento de módulos elásticos y de flexión. *Mayor número de aplicaciones. *Facilidad de procesamiento	*Complejidad de los procesos de fabricación. *Incrementan el costo. *Alta variación de propiedades debido a parámetros.

1.3 RADIACIÓN GAMMA EN POLIMEROS

La radiación gamma es electromagnética, emitida por un núcleo cuando pasa un estado de transición de alta a baja energía. Sin embargo, el número de protones y neutrones en el núcleo permanece igual durante estas transiciones. Cuando los fotones de los rayos gamma pasan a través de la materia y dependiendo de su energía, estos pueden causar ionización de tres formas distintas, las cuales son:

- **Efecto fotoeléctrico:** ocurre cuando los fotones con energía más baja interactúan sobre el material. El fotón incidente cede su energía a un electrón, como consecuencia, éste abandona el átomo.
- **Efecto Compton:** El fotón incidente y un electrón colisionan. Posteriormente, el fotón toma una nueva trayectoria con su energía disminuida por la colisión. Mientras que el electrón que se liberó, continua con el resto de la energía entrante. Este efecto ocurre con los fotones de energía intermedia.
- **Producción de pares:** Ocurre cuando el fotón incidente desaparece y en su lugar aparece una pareja electrón/positrón. Los pares de electrones y positrones se comportan como energía ionizante directa. Debido a la conservación del momento cinético, esta interacción ocurre cerca del núcleo

del átomo. Además, la producción de pares ocurre con fotones los cuales su energía supere los 1.02 MeV (Lopez, 2012).

Comparada con otros procesos térmicos o químicos aplicados a materiales para su modificación o inicio de procesos de polimerización, la radiación gamma presenta múltiples ventajas (Dobo, 1985), (Clough, 2001), como:

- Optimización de recursos (espacio, dinero y tiempo)
- No requiere energía de activación
- Sustitución de catalizadores o aditivos para iniciar reacciones.
- Facilita la iniciación de un proceso a cualquier temperatura deseada
- Reacción de terminación controlada
- Permite el análisis de muestras a temperaturas o etapas específicas

Cuando se somete un material a dosis a rayos gamma, se tiene como respuesta una serie de efectos físicos y químicos que modifican su estructura. Los dos procesos presentes durante la modificación de polímeros son:

- Entrecruzamiento de cadenas
- Rompimiento de cadenas

El entrecruzamiento provoca un incremento en el peso molecular, la formación de una red macroscópica y aumento de la temperatura de transición vítrea; esto por la pérdida de movilidad en las cadenas poliméricas. La solubilidad disminuye al aumentar la dosis de radiación. Mientras que el rompimiento de cadenas produce disminución del peso molecular y disminución de propiedades como la resistencia a la tensión y flexión. Entre más rompimiento de cadenas se incrementa la solubilidad del polímero. Además, a dosis elevadas, con frecuencia se logran subproductos del resultado del rompimiento de enlaces. (Loos, 1992).

Estos fenómenos dependen de la dosis aplicada y la composición química del polímero, por ejemplo, algunos enlaces químicos son sensibles a las reacciones

producidas por los rayos gamma, como el COOH, C-X (donde X es un halógeno), SO₂ y NH₂; mientras que los grupos aromáticos (benceno y ciclohexano) proveen cierto tipo de protección. Estos cambios, como los producidos en las regiones cristalinas y en la densidad, afectan en mayor o menor medida el comportamiento mecánico, térmico y reológico de los polímeros (Curling S., 2008) , (Divos F., 2005).

Los efectos producidos por los rayos gamma en polímeros se pueden evaluar mediante el análisis de la estructura química (distribución de pesos moleculares, aumento de ramificaciones y cambios en la densidad) y a través del comportamiento mecánico. El cual incluye las propiedades de flexión, deformación máxima, resistencia a la ruptura, módulos de almacenamiento (en la zona vítrea), y los valores de amortiguamiento (Loos, 1992). En el sector médico, los productos se esterilizan a dosis entre 10 y 30 kGy de rayos gamma, siendo la dosis de 25 kGy la más usada (Silindir, 2009).

Debido a la necesidad de buscar alternativas que aprovechen mejor los recursos y superen o igualen las propiedades de materiales ya existentes, se han utilizado los rayos gamma, para la iniciación de procesos de polimerización, aumentar entrecruzamiento, mejorar propiedades mecánicas, incrementar la adhesión entre fibras y matrices poliméricas.

CAPITULO 2

Metodología de Diseño de Mezclas

2.1 FUNDAMENTOS DEL DISEÑO DE MEZCLAS

Al producto resultante de la unión de varios componentes (dos o más) se le conoce como “mezcla” y a sus componentes individuales “componentes de mezcla”. La respuesta que se quiera medir ya sea cuantitativa o cualitativa, depende de las proporciones empleadas y no de la cantidad (Whitcomb, 2017). No obstante, existen casos en donde las *variables del proceso* pueden afectar la respuesta final y no solo dependen de las proporciones usadas. Por ejemplo, en un plástico con porcentajes de fibra de vidrio y colorante, si se desea tomar en cuenta el brillo o tonalidad como respuesta, no solo hay dependencia del porcentaje del refuerzo, concentrado o aditivos, sino también de las temperaturas de inyección, perfil de procesamiento y enfriamiento del molde.

El objetivo primordial del diseño de mezclas es estudiar y seleccionar la proporción óptima de cada componente, así como obtener el mejor valor posible de las respuestas. También se puede llegar a predecir una o múltiples respuestas al mismo tiempo dentro de un diseño.

2.2 TIPOS DE DISEÑO DE MEZCLAS

Dentro de la metodología de diseño de mezclas, existen varios tipos que se pueden emplear y adaptar, dependiendo de los valores y número de componentes que se quieran adicionar.

Los diseños más conocidos son axiales, reticulados, de vértice y de centroide. Cada diseño tiene distintas aplicaciones y ventajas, como son: (Whitcomb, 2007).

- El diseño axial o el de centroide permiten el análisis de muchos componentes de mezcla.
- Si se esperan o se desea encontrar una respuesta con algún comportamiento polinomial de orden alto, el diseño reticulado presenta ventajas en el estudio de la respuesta. Sin embargo, es recomendado que el número de componentes no sea muy alto.
- El tipo de diseño de vértice es aquel que se recomienda usar si se desea partir un experimento con restricciones iniciales que permitan la optimización de recursos, como por ejemplo en la preparación de un coctel, que el porcentaje de alcohol no supere el 10% mientras que el de jugo no sea menor al 80% y al mismo tiempo y la proporción de endulzante y alcohol juntos no supere el 15%.

Cualquier diseño puede adaptarse a las condiciones de experimentación deseadas, No obstante, si se aplica un diseño incorrecto se puede perder la simplicidad y aunque se llegue al mismo resultado, los cálculos pueden llegar a ser más complicados. Por ejemplo, si se llega a seleccionar un modelo el cual tenga como ventaja el análisis de un alto número de series y componentes para un proyecto el cual requiera un análisis simple, la holgura del espacio experimental sería excesiva y como consecuencia, el número de muestras para análisis sería mucho mayor al necesario.

En las siguientes secciones se incluyen los términos más relevantes para la construcción del modelo específico, en particular los diseños de centroide.

2.2.1. Gráfica tipo “simplex”

Dentro del estudio de mezclas, la gráfica “simplex” es la herramienta más utilizada, debido a la facilidad de análisis y sus aplicaciones.

Para representar el espacio de experimentación en donde la suma de cada componente involucrado sea igual al 100%, se utiliza una gráfica triangular, conocida como “gráfica simplex” o gráfica superpuesta de contornos. Retomando el ejemplo de la preparación de un coctel, el espacio experimental se representa en la figura 2.1.

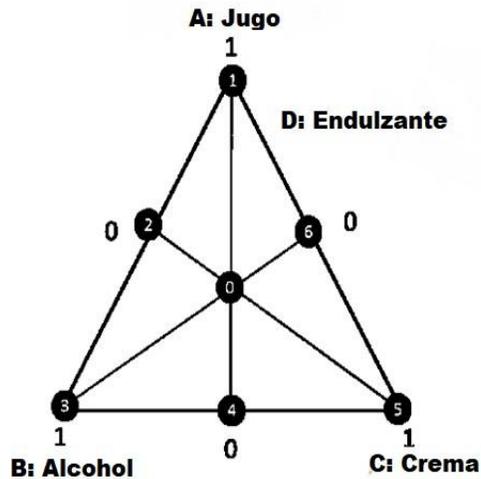


Figura 2:1. Gráfica para la mezcla de un coctel.

La figura 2.1 muestra como el área triangular debe estar definida por la suma de todos los componentes involucrados y debe ser igual al 100%. Los puntos que se encuentran en los vértices del triángulo representan donde el coctel tiene un solo ingrediente al 100%. En este caso, el punto “1”, muestra que el coctel esté preparado solamente con jugo, y el punto opuesto (4) representa la ausencia total de este ingrediente. Al mismo tiempo, el punto “3” representa donde solo existe la proporción de alcohol y su contraparte (punto 6), muestra la falta del ingrediente.

Debido a las limitaciones geométricas de la forma triangular del área experimental, en este tipo de gráficas solo es posible visualizar una mezcla de 3 componentes, en caso de que se utilicen más de tres, cada valor de un componente extra debe ser especificado previamente como se muestra en la figura 2-1 con el ingrediente “D: Endulzante”.

El sistema de coordenadas de las gráficas tipo simplex se usa para el valor existente de los componentes y se muestra de la siguiente forma: X_i , $i = 1, 2, \dots, n$. Por ejemplo, todos los puntos que se encuentren dentro del área experimental representan mezclas que contengan en mayor o menor medida todos los componentes y se representa como $x_i > 0$, $i = 1, 2, 3$. El centroide del triángulo, representado por el punto "0" en la figura 2-1 simboliza una mezcla en la cual cada componente se encuentre en la misma proporción y se toman como coordenadas; $(1/3, 1/3, 1/3)$. Por otra parte, los límites de centroide son mostrados en los puntos 2, 4, 6 y es donde aparecen las mezclas binarias con puntos coordinados $(0, 0.5, 0.5)$, $(0.5, 0.5, 0)$ y $(0.5, 0, 0.5)$. (Whitcomb, 2017)

2.2.2. Diseño de centroide

El modelo de centroide se basa en mezclas que contengan de 3 a 8 componentes. Se fundamentan en que todos los puntos se encuentran distribuidos de manera uniforme en la mezcla, desde 1 hasta "q" número de componentes (Figura 2.2). Se incluyen:

- Mezclas puras: $(1, 0, \dots, 0)$
- Mezclas binarias: $(1/2, 1/2, 0, \dots, 0)$
- Mezclas terciarias: $(1/3, 1/3, 1/3, 0, \dots, 0)$
- Mezclas sobre el centroide: $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$.

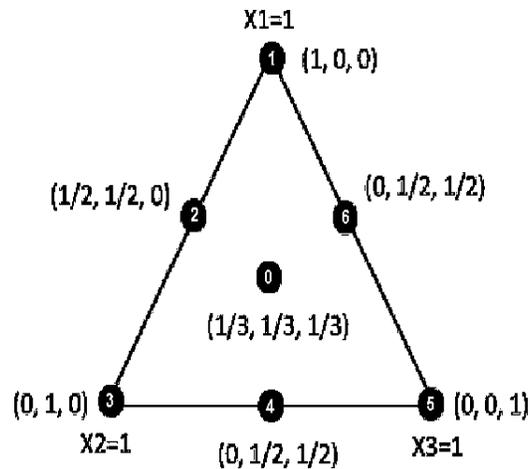


Figura 2:2. Gráfica simplex de modelo de centroide.

Dejando a un lado el número de componentes de análisis, una de las principales diferencias que existen entre el diseño reticulado y el de centroide, es que en este último no es posible ajustar el modelo polinomial “cubico completo”, debido al tamaño y distancia de puntos dentro del área experimental. Sin embargo, es posible el ajuste de un modelo cubico modificado mejor conocido como “modelo cubico especial” (Ecuación 1) en donde β se conoce como el *coeficiente de regresión*, y y representa a las *variables dependientes* y x a las *variables independientes*. Gracias a que en los modelos de centroide se formulan menos muestras, el modelo cubico presenta menos términos. (Whitcomb, 2017).

$$y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 \quad \text{Ecuación 1}$$

Para poder realizar la detección de valores de ajuste, el “aumento” de este tipo de diseños consta en añadir puntos entre el centro de los vértices.

Otra de las mayores ventajas en estos diseños, es que no se requiere una especificación previa para la selección de puntos de análisis. Existen herramientas las cuales permiten la selección específica de puntos de réplica y obtener un nivel de aplacamiento mayor, así como también analizar la repetitividad o reproducibilidad de los datos.

2.2.3. Diseños personalizados

Se le conoce a un diseño óptimo o personalizado a aquel se genera para el análisis de varios componentes, restricciones de mezcla, y aumentos o puntos de réplica específicos. La formulación de muestras es generada mediante algoritmos, lo cual permite un ajuste específico al modelo o respuestas que se quiera analizar.

Pese a ser considerados diseños adicionales a los comúnmente usados, la combinación de uno o más parámetros e incluso el acto de añadir puntos adicionales, se llega a considerar como diseño personalizado.

2.3 BÚSQUEDA DE OPTIMALIDAD

Existen tres principales métodos que pueden ser utilizados para buscar la optimalidad entre puntos existentes en el área experimental

2.3.1. Intercambio de coordenadas

El método de intercambio de coordenadas se basa en algoritmos de selección de puntos, en donde el objetivo primordial es la optimización del criterio de optimalidad (OC). El algoritmo trabaja con la selección de un grupo de puntos aleatorios existentes dentro de la matriz, se intercambian los candidatos iniciales y se evalúa el incremento de rango en la matriz. El proceso de intercambio se repite hasta lograr el mayor rango posible.

Al finalizar el proceso de intercambio, se añaden al diseño puntos de ajuste o aplacamiento, los cuales tienen como objetivo llenar los huecos existentes y poder maximizar la distancia mínima necesaria que existe entre estos. Además, Se eligen y añaden puntos de réplica para poder aumentar el "OC" existente. Mediante el método de intercambio de coordenadas es posible encontrar los puntos óptimos dentro del espacio experimental. No obstante, debido a la repetición del algoritmo,

es posible obtener factores inusuales. Si para iniciar el modelo se desean combinaciones específicas, se recomienda el método de intercambio de puntos.

2.3.2. Algoritmo de intercambio de puntos

El Algoritmo de intercambio de puntos indica mediante la selección aleatoria de un grupo de candidatos existente dentro de las restricciones iniciales. Posteriormente, se añade un grupo de puntos subsecuentes a los seleccionados y se evalúa el incremento de rango en la matriz y el proceso se repite hasta obtener el mayor rango posible. Todos aquellos puntos que incrementen el rango y no se encuentren en el modelo inicial son seleccionados.

Al tener los puntos nuevos, el programa se encarga de intercambiar un punto original por uno de los nuevos. El punto que tenga menor repercusión en el aumento del criterio de optimalidad es eliminado. Por lo tanto, un cambio de 3 puntos añade 3 puntos de manera secuencial y añade otros 3. Esto quiere decir que un cambio de un número “n” de puntos, añade y descarta “n” número de puntos”. Cuando se deja de ver una mejora del “OC”, el algoritmo detiene el proceso de cambiar puntos.

Esta clase de algoritmo para selección solo debe usarse si ya se tiene un grupo de posibles candidatos, ya que el método consiste en descartar y seleccionar los grupos existentes.

2.3.3. Intercambio combinado u óptimo.

Con el uso de este algoritmo es posible que se aumente la probabilidad de generar un diseño óptimo, debido a que se toman criterios de selección de puntos y coordenadas. La aplicación de este algoritmo es de las más recomendables a la hora de realizar un diseño de experimentos. Sin embargo, al tomar criterios de selección de coordenadas, es aún posible encontrar combinaciones inusuales las cuales puedan dificultar la fabricación de muestras.

2.4. CRITERIOS DE OPTIMALIDAD

El objetivo primordial de la búsqueda de optimalidad es optimizar el valor de “OC”. Para este fin, existen distintos tipos de criterios con distintas finalidades, su clasificación es; Criterios de distancia y criterios alfabéticos (I y D).

2.4.1. Criterio I

Para este criterio, el algoritmo se encarga de seleccionar pruebas que disminuyan el valor de la integral de la varianza obtenida en la predicción mediante el espacio existente en los factores.

Su aplicación es recomendada en la generación de diseños que tenga como objetivo la optimización de factores.

2.4.2. Criterio D

Este criterio alfabético tiene como fin el seleccionar pruebas que reduzcan la covarianza y varianza en la matriz. Su rango de aplicación se toma para la construcción de diseños factoriales, en donde se quiera priorizar el análisis de efectos de factores en el proceso de la mezcla.

2.4.3. Criterio de distancia

Con el uso de este tipo de criterio, es posible lograr una buena dispersión entre los puntos del modelo. La principal desventaja de este criterio es que los puntos seleccionados no están asegurados para estimar los términos del modelo, un símil a esto sería construir un diseño sin puntos de aplacamiento. Tomar los criterios de distancia no es muy recomendable, ya que muy posiblemente no sea posible realizar un cálculo de todos los términos existentes en el modelo.

2.5. DISEÑOS DE EXPERIMENTOS FACTORIALES

Como se describe anteriormente, la metodología de diseño de mezclas es de gran utilidad para el análisis de aportaciones individuales de cada componente en una mezcla o compuesto. Sin embargo, la principal limitación de este tipo de modelos es el no poder analizar los parámetros de fabricación de las mezclas y como estos afectan en las respuestas individuales de estudio en un compuesto. Por esto mismo existen los diseños factoriales.

Se le conoce como diseño de experimentos factorial a aquel en donde se permite estudiar los efectos de múltiples factores que puedan generar un cambio en la respuesta de análisis. Dentro de estos diseños es posible variar los niveles de cada factor simultáneamente para realizar un estudio de interacción entre ellos, por esto mismo, los diseños factoriales más “simples” consisten en dos factores a dos niveles cada uno. (Jiju, 2014) (Whitcomb, 2017)

El poder de estos diseños se ve potencializado al añadir una mayor cantidad de factores. Entre mayor sea el número de estos, se ve disminuido la cantidad de pruebas necesarias para obtener la información de las respuestas deseadas.

Los diseños de experimentos factoriales, son usados principalmente para entender que factores o parámetros son relevantes para un proceso. Dentro del área de las mezclas en materiales poliméricos, los factores de estudio más comunes son; temperatura, presión, velocidad de inyección/extrusión, esfuerzo cortante, entre otros.

Estos diseños sirven principalmente como punto de partida para iniciar un estudio más desarrollado de superficies de respuesta o mezclas, e incluso puede ser introducido en un modelo óptimo para poder llenar los huecos de otros tipos de diseño.

2.6 COMBINACIÓN DE DISEÑOS DE MEZCLAS CON FACTORIALES

El poder y aplicabilidad de los diseños de mezclas enfocados en mezclas se ve incrementado con la programación de diseños personalizados. Dentro de estos, se puede utilizar la combinación de un diseño óptimo convencional de mezclas con un diseño factorial o incluso con superficies de respuestas. Con esta opción se puede lograr ver la interacción de los componentes individuales de las mezclas y al mismo tiempo, estudiar la interacción de parámetros de fabricación o externos aplicados a las mezclas durante su procesamiento (Whitcomb, 2007).

Las principales ventajas que se pueden obtener con los diseños combinados son:

- Estudio de componentes de mezcla y variables de proceso.
- Análisis de dos mezclas independientes dentro de un mismo diseño.
- Ampliar el área de los puntos de réplica dentro de todo el diseño experimental, en lugar de solo en el centro.
- Añadir límites a los factores y los componentes.
- Disminuir el número de pruebas necesarias para la obtención de información de las respuestas.

2.6.1. Tipos de variables en diseños combinados

Para el análisis de un diseño de mezclas que involucre los parámetros del proceso, es necesaria la introducción de variables, como las siguientes:

1. Variables categóricas: que contienen un número finito de grupos distintos. Los datos categóricos pueden o no tener un orden lógico.

2. Variables numéricas:

- **Discretas:** las que tienen un número contable de valores entre un límite superior y uno inferior, en donde los conteos son dependientes de los niveles asignados. Este tipo de variables se recomienda cuando se tienen parámetros de proceso o factores adicionales que no puedan ser modificados con tanta facilidad o requieran valores específicos.

- **Continuas:** las que tienen un número infinito de valores entre dos límites. Los conteos resultantes aleatorios en este tipo de variables son dependientes del número de niveles introducido.

2.6.2. Factores difíciles de cambiar

A todo factor que no sea fácilmente aleatorizado o que se requiera dentro de un rango puntual se le denomina “factor difícil de cambio”. Un ejemplo sería la temperatura de un horno, ya que es mucho más conveniente realizar una serie de pruebas, a cierta temperatura, y posteriormente a una más elevada, y así consecutivamente para mayores temperaturas. Si no se añade como factor difícil de cambio, resulta complicado cambiar la temperatura del horno después de cada prueba, con valores difíciles de alcanzar con exactitud.

Si es posible, se recomienda no elegir ningún factor difícil de cambio, ya que estadísticamente se obtienen mejores ajustes de resultados. Sin embargo, no todas las variables son posibles de realizar de esta forma, y por lo tanto al no hacer un experimento completamente aleatorio, se espera como consecuencia un mayor número de pruebas resultantes.

2.7 VALIDACIÓN DE DISEÑOS EXPERIMENTALES

Una de las partes importantes al finalizar un diseño es la validación de datos. Existen dos métodos específicos para validar un modelo de mezclas: el análisis de variables estadísticas y la comparación de resultados de predicción con muestras físicas.

Dentro del análisis de datos estadísticos es importante la selección óptima de modelos polinomiales o lineales. En caso de que existan dos o más modelos que se puedan ajustar, es recomendable comenzar tomando en consideración aquel con

mayor orden. Como prioridades, se toman tres parámetros específicos en las siguientes condiciones (Whitcomb, 2017):

- Se debe buscar el modelo de mayor orden, que pueda explicar la variación de la respuesta. Para este caso se busca el valor probabilístico más bajo posible.
- Se toma como selección un modelo que tenga valores de falta de ajuste insignificante. En este parámetro se busca el modelo con un valor probabilístico menor a 0.10.
- La diferencia entre el coeficiente ajustado de determinación contra el coeficiente de determinación que se obtiene mediante predicción del modelo debe ser lo más baja posible. Se considera óptimo una diferencia menor a 0.2.

Además, es posible dar un veredicto de la repetibilidad y/o reproducibilidad de los valores, tomando en cuenta el porcentaje de coeficiente de variación (% C.V)

Según literatura, si se obtienen buenos argumentos en estos tres puntos se tendrá un nivel de confianza estadístico óptimo para la generación teórica de datos. No obstante, estos métodos no consideran problemas externos como pueden ser problemas en la fabricación de muestras, dispersión o aglomeración de refuerzos/cargas, entre otros. Por estas razones, tomar una decisión puramente basada completamente en datos teóricos no es recomendable. (Jiju, 2014) (Whitcomb, 2007) (Ghasemii, 2016) (Chaudhary, 2014).

Para complementar el análisis de los datos existentes, una forma rápida, eficiente y útil que tenga como objetivo el validar los datos, es la comparación de resultados en muestras adicionales que no se incluyan en el modelo. Al tomar como referencia los datos realizados por predicción es muy sencillo obtener el porcentaje de error existente entre datos teóricos contra reales.

CAPITULO 3

Metodología Experimental

3.1 SELECCIÓN DE HERRAMIENTAS

Existen múltiples herramientas que facilitan la generación de modelos experimentales, entre ellas la paquetería de Windows® (Excel), minitab®, synthesis®, entre otros. En este proyecto, se utilizó el software “Design-expert V.12 ®” de “Statease”. Este programa está especialmente diseñado para la generación de diseños factoriales y de mezcla, teniendo gran aplicabilidad y rango de trabajo.

3.2 DISEÑO DE MEZCLAS

Como elección de métodos para buscar la *optimalidad* en los puntos, se decidió tomar como partida el algoritmo óptimo de intercambio, tomando un criterio Tipo “I”, ya que se busca reducir lo más posible la varianza en las predicciones de respuesta.

En este punto el software que se utiliza mostró que con los criterios escogidos el número de pruebas es de 9, sin embargo, son programadas 4 pruebas adicionales para la obtención de *puntos de aplacamiento* los cuales ayudan a completar los huecos del modelo que puedan generarse, así como también 2 pruebas extras las cuales servirán como puntos de réplica (R^*) y ayudarán a obtener el error estimado de los datos. Para ilustrar esto, los puntos del modelo se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3:1. Numero de pruebas generadas en el diseño

Puntos requeridos para el modelo	9
Puntos de aplacamiento	4
Puntos de replica	2
Puntos adicionales	0
Puntos de centro adicionales	0
Pruebas para modelar	15

En este caso no se agregarán puntos de aumento ni de centro al modelo, ya que con los especificados anteriormente es suficiente para un análisis de datos óptimo. Por lo cual, el total de las pruebas a generar es de 15. Los dos puntos usados como replica, se muestran con el índice R*, en la tabla 3:2.

Teniendo la introducción de parámetros que se usan para generar el diseño, se procede a formar al azar las proporciones de los componentes para los compuestos a realizar. Cada una de estas series generadas debe cumplir las restricciones descritas anteriormente.

Al tener un área experimental considerablemente pequeña y las restricciones iniciales bien definidas, una de las cosas destacables es como las proporciones en peso de cada componente son fáciles de producir. Si en cambio se hubiera hecho una reducción, para poder lograr el ajuste de puntos, las proporciones finales tendrían como resultado porcentajes inusuales.

Adicionalmente a estas pruebas, se generan cuatro mezclas para validar los datos teóricos tomando en cuenta datos reales. Teniendo una comparación de datos, es posible dar un veredicto acerca del comportamiento del modelo. Los porcentajes en peso y dosis de radiación de las tres muestras adicionales se presentan en la tabla 3.2, mientras que la tabla 3.3 muestra las mezclas del diseño experimental.

Tabla 3:2. Porcentajes en peso de las mezclas para el diseño.

ID Diseño	Poliéster	Luffa	Gamma
1	0.99	0.01	0
2	0.95	0.05	200
3 R*	0.99	0.01	200
4	0.96	0.04	400
5 R*	0.99	0.01	200

6	0.98	0.02	100
7	0.97	0.03	300
8	0.95	0.05	500
9	0.99	0.01	500
10	0.98	0.02	400
11	0.97	0.03	0
12	0.97	0.03	500
13	0.95	0.05	0
14	0.97	0.03	300
15	0.96	0.04	100

Tabla 3:3. Pruebas de diseño adicionales.

Muestra	Poliéster	Luffa	Gamma
E1	0.97	0.03	100
E2	0.95	0.05	400
E3	0.98	0.02	0
E4	0.96	0.04	0

Partiendo del modelo con las muestras aleatorias generadas y las muestras adicionales, se procede a la generación y caracterización de muestras físicas para completar los datos requeridos.

Primero se selecciona el tipo de diseño, se decidió por el diseño óptimo/personalizado, ya que proporciona mayor flexibilidad durante la introducción de las restricciones de los componentes y se logra un análisis de propiedades eficiente.

3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Dentro del proyecto, la selección más importante fue escoger un material polimérico termoestable, el cual actúa como matriz, y en segundo término la selección de fibras naturales, las cuales actúan como un material de refuerzo económico para el mejoramiento de las propiedades mecánicas.

Respecto a la combinación de diseño de mezclas/factorial, se decidió no usar variables de difícil cambio, con la finalidad de mejorar los ajustes de resultados. En la Tabla 3.4, se muestran los dos componentes utilizados en el experimento y su acomodo alfabético (A, B). El mínimo y máximo representa las restricciones iniciales del diseño de mezclas. Para la resina el mínimo es de 95% y el máximo 99%; mientras que para los refuerzos de fibra de luffa el mínimo es 1% y el máximo de 5%.

Tabla 3:4. Restricciones iniciales en diseño

Componente	Nombre	Mínimo	Máximo
A	Poliéster	0.95	0.99
B	Luffa	0.01	0.05

Es decir, se realizó un diseño de mezclas de dos componentes (Resina poliéster envejecida y fibras de luffa), con el objetivo de lograr la optimización y predicción de propiedades. Cabe mencionar, que las resinas poliéster se aplican en recubrimientos, en piezas de fibra de vidrio, como refuerzos en telas y mantas, así como en productos que tengan contacto con alimentos, esto último mediante un proceso adicional de post-curado a 60°C durante 48 horas.

La elaboración de las mezclas se realizó en recipientes de polipropileno, añadiendo la resina, las fibras naturales, el promotor y el catalizador. Primero se recubrieron las paredes de los recipientes con una capa desmoldante. Después, para lograr buena homogeneización de las fibras en la matriz, se mezcló mecánicamente durante 4 minutos de forma manual, con una espátula cuadrada. Posterior a esto,

se realizó el vaciado de la mezcla sobre los moldes. Después de un lapso de 40 minutos, las muestras fueron retiradas del molde y almacenadas en espacios libres de contaminantes y radiación solar directa. Se elaboraron inicialmente 19 series de probetas, con 6 muestras por serie. El proceso de mezclas se ilustra con mayor detalle en la en diagrama de la figura 4.1

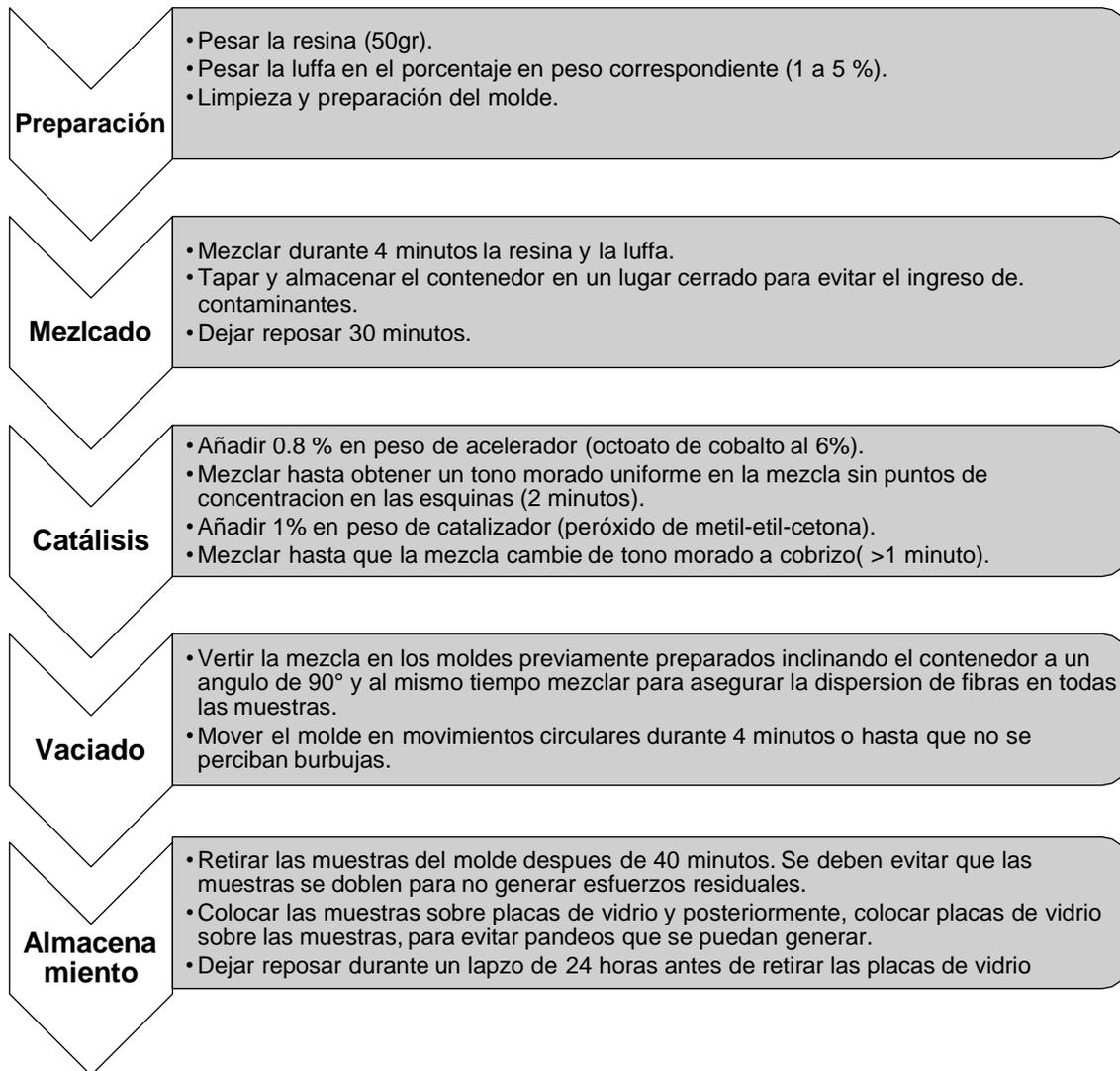


Figura 3:1. Diagrama de los pasos seguidos para la obtención de las probetas.

3.4 IRRADIACIÓN DE LAS PROBETAS

Dentro del diseño experimental se contempló la irradiación de muestras a cinco dosis distintas (100, 200, 300, 400, 500 kGy). El tiempo de irradiación de cada dosis aplicada a las muestras, se calculó de acuerdo con la tasa de dosis del irradiador. La irradiación se llevó a cabo en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en un irradiador JS-6500, que opera con lápices de cobalto 60.

Dentro de las variables utilizadas para las mezclas resina/fibras, se decidió añadir un factor denominado “radiación gamma (kGy)”, en forma de variable numérica discreta con 6 niveles. El primer nivel tomado como fijo fue “0 kGy” y los cinco restantes 100, 200, 300, 400 y 500 kGy.

3.5 ELABORACIÓN DE PROBETAS PARA LAS PRUEBAS MECÁNICAS

Se elaboraron probetas para las pruebas estandarizadas conforme a la norma ISO 527, las cuales servirán para realizar pruebas de flexión acorde a la norma ISO 178, para lo cual se utilizaron los moldes de acero al carbono mostrados en la figura 3.2. Se elaboraron 6 muestras de cada serie de experimentos, teniendo un total de 114 probetas. Las dimensiones de las probetas son mostradas en la figura 3.3.



Figura 3:2 Molde para la elaboración de probetas.

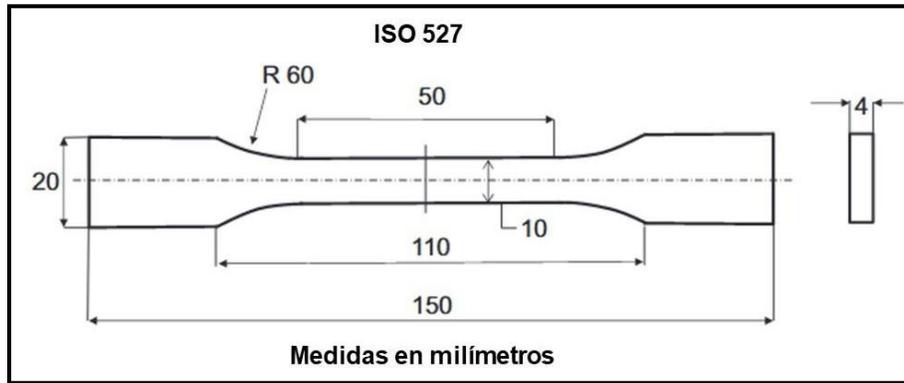


Figura 3:3 Dimensiones para probetas de tensión.

3.6 RESPUESTAS DE MODELO

3.6.1. Prueba de flexión

El objetivo del modelo es la optimización y predicción de propiedades, los cuales se obtienen después del análisis de las respuestas:

- Módulo de flexión (MPa)
- Fuerza máxima de flexión (MPa)
- Deformación a la ruptura (%)

Para lo cual se utilizó una máquina de flexión Zwick/Roell modelo Z030 con una celda de carga de 30 kN, la cual está equipada para realizar pruebas con materiales poliméricos. La prueba de flexión siguió las normas estándar ISO 178. Los parámetros de prueba, de la máquina son mostrados en la tabla 3.5.

Tabla 3:5. parámetros para prueba de flexión.

Parámetro	Valor
Separación entre soportes [mm]	64
Espesor del espécimen [mm]	4
Anchura del espécimen [mm]	10
Velocidad de la prueba [mm/min]	2

Radio de los soportes [mm]	5
Radio del punto de flexión [mm]	5
Pre-carga [N]	0.3
Velocidad de pre-carga [mm/min]	2
Módulo por deformación [%]	0.05-0.25

La prueba de flexión consiste en colocar la muestra sobre dos soportes, mientras se le aplica una carga axial a velocidad constante (figura 3.4). (Shrivastava 2018).

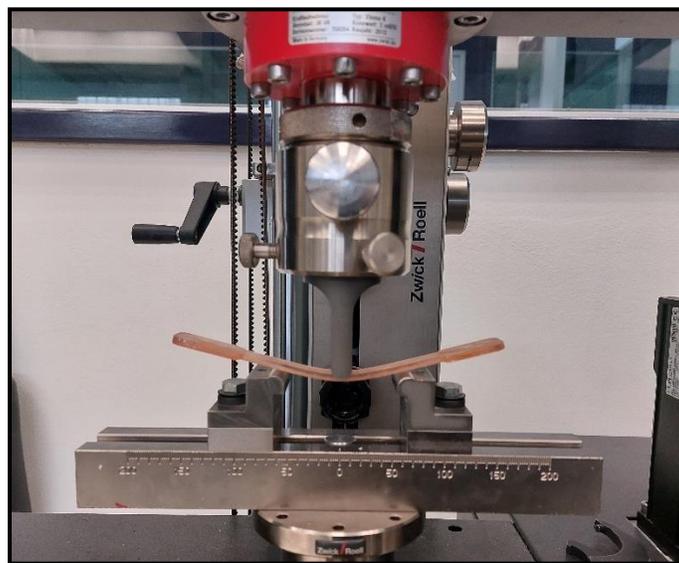


Figura 3:4 Prueba de flexión

3.7 Análisis Mecánico Dinámico

Para la realización de las pruebas mecánico dinámicas, se utilizó un DMA 800 de TA instruments, el cual cuenta con mordazas adaptables, cantiléver y horno cerrado (figura 4:37).

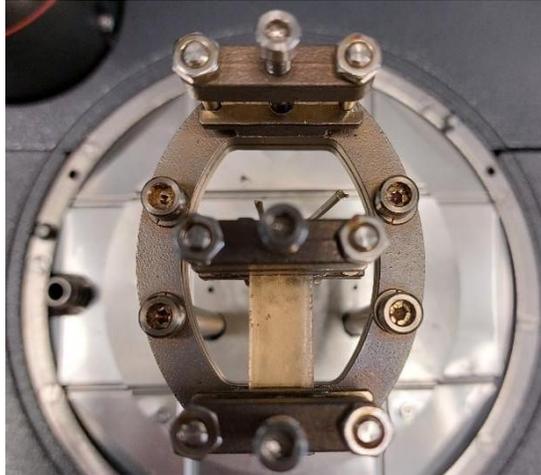


Figura 4:5. Mordazas utilizadas para las pruebas de DMA.

Las pruebas se realizaron con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se utilizó el método de amplitud con un valor de $30\ \mu\text{m}$, además de un valor de compliancia igual a $0.773\ \mu\text{m}/\text{N}$. Todas las pruebas realizadas durante el análisis mecánico dinámico, fueron realizadas con la misma calibración en fuerza y masa, con el fin de reducir los porcentajes de error y variaciones en los módulos de almacenamiento.

CAPITULO 4

Análisis y Discusión de Resultados

4.1 GENERACION DE MEZCLAS

El material elegido como matriz fue resina poliéster insaturada ortoftálica de viscosidad media sin acelerar, con un ciclo de curado rápido y compatibilidad al uso de pigmentos. La hoja técnica de la resina poliéster (Polylite 33915-15) señala que, con una vida de anaquel menor a 6 meses desde su fecha de fabricación, se logran aplicaciones y propiedades óptimas, teniendo un módulo de flexión de 4500 Mpa. La resina utilizada fue fabricada en el año 2017.

La hoja técnica señala los porcentajes de promotor y catalizador, los cuales se muestran en la tabla 4:1

Tabla 4:1. Porcentajes de promotor y catalizador.

	% mínimo	% máximo
Octoato de cobalto	0.1	1.0
Peróxido de metil etil cetona	0.7	2.5

En condiciones normales, el tiempo de gelación puede ser ajustado de acuerdo con la aplicación o preferencia del usuario. No obstante, con el envejecimiento de la resina y por consecuente la pérdida de monómero de estireno, las condiciones normales de gelación y entrecruzamiento de la resina se ven modificadas de gran manera.

Para las mezclas, se añadieron 0.8% de octoato de cobalto y 0.9% de peróxido de metil etil cetona, con lo cual se consiguió un tiempo de gel de 30 minutos. Lo cual permitió el tiempo necesario para mezclar y vaciar las mezclas en los moldes.

4.1.1. Obtención de las fibras de Luffa

Las fibras de Luffa se obtuvieron del fruto seco. Es decir, de la esponja, en nuestro país se le conoce como estropajo. Cada pieza de esponja midió 45 cm de largo por 15 cm de diámetro. Para facilitar la obtención de piezas muy pequeñas de luffa, primero en las paredes de la esponja se hicieron cortes longitudinales. Posteriormente, estos se trituraron en un molino con motor de 600 W.

Debido a la diferencia existente en tamaños de cada fibra obtenida mediante este proceso, las fibras fueron separadas en tamices. Los tamaños de estas se observaron en un microscopio óptico ZEISS modelo AXIO Zoom.V16 (Figura 4:1).



Figura 4:1 Microscopio óptico AXIO Zoom V16.

El 70% de las fibras tuvieron medidas entre 5 y 10 mm de largo, como se muestra en la figura 4:2.

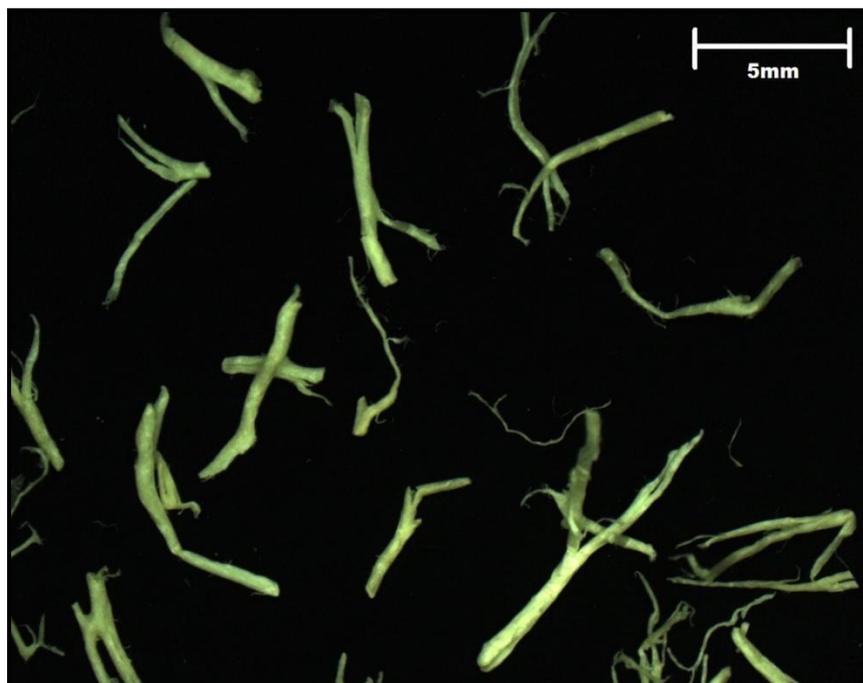


Figura 4:2. Fibras de Luffa bajo microscopio óptico.

4.1.2. Irradiación de las muestras

Se decidió realizar pruebas adicionales previas a continuar con la caracterización de respuestas, estas consistieron en irradiar a las dosis seleccionadas, y conforme a los resultados decidir si continuar con las dosis planteadas inicialmente. Los resultados muestran cambio de color en las muestras de resina poliéster al aumentar la dosis aplicada (figura 4:3).



Figura 4:3. Cambio de color en muestras de resina.

4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se realizaron pruebas de espectroscopia infrarroja a las muestras de resina poliéster para evaluar su estructura molecular. Para tal motivo se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Varian 640-IR, con una resolución de 4 cm^{-1} y un rango de medición de los 560 a 4000 cm^{-1} , con un accesorio ATR de ZnS (Figura 4:4).



Figura 4:4. Espectrofotómetro Varian 640-IR

Los espectros mostrados en la figura 4:5 señalan que la resina no irradiada e irradiada (de 100 a 500 kGy), tiene los mismos picos. En la tabla 4:2, se muestran los picos característicos de esta resina poliéster insaturada (Alam 2016).

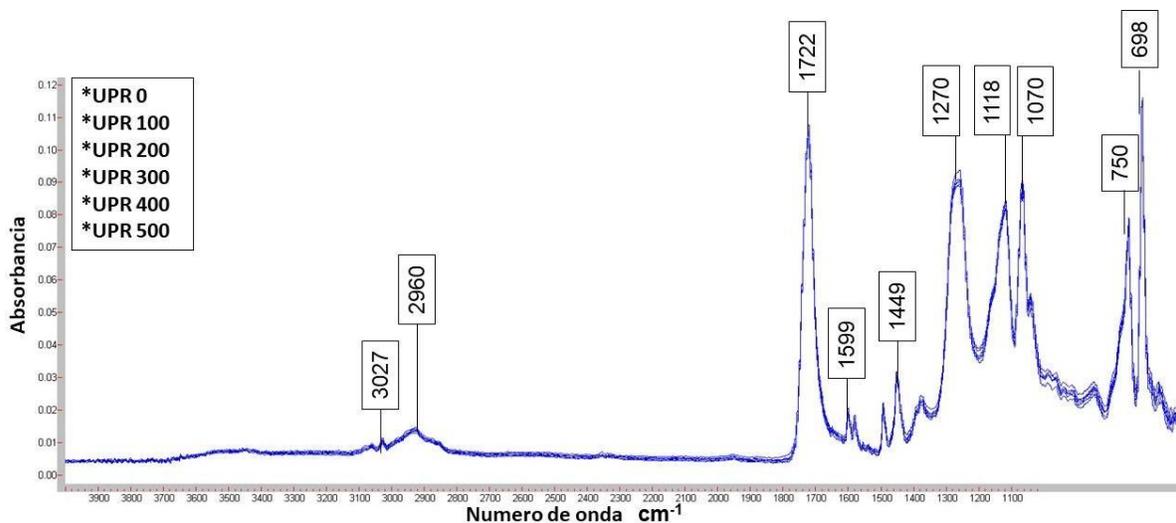


Figura 4:5. Espectros infrarrojos de la resina poliéster no irradiada e irradiada.

Tabla 4:2 Asignaciones a las bandas de resina poliéster.

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3027	Estiramiento C-H aromático
2960	Estiramiento C-H alifático
1722	Estiramiento C=O carboxílico
1599	Estiramiento C=C benceno
1449	Deformación del CH_2
1270-1118	Estiramiento C-O carboxilo
1070	Deformación C-H en el plano
750-698	Deformación C-H en el plano

4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto. Se puede observar en los termogramas de la figura 4:6, un pico a 74°C el cual disminuye conforme aumenta la dosis de radiación,

es decir el flujo de calor va disminuyendo gradualmente, lo cual puede relacionarse con el aumento del grado de entrecruzamiento producido por los rayos gamma.

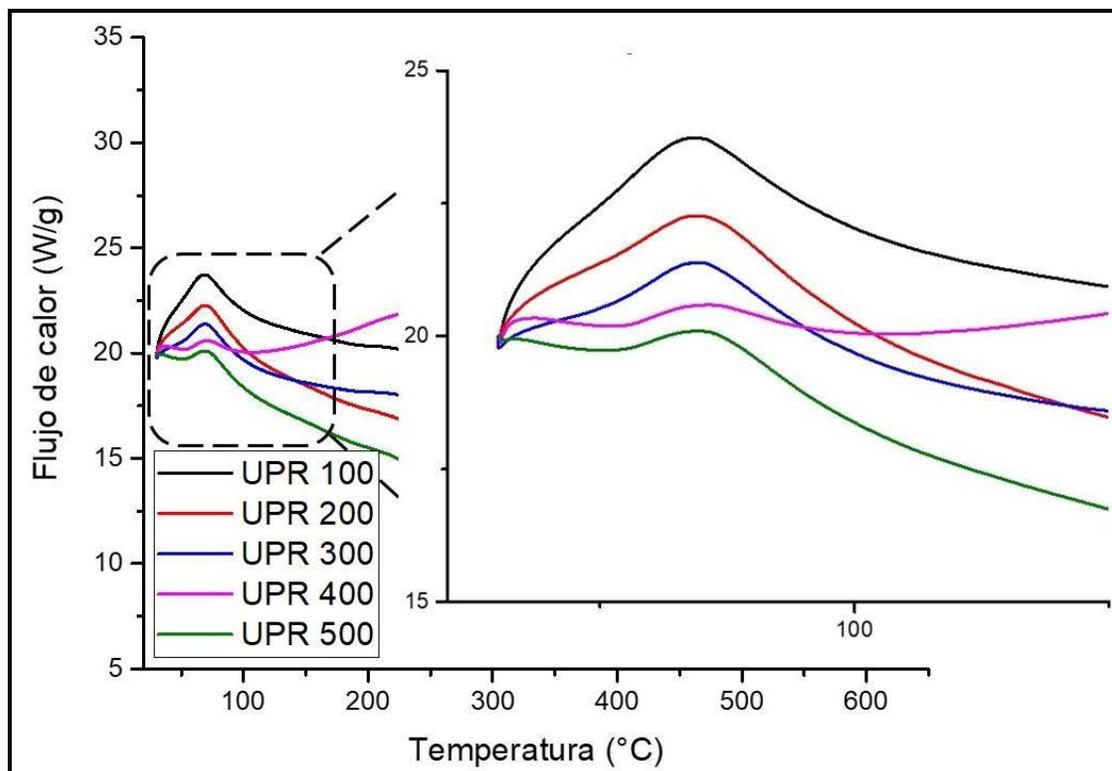


Figura 4:6. Termograma de la resina poliéster.

Las intensidades del pico se calcularon de cada una de las áreas bajo la curva, con el fin de obtener la entalpia asociada al proceso de curado remanente (Sudirman 2012) (Chiou 2001). Los resultados de estos cálculos se presentan en la tabla 4:3.

Tabla 4:3. Entalpia en el proceso de curado remanente.

Dosis aplicada a la resina (kGy)	Entalpia (J/g)
100	11.15
200	9.41
300	4.99
400	0.33
500	0.24

4.2. OBTENCION DE RESPUESTAS

Una vez elaboradas las muestras y después de ser irradiadas, se realizaron las pruebas de caracterización. Los resultados se relacionaron con los parámetros del diseño experimental.

4.2.1. Prueba de flexión

Mediante esta prueba se obtuvieron las respuestas de módulo de flexión, fuerza máxima de flexión y deformación a la ruptura. Los resultados para las 15 series de experimentos se muestran en la tabla 4:4. El valor registrado en cada serie es el promedio de 6 muestras.

Tabla 4:4. Resultados de la prueba de flexión.

Serie	Módulo de flexión (MPa)	Fuerza máxima de flexión (MPa)	Deformación a la ruptura (%)
1	3000	45.5	1.5
2	3190	32.4	0.97
3	3600	60.5	1.6
4	3280	46.9	1.4
5	3510	54.8	1.6
6	3670	48.2	1.3
7	3670	40.6	1.2
8	3590	36.8	0.99
9	3510	44.8	1.3
10	3620	46.3	1.2
11	3570	45.2	1.4
12	3590	36.9	1.0
13	3100	35.2	1.2
14	3520	40.8	1.2

15	3850	41.4	1.1
----	------	------	-----

Los módulos en flexión varían de 3000 a 3850 MPa, la fuerza máxima a la flexión de 32.4 a 60.5 MPa y la deformación a la ruptura de 0.99 a 1.6%.

4.2.2. Densidad

Dentro del área de polímeros es de vital importancia conocer las densidades, por cuestiones de costo y procesamiento. El cálculo de densidades se realizó de acuerdo a la norma ISO-1183, basada en el método de inmersión de polímeros en líquido. Es decir, se pesaron 5 muestras de 1 gramo y posteriormente se determinó la masa aparente, al sumergirlas en un líquido con densidad conocida a temperatura controlada; posteriormente se calculó la densidad relativa.

La prueba se realizó tomando 8 muestras de 1 ± 0.002 g, en alcohol isopropílico con densidad de 0.7863 g/cm^3 ; a temperatura de $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$. El alcohol se calentó después de cada medición para mantener la estabilidad de la temperatura de prueba (Figura 4:7).



Figura 4:7. Medición de las muestras.

Los resultados de densidad de cada serie se muestran en la tabla 4:5

Tabla 4:5. Resultados de la densidad de cada Serie de experimentos.

Serie	Densidad [g/cm³]
1	1.235
2	1.207
3	1.235
4	1.214
5	1.235
6	1.228
7	1.221
8	1.207
9	1.235
10	1.228
11	1.221
12	1.221
13	1.207
14	1.221
15	1.214

La densidad varió de 1.207 a 1.235 g/cm³.

4.2.3. Costos de la resina envejecida y la luffa

Como respuesta adicional se decidió incluir el costo de la fabricación de los compuestos sin irradiar y los irradiados; con el fin de analizar la viabilidad de la radiación para la mejora de propiedades.

Uno de los inconvenientes fue obtener el costo de la resina poliéster envejecida por parte de los proveedores. Usualmente al terminar el periodo recomendado de aplicación, los fabricantes restablecen los inventarios de las resinas, para almacenarlas o disponer de ellas; sin embargo, este tipo de resina ya no se encuentra a la venta al público en general. Por lo general, su valor es la mitad de su valor original.

En el caso de la luffa, los precios llegan a variar dependiendo del proveedor. En los mercados locales, la pieza de fruto seco de 60 a 90 gramos tiene un costo de 50 pesos.

Los costos de irradiar una caja de 5 kg, que contiene 500 piezas de 10 gramos es de 116 pesos por cada 10 kGy de dosis aplicada, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). En la tabla 4:6, se muestran los costos de cada componente utilizado.

Tabla 4:6. Costos de componentes individuales.

Componente	Costo
Resina poliéster envejecida [\$/kg]	150.0
Fibras de luffa [pesos \$/kg]	822.7
Irradiación por pieza [pesos \$/10 kGy]	0.23

Mientras que en la tabla 4:7 se muestran los costos de fabricación por pieza para cada una de las series del modelo. Los costos presentados toman en cuenta el porcentaje de resina, de fibras de luffa y, además, la irradiación por pieza.

Tabla 4:7. Costos de fabricación.

Serie	Costo [pesos \$]
1	1.74
2	6.68
3	6.38
4	11.25
5	6.38
6	4.14
7	8.85
8	13.64
9	13.34
10	11.10
11	1.89
12	13.49
13	2.04
14	8.85
15	4.29

Los costos de fabricación por pieza varían de 1.89 a 13.64 pesos.

4.3. ANALISIS DEL MODELO

Los resultados obtenidos para cada una de las *respuestas* individuales en las series del experimento se muestran en la tabla 4:8. Estos datos se insertaron en el modelo para llevar a cabo el análisis de propiedades con base en la relación de componentes y parámetros.

Tabla 4:8. Resultados obtenidos para las series experimentales.

Serie	Módulo de flexión (MPa)	Fuerza máxima de flexión (MPa)	Deformación a la ruptura (%)	Densidad (g/cm ³)	Costo (pesos \$)
1	3000	45.5	1.5	1.235	1.74
2	3190	32.4	0.97	1.207	6.68
3	3600	60.5	1.6	1.235	6.38
4	3280	46.9	1.4	1.214	11.25
5	3510	54.8	1.6	1.235	6.38
6	3670	48.2	1.3	1.228	4.14
7	3670	40.6	1.2	1.221	8.85
8	3590	36.8	0.99	1.207	13.64
9	3510	44.8	1.3	1.235	13.34
10	3620	46.3	1.2	1.228	11.10
11	3570	45.2	1.4	1.221	1.89
12	3590	36.9	1.0	1.221	13.49
13	3100	35.2	1.2	1.207	2.04
14	3520	40.8	1.2	1.221	8.85
15	3850	41.4	1.1	1.214	4.29

4.3.1 Modulo de flexión

Los valores del módulo de flexión varían de 3000 a 3850 MPa. Para la selección del comportamiento polinomial, se toman en cuenta comportamientos cuya *falta de ajuste* sea la menor posible, lo que resulta en tener mejores datos de predicción; Para este fin, se toma como parámetro el “*coeficiente de determinación*” con mayor valor (R^2 ajustado). Como segundo parámetro de selección, se pueden tomar los

valores probabilísticos que sean menores (valor p), tanto en componentes como en proceso.

En el caso del módulo de flexión, existen dos modelos posibles: el lineal y el cúbico/cuadrático, para componentes y radiación.

En donde se puedan ajustar varios comportamientos, es recomendable elegir aquellos con un orden polinomial mayor. En algunos casos si los *puntos anormales* (puntos con un desplazamiento sustancial de la superficie de comportamiento polinomial) generan una relación con comportamiento polinomial, el modelo tendría un comportamiento mayormente lineal.

Los comportamientos tanto para los componentes de mezcla como para la radiación se denominan como; M= promedio, L= lineal, Q=cuadrático, C= cubico. Los modelos posibles para la primer respuesta, así como los parámetros para su selección, se muestran en la figura 4:8.

	Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²
	M	M					
	M	L		0.2829	0.1131	0.0179	-0.2365
	M	Q		0.3345	0.1117	0.0187	-0.3063
	M	C		0.1609	0.1208	0.1119	-0.2895
	L	M	0.6314		0.1054	-0.0573	-0.3907
	L	L	0.8645	0.5763	0.0959	-0.1304	-1.2507
	L	Q	0.7687	0.4566	0.0893	-0.1607	-3.6571
	L	C	0.7519	0.3396	0.0874	-0.0961	-3.9961
	Q	M	0.0526		0.1313	0.1731	-0.1787
	Q	L	0.0354	0.1803	0.1537	0.3424	-1.1678
	Q	Q	0.0697	0.3294	0.1523	0.4209	-9.5292
	Q	C	0.0344	0.0764	0.3757	0.8495	

Figura 4:8. Modelos polinomiales existentes para el módulo de flexión.

En la figura 4:9 se muestra la gráfica del comportamiento cúbico/cuadrático de la respuesta “módulo de flexión”, en forma de superficie de respuesta. Los colores ilustran los incrementos y disminuciones de los valores del módulo, conforme varían

la radiación y los componentes de mezcla. La forma de la superficie muestra el comportamiento polinomial.

Es destacable observar que las 15 series del modelo, es decir los puntos de color rojo localizados por encima de la superficie y los puntos rosa localizados por debajo de esta, tienen muy poco o nulo desplazamiento en la gráfica, lo cual significa que se trata de una óptima selección de comportamiento polinomial.

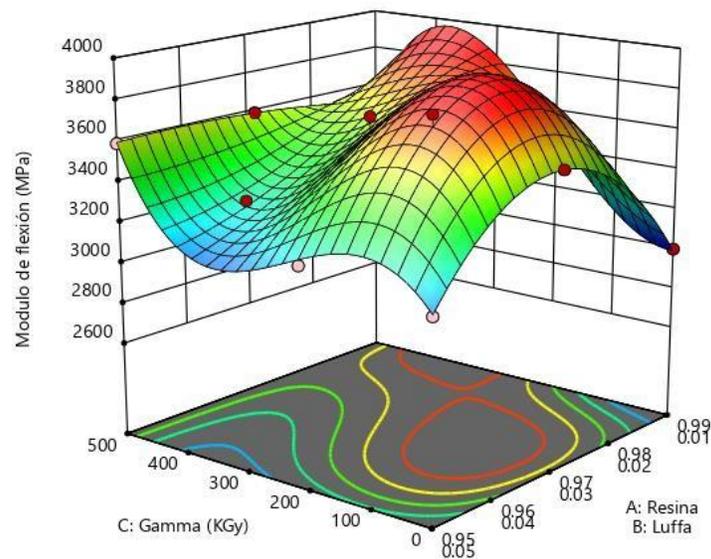


Figura 4:9. Superficie de respuesta para módulo de flexión.

En la figura 4:10 se muestran los valores estadísticos de ajuste obtenidos. Los valores de coeficiente de determinación y su ajuste presentan una buena señal de predicción para el modelo, no obstante, no se logra calcular el coeficiente de predicción debido a que la señal de aplacamiento es mayor a 1. Un *valor de aplacamiento* mayor a 1 solo se considera “malo” si existen errores con algún punto específico, si no es el caso el modelo no se invalida. En caso de existir puntos anormales causados por error humano en proceso de fabricación o en técnicas de caracterización, es posible ignorar la serie. Sin embargo, la invalidación de puntos, tiene como consecuencia la pérdida en búsqueda de optimalidad, ya que se basa en criterios de distancia.

La “precisión” (Adeq Precision), mide la relación entre los valores y el ruido, y en general, sus valores deben ser mayores a 4 para poder ser significativos. En este estudio se obtuvo 9.79 . Mientras que el C.V.% indica que tan fácil es la reproducción de datos para la respuesta, entre menor sea el valor más fácil es la reproducción, pero si se tiene un valor mayor a 10, se deben revisar los datos. En este estudio se obtuvo un valor de 2.62 C.V%, lo que indica que es fácil la reproducción de valores para futuros experimentos.

Std. Dev.	91.42	R²	0.9677
Mean	3484.67	Adjusted R²	0.8495
C.V. %	2.62	Predicted R²	NA ⁽¹⁾
		Adeq Precision	9.7960

Figura 4:10. Valores estadísticos de ajuste para módulo de flexión.

3.4.3 Fuerza de flexión

En la fuerza de flexión, los valores van de 32.4 a 54.8 MPa. El comportamiento de la respuesta con mayor ajuste (menor valor probabilístico y mayor coeficiente de determinación), se presenta tomando los componentes con comportamiento lineal y la radiación como ajuste de valores promedios.

Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²
M	M					
M	L		0.6658	0.2030	-0.0610	-0.2670
M	Q		0.3787	0.1982	-0.0746	-0.4091
M	C		0.9131	0.1805	-0.1710	-0.5818
L	M	0.0005		0.4516	0.5856	0.4881
L	L	0.0037	0.6466	0.4141	0.5476	0.3096
L	Q	0.0100	0.3222	0.4198	0.5701	0.1781
L	C	0.0283	0.5262	0.3782	0.5399	-0.6398

Figura 4:11. Modelos polinomiales existentes para la fuerza de flexión.

La superficie de respuesta presenta un comportamiento lineal (figura 4:12), se observan dos puntos específicos, los cuales tienen un desplazamiento anormal. Este tipo de comportamientos puede ser causado por aglomeraciones de fibras. Sin embargo, el modelo presenta un buen ajuste por lo cual se necesita la validación de datos para descartar o aceptar el comportamiento. Se decidió no descartar ningún punto para ampliar el área experimental, aunque existan desplazamientos anormales.

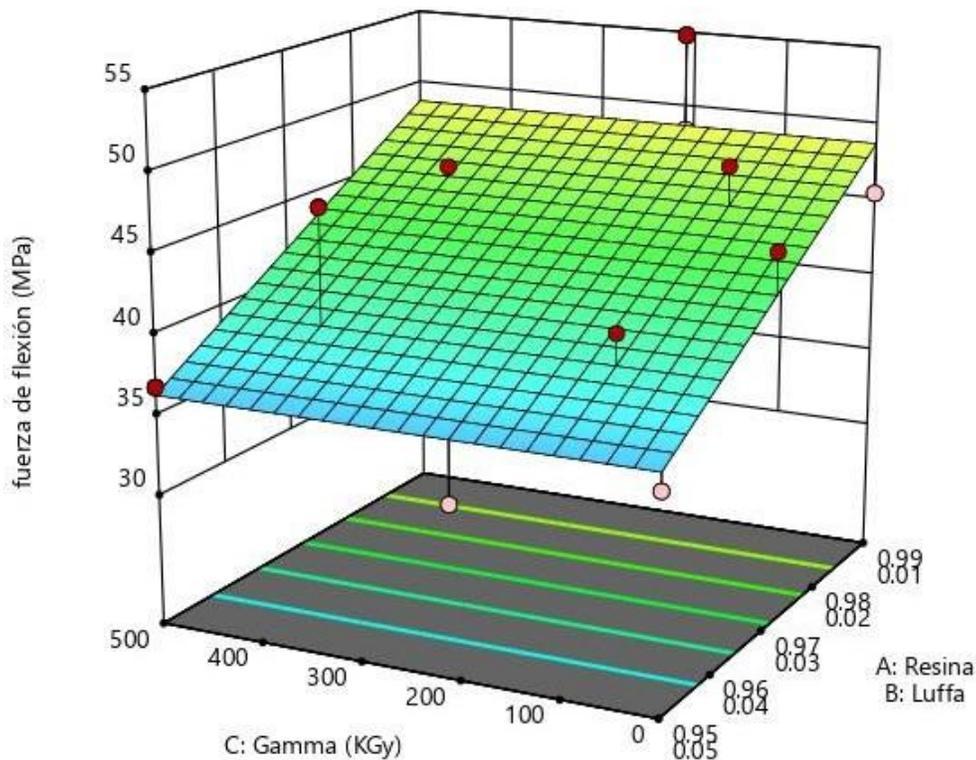


Figura 4:12. Superficie de respuesta de fuerza de flexión.

Los valores estadísticos de ajuste en esta respuesta demuestran una adecuada selección del modelo, ya que el coeficiente de determinación pese a no ser el máximo posible llega a ser un buen valor ($R^2 = 0.61$). En este caso, se obtiene un coeficiente ajustado y otro de predicción, cuya diferencia óptima debe ser menor a 0.2 para asegurar capacidades de predicción. En este estudio se obtuvo una diferencia de 0.0975.

Std. Dev.	3.84		R²	0.6152
Mean	42.95		Adjusted R²	0.5856
C.V. %	8.95		Predicted R²	0.4881
			Adeq Precision	8.8653

Figura 4:13. Valores estadísticos de ajuste para fuerza de flexión.

La *precisión (Adeq Precision)*, llega a un valor de 8.86; por lo cual se toman los datos como válidos en lo que respecta a las señales de ruido. Mientras que el valor de C.V % de 8.95 se encuentra dentro del rango permitido. Es importante mencionar que este valor junto con los puntos anormales en el modelo, pueden dar indicios acerca de algún problema de aglomeraciones de fibras.

3.4.4 Deformación a la ruptura

Los valores de la deformación a la ruptura van desde 0.99 hasta 1.6 %. En este caso, se seleccionó un comportamiento lineal/lineal para la deformación a la ruptura, tomando como base los componentes y radiación (figura 4:14).

	Mixture Order	Process Order	Mixture p-value	Process p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²
	M	M					
	M	L		0.1260		0.1068	-0.0466
	M	Q		0.6675		0.0477	-0.2400
	M	C		0.9103		-0.0376	-0.3859
	L	M	0.0002			0.6304	0.5327
	L	L	0.0002	0.0312		0.7674	0.6558
	L	Q	0.0005	0.1570		0.8116	0.7303
	L	C	0.0010	0.1896		0.8494	0.6850

Figura 4:14. Modelos polinomiales para la deformación.

Al igual que en la respuesta anterior, en la gráfica de superficie de respuesta (figura 4:15), se pueden observar los mismos puntos anormales con desplazamiento. Este

comportamiento confirma la correlación lineal existente entre ambas respuestas. Es importante mencionar que este desplazamiento se encuentra dentro de los límites de confianza del cálculo.

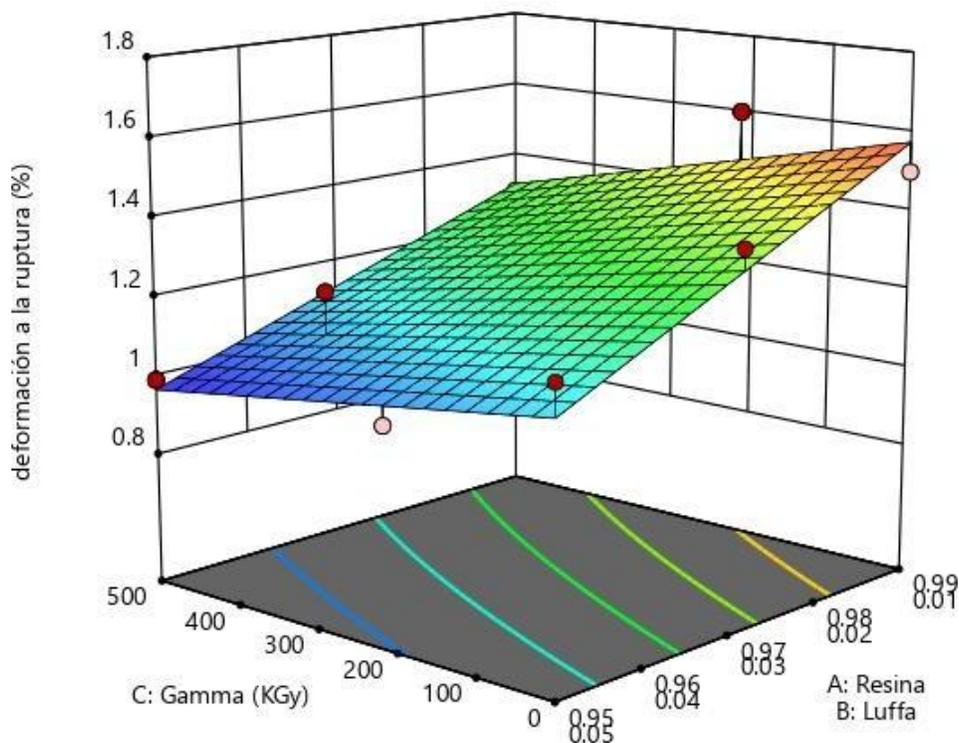


Figura 4:15. Superficie de respuesta de fuerza para deformación.

En cuanto a valores estadísticos, el coeficiente de determinación tuvo un adecuado valor, y los coeficientes ajustados y de predicción muestran una diferencia de 0.111, la cual está dentro de los límites aceptados de 0.2. (figura 4:16). En base a estos números, se pueden esperar resultados óptimos en optimización y predicción.

Std. Dev.	0.0926	R²	0.8173
Mean	1.26	Adjusted R²	0.7674
C.V. %	7.35	Predicted R²	0.6558
		Adeq Precision	12.7449

Figura 4:16. Valores estadísticos de ajuste para la deformación.

La deformación a la ruptura muestra el máximo valor de precisión de 12.74, mientras que el C.V% de 7.35 indica que son valores reproducibles.

3.4.5 Densidad y costos

Las respuestas de densidad van de 1.207 a 1.234 g/cm³ y los costos de 1.73 a 13.64 pesos/pieza.

Al cumplir la regla de mezclas, ambas respuestas se comportan de forma completamente lineal tanto en componentes y radiación, por lo que la dispersión de puntos es nula y los valores estadísticos están completamente ajustados.

4.3.1. Correlación lineal

Las tablas de correlación lineal son una herramienta gráfica, la cual muestra de manera sencilla las interacciones lineales entre componentes y respuestas (figura 4:17).

En estas tablas existen relaciones, las cuales van desde -1 a 1. El valor de cero expresa que no existe una relación entre factores, mientras que el valor de -1 (ilustrado en color azul), representa una correlación negativa, y el valor de 1 indicado en color rojo, muestra las relaciones positivas. Pese a que existen valores cerrados (-1 y 1), las tablas de correlación también muestran graduaciones de valores y de manera gráfica son mostradas con tonos graduales, los cuales sirven para detectar algunas interacciones débiles (Whitcomb, 2007).

	Run	A:Resina	B:Luffa	C:Gamma	Modulo de flexión	fuerza de flexión	deformación a la ruptura	Densidad	Costo
Run	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
A:Resina	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
B:Luffa	Blue	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
C:Gamma	Blue	Blue	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
Modulo de flexión	Blue	White	Blue	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Blue
fuerza de flexión	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Red	Red	Red	Blue
deformación a la ruptura	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Red	Red	Red	Blue
Densidad	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Red	Red	Red	Blue
Costo	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Red

Figura 4:17. Tabla de correlación lineal entre componentes y respuestas.

Las aportaciones marcadas en azul son desfavorables, por ejemplo, las interacciones entre la luffa y la resina poliéster; mientras que las marcadas en rojo son favorables, por ejemplo, la fuerza de flexión y porcentaje de deformación a la ruptura. En cuanto a las interacciones entre densidad y costo, están marcados en azul. No obstante, el uso de resina envejecida y los mínimos porcentajes de fibras utilizados reducen los costos, lo cual no afecta de manera sustancial la viabilidad de su aplicación. Además, se puede observar que la radiación gamma afecta las propiedades de flexión, incrementando el módulo y reduciendo la deformación a la ruptura.

En las relaciones de la figura 4:17, no se visualiza un comportamiento anormal cuando se aplican dosis altas de radiación gamma. En el caso de que existieran relaciones de este tipo, se podría notar como las dosis comienzan a degradar la matriz polimérica.

4.4 OPTIMIZACIÓN NUMÉRICA

Una vez realizado el análisis y la selección de parámetros en cada respuesta individual, se llevan a cabo las aplicaciones de optimización numérica y gráfica.

El proceso de optimización consiste en la búsqueda de combinaciones de factores que cumplan una serie de criterios seleccionados en varias respuestas.

La optimización numérica de respuestas consiste en seleccionar un rango de contenido deseado en componentes (resina y Luffa), parámetros de proceso (radiación) o *valores de respuestas* (módulo de flexión, fuerza de flexión y deformación.), con la finalidad de obtener mezclas que cumplan dichos parámetros simultáneamente. Para este fin, es necesario describir las metas, peso, e importancia para cada respuesta. Además, la selección de rangos para componentes y respuestas debe ser llevada a cabo mediante la definición de un límite inferior especificado (LIE) y un límite superior especificado (LSE).

Dentro de la parte de optimización numérica, se proponen varios casos que contengan requerimientos específicos que muestren la viabilidad del modelo.

4.4.1. Metas de optimización

Son aquellas que definen la situación deseada, a la cual se piensa llegar con el proceso de optimización. Dentro de los modelos de mezclas, las metas se programan para llegar al resultado esperado. Las principales metas que se pueden utilizar son:

- Rango: se determinan valores localizados en un límite inferior y uno superior, para encontrar resultados requeridos dentro de estos límites.
- Búsqueda de máximos: Se buscan resultados cercanos al límite superior especificado.

- Búsqueda de mínimos: Se buscan resultados cercanos al límite inferior especificado.
- Valor exacto u objetivo: Se busca un resultado exacto programado que se encuentre entre los límites superior e inferior.

4.4.2. Peso

Peso es el parámetro seleccionado para la búsqueda de mayores soluciones. El peso puede programarse de 1 a 10, en donde “1” prioriza un mayor número de soluciones, aunque estas no se encuentren cerca de la meta deseada, mientras que “10” reduce el número de soluciones posibles más cercanas a la meta.

4.4.3. Deseabilidad

Es una función que tiene como objetivo el análisis de múltiples respuestas de manera simultánea (Ecuación 2). La función de este parámetro refleja rangos para cada respuesta (d_i), los cuales parten de menor (0) a mayor (1). La deseabilidad final de una mezcla se toma mediante la deseabilidad individual de las respuestas y que tanto se acercan los valores establecidos como objetivos a los valores obtenidos.

$$D = (d_1)(d_2)(d_3) \dots (d_n) = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Si llegara a existir un factor con resultados fuera del rango programado, la función toma un valor de $D=0$, por lo tanto, la solución es descartada. Un valor de $D=1$ significa que tan cerca se encuentra el resultado de los límites planteados, por lo tanto, cualquier valor menor a $D=1$ (exceptuando 0), satisface los criterios de optimización.

4.4.4. Importancia

Es aquel valor programable el cual prioriza que las respuestas se acerquen al límite de meta especificado. Las metas críticas se deben señalar con una *importancia* igual a 5, mientras que las metas sin *importancia*, con un valor de 1. En casos

específicos, en donde cada respuesta tenga un valor crítico de *importancia*, se recomienda la especificación con un valor de 3 en cada una.

4.4.5. Primer caso de optimización numérica

Para el primer caso de optimización numérica, se propone la búsqueda de una combinación de componentes la cual tenga como resultado el valor máximo en las tres respuestas de análisis (módulo de flexión, fuerza de flexión, y deformación a la ruptura).

Para la obtención del resultado, la “*definición de respuestas*” busca el máximo de las respuestas de flexión, utilizando la máxima “*importancia programada*” posible de 5. Se toma en consideración la meta de optimizar las respuestas obtenidas de las pruebas de flexión (módulo de flexión, fuerza de flexión, y deformación a la ruptura). La programación de parámetros se muestra en la tabla 4:9.

Tabla 4:9. Parámetros programados para la solución del primer caso de optimización numérica.

Parámetro	Meta	LIE	LSE	Peso	Importancia
A: Resina	Rango	0.95	0.99	N/A	N/A
B: Luffa	Rango	0.01	0.05	N/A	N/A
C: Gamma	Rango	0	500	N/A	N/A
R1: Modulo de flexión	Maximizar	3000	3850	1	5
R2: Fuerza de flexión	Maximizar	32.4	54.8	1	5
R3: Deformación a la ruptura	Maximizar	0.99	1.6	1	5
R4: Densidad	Rango	1.20	1.23	N/A	N/A
R5: Costo	Rango	1.74	13.64	N/A	N/A

Mientras que la figura 4:18, se muestran las soluciones de optimización gráfica del primer caso de optimización numérica. En las soluciones los puntos rojos representan los componentes de mezcla y su contenido. Los puntos azules aquellas

respuestas que tengan una meta de optimización programada, mientras que los puntos grises se presentan cuando no se busca algún valor específico en la *respuesta*.

Por ejemplo, en la solución del primer caso de optimización, los puntos rojos señalan una mezcla con 99% de resina, 1% de luffa y 289 kGy de radiación, mientras que los puntos azules indican valores máximos en flexión: de 3850 MPa para el módulo, de 48.75 MPa para una fuerza de flexión y 1.42% de deformación total. Adicionalmente, con los puntos grises, se obtienen los resultados de densidad (1.23 g/cm³) y costo (8.44 pesos/pieza), aunque no se busque una meta específica en estas propiedades.

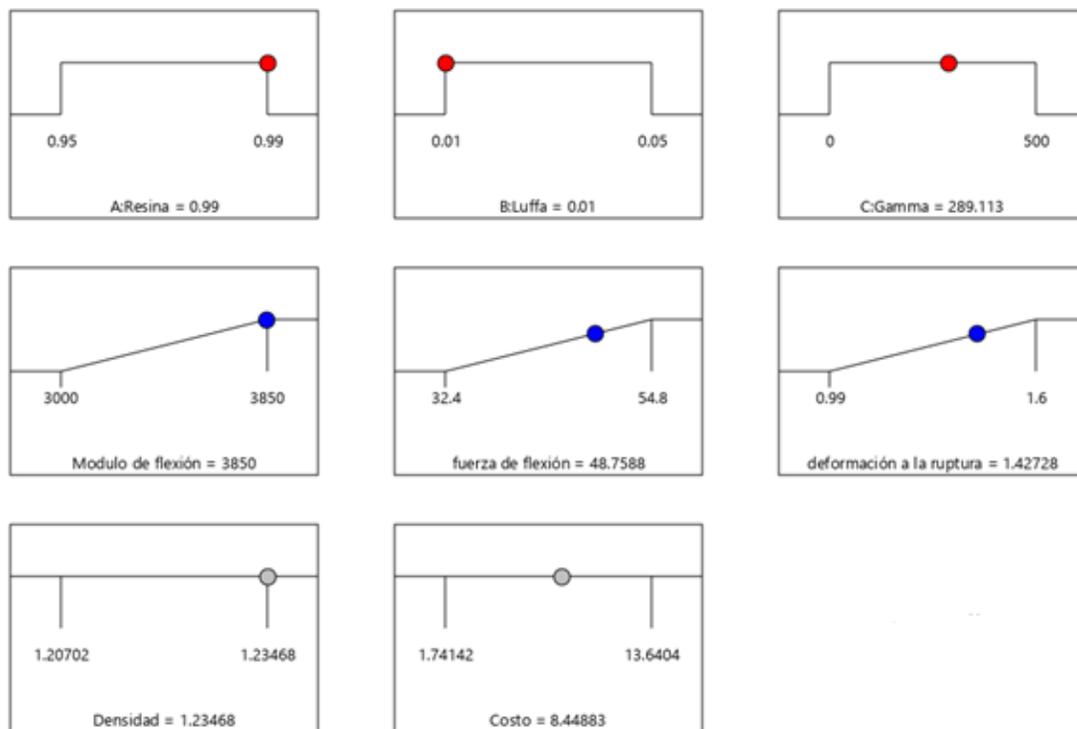


Figura 4:18. Solución del primer caso de optimización numérica.

Además, la solución mostrada en la figura 4:18, señala cómo se llegan a cumplir las tres propiedades con una deseabilidad de 0.806, valor que está muy cerca de los límites especificados.

4.4.6. Segundo caso de optimización numérica

En el segundo caso de optimización, se buscan una serie de materiales que se encuentren en un rango de irradiación no menor a 400 kGy, y que al mismo tiempo obtengan un valor máximo de módulo de flexión, fuerza máxima de flexión de 35 MPa y presente una ruptura controlada.

En el caso número 2 de optimización, además de buscar el valor máximo en la respuesta numero 1 (módulo de flexión), se debe recorrer el límite inferior de la respuesta 2 (fuerza de flexión) a un valor de 35 MPa, de la irradiación (C) hasta 400 kGy, y minimizar la deformación a la ruptura, ya que ésta determina el comportamiento de la ruptura. Los datos introducidos al modelo se muestran en la tabla 4:10.

Tabla 4:10. Parámetros programados para la solución del segundo caso de optimización numérica.

Parámetro	Meta	LIE	LSE	Peso	Importancia
A: Resina	Rango	0.95	0.99	N/A	N/A
B: Luffa	Rango	0.01	0.05	N/A	N/A
C: Gamma	Rango	400	500	N/A	N/A
R1: Modulo de flexión	Maximizar	3000	3850	1	5
R2: Fuerza de flexión	Rango	35	54.8	N/A	N/A
R3: Deformación a la ruptura	Minimizar	0.99	1.6	1	5
R4: Densidad	Rango	1.20	1.23	N/A	N/A
R5: Costo	Rango	1.74	13.64	N/A	N/A

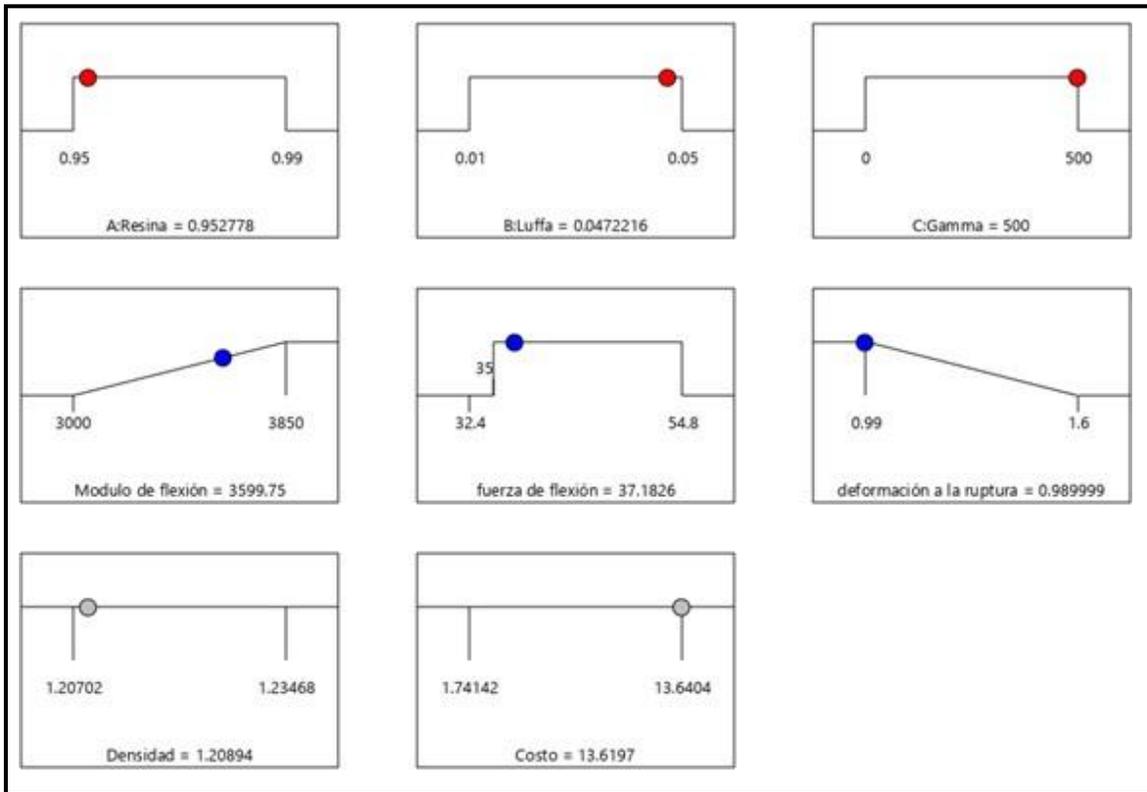


Figura 4:19. Solución del segundo caso de optimización numérica.

De acuerdo con la solución del segundo caso, con un contenido de 95% de resina, 5% de luffa y 500 kGy de radiación, se pueden obtener los máximos valores posibles en el módulo de flexión (3599 MPa), minimizando la deformación total (0.98 %). La deseabilidad obtenida fue de 0.840, acercándose mucho a los límites programados.

4.4.7 Tercer caso de optimización numérica

La idea es encontrar una mezcla de materiales, con un contenido de resina mayor al 97% en peso, con carga en flexión mayor a 40 MPa, mínimo costo, módulo de flexión entre 3300 y 3500 MPa y deformación a la ruptura entre 1.4 y 1.5%. Tomando esto en cuenta, la tabla 4:11 muestra los datos propuestos.

La programación de parámetros en el tercer caso de optimización radica en desplazar el rango del contenido de resina (mayor a 97%), cerrar el rango del módulo de flexión (3300 a 3500) y de la deformación (1.4 a 1.5), para que los resultados cumplan con los requerimientos del caso. además, se programan las

metas de maximización para la fuerza de flexión y minimizar el costo. Los parámetros se muestran en la tabla 4:11.

Tabla 4:11. Parámetros programados para la solución del tercer caso de optimización numérica.

Parámetro	Meta	LIE	LSE	Peso	Importancia
A: Resina	Rango	0.97	0.99	N/A	N/A
B: Luffa	Rango	0.02	0.05	N/A	N/A
C: Gamma	Rango	0	500	N/A	N/A
R1: Modulo de flexión	Rango	3300	3500	N/A	N/A
R2: Fuerza de flexión	Maximizar	35	54.8	1	5
R3: Deformación a la ruptura	Rango	1.4	1.5	1	5
R4: Densidad	Rango	1.20	1.23	N/A	N/A
R5: Costo	Minimizar	1.74	13.64	1	5

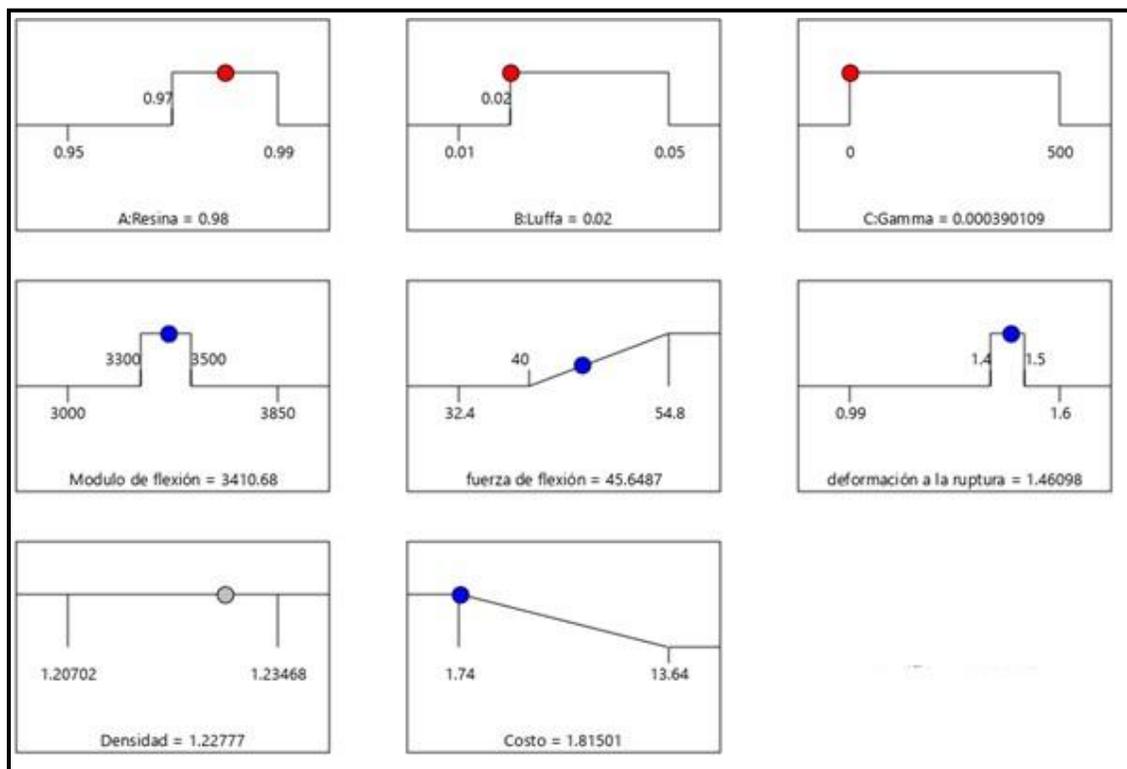


Figura 4:20. Solución del tercer caso de optimización numérica.

La tercera solución mostrada en la figura 4:20, muestra que al tener 98% de fibra, 2% de luffa y 0 kGy de radiación, es posible cumplir los parámetros de varias respuestas simultáneamente, como son módulo de flexión de 3410 MPa, Fuerza de flexión de 45.64 MPa, deformación a la ruptura de 1.46 MPa, con el menor costo posible (1.81 pesos/pieza).

4.5 OPTIMIZACIÓN GRÁFICA

A diferencia de los métodos de optimización numérica, la optimización gráfica consiste en la especificación de rangos, en los cuales se busque una serie de soluciones óptimas. Al trabajar con áreas en donde cada punto es una mezcla, la optimización gráfica no requiere especificar importancia, peso ni deseabilidad. Además, los rangos especificados se establecen en las respuestas de análisis y no en los componentes, como es el caso en la optimización numérica.

Dentro de las soluciones gráficas es posible visualizar los límites definidos para cada componente, así como el tipo de comportamiento que tienen. Mientras que los puntos rojos, son las 15 series que se realizaron en el modelo.

4.5.1. Primer caso de optimización gráfica

Para demostrar que el modelo funciona, se busca el área de soluciones que cumpla con tener módulo de flexión entre 3500 y 3850 MPa, fuerza de flexión entre 40 y 45 MPa, con deformación de ruptura menor a 1.3 % y con un costo menor a 5 pesos/pieza.

La tabla 4:12 muestra los rangos introducidos para el primer caso de optimización gráfica.

Tabla 4:12. Parámetros del primer caso de solución gráfica.

Parámetro	LIE	LSE
R1: Modulo de flexión	3500	3850
R2: Fuerza de flexión	40	45
R3: Deformación a la ruptura	0.99	1.3
R4: Densidad	1.20	1.23
R5: Costo	1.74	5

Como se puede observar en la figura 4:21, el área de color amarillo muestra la zona de posibles soluciones para la mezcla; mientras que las líneas son las restricciones de rangos y los puntos rojos representan las muestras existentes del modelo. En este caso, ninguno de los puntos existentes entra en el rango de soluciones posibles.

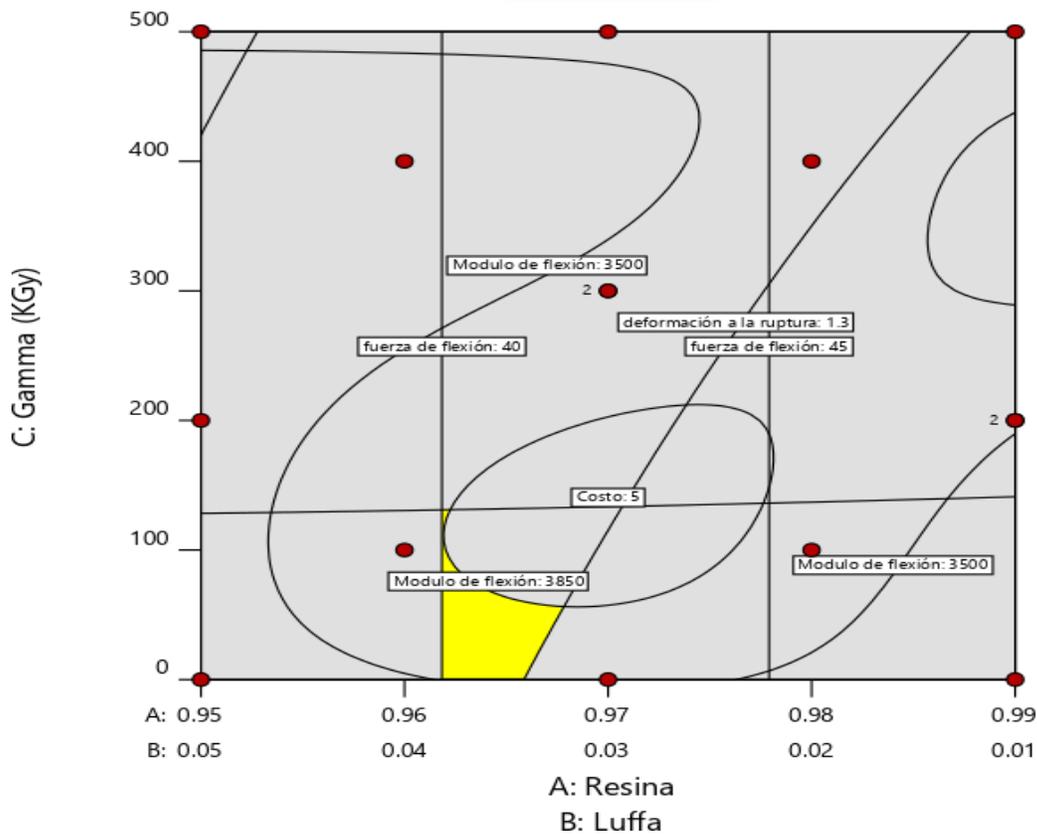


Figura 4:21. Solución gráfica del primer caso.

Es posible modificar los límites, para saber que tan crucial es el control de una respuesta específica para asegurar resultados óptimos; por ejemplo, al eliminar la restricción en el costo (figura 4:22), se incrementa el área posible de soluciones, con lo cual se pueden tomar en cuenta mayores dosis de radiación gamma.

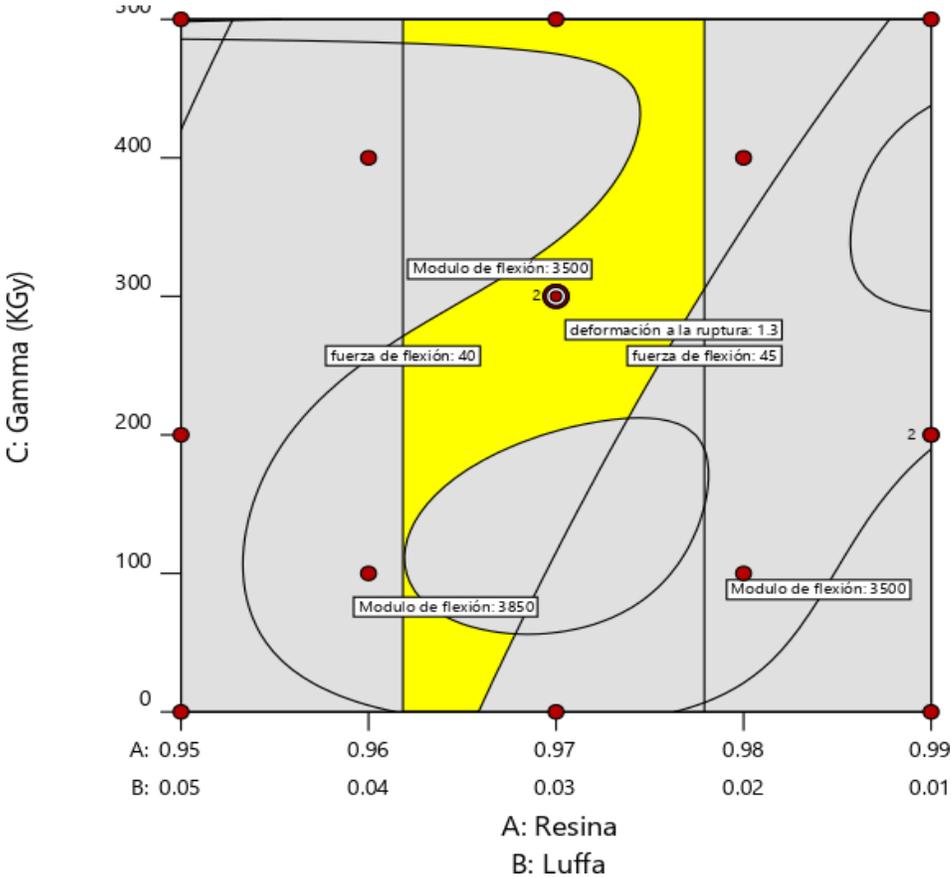


Figura 4:22. Solución gráfica sin restricciones de costo.

4.6 PREDICCIÓN DE RESPUESTAS

Con la finalidad de validar los datos teóricos obtenidos a partir del modelo experimental, se decidió realizar la comparación de estos con valores reales de

mezclas. Después de calcular los porcentajes de error, fue posible dar un veredicto sobre el comportamiento del modelo.

Se tomaron en cuenta los porcentajes de cada componente utilizado, en las tres mezclas, para validar los datos. Para la obtención de los valores de predicción en cada una de las respuestas, se utilizó la optimización numérica, cuya meta fue la optimización de los valores de cada componente.

4.6.1. Mezcla E1

El comportamiento del modelo se realizó con la primera mezcla (E1), teniendo un contenido de fibra de 3%, es decir un porcentaje localizado a la mitad del rango sugerido; así como la dosis de radiación más baja, es decir 100 kGy.

El porcentaje de error se calculó de la ecuación 3.

$$\% \text{ error} = \frac{|\text{Valor de predicción} - \text{Valor real}|}{\text{Valor real}} \times 100 \qquad \text{Ecuación 3}$$

La figura 4:23 muestra las zonas de las soluciones planteadas del modelo. Se observa la zona de posibles soluciones en las que se encuentra la mezcla E1, con los límites entre valores reales y de predicción.

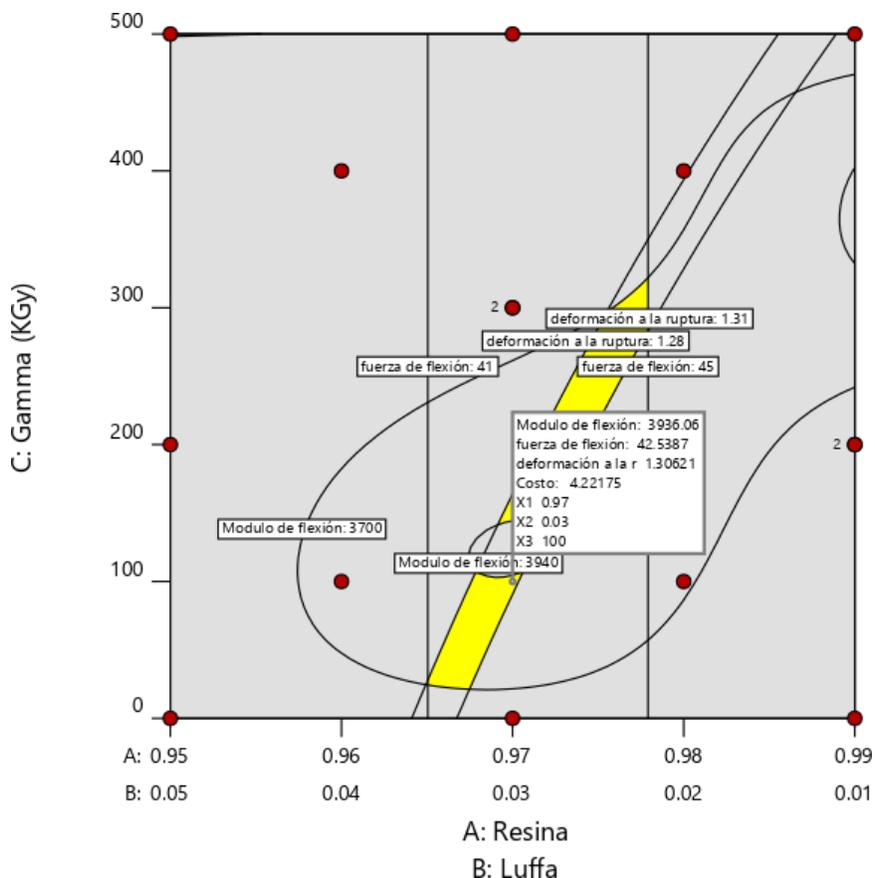


Figura 4:23. Soluciones para la mezcla E1.

La tabla 4:13 muestra la comparación entre los valores de predicción y los reales, obtenidos en las respuestas 1, 2 y 3, así como también el porcentaje de error entre ambos tipos de datos. En este primer caso, el modelo obtiene porcentajes de error aceptables, ya que se planteó como objetivo inicial obtener porcentajes menores al 10%.

Tabla 4:13. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla E1.

	R1	R2	R3
	Módulo de flexión (MPa)	Fuerza de flexión (MPa)	Deformación a la ruptura (%)
E1 (valor de predicción)	3936	42	1.30
E1 (valor real)	3770	44	1.25
Error en respuesta (%)	4.40	4.54	4.0

4.6.2. Mezcla E2

La mezcla E2 tuvo el objetivo de observar cómo se comporta el modelo al usar el porcentaje de fibra más alto (5%) y con altas dosis de radiación (400 kGy). En la figura 4:24, se muestra el comportamiento de los datos de predicción dentro de límites especificados, en una zona gráfica.

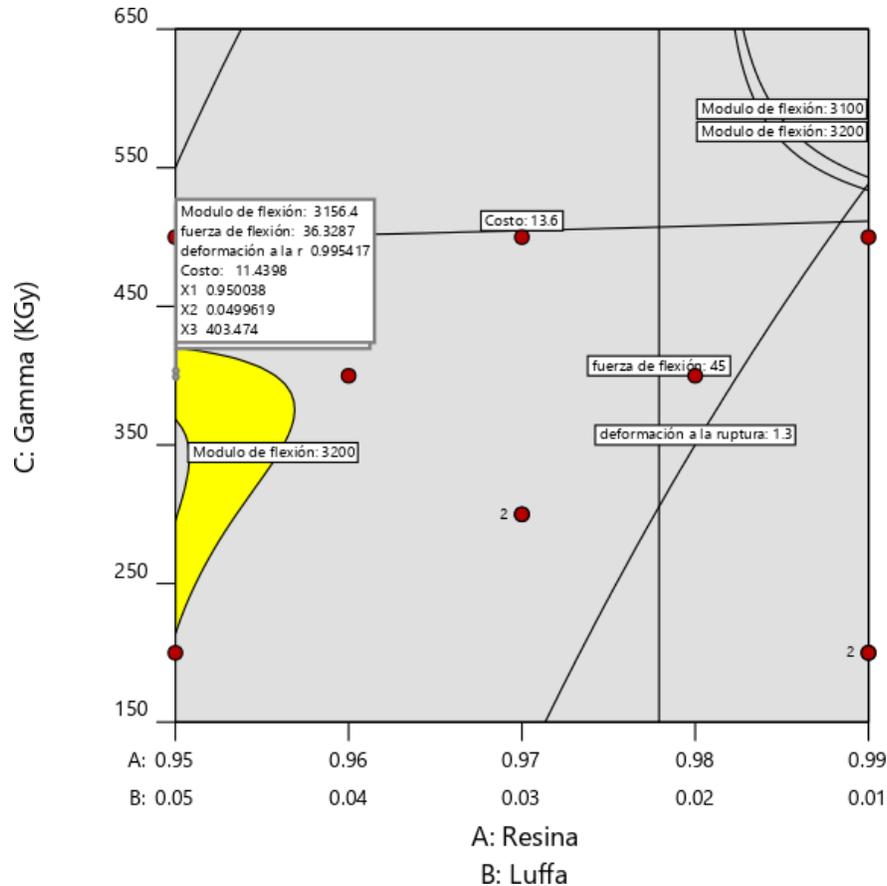


Figura 4:24. Soluciones para la mezcla "E2".

En la tabla 4:14, se observan porcentajes de error obtenidos. La predicción de datos en la segunda mezcla muestra resultados excepcionales, ya que en ninguna de las 3 respuestas el porcentaje de error supera el 3%.

Tabla 4:14. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla "E2"

	R1 Módulo de flexión (MPa)	R2 Fuerza de flexión (MPa)	R3 Deformación a la ruptura (%)
E2 (valor de predicción)	3148	36	0.99
E2 (valor real)	3110	34	1
Error en respuesta (%)	1.53	2.90	1

4.6.3. Mezclas E3 y E4

En las series E3 y E4, se busca analizar el comportamiento del modelo cuando se desea predecir mezclas sin radiación; Para este fin, se utilizan contenidos de 2 y 4% de fibras de luffa, sin dosis de radiación. La figura muestra la solución de la mezcla E3.

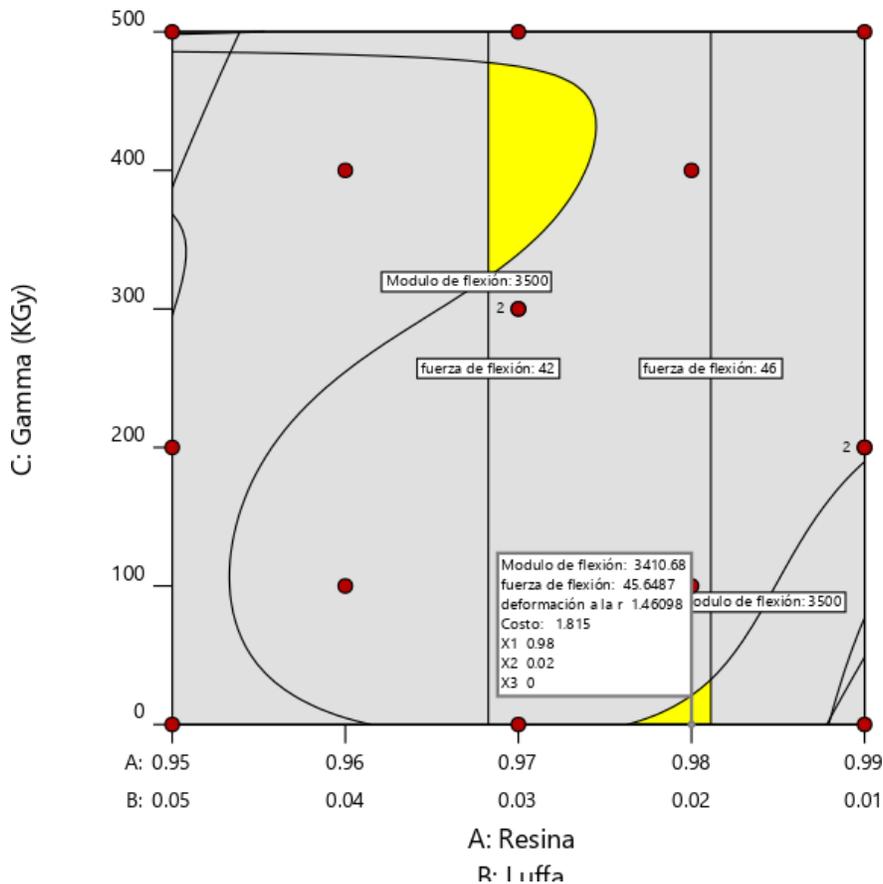


Figura 4:25. Soluciones para la mezcla E3.

La tabla 4:15 muestra que la diferencia entre los valores de predicción y los reales están dentro del margen aceptable. No obstante, el error en la respuesta 1 (R1) aumento de manera considerable en comparación con las mezclas E1 y E2. Este aumento en error en una respuesta puede dar indicios acerca de subestimación de valores debido a problemas de dispersión de fibras en la matriz.

Tabla 4:15. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla E3.

	R1 Módulo de flexión (MPa)	R2 Fuerza de flexión (MPa)	R3 Deformación a la ruptura (%)
E3 (valor de predicción)	3410	45	1.46
E3 (valor real)	3130	44.5	1.5
Error en respuesta (%)	8.94	1.12	2.60

En el caso particular de la mezcla E4, se puede observar cómo los porcentajes de error en las 3 respuestas sobrepasan el límite establecido de error planteado (tabla 4:16). Por lo cual se realizó un análisis adicional para encontrar las posibles causas de este incremento. Los errores obtenidos en la serie “E4” muestran una tendencia de subestimación en el módulo y sobre estimación en la fuerza de flexión y deformación.

Tabla 4:16. Comparación de valores teóricos y reales en mezcla E4.

	R1 Módulo de flexión (MPa)	R2 Fuerza de flexión (MPa)	R3 Deformación a la ruptura (%)
E4 (valor de predicción)	3469	39	1.23
E4 (valor real)	3150	45	1.4
Error en respuesta (%)	10.12	13.00	12.14

La causa podría adjudicarse a la aglomeración de fibras por problemas de dispersión, cuando se añaden 4 y 5% de estas. De hecho, se observaron pequeñas áreas de aglomeración después del vaciado de la mezcla en los moldes, como se muestra en la figura 4:26, lo cual resulta en una *sobreestimación de respuesta*. Lo que no sucede para porcentajes de fibra del 1 y 2%, mostrando zonas sin fibras, resultando en una *subestimación de respuestas*.

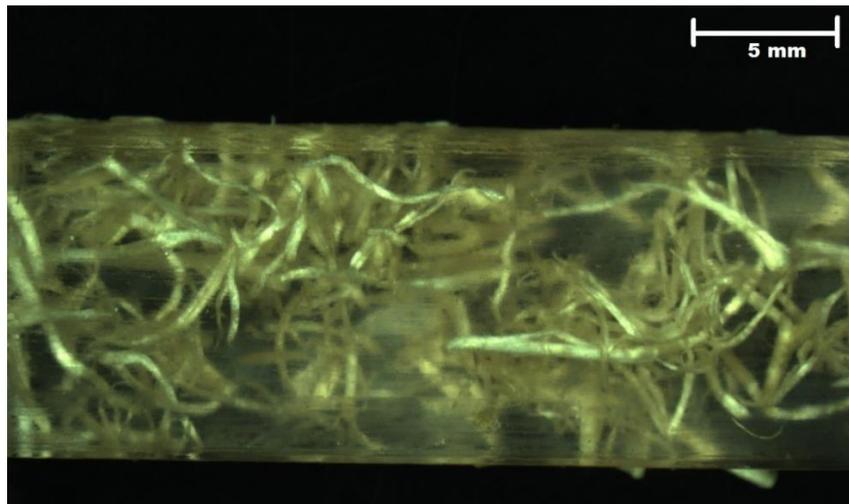


Figura 4:26. Aglomeraciones de fibras dentro de la resina.

4.7 SERIES ADICIONALES DE MEZCLAS

Debido a que se presentan mezclas con alto porcentaje de error en la predicción de respuestas y a la presencia de valores anormales causados por la sobreestimación y subestimación de valores, se decidió realizar un estudio adicional elaborando tres conjuntos de mezclas con 6 series cada conjunto y 6 muestras cada serie, teniendo un total de 90 muestras (Tabla 4:17). Los 3 conjuntos adicionales consistieron en:

1. Resina sin fibras y aplicación de dosis de radiación.
2. Fibras de Luffa (5%) y distintas dosis de radiación.
3. Resina con fibras de Luffa, sin radiación.

Tabla 4:17. Conjuntos de series adicionales.

Conjunto	Serie (identificación)	Resina (%)	Fibra (%)	Dosis (kGy)
Resina y radiación	UPR 0 kGy	100	N/A	0
	UPR 100 kGy	100	N/A	100
	UPR 200 kGy	100	N/A	200
	UPR 300 kGy	100	N/A	300
	UPR 400 kGy	100	N/A	400
	UPR 500 kGy	100	N/A	500
5% de fibra y radiación	5% 0 kGy	95	5	0
	5% 100 kGy	95	5	100
	5% 200 kGy	95	5	200
	5% 400 kGy	95	5	400
	5% 500 kGy	95	5	500
Resina y fibras sin radiación	Luffa 1%	99	1	0
	Luffa 2%	98	2	0
	Luffa 3%	97	3	0
	Luffa 4%	96	4	0
	Luffa 5%	95	5	0

Para estas series adicionales se realizaron pruebas de flexión, y de análisis mecánico dinámico, para visualizar los efectos de añadir fibras de luffa como agente de refuerzo y los de la irradiación gamma.

4.7.1 Pruebas de flexión

Los resultados de las pruebas de flexión realizadas en las muestras adicionales de resina poliéster irradiadas, muestran un notable incremento en el módulo de flexión al aumentar la dosis de radiación (figura 4:27). Es importante mencionar que pueden existir coincidencias con los modelos polinomiales seleccionados para mezclas, sin

embargo, al tener un número de series reducido (6), no se puede atribuir ninguno de estos comportamientos con total certeza.

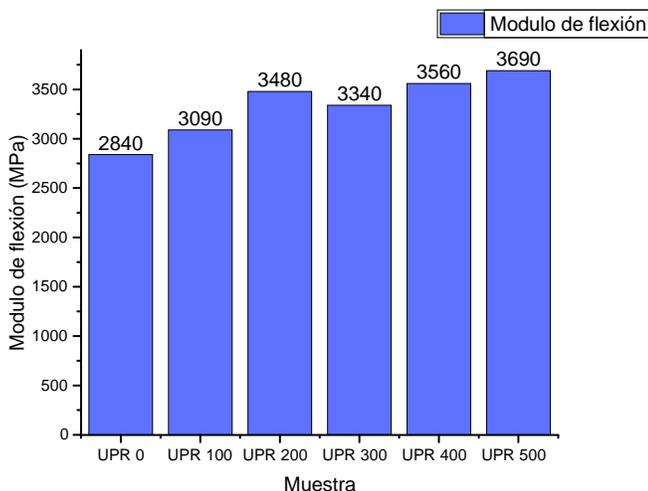


Figura 4:27. Módulos de flexión del "conjunto resina con radiación".

La fuerza de flexión no sufre cambios importantes al aumentar la dosis de radiación (figura 4:28).

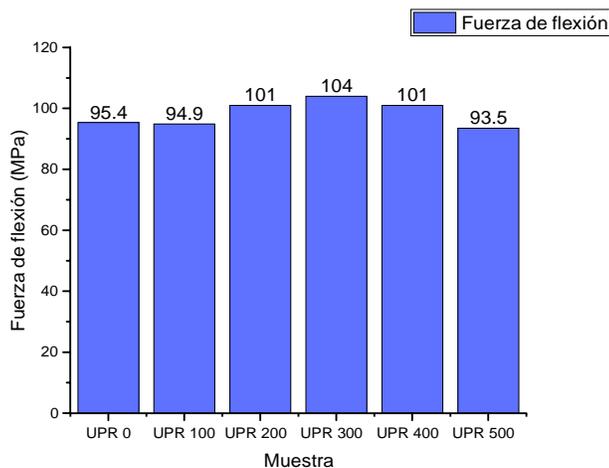


Figura 4:28. Fuerza de flexión del "conjunto resina con radiación".

Los resultados de porcentaje de deformación de la resina muestran una disminución gradual de los valores conforme se incrementa la dosis de radiación (figura 4:29).

Se sabe que el entrecruzamiento producido por el aumento de la dosis de radiación, incrementa la rigidez del material.

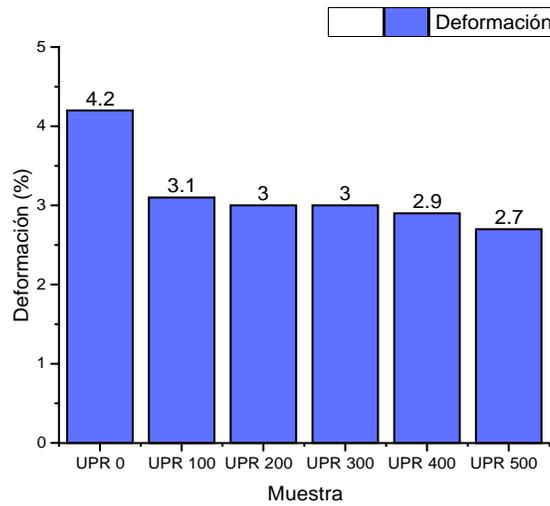


Figura 4:29. Deformación del "conjunto resina con radiación".

Las pruebas realizadas a las series del conjunto de muestras con 5% de fibras de luffa e irradiación, muestran como el módulo de flexión permanece casi constante hasta dosis de 400 kGy, pero para 500 kGy alcanza un pico máximo de respuesta. (figura 4:30).

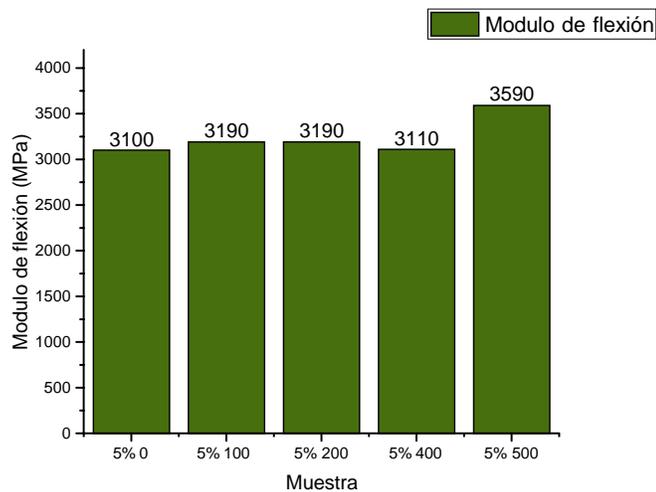


Figura 4:30. Módulos de flexión del "conjunto 5% fibras con radiación".

La fuerza de flexión tiene valores más bajos que los obtenidos para la resina con radiación. No obstante, presenta el mismo comportamiento, sin variaciones considerables (figura 4:31).

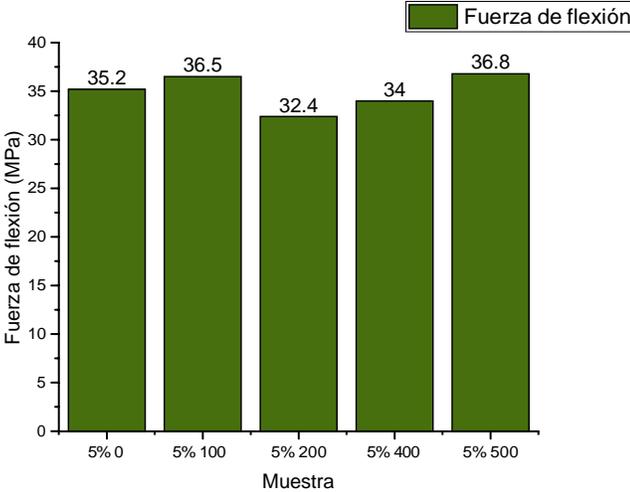


Figura 4:31. Fuerza de flexión del "conjunto 5% fibras con radiación".

Al igual que la energía máxima, la deformación también muestra una reducción en los valores si es comparada con la resina sola. La disminución en el valor de esta respuesta es menor y casi permanece constante para 200, 400 y 500 kGy. (figura 4:32).

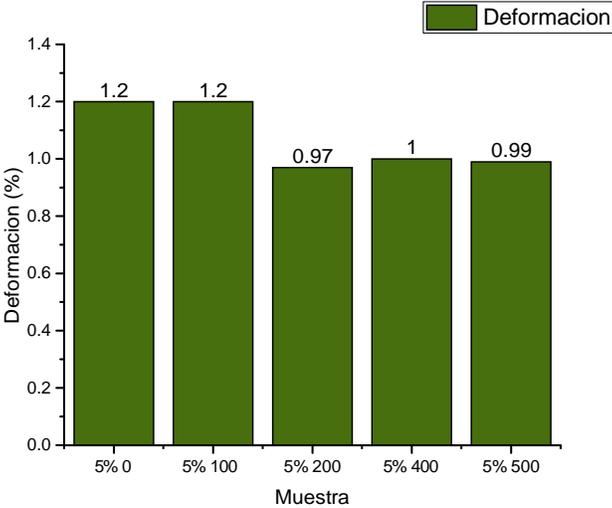


Figura 4:32. Deformación del "conjunto 5% fibras con radiación".

En los resultados del módulo de flexión de la serie de muestras con resina y distintos porcentajes de luffa sin irradiar, presenta un punto (a 300 kGy) que muestra indicios del comportamiento polinomial cuadrático existente en la respuesta, además, se visualiza un pequeño incremento en el valor del módulo al añadir fibras de luffa (figura 4:33).

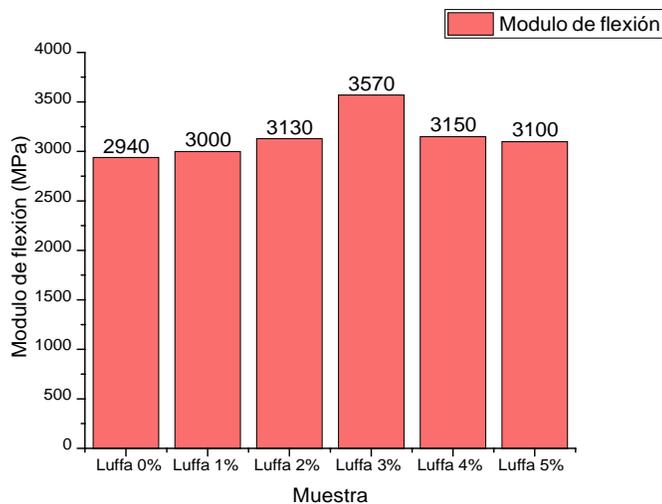


Figura 4:33. Módulos de flexión del "conjunto resina y fibras sin radiación".

Los valores de la fuerza de flexión disminuyen de forma abrupta al añadir fibras de luffa, sin embargo los valores son casi constantes hasta 4% de fibra; para un contenido del 5% de fibra los valores disminuyen (figura 4:34).

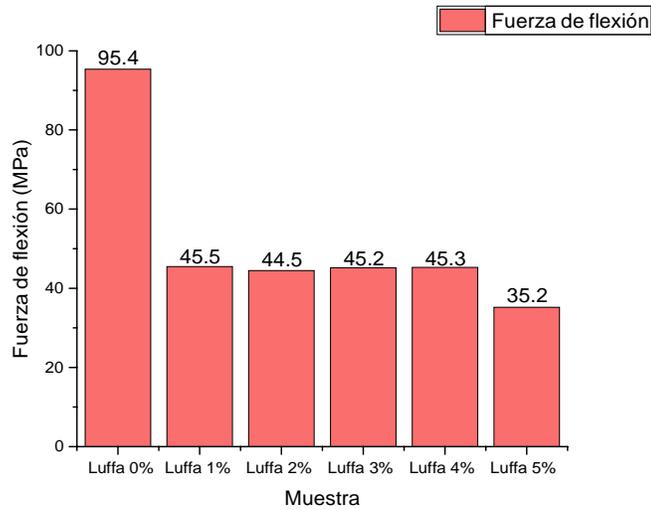


Figura 4:34. Fuerza de flexión del "conjunto resina y fibras sin radiación".

La deformación presenta un comportamiento similar al de la fuerza de flexión en esta serie de muestras, ya que los valores disminuyen drásticamente al añadir fibras, sin embargo, estos permanecen casi constantes hasta el 4% de fibras. Para el 5% de fibras los valores disminuyen (figura 4:35).

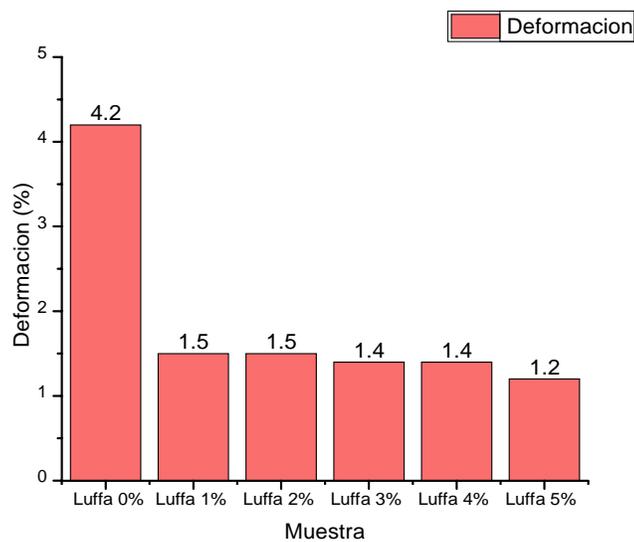


Figura 4:35. Deformación del "conjunto resina y fibras sin radiación".

Una de las causas probables de la disminución de valores en la fuerza de flexión y en la deformación, es por la falta de adhesión entre la matriz (resina poliéster) y los refuerzos (fibras de luffa). Las fallas se producen en puntos donde hay aglomeraciones de fibras, donde la transferencia de esfuerzos no es óptima. Las imágenes de la zona de falla muestran el desprendimiento de las fibras, lo que facilita la fractura (figura 4:36).

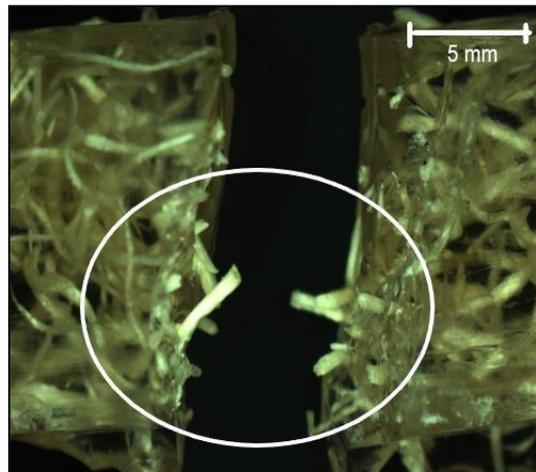


Figura 4:36. Magnificación de la zona de ruptura.

Pese a la disminución de propiedades, el añadir fibra en cualquier porcentaje mejora algunas zonas de esfuerzo y reduce la deformación de ruptura. Como consecuencia directa, se notan rupturas menos abruptas, las cuales son útiles en aplicaciones donde la seguridad sea un parámetro requerido.

Uno de los resultados más relevantes de las series adicionales es la confirmación de las correlaciones lineales, en donde la luffa tiene poco efecto en el módulo de flexión y disminuye los valores de fuerza de flexión y deformación. Mientras que la radiación gamma tiene efectos favorables en el aumento del módulo de flexión, afecta muy poco la fuerza de flexión y disminuye la deformación.

4.7.2. Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

Los resultados de las pruebas de DMA para la serie de “resina poliéster con radiación”, muestran desplazamiento en el pico de la tangente de delta ($\tan \delta$), que indica que la temperatura de transición vítrea se incrementa de 90.73 a 97.33°C, esto como resultado del entrecruzamiento generado en las cadenas poliméricas (figura 4:38).

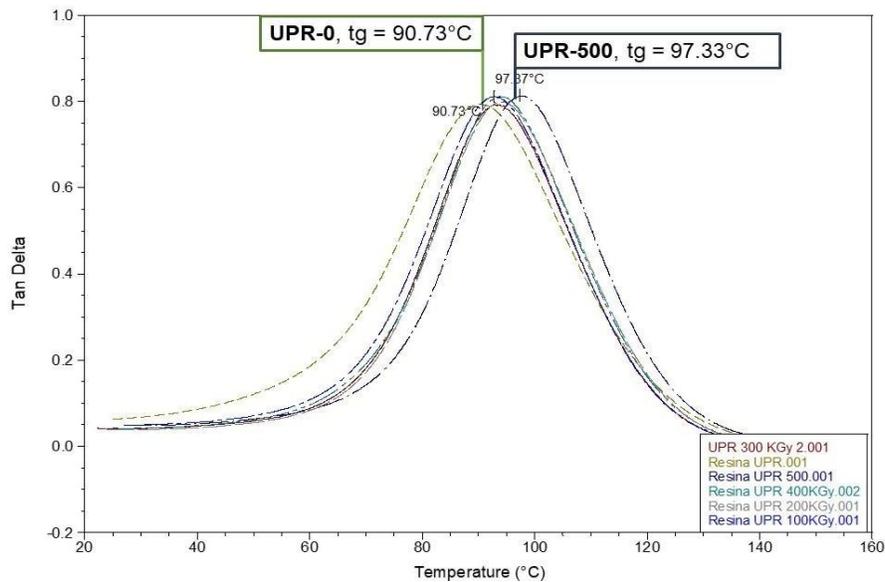


Figura 4:37. " $\tan \delta$ " del conjunto de resina poliéster con radiación.

En el caso de las series de “5% de fibras y radiación”, se observa una temperatura de transición vítrea de 93.33°C para muestras no irradiadas, la cual aumenta a 99.27°C cuando se utiliza la radiación (figura 4:39). El aumento en la T_g puede ser debido al entrecruzamiento de cadenas poliméricas en la resina poliéster y a la “aglomeración” de fibras de luffa en ciertas regiones, que restringen la movilidad.

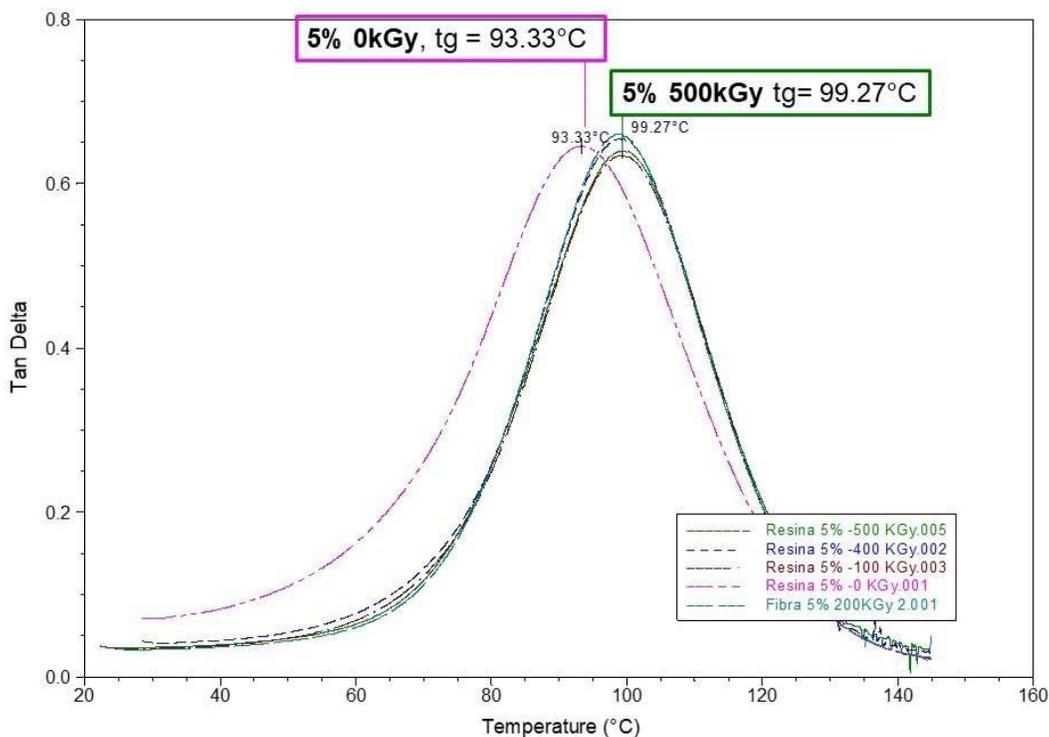


Figura 4:38. "tan δ " del conjunto de "5% de fibra con radiación".

El movimiento en las cadenas poliméricas depende de la temperatura, y en menor medida de la distribución de las fibras en la mezcla. Debido al movimiento de las moléculas durante el calentamiento, durante la transición vítrea, las cadenas poliméricas de la resina poliéster disipan una gran cantidad de energía. Pero al incrementar la cantidad de fibras, se genera fricción entre éstas y la resina, haciendo que el valor máximo en la "tan δ " disminuya.

Para las series de "fibras y resina sin radiación" se observa una disminución en el valor del máximo de la "tan δ ", así como desplazamiento de la Tg de 90.73°C a 93.33°C, cuando se agregan las fibras. Lo cual confirma la interacción entre la resina y las fibras de luffa, éstas últimas son cubiertas por la resina (figura 4:40).

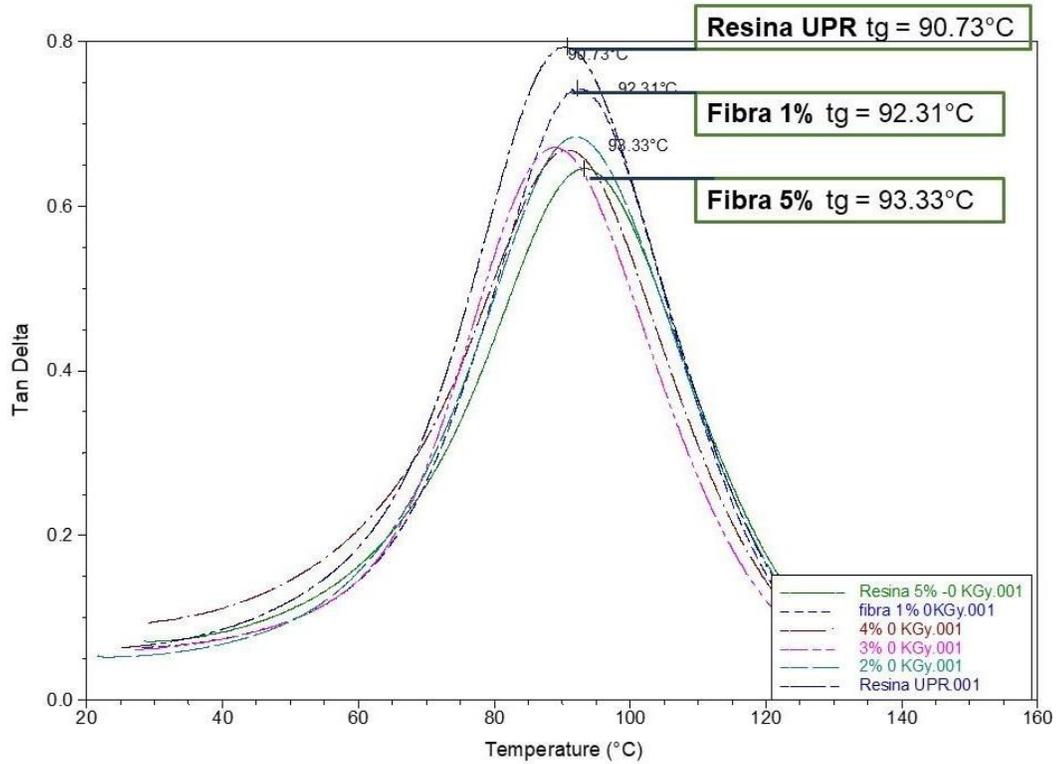


Figura 4:39. “ $\tan \delta$ ” del conjunto de “resina y fibras sin radiación”.

El desplazamiento lineal en la zona gomosa (rubbery plateau), corrobora que existen interacciones fibra/matriz que impiden el fácil manejo del material compuesto (Figura 4:41). Más aun, para contenidos de 4 y 5% de fibras de luffa, el desplazamiento en la zona gomoso es pequeño.

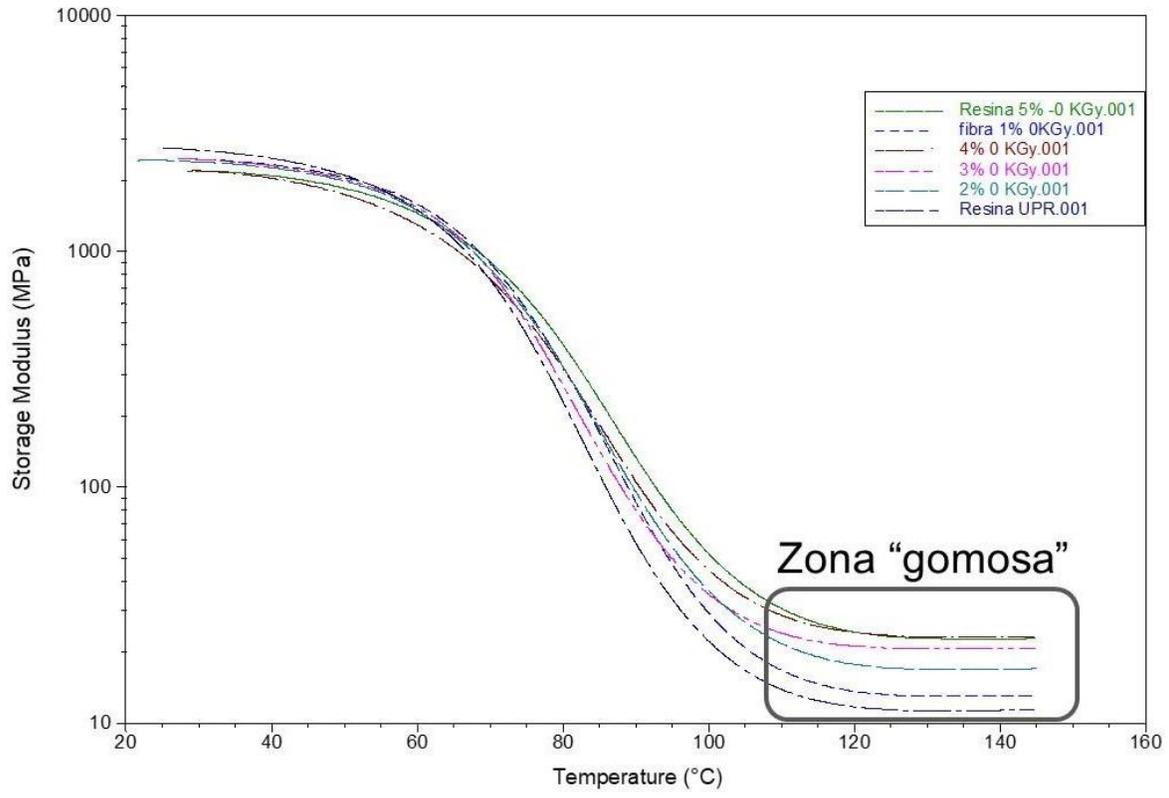


Figura 4:40. Módulos de almacenamiento del conjunto "resina y fibras sin radiación".

CONCLUSIONES

Conforme a los resultados y el análisis de los mismos, se lograron datos relevantes de materiales compuestos elaborados con resina poliéster, fibras de luffa y dosis de radiación gamma. Con base en estos, se puede concluir, que:

- Los modelos construidos presentaron una capacidad de predicción óptima en las propiedades de flexión (módulo, fuerza y deformación). Pese a existir sobreestimación y subestimación de valores, provocados por la dispersión de fibras de Luffa en la matriz.
- Gracias a la obtención de correlaciones existentes, es posible hacer uso del modelo con otras fibras lignocelulósicas, las cuales sean similares en contenido a las fibras de Luffa (yute, cáñamo, ramio, entre otras.)
- Los valores de error obtenidos con el modelo no representan problemas significativos en aplicaciones reales.
- La capacidad del modelo para trabajar con varias restricciones tanto de respuesta como de componentes en optimización (gráfica y numérica), presenta ventajas en la formulación de mezclas, con aplicaciones en el ramo automotriz (recubrimientos, fabricación de piezas ligeras, rellenos, tableros), en construcción (fabricación de paneles, concretos poliméricos, recubrimientos de piso, canales de agua prefabricados, moldes y componentes aislantes en instalaciones eléctricas.)
- Los resultados de las pruebas de tensión en los conjuntos de series adicionales permitieron obtener correlaciones lineales entre componentes (luffa y resina), parámetro de proceso (radiación gamma) y respuestas (módulo de flexión, fuerza de flexión, deformación, densidad y costo).
- Los análisis de las pruebas mecánicas dinámicas validaron los efectos de entrecruzamiento provocados por la radiación gamma en la resina poliéster y en los compuestos de luffa con resina.
- Tanto las dosis de radiación gamma como la adición de fibras de luffa por si solas, son métodos viables para contrarrestar la pérdida de propiedades en

la resina poliéster, causada por el envejecimiento. No obstante, con el uso combinado de radiación y fibras se logra un abanico más amplio de respuesta en las propiedades.

- Gracias a la mejora de propiedades obtenida con el uso de fibras de Luffa y dosis de radiación gamma, el modelo presenta un sector de oportunidad para el remplazo de fibras sintéticas (fibras de vidrio y carbono). Como consecuencia, es posible realizar estudios posteriores, los cuales tomen en cuenta la comparación en propiedades y las salidas obtenidas en la optimización numérica.

Bibliografía

Adeosun, S., 2015 Thermo-Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Reinforced with Coconut and Snail Shells. *International Journal of Composite Materials* 5 (3): 52-64.

<https://doi.org/10.5923/j.cmaterials.20150503.02>

Adrovic, F., 2012. Gamma Radiation. 1 ed. Rijeka, Croatia: InTech, : 95-105. ISBN: 9535103165

Alam A.K., 2016, Microstructure and fractography of multiwalled carbon nanotube reinforced unsaturated polyester nanocomposites, *Polymer composites*: 1-10.

<https://doi.org/10.1002/pc.23911>

Ayma, A., 2017. Effect of Gamma radiation on the properties of jute reinforced polyester matrix composites. *Journal of textile science and engineering* 7 (2): 1-3.

<https://doi.org/10.4172/2165-8064.1000294>

Bajpai A., 2020, Epoxy based hybrid nanocomposites: Fracture mechanisms, tensile properties and electrical properties, *Materials today: Proceedings*, 1-7.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.797>

Bal, K., 2004. Gross morphology and absorption capacity of cell-fibers from the fibrous vascular system of Loofah (*Luffa cylindrica*). *Textile Res. J* 74: 241-247.

<https://doi.org/10.1177/004051750407400310>

Carothers, W., 1929. *Journal of the American Chemical Society* 51, p. 2548.

Chaudhary, S., 2014. Design of experiments & development of design space. Nueva Delhi, India, s.n.

Chiou B., 2001, Effects of crosslinking on thermal and mechanical properties of polyurethanes, *Journal of applied polymer science* 83 (1): 212-223

<https://doi.org/10.1002/app.10056>

Clough, R., 2001. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 185: 8-33.

[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00966-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00966-1)

Curling S., W.J., 2008. Comparison of the effects of gamma irradiation and steam sterilization on southern pine sapwood. *For. Prod. J.* 58: 87-90.

ISBN: 0015-7473

Deligny, P., 2001. Resins for surface coating. 2 ed. Chichester, New York, Toronto, Singapore: Jhon Wiley and sons.

ISBN: 9780471978954

Divos F., B.L., 2005. The effect of gamma irradiation on the MOE of various species. Wood Science Technoly 40 (2): 87-93.

<https://doi.org/10.1007/s00226-005-0024-y>

Dobo, J., 1985. Some features of radiation processing in the plastics industry. Radiat. Phys. Chem 26: 555-558.

[https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90208-0](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90208-0)

Dodiuk, H., 2014. Handbook of thermoset plastics. thrid ed. San Diego CA: Elsevier, pp 35-80.

ISBN: 9781455731091

Ellis, C., 1940. US , Patent No. 2 195 362.

Ghasemii F., 2016. Optimization of mechanical properties of polypropylene/talc/graphene composites using response surface methodology. Polymer Testing 1(53): 283-292.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.06.012>

Grenet J., 1999. DSC and TSDC study of unsaturated polyester resin influence of the promoter content. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 61: 719-730.

<https://doi.org/10.1023/A:1010172408643>

Hossain, T., 2020. Preparation and characterization of sodium silicate-treated jute-cotton blended polymer-reinforced UPR-based composite: effect of γ -radiation. Advanced Composites and Hybrid Materials 4: 257-264.

<https://doi.org/10.1007/s42114-020-00162-4>

Kienle, R., 1930. Industrial and Engineering Chemistry 22: 590.

<https://doi.org/10.1021/ie50252a036>

Kumar V., 2019, Radiation Effects in Polymeric Materials, first ed, Srinagar, India, Springer: 1-60.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-05770-1>

Landel, R., 1993. Mechanical properties of polymers and composites. CRC press: 233-505.

<https://doi.org/10.1201/b16929>

Loos, W., 1992. Effect of Gamma Radiation on the Toughness of Wood. For. Prod. J. 12 (5) :261-264.

ISBN: 0015-7473

Mark, J., 2007. Physical properties of polymers handbook second edition. Cincinnati, USA: Springer.

<https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>

Murphy, J., 2001. Additives for plastics handbook second edition. New York, USA: Elsevier science.

ISBN: 9780080498614

Myers, R., 2009. Response surface methodology. Hoboken, New Jersey, U.S.A: Jhon Wiley & sons.

ISSN 1940-6517

Oboh I., 2009. Luffa cyllyndrica- an emerging cash crop. African journal os agricultural research 4(8): 684-688.

ISBN: 1991-637X

Osswald T., 2012, Materials Science of Polymers for Engineers, thrid ed., Hanser publications: 59-486.

<https://doi.org/10.3139/9781569905241.fm>

Parkyn, B., 1970. Glass reinforced plastics. London: Iliffe books.

<https://doi.org/10.1038/216956a0>

Parkyn, B., 1972. Chemistry of polyester resins. Composites 3 (1): 29-33.

[https://doi.org/10.1016/0010-4361\(72\)90468-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(72)90468-5)

Pedroso, A., 2002. Manufacture of Sheets Using Post-Consumer Unsaturated Polyester Resin/Glass Fibre Composites. Progress in rubber, plastics and recycling technology 18 (2) : 11-125.

<https://doi.org/10.1177/147776060201800203>

Rajaei, P., 2019. Effect of styrene-butadiene rubber and fumed silica nano-filler on the microstructure and mechanical properties of glass fiber reinforced unsaturated polyester resin. *Composites part B*, 173 (106803).

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.014>

Sewell J. H., 1973, A method of calculating densities of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 17 (6): 1741- 1747.

<https://doi.org/10.1002/app.1973.070170608>

Shen J., 2012. Mechanical properties of Luffa sponge. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater* 15: 141–152.

<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.07.004>

Schott, N., 2012. *Understanding plastics engineering calculations*. Ohio, USA: Hanser publications.

<https://doi.org/10.3139/9783446431492>

Siqueira G., 2010. Luffa *Cylindrica* as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *BioResources* 5 (2): 727-740. ISBN:1930-2126

Shrivastava A., 2018, *Introduction to plastics engineering (a volume in plastics design library)*, Elsevier: 50-110.

<https://doi.org/10.1002/9781119536550>

Silindir, M., 2009. Sterilization Methods and the Comparison of e-beam sterilization with gamma radiation sterilization. *FABAD J. Pharm. Sci.*, 34: 43-53.

Thomas, S., 2019. *Unsaturated Polyester Resins*. Kottayam, India: Elsevier.: 40-70. ISBN: 0128163038, 9780128163030

Sudirman A., 2012, Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite, *Procedia chemistry* 4: 107-113.

<https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.016>

Whitcomb, P., 2007. *DOE simplified third edition*. New York, USA: CRC Press: 104-190.

ISBN 9781482218947

Whitcomb, P. J., 2017. *RSM simplified second edition*. New York, USA: CRC Press, : 80-180.

ISBN: 9781498745987

Wiendl, T., 2013. Effects of gamma radiation in tomato seeds. International Nuclear Atlantic Conference, 1, : 24-29.

ISBN: 978-85-99141-05-2

Wollerdorfer A., 1998, Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers, Industrial Crops and Products, 8 (2): 105-112.

[https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)10015-2](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)10015-2)

Worsakowska, M., 2009. Thermal and dynamic mechanical properties of IPNS formed from unsaturated polyester resin and epoxy polyester. Journal of material science 44: 4069-4077.

<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3587-4>

Zhang H., 2022, Effects of chain ends and densities on the glass transition of polymer thin films probed by linear and cyclic polystyrene, Polymers 253.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124986>