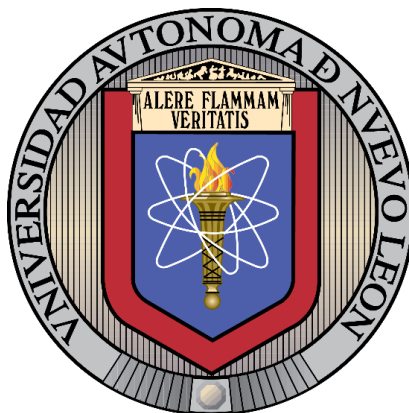


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO Y MECÁNICO DEL
UHMWPE REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE TiO₂
BLANCO Y TiO₂ NEGRO**

POR
JEIDY NEGRIN GONZÁLEZ

TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN
EN MATERIALES

ENERO, 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO Y MECÁNICO DEL
UHMWPE REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE TiO₂
BLANCO Y TiO₂ NEGRO**

**POR
JEIDY NEGRIN GONZÁLEZ**

**TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN
EN MATERIALES**

ENERO, 2021



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Comportamiento tribológico y mecánico del UHMWPE reforzado con nanopartículas de TiO₂ y TiO₂ negro", realizada por el alumno Jeidy Negrín González, con número de matrícula 1988533, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Marco A. L. Hernández Rodríguez
Director

Dr. Sadasivan Shaji
Co-Director

Dr. Arturo Juárez Hernández
Revisor

Dr. Edgar O. García Sánchez
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



085

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Enero de 2021



Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n, C.P. 66455, A.P. 076 Soc. "F"
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels: (81) 8332 0903 /
Conv.: 8329 4020 / Fax: (81) 8332 0908

Agradecimientos

A la UANL por brindarme la oportunidad y todas las herramientas para crecer como profesional.

Al Dr. Marco A. L. Hernández Rodríguez por abrirme las puertas de su grupo de investigación y permitirme compartir este tiempo de aprendizaje, por ayudarme y guiarme a cumplir mi meta. Gracias por su profesionalismo y por el tiempo dedicado en estos dos años.

Al Dr. Sadasivan Shaji por brindarme todas las herramientas y su apoyo para el desarrollo de este trabajo. Gracias por permitirme compartir este tiempo de aprendizaje con usted.

A toda mi familia por su apoyo incondicional. En especial a mi madre por enseñarme que en el sacrificio está la clave del éxito. Gracias por todo tu amor y cariño.

Al M.Sc. Yoan Valentín Pérez Rodríguez por su comprensión y apoyo en este trabajo. Gracias por acompañarme en mi crecimiento como profesional.

Al M.Sc. Ernesto Lorenzo y al M.Sc. Osmel Pérez por todo el apoyo y la orientación brindada. Gracias por siempre estar al pendiente del desarrollo experimental de este trabajo y tener una palabra de aliento cuando yo creía que las cosas no estaban saliendo del todo bien. Gracias por todas las enseñanzas y el tiempo compartido en estos dos años.

Al Ing. Juan Luis Gamboa y al Ing. Jesús Javier Ortega por todo su apoyo, más que amigos son como hermanos, son mi familia. Gracias por siempre estar al pendiente de mí y por impulsarme a ser mejor cada día. Con todo su apoyo este largo camino ha sido más fácil de recorrer.

A todos mis amigos por el apoyo brindado y por la confianza depositada en mí.

A todos los profesores de FIME que contribuyeron a mi formación.

Al CONACYT por su apoyo económico durante mis estudios de maestría.

Dedicatoria

A mi madre, por ser la mujer más fuerte y luchadora que he conocido, por siempre estar ahí cuando la he necesitado, por ser mi padre, mi amiga, mi apoyo incondicional.

Gracias por existir.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	11
RESUMEN	12
CAPITULO 1	13
INTRODUCCIÓN.....	13
1.1. Problema científico.....	14
1.2. Hipótesis	15
1.3. Objetivo Principal.....	15
1.3.1. Objetivos Específicos	15
CAPITULO 2	16
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Biomateriales basados en polímeros.....	16
2.2. Polietilenos	17
2.3. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)	19
2.3.1. Aplicaciones del UHMWPE como biomaterial.....	21
2.4. Nanopartículas de TiO ₂	24
2.4.1. Nanopartículas de TiO ₂ negro	24
2.4.2. Propiedades Cristalinas.....	25
2.4.3. Propiedades termodinámicas de nanopartículas de TiO ₂	27
2.4.4. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂	28
2.5. Tribología	28
2.5.1. Principales características del comportamiento tribológico de polímeros	32
2.5.2. Principales mecanismos de desgastes en polímeros.....	32
CAPITULO 3	35

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1. Introducción.....	35
3.1.1. Preparación de muestras	35
3.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ negras por irradiación láser	35
3.1.3. Preparación de los polvos de UHMWPE con las nanopartículas de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro	36
3.1.4. Preparación de las muestras por prensado en caliente.....	38
3.2. Caracterización	39
3.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	39
3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	40
3.2.3. Espectroscopía de Raman.....	40
3.2.4. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.3. Propiedades Mecánicas.....	41
3.3.1. Microdureza.....	41
3.3.2. Pruebas de Desgaste “Ball on Disc”	42
CAPITULO 4	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1. Introducción.....	45
4.2. Caracterización de las NPs de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro	45
4.2.1. Caracterización topográfica y morfológica	45
4.2.2. Caracterización mediante la Técnica de Difracción de Rayos X	47
4.2.3. Caracterización por Espectroscopía Raman	49
4.3. Caracterización de los materiales compuestos de UHMWPE reforzados con NPs de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro.....	50
4.3.1. Resultados de la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	50

4.3.2. Resultado de las pruebas mecánicas.....	52
CAPITULO 5	61
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	61
5.1. Conclusiones.....	61
5.2. Recomendaciones	62
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula química de algunos de los polímeros empleados como biomateriales[13] .	17
Figura 2: Prótesis de cadera.....	22
Figura 3: Prótesis de rodilla.....	23
Figura 4: Prótesis de discos intervertebrales.	23
Figura 5: Formas polimórficas del TiO ₂ : fases anatasa, rutilo, brookita[29].	25
Figura 6: Cambios en los tamaños de partículas en las fases de anatasa y rutilo en función de la temperatura[8].	28
Figura 7: Esquema del coeficiente de fricción (COF)[33].	30
Figura 8: Ejemplos de curvas de fricción, a) no presenta Stick-Slip; b) presenta Stick-Slip[33].	31
Figura 9: Desgaste adhesivo entre dos piezas en movimiento[35].....	33
Figura 10: Desgaste abrasivo debido a la presencia de partículas duras[35].	34
Figura 11: Desgaste por fatiga superficial[35].	34
Figura 12: Láser Nd: YAG empleado para la obtención de las nanopartículas de TiO ₂ negro.	36
Figura 13: Solución preparada con NPs de TiO ₂ blanco y solución irradiada (NPs de TiO ₂ Negro).....	36
Figura 14: Procesador ultrasónico empleado para dispersar los nanopolvos de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro.....	37
Figura 15: Mezcla del polvo de UHMWPE con las nanopartículas de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro.	38
Figura 16: Prensa de montaje de muestras empleadas en el proceso de prensado en caliente. .	38
Figura 17: Muestras obtenidas por el proceso de prensado en caliente para cada una de las concentraciones de nanopartículas de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro en la matriz polimérica.	39
Figura 18: Microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo Hitachi SU8020.	40
Figura 19: Difractómetro de Rayos X marca PANalytical-Empyrean.	40
Figura 20: DXR Raman Microscope by Thermo Scientific.	41
Figura 21: Microdurómetro digital HMV-2 Shimadzu	42
Figura 22: Muestras y bolas de acero inoxidable empleadas en el análisis tribológico.	42
Figura 23: Máquina de ensayos tribológicos Ball on Disc STT.....	43

Figura 24: Mediciones de las probetas con el software SUPEREYES.	44
<i>Figura 25: Micrografía de SEM de las NPs TiO₂ blanco y TiO₂ negro.</i>	<i>46</i>
Figura 26: Difractograma de DRX de las nanopartículas de TiO ₂ blanco.	48
Figura 27: Difractograma de DRX de las nanopartículas de TiO ₂ negro.....	49
Figura 28: Espectros Raman de las nanopartículas de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro.	50
Figura 29: Espectros de FTIR de las muestras preliminares para evaluar el fenómeno de oxidación.	51
Figura 30: Valores de microdureza en Vickers de los compuestos poliméricos.	52
Figura 31: Imágenes de las probetas de UHMWPE Puro y UHMWPE reforzada con NPs de TiO ₂ blanco obtenidas por una cámara digital SUPEREYES.	54
Figura 32: Imágenes de las probetas de UHMWPE reforzada con NPs de TiO ₂ negro obtenidas por una cámara digital SUPEREYES.	55
Figura 33: Desgaste volumétrico del UHMWPE puro y las muestras reforzadas con NPs de TiO ₂ blanco y TiO ₂ negro.	57
Figura 34: Coeficientes de fricción dinámicos correspondientes al UHMWPE puro y a las muestras reforzadas con NPs de TiO ₂ blanco.....	60
Figura 35: Coeficientes de fricción dinámicos correspondientes al UHMWPE puro y a las muestras reforzadas con NPs de TiO ₂ negro.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades Promedio del Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)[1].	19
Tabla 2: Propiedades cristalinas del TiO ₂ [29].	26
Tabla 3: Propiedades del UHMWPE según la hoja técnica del proveedor.	35
Tabla 4: Concentraciones de NPs empleadas en la preparación de las muestras.	37
Tabla 5: Parámetros iniciales para las pruebas tribológicas.	43
Tabla 6: Resultados estadísticos de la microdureza para las muestras reforzadas con NPs de TiO ₂ blanco.....	53
Tabla 7: Resultados estadísticos de la microdureza para las muestras reforzadas con NPs de TiO ₂ negro.	53
Tabla 8: Resultados estadísticos de los parámetros geométricos empleados para calcular la pérdida de volumen del material.	56
Tabla 9: Resultados del desgaste volumétrico de las muestras de UHMWPE reforzadas con NPs de TiO ₂ blanco.....	57
Tabla 10: Resultados del desgaste volumétrico de las muestras de UHMWPE reforzadas con NPs de TiO ₂ negro.....	58

RESUMEN

Los polímeros han asumido un papel importante en la aplicación médica. Existen muchas ventajas en los materiales poliméricos que los convierte en la preferencia con respecto a otras clases de materiales dado que son fácilmente procesables, son flexibles, resistentes a la corrosión, biocompatibles y ligeros. El Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) tiene muchas ventajas sobre los otros polímeros, por lo que se usa ampliamente en dispositivos médicos debido a sus excelentes propiedades mecánicas, como la alta resistencia al desgaste y a la abrasión, así como a la resistencia química, propiedades autolubricantes, biocompatibilidad y estabilidad en el cuerpo humano. A pesar del uso generalizado de este material, todavía se presentan limitaciones como la osteólisis, aflojamiento de las articulaciones, generación de residuos de desgaste, entre otros. Teniendo en cuenta lo antes mencionado han sido varios los investigadores que se han enfocado en mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas del UHMWPE. En esta investigación se estudia el comportamiento tribológico y mecánico del UHMWPE reforzado con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) blanco y TiO_2 negro. Las nanopartículas de TiO_2 negro se prepararon mediante Irradiación por Láser Pulsado en medio líquido irradiando polvo de TiO_2 blanco en agua usando un láser Nd: YAG (532 nm, 10 ns, 10 Hz). La caracterización de las nanopartículas se realizó mediante las técnicas de MEB, DRX y Espectroscopia Raman. Una vez que se obtienen las nanopartículas, se incorporan al polímero y se realizara una caracterización química y mecánica. Posteriormente se realizaron pruebas tribológicas mediante el método de *Ball-on-Disc* para evaluar el índice de pérdida de volumen de las muestras debido al desgaste.

Los resultados muestran que los nanomateriales obtenidos por irradiación láser presentaron cambios en su morfología y composición en fases. Se determinó, además, que no ocurre fenómenos de oxidación debido a los parámetros establecidos (temperatura de prensado, tiempo de reblandecimiento y tiempo de enfriamiento) en el proceso de prensado en caliente. En las pruebas mecánicas se reportó un aumento de la dureza con la incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica. Del análisis tribológico se pudo concluir que las muestras reforzadas con 0.5 wt% de NPs de TiO_2 negro mostraron menor pérdida de volumen que el UHMWPE puro y las demás concentraciones estudiadas. Por otra parte, los menores coeficientes de fricción se alcanzaron para las muestras reforzadas con 0.8 wt% y 1wt% de NPs de TiO_2 blanco y TiO_2 negro.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, las investigaciones de materiales compuestos avanzados se han vuelto relevantes para su uso potencial en aplicaciones biomédicas. En específico, los compuestos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) han llamado la atención por su rendimiento mecánico, buena estabilidad térmica, alta resistencia al desgaste, propiedades autolubricantes, biocompatibilidad y estabilidad en el cuerpo humano[1, 2]. El UHMWPE posee largas cadenas poliméricas que permiten la formación de extensos dominios cristalinos y, por lo tanto, crean un material polimérico con un alto contenido de cristalinidad, considerado superior en comparación con otros materiales poliméricos. Aunque el UHMWPE exhibe características superiores en comparación con la mayoría de los polímeros de ingeniería convencionales, todavía provoca algunos problemas críticos como la osteólisis, el aflojamiento aséptico que causa la pérdida ósea, incomodidad, aflojamiento de las articulaciones, generación de residuos de desgaste y en última instancia, limita la vida útil de las articulaciones de UHMWPE a 15 – 20 años[3]. La longevidad del implante en el cuerpo humano es una función de muchos factores entre los cuales el desgaste es uno de los factores primarios. Se han realizado estudios sobre la modificación del UHMWPE para mejorar su resistencia al desgaste y, en consecuencia, su rendimiento clínico. Mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas del UHMWPE es actualmente un tema de investigación en tendencia. Muchos autores han reportado que las propiedades mecánicas de los compuestos de UHMWPE se pueden mejorar agregando materiales de relleno como nanopartículas, que actúan como refuerzo en la estructura polimérica[4-6]. La selección de un material de refuerzo capaz de aumentar las propiedades mecánicas y, al mismo tiempo, inhibir el crecimiento bacteriano es de gran relevancia para las aplicaciones biológicas.

El TiO_2 cumple con tales requisitos, posee una propiedad inerte y un comportamiento inhibidor que mitiga la proliferación de microorganismos. Curiosamente, las nanopartículas de TiO_2 se han estudiado ampliamente debido a sus bajos costos de producción, estabilidad mecánica y química, transparencia de película delgada, inercia bioquímica, hidrofilia, alta eficiencia de conversión de luz y resistencia a la corrosión. Recientemente se ha realizado una extensa investigación sobre la aplicación de nanopartículas de TiO_2 en los dominios de la terapia

contra el cáncer y para aplicaciones biomédicas. Las nanopartículas de TiO₂ negro también han sido relevantes para su uso en estas aplicaciones, relacionando su eficacia con su buena biocompatibilidad, baja citotoxicidad y propiedades fotocatalíticas únicas[7, 8].

Se han sintetizado numerosos tipos de nanopartículas de TiO₂ empleando diferentes métodos como son: el método hidrotérmal, sol-gel, solvotérmal, deposición de vapor química y físico, descomposición térmica, oxidación directa, electrodeposición y ablación con láser pulsado en medio líquido, entre otros[8]. Al realizar una comparación entre los diferentes métodos de síntesis, nos encontramos que la ablación con láser pulsado en medio líquido tiene ventajas sobre las demás técnicas de síntesis de nanopartículas como son: simplicidad del procedimiento, menor uso de reactivos tóxicos y ausencia de costosos sistemas de vacíos. Debido a estas ventajas, la ablación con láser pulsado en líquido ha traído mucha atención como una nueva herramienta para la fabricación de nanopartículas. Hoy en día la ablación con láser pulsado en medio líquido se conoce como una técnica prometedora permitiendo variar el tamaño y la eficiencia de la formación de las nanopartículas con los parámetros experimentales, como la longitud de onda del láser, la duración del pulso y la intensidad, entre otros[9, 10].

Basándonos en estudios donde se obtuvieron nanopartículas de TiO₂ negro por Irradiación Láser en medio líquido [11] y en investigaciones del UHMWPE reforzado con nanocargas[5, 6, 12], en nuestro trabajo investigaremos el comportamiento de las propiedades mecánicas y tribológicas del UHMWPE reforzado con nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro.

1.1. Problema científico

El UHMWPE ha sido diversamente aplicado para aplicaciones biomédicas, principalmente en las articulaciones, por sus buenas propiedades mecánicas y estabilidad en el cuerpo humano. Sin embargo, estos implantes tienen una vida limitada debido a la generación de productos del desgaste que inducen la osteólisis, seguida del aflojamiento de la prótesis que conlleva a una implantación fallida.

1.2. Hipótesis

Si se emplean nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro con diferentes morfologías y concentraciones en una matriz de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE), se mejorarán las propiedades mecánicas y tribológicas en el UHMWPE.

1.3. Objetivo Principal

Evaluar el comportamiento de las propiedades mecánicas y tribológicas de una matriz de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) reforzada con nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro.

1.3.1. Objetivos Específicos

- ✓ Obtener las nanopartículas de TiO₂ negro mediante Irradiación por Láser Pulsado en medio líquido.
- ✓ Caracterizar las nanopartículas mediante las técnicas de MEB, DRX y Espectroscopia Raman.
- ✓ Obtener matriz de UHMWPE reforzada con nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro mediante procesos de prensado en caliente.
- ✓ Evaluar el efecto de las diferentes morfologías y concentraciones de nanopartículas empleadas en la matriz de UHMWPE.
- ✓ Evaluar las propiedades mecánicas y tribológicas de la matriz de UHMWPE reforzada con nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro.

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomateriales basados en polímeros

Se denomina biomaterial a los productos empleados para reproducir la función de tejidos vivos en los sistemas biológicos de forma segura, mecánicamente funcional y aceptable fisiológicamente, que son temporal o permanentemente implantados en el cuerpo y que tratan de restaurar el defecto existente y, en algún caso, conseguir la regeneración tisular. El biomaterial en contacto con tejidos vivos no debe producir en ellos ningún tipo de alteración, lo que limita las materias primas con las que se puede abordar su diseño. Sin embargo, los biomateriales constituyen un conjunto de materiales cuya principal característica es su gran diversidad. Entre ellos se incluyen metales, cerámicas, vidrios, acero y otras aleaciones metálicas, polímeros sintéticos de múltiples clases, polímeros naturales, tejidos biológicos modificados, etc.[13].

Los requisitos que debe cumplir un biomaterial se pueden resumir en: 1) ser biocompatible, aceptado por el organismo receptor, y no provocar que éste desarrolle mecanismos de rechazo ante la presencia del biomaterial, 2) no ser tóxico, ni carcinógeno, 3) ser químicamente estable, o biodegradable en productos no tóxicos, al menos durante el tiempo programado, ya que hay biomateriales biodegradables y biomateriales permanentes, 4) que la resistencia y propiedades mecánicas, características superficiales, el tiempo de fatiga, y el peso sean los adecuados, y 5) su diseño, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados[13]. A todo ello debe añadirse que el precio debe ser reducido, su fabricación reproducible y su procesamiento fácil para su producción en gran escala.

La introducción de los polímeros en el campo de los biomateriales se cuenta que se debe a la observación de que los pilotos en la guerra no sufrían alteraciones en la funcionalidad del ojo cuando se les incrustaban astillas del material de las ventanas de los aviones que estaban fabricadas con polimetilmetacrilato (PMMA)[13]. Ello condujo al desarrollo de lentes intraoculares basadas en este material. Posteriormente se fueron incorporando otros polímeros, como el acetato de celulosa, el dacron, el polieteruretano, el polipropileno, los polietilenos, etc.

Una gran variedad de polímeros pueden ser utilizados como biomateriales; la fórmula química de algunos de ellos se puede apreciar en la Figura 1 [13].

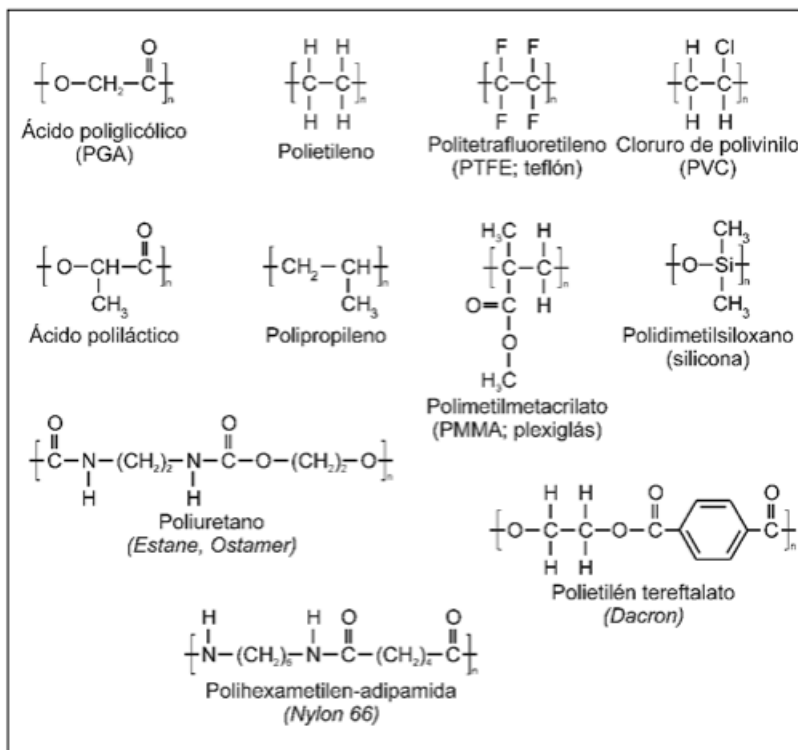


Figura 1: Fórmula química de algunos de los polímeros empleados como biomateriales[13]

Se pueden establecer dos grandes grupos dentro de los polímeros, los elastómeros y los plásticos. Los elastómeros pueden ser sometidos a grandes deformaciones, teniendo la capacidad de volver a adquirir sus dimensiones y formas originales. Los plásticos, introducidos en cirugía en los años 50, son materiales cuya estructura es más rígida y pueden subdividirse en función de cuál sea su comportamiento térmico. Así, los termoplásticos pueden ser sometidos a tratamiento térmico, de modo que una vez fundidos es posible otorgarles una forma adecuada para su posterior aplicación.

2.2. Polietilenos

Los polietilenos constituyen la familia de los termoplásticos, representan aproximadamente el 40 % de los materiales poliméricos utilizados en el mundo. Son empleados en una gran variedad de aplicaciones, solamente para nombrar algunas pueden ir desde aquellas

simples como ser películas o en envases hasta de ingeniería como ser en piezas de automóviles, tuberías de transporte de fluidos a presión o prótesis biomédicas[14-16].

El polietileno pertenece al grupo de polímeros denominado poliolefinas. Éstas provienen de hidrocarburos simples, compuestos por átomos de carbono e hidrógeno y con dobles enlaces C=C en su estructura molecular. Ejemplos de estos hidrocarburos simples son el etileno, propileno e isobutileno, que también son llamados “monómeros”, es decir la unidad básica del polímero que generan (polietileno, polipropileno o poliisobutileno)[17].

Las propiedades físicas del polietileno dependen fuertemente de su estructura, densidad y peso molecular. El uso del polietileno se basa principalmente en que se pueden obtener propiedades físicas muy variables, hay una dependencia lineal de las propiedades mecánicas y térmicas con la densidad. El polietileno se puede proteger de la degradación con el uso de antioxidantes, debajo de 60 °C el polietileno es insoluble en todos los solventes orgánicos, pero si se hincha en solventes hidrocarbonados y cloro-hidrocarbonados alifáticos y aromáticos. Tiene una baja permeabilidad al vapor de agua, sin embargo, tiene una alta permeabilidad al oxígeno, dióxido de carbono y muchos vapores orgánicos de bajo peso molecular. La razón de permeabilidad es mayor para el polietileno de baja densidad y disminuye al aumentar la cristalinidad del polímero[17].

El polietileno presenta un conjunto de propiedades físicas y químicas que lo hacen único para su uso en prótesis articulares. Hay que destacar la más alta resistencia a la abrasión de los materiales termoplásticos, su gran resistencia al impacto, su bajo coeficiente de fricción, sus propiedades autolubricantes, su notable resistencia al agrietamiento por tensión, su alta resistencia a fatiga y su gran capacidad de atenuación de energía mecánica[14, 15].

Los diferentes tipos de polietilenos que existen son:

1. Polietileno de Baja Densidad (LDPE) (PEBD)
2. Polietileno de Alta Densidad (HDPE) (PEAD)
3. Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE)
4. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

2.3. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

El Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) es un polímero de ingeniería que varía del Polietileno de Alta Densidad (HDPE) en términos de peso molecular promedio y longitud de cadena promedio. De acuerdo con la Organización Internacional de Estándares (ISO), el UHMWPE tiene un peso molecular de al menos 1 millón de g/mol y un grado de polimerización de 36,000; mientras que de acuerdo con la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) tiene un peso molecular mayor a 3.1 millones de g/mol y grado de polimerización de 110,000 [1]. Las propiedades del UHMWPE dependen mucho de su microestructura en lugar de la masa molecular. La estructura del UHMWPE está formada por un enlace covalente C – C y está arreglada en regiones ordenadas y desordenadas, es decir, cristalinas y amorfas, respectivamente[18]. La fase cristalina contiene cadenas plegadas en láminas altamente orientadas, con una estructura ortorrómbica de los cristales. Las láminas tienen un grosor de 10-50 nm y una longitud de 10-50 μm y están orientadas aleatoriamente dentro de la fase amorfa con moléculas que unen las láminas individuales entre sí[19, 20]. Las propiedades del UHMWPE están determinadas por las conexiones entre las fases amorfas y cristalinas, es decir, moléculas de unión, cristalinidad, el grado de reticulación y enlaces y las posiciones de los cristales[1, 20]. Las propiedades promedios del UHMWPE se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades Promedio del Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)[1].

Propiedades	UHMWPE
Temperatura de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	132 - 138
Peso Molecular (10^6 g/mol)	3.5 – 7.5
Gravedad Específica	0.925 – 0.945
Coefficiente de Poisson	0.46
Módulo de Elasticidad (GPa)	0.5 – 0.8
Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	39 - 48
Resistencia a la Tracción (MPa)	21 - 28
Elongación Máxima a la Tracción (%)	350 - 525
Grado de Cristalinidad (%)	39 - 75
Resistencia al Impacto (J/m de muesca)	1070

Tasa de Desgaste ($\text{mm}^3/10^6$ ciclos)	800 - 100
---	-----------

El Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) generalmente está disponible en forma de polvo, barras obtenidas por moldeo, por inyección o sinterización, y láminas producidas por termoformado. Aunque el UHMWPE es un polímero con una estructura sustancialmente lineal, tiene una densidad relativamente baja (0.935 g/cm^3) y es menos cristalino que otros tipos de polietileno (cristalinidad de 45 % - 60%)[14]. Esto se debe a la alta viscosidad del material en la fase fluida, que limita considerablemente los mecanismos normales de cristalización. Estas características estructurales hacen que el material sea dúctil y tenaz, pero también más sujeto a la fluencia y absorción de líquidos[14].

Para aplicaciones biomédicas, el UHMWPE debe cumplir los requisitos específicos establecidos por las normas que fijan sus propiedades mecánicas (DIN 58836) y el contenido residual después de la combustión (DIN 58834). El alto peso molecular hace que sea difícil de trabajar con métodos convencionales y, en general, se transforma mediante el procesamiento mecánico de láminas a través de perfiles moldeados por compresión o por extrusión de pistón[14].

En general, el UHMWPE es un material que presenta buen rendimiento mecánico, buena estabilidad térmica, alta resistencia al desgaste, propiedades autolubricantes, bajo coeficiente de fricción superficial, mayor resistencia al impacto que cualquier otro material plástico, alta resistencia a agentes químicos, biocompatibilidad y estabilidad en el cuerpo humano[14, 21, 22]. Aunque el UHMWPE exhibe características superiores en comparación con la mayoría de los polímeros de ingeniería convencionales, todavía provocan efectos dañinos causados por los patrones de desgaste que generan partículas más pequeñas, ya que pueden conducir a la necrosis del hueso que rodea la prótesis[14].

La limitación del UHMWPE para aplicaciones médicas se debe a su bajo punto de fusión ($130 \text{ }^\circ\text{C} - 136 \text{ }^\circ\text{C}$), estas limitaciones se pueden superar reforzando con materiales cerámicos / compuestos[23]. La otra limitación del UHMWPE es la formación de radicales libres cuando se someten a irradiación gamma, que son susceptibles de reaccionar con el oxígeno, lo que da como resultado la ruptura de las cadenas poliméricas, así como el deterioro de la porción cristalina del material polimérico cuando se expone durante más tiempo[23]. El empleo del UHMWPE como material lineal entre la cabeza femoral metal-metal conduce a un desgaste significativo y falla

del material, mientras que los restos de desgastes resultantes por fricción entre los dos componentes causan reacciones inflamatorias que resultan en osteólisis y aflojamiento del implante médico[3, 24]. La alta tasa de desgaste de los implantes médicos es el origen de la biomecánica, el impacto y el aflojamiento de los implantes biomédicos utilizados en las articulaciones y la artroplastia de cadera. La solución principal a estos problemas es el uso de polietileno de ultra peso molecular altamente reticulado que resulta en minimizar los desechos de desgaste del material, lo que eventualmente ayuda a reducir la osteólisis. Estas limitaciones del UHMWPE en aplicaciones biomédicas se pueden superar modificando la superficie del UHMWPE virgen o reforzando el material base UHMWPE con materiales cerámicos / compuestos[23].

El material reforzado imparte alta resistencia, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste mejorada y biocompatibilidad donde el material funcionalizado tiene una aplicación diversa en aplicaciones biomédicas, principalmente enfocada en artroplastia total de cadera, implantes articulares, ingeniería de tejido óseo y aplicaciones dentales[23].

2.3.1. Aplicaciones del UHMWPE como biomaterial

El Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) se utiliza con éxito en aplicaciones biomédicas desde que el Dr. Charnley introdujo por primera vez este componente acetabular en las prótesis de cadera[25]. Se ha empleado además como componentes de prótesis de rodilla, codo, hombro, discos intervertebrales, entre otros desde hace más de 60 años, gracias a su biocompatibilidad y excelente integridad mecánica.

Prótesis de cadera

La artroplastia total de cadera se considera una de las intervenciones quirúrgicas más exitosas y constituye el tratamiento más eficaz para la artrosis de cadera. La prótesis total de cadera consta de un vástago metálico, una cabeza esférica (metálica o cerámica) y un acetábulo polimérico como se puede apreciar en la Figura 2. Para el vástago sólo se usan materiales metálicos, como la aleación Ti6Al4V, el acero inoxidable o las aleaciones de cobalto-cromo. Las cabezas esféricas cerámicas se fabrican en zirconia de alta tenacidad o alúmina dopada; también pueden ser fabricadas en Ti6Al4V con implantación iónica de nitrógeno (para mejorar

su resistencia a la corrosión y el comportamiento al desgaste). El material por excelencia para el acetábulo es el Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)[26].

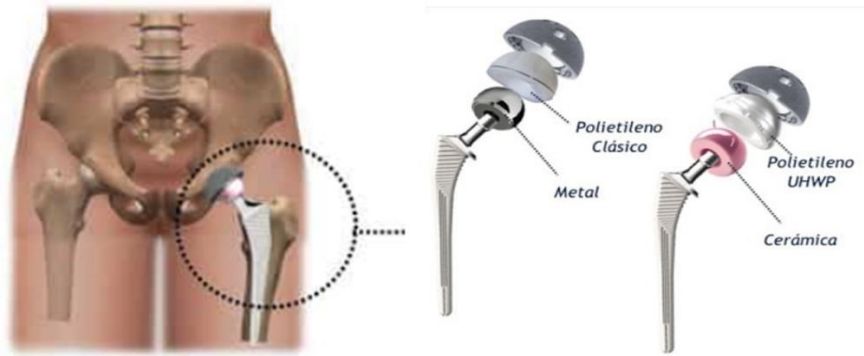


Figura 2: Prótesis de cadera.

Prótesis de rodilla

La prótesis de rodilla es un dispositivo que reemplaza la articulación deteriorada de la rodilla y consta de tres elementos principales como se puede apreciar en la Figura 3. El componente femoral es de material metálico y reproduce la curvatura anatómica de los cóndilos femorales (hueso del muslo) y el surco de la patela. El componente tibial es de material metálico, reemplaza la parte superior de la tibia o hueso de la espinilla, consta generalmente de una bandeja tibial y un vástago. El inserto es fabricado de un material plástico (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular, UHMWPE), sustituye la patela y los meniscos, constituye la superficie de contacto; este material brinda en esta articulación una disminución de la fricción del sistema y aumenta la resistencia al desgaste; lo cual garantiza la funcionalidad de la prótesis por largo tiempo[27].

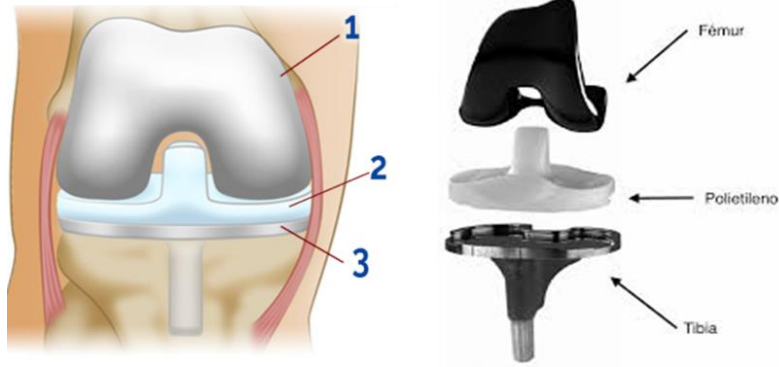


Figura 3: Prótesis de rodilla.

Discos intervertebrales

Las prótesis discales son en realidad prótesis discales totales y mecánicas que se colocan después de una resección completa del disco, siempre por vía anterior. Están indicadas en el tratamiento de las hernias discales cervicales blandas o, en menos ocasiones, en las duras por osteofitosis que comprime las raíces cervicales y a veces la médula espinal. Las prótesis se componen de superficies de soporte diseñadas para alojar carga sin romperse, para reducir la fricción y el desgaste y para conservar el rango de movimiento el mayor tiempo posible[28]. Para la fabricación se emplean materiales como titanio y sus aleaciones, aleaciones de acero inoxidable, aleaciones de cobalto, cerámicas y el Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular que actúa como núcleo entre las placas metálicas como se puede apreciar en la Figura 4.



Figura 4: Prótesis de discos intervertebrales.

2.4. Nanopartículas de TiO₂

El dióxido de titanio (TiO₂) ha atraído mucha atención desde el descubrimiento de sus excelentes propiedades fotocatalíticas. Se ha llevado a cabo una extensa investigación sobre la fabricación, estructura y aplicaciones de materiales basados en TiO₂ nanoestructurados[8, 29]. Curiosamente, las nanopartículas de TiO₂ se han estudiado ampliamente debido a sus bajos costos de producción, estabilidad mecánica y química, transparencia de película delgada, inercia bioquímica, hidrofilia, alta eficiencia de conversión de luz, resistencia a la corrosión, así como, excelentes propiedades mecánicas[29]. En base a estas propiedades excepcionales, las nanopartículas de TiO₂ tienen una amplia gama de aplicaciones que incluyen nanomedicina, nanobiotecnología, aplicaciones biomédicas, celdas solares y electroquímicas, tratamiento de aguas residuales, alimentos, remediación de suelos, detección de gases, cosméticos, plásticos, pinturas, antisépticos y composiciones antibacterianas, entre otras[29]. Recientemente se ha realizado una extensa investigación sobre la aplicación de nanopartículas de TiO₂ en los dominios de la terapia contra el cáncer y para aplicaciones biomédicas. Las nanopartículas de TiO₂ negro también han sido relevantes para su uso en estas aplicaciones, relacionando su eficacia con su buena biocompatibilidad, baja citotoxicidad y propiedades fotocatalíticas únicas.

2.4.1. Nanopartículas de TiO₂ negro

El dióxido de titanio negro ha sido uno de los fotocatalizadores más investigados en los últimos años. El término “TiO₂ negro” fue acuñado después de su descubrimiento por Chen *et al.* en 2011 debido a su apariencia negra, que contrastaba con el color blanco habitual del TiO₂. Generalmente, se informa que el TiO₂ negro tiene algún grado de desorden (defectos) en la superficie de las partículas y el núcleo cristalino generalmente permanece intacto sin ningún defecto. La razón detrás de la coloración negra u otra se ha atribuido a varias especies de defectos como enlaces Ti-H, grupos OH de superficie, vacancias de oxígeno, especies de Ti³⁺ que se pueden inducir mediante la reducción de los cationes Ti⁴⁺ a especies de Ti³⁺, etc., introducidas durante varios métodos de síntesis[30-32].

Chen *et al* implementaron una técnica de ablación con láser pulsado para la síntesis de TiO₂ negro. En este método, se introdujo en una cubeta una suspensión acuosa de TiO₂. A continuación, se utilizó láser pulsado Nd: YAG para irradiar TiO₂ dentro de la cubeta durante diferentes intervalos de tiempo. Se descubrió que la muestra después de 120 minutos de

irradiación era negra. También se informó recientemente que la irradiación con láser pulsado en TiO_2 prístino condujo a la liberación de oxígeno (producción de vacantes de oxígeno) que condujo a la formación de TiO_{2-x} negro[32].

Se ha reportado en otros estudios la obtención de nanopartículas de TiO_2 negro en condiciones ambientales normales mediante irradiación con láser pulsado en medio líquido utilizando un láser Nd: YAG (532 nm, 10 ns, 10 Hz). Se reportó que las nanopartículas obtenidas bajo estas condiciones son estables y muestran una absorción de luz mejorada[11].

2.4.2. Propiedades Cristalinas

El TiO_2 nanocrystalino existe en tres formas polimórficas principales, que incluyen rutilo, anatasa y brookita, según las condiciones de fabricación y el tratamiento térmico posterior a la fabricación. La cuarta forma polimórfica TiO_2 (B) es poco frecuente. Además de estos cuatro polimorfos, algunos investigadores han informado sobre la síntesis exitosa de dos fases de alta presión a partir de la del rutilo: el TiO_2 (II) que tiene la estructura similar a PbO_2 y el TiO_2 (H) esa estructura se parece más a un hollandite[29].

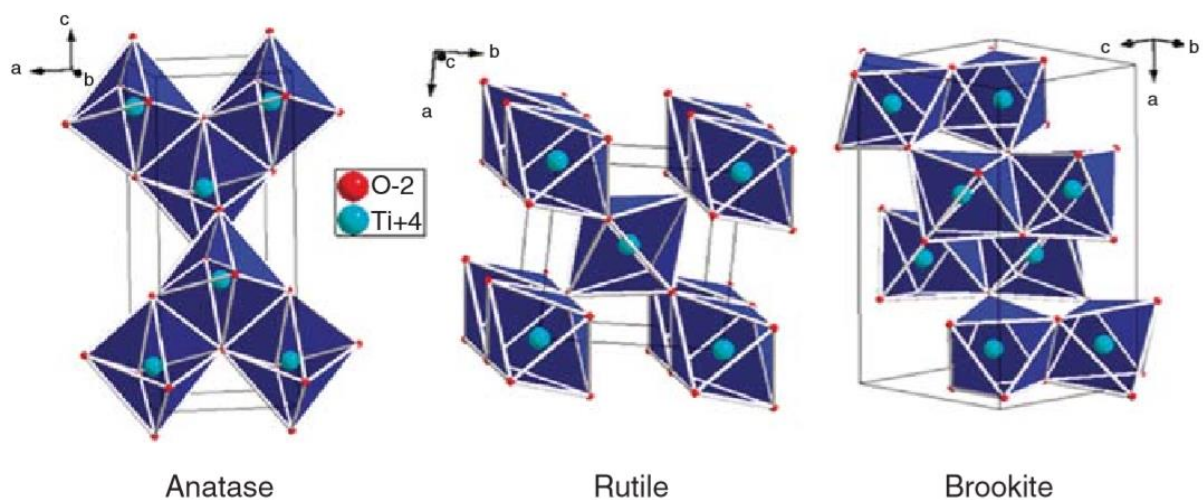


Figura 5: Formas polimórficas del TiO_2 : fases anatasa, rutilo, brookita[29].

Tanto la fase anatasa como rutilo tienen estructuras cristalinas Tetragonal, aunque no pertenecen a los mismos grupos de fases, mientras que la brookita tiene una estructura ortorrómbica y la fase menos común TiO_2 (B) presenta una estructura monoclinica.

Como consecuencia de la baja densidad de la fase anatasa, experimenta fácilmente la transición a la fase rutilo a altas temperaturas (generalmente alrededor de 450 – 1200 °C). Esta transformación observada no solo depende de la temperatura, sino que también se ve afectada por otros factores como la concentración de dopante, la fase inicial y el tamaño de partícula. También se ha observado que las fases de brookita y anatasa generalmente se transforman en la fase de rutilo a tamaños de partícula predeterminados, donde en la fase de rutilo gana una mayor estabilidad frente a la fase de anatasa en tamaños de partículas mayores de 14 nm. Además, se ha informado que cada vez que se forma la fase rutilo, crece más rápido en comparación con la fase anatasa[29]. Las propiedades cristalinas de TiO₂ se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades cristalinas del TiO₂[29].

Propiedades	Anatasa	Rutilo	Brookita
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Densidad (g/cm ²)	3.894	4.250	4.120
Grupos espaciales	I4 ₁ / amd	P4 ₂ / mnm	Pbca
Parámetro de red (Å)	a = 3.784 b = 9.515	a = 4.594 b = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.154
Ti – O Longitud del enlace (Å)	1.937(4) 1.965(2)	1.949(4) 1.980(2)	1.87–2.04
O-Ti-O Angulo de enlace	77.7° 92.6°	81.2° 90.0°	77.0° – 105.0°
Volumen / Molécula (Å ³)	34.061	31.216	32.172

2.4.3. Propiedades termodinámicas de nanopartículas de TiO₂

El rutilo es la fase más estable del TiO₂ a altas temperaturas, pero la anatasa y la brookita son comunes en muestras sintéticas y naturales de granos finos (nanoescala). Al calentar concomitantemente con el engrosamiento, se ven las siguientes transformaciones: anatasa en brookita en rutilo, brookita en anatasa en rutilo, anatasa en rutilo y brookita en rutilo. Estas secuencias de transformación implican energías muy equilibradas en función del tamaño de partículas. Las entalpías superficiales de los tres polimorfos son lo suficientemente diferentes como para que se produzca un cruce en la estabilidad termodinámica en condiciones que impidan el engrosamiento, con anatasa y/o brookita estables a un tamaño de partículas pequeñas. Sin embargo, ocasionalmente se observan comportamientos anormales y resultados inconsistentes.

Hwu *et al* encontraron que la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO₂ dependían en gran medida del método de preparación. Para las nanopartículas pequeñas de TiO₂ (< 50 nm), la anatasa parecía más estable y se transformó en rutilo a temperaturas > 973 K. Banfield *et al* encontraron que las nanopartículas de TiO₂ preparadas tenían estructuras de anatasa y/o brookita, que se transformaban en rutilo después de alcanzar un cierto tamaño de partícula. Una vez que se forma el rutilo, crece mucho más rápido que la anatasa. Descubrieron que el rutilo se vuelve más estable que la anatasa para un tamaño de grano > 14 nm. Ye *et al* observaron una transición de fase lenta de brookita a anatasa a temperaturas por debajo de 1053 K junto con crecimiento de grano, transformaciones rápidas de brookita a anatasa y anatasa a rutilo entre 1053 K y 1123 K, y un rápido crecimiento de grano de rutilo por encima de 1123 K como fase dominante. Concluyeron que la brookita no podía transformarse directamente en rutilo, primero tenía que transformarse en anatasa. Sin embargo, la transformación directa de nanocristales de brookita en rutilo fue observada por encima de 973 K por Kominami *et al*[8].

En estudios posteriores, Zhang y Banfield encontraron que la secuencia de transformación y estabilidad de la fase termodinámica dependían de los tamaños de partículas iniciales de anatasa y brookita en su estudio sobre el comportamiento de transformación de fase de los agregados nanocristalino durante su crecimiento para reacciones isotérmicas e isócronas. Concluyeron que, para nanopartículas de igual tamaño, la anatasa era termodinámicamente

estable para tamaños < 11nm , la brookita era estable para tamaños entre 11 y 35 nm y el rutilo era estable para tamaños > 35 nm[8].

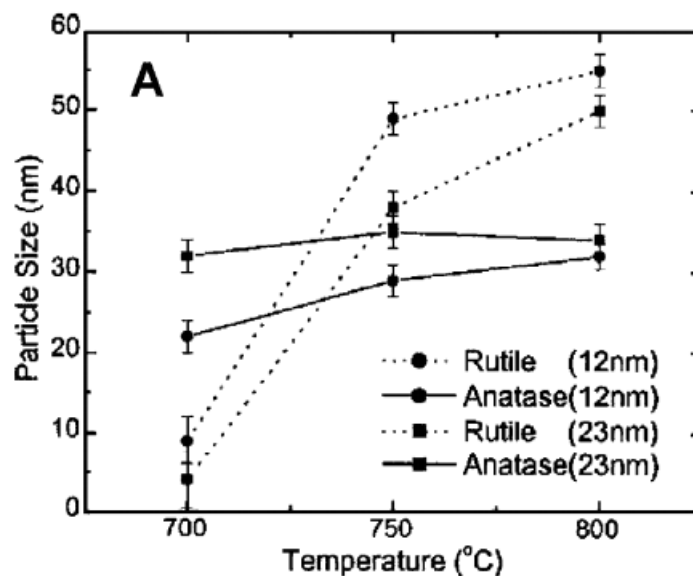


Figura 6: Cambios en los tamaños de partículas en las fases de anatasa y rutilo en función de la temperatura[8].

2.4.4. Síntesis de nanopartículas de TiO₂

Se han sintetizado numerosos tipos de nanopartículas de TiO₂ en forma de nanotubos, nanofibras, nanohojas, nanobarras y arquitecturas interconectadas. Los métodos de síntesis que se emplean habitualmente son: método hidrotérmico, método Sol-Gel, método solvotérmico, método de deposición química y física, método de descomposición térmica y método de oxidación, entre otros[29]. En los últimos tiempos nuevos métodos de síntesis fáciles, rápidos y ecológicos se han desarrollado como la Ablación por Láser Pulsado en Medio Líquido[30, 32]. La ablación/irradiación con láser pulsado es una técnica de síntesis de materiales conocida por ser ecológica para la obtención de nanopartículas de metales, óxidos metálicos, semiconductores y cerámicas en su forma coloidal pura[11].

2.5. Tribología

La tribología puede definirse como la ciencia y la tecnología del desgaste, la fricción y la lubricación de superficies en contacto con movimiento relativo. Es una rama de la ciencia que

recibió un enorme impulso en 1967 a partir de un informe de un comité de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico. En este documento se mencionó por primera vez la palabra tribología, que deriva del término griego "tribos", que significa frotamiento o deslizamiento[33].

El desgaste es el daño a una superficie como resultado del movimiento relativo con respecto a otra sustancia. El término “daño” implica generalmente la pérdida de material, pero también involucra la ganancia de masa de un cuerpo, la formación de redes de fisuras, así como el cambio geométrico o dimensional de una parte, como resultado de deformación plástica[33]. El desgaste se considera como resultado del movimiento de una superficie con respecto a una sustancia y no con respecto a otro cuerpo, por lo que su definición no se limita a la interacción entre cuerpos sólidos, sino que se piensa al desgaste en términos de todo cambio que afecte el desempeño de una pieza o parte de una máquina con respecto de su condición de diseño debido a algún tipo de interacción con un cuerpo o fluido.

La fricción, por otra parte, es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro. Los cuerpos en cuestión pueden ser un gas y un sólido (fricción aerodinámica), o un líquido y un sólido (fricción líquida), o dos sólidos (fricción sólida), o también puede ser debida al proceso de disipación de energía interna dentro de un cuerpo (fricción interna). Específicamente la tribología se enfoca al análisis de la fricción sólida que se define como la resistencia al movimiento durante el deslizamiento o rodamiento que experimenta un cuerpo sólido al moverse sobre otro con el cual está en contacto.

La fricción sólida juega un rol importante en un número significativo de nuestras actividades diarias y en la mayoría de los procesos industriales. Está presente en el comienzo del movimiento de un cuerpo, en el cambio de su dirección, y también en su detención. Sin fricción, por ejemplo, no nos podríamos mover ni alzar objetos. La fuerza involucrada en la fricción actúa paralela al contacto superficial y en dirección opuesta a la que causa el movimiento. La magnitud de la fuerza de fricción se describe en términos de un coeficiente de fricción “ μ ” o “COF”, que es el cociente entre la fuerza de fricción ($F_{\text{fricción}}$) y la fuerza que presiona dos cuerpos entre sí y que se ejerce perpendicularmente a las superficies en contacto (N)[33].

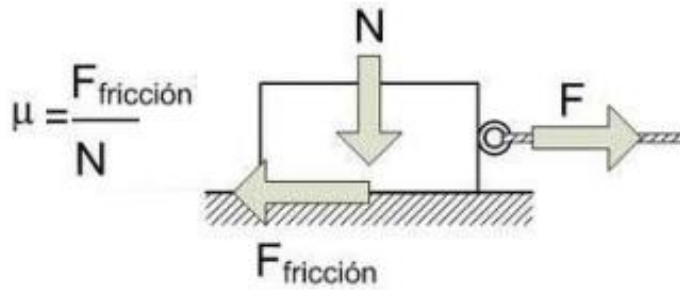


Figura 7: Esquema del coeficiente de fricción (COF)[33].

Existen dos tipos principales de fricción: fricción estática y fricción dinámica, que dan lugar a dos tipos de COF, el COF estático, que considera la fuerza de fricción que se resiste al inicio del movimiento relativo macroscópico, y el COF dinámico, que tiene en cuenta la fuerza de fricción resistente una vez iniciado el movimiento. La norma ASTM G115 establece una guía para medir y reportar los coeficientes de fricción, y además de las definiciones básicas mencionadas anteriormente, también incorpora una definición del comportamiento denominado "Stick-slip". Este es un proceso cíclico dinámico en el cual dos superficies en contacto oscilan entre una etapa de pegado (stick) y otra de deslizamiento (slip). Partiendo de dos superficies en reposo, si se aplica una fuerza que produzca el movimiento constante de una de ellas, la otra superficie seguirá el mismo movimiento, hasta que la fuerza tangencial entre ellas supere a la fuerza de fricción estática (etapa de pegado), dando como resultado un movimiento relativo entre las superficies dominado por la fuerza de fricción dinámica (etapa de deslizamiento). Cuando esto ocurre, uno de los componentes se separa, acelerando rápidamente hasta alcanzar la velocidad del otro componente, al cual se le está aplicando la carga, quedando nuevamente sin movimiento relativo entre los dos, hasta que se vuelva a superar la fuerza de fricción estática, generándose un nuevo ciclo de stick-slip. En la Figura 8 se muestran dos curvas de fuerza de fricción versus tiempo, en el primer gráfico se observa una primera etapa de fricción estática y luego deslizamiento, sin presentar evidencia de stick-slip. Mientras que en el segundo gráfico el comportamiento de la curva es el típico del fenómeno de stick-slip descrito anteriormente[33].

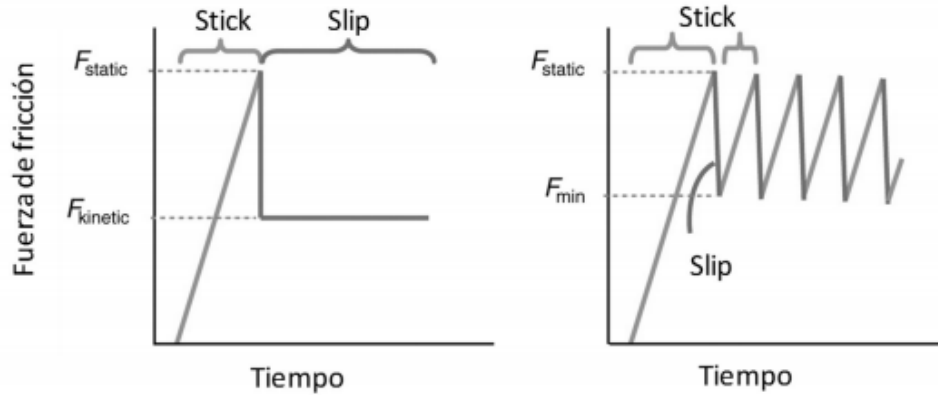


Figura 8: Ejemplos de curvas de fricción, a) no presenta Stick-Slip; b) presenta Stick-Slip[33].

Por otra parte, la lubricación es el medio de control de fenómenos como el desgaste y la fricción dentro de las superficies que se encuentran en contacto bajo un movimiento relativo en presencia de una carga. Dependiendo del tipo de contacto entre las superficies y de la distribución del lubricante entre estas se puede determinar la eficiencia de la lubricación. La lubricación se puede clasificar en:

- ✓ Lubricación límite o seca.

Las superficies sólidas no están separadas por el lubricante (el lubricante permanece entre las rugosidades), siendo soportada toda la carga por el contacto sólido - sólido.

- ✓ Lubricación mixta.

Esta lubricación se caracteriza por un contacto parcial de las superficies sólidas. La carga en este caso es soportada en ciertas zonas por un contacto sólido - sólido y en otras por una película de lubricante.

- ✓ Lubricación por capa de fluido, perfecta o hidrodinámica.

Este tipo de lubricación ocurre cuando existe una capa de lubricante que previene el contacto sólido - sólido. Esto se logra cuando el espesor de la capa de lubricante es mayor que las alturas de las asperezas de las superficies en contacto. En esta situación las cargas son soportadas por el fluido y el desgaste de los materiales se reduce al mínimo.

2.5.1. Principales características del comportamiento tribológico de polímeros

El estado de conocimiento general del comportamiento en desgaste de polímeros resulta en que el material experimenta un período inicial donde el desgaste aumenta rápidamente, el cual es seguido por un régimen estable de crecimiento del desgaste, en el que la velocidad de desgaste se puede considerar constante. Desde el punto de vista práctico, en ésta última etapa es que se trata de encontrar coeficientes de desgaste valiosos.

Algunos polímeros, al deslizar contra superficies duras, por ejemplo, metales, transfieren una capa detectable sobre su contraparte. La formación y el comportamiento de estas capas de material transferido son factores importantes en el desempeño friccionante y en el desgaste de polímeros. Si la película de polímero se forma sobre la contraparte en las etapas iniciales del deslizamiento, y queda firmemente adherida a ella, la pérdida de masa del polímero resulta baja luego de las primeras pasadas en situación de deslizamiento reiterado, y además el coeficiente de fricción tiende a bajar. Pero si durante el deslizamiento, partículas del polímero son arrancadas del material y no quedan adheridas a la contraparte estas se pierden dando lugar a desgaste.

Otro de los factores relevantes a considerar es el efecto de la temperatura en la región de contacto, se supone que la generación de calor proviene de la deformación del material en los puntos reales de contacto y/o de la formación y rotura de uniones adhesivas.

Un factor adicional que juega un importante rol en la fricción de los polímeros es que muestran comportamientos denominados viscoelásticos, que significa que el esfuerzo o las tensiones resistidas dependen de la deformación y de la velocidad de deformación. Desde el punto de vista mecánico parecen comportarse como sólidos elásticos a velocidad de deformación alta, o como líquidos viscosos a bajas velocidades de deformación.

2.5.2. Principales mecanismos de desgastes en polímeros

Los mecanismos de desgaste que operan principalmente en polímeros suelen ser clasificados en adhesión, abrasión y fatiga. El desgaste de polímeros es influenciado por varios factores. Algunos están relacionados con las condiciones de contacto deslizante, como la rugosidad superficial y la cinemática del contacto[34]. Otros con las propiedades mecánicas del material y cómo estas propiedades cambian con la temperatura y las condiciones ambientales.

A continuación, se presenta una breve descripción de los principales mecanismos que en forma independiente o combinada operan en la fricción y desgaste de polímeros:

Desgaste Adhesivo

La adhesión entre las superficies de dos materiales es promovida por las fuerzas de atracción de los átomos que se encuentran en contacto. El mecanismo de adhesión se puede explicar de la siguiente manera: la aspereza más suave o aguda es deformada plásticamente en una serie de bandas de cizallamiento, cuando cada banda alcanza cierto límite, se inicia una grieta o progresa una ya existente hasta formar una nueva banda, o hasta que la grieta se extiende por toda la aspereza y eventualmente se desprende una partícula. Esto nos indica que el desgaste adhesivo se promueve debido a que las fuerzas de adhesión son mayores a las promovidas por la deformación correspondiente al deslizamiento relativo entre las superficies.

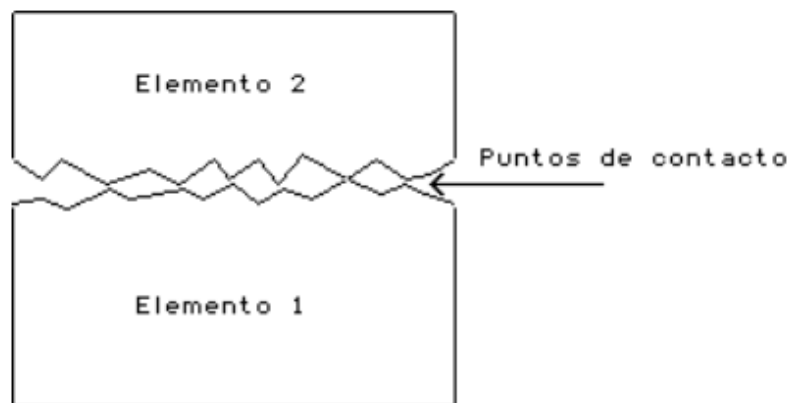


Figura 9: Desgaste adhesivo entre dos piezas en movimiento[35].

Desgaste Abrasivo

Es una pérdida de material por el paso de partículas duras sobre una superficie de menor dureza, este ocurre cada vez que una superficie sólida es presionada contra partículas de un material de igual o mayor dureza. De manera general podemos decir q existen dos modos de desgaste abrasivo: de dos cuerpos y tres cuerpos. Este tipo de desgaste se puede presentar en estado seco o bajo la presencia de un fluido.

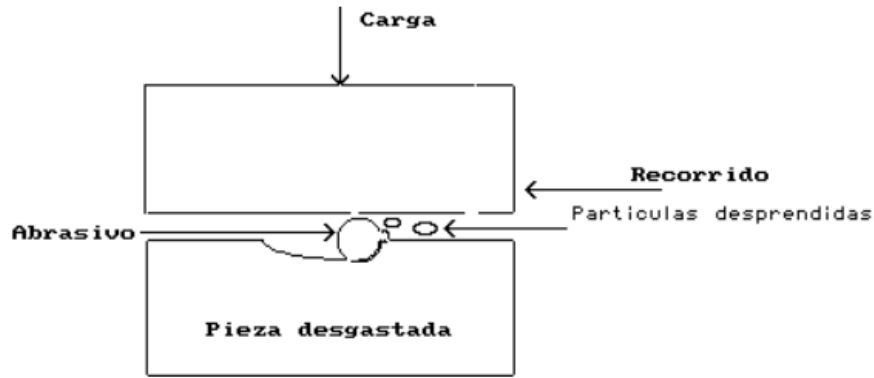


Figura 10: Desgaste abrasivo debido a la presencia de partículas duras[35].

Desgaste por Fatiga

El desgaste por fatiga se genera con el deslizamiento cíclico entre dos cuerpos con lo cual se deforman elásticamente las asperezas que sostienen el contacto. Este fenómeno se encuentra asociado a movimientos repetidos, ya sea unidireccional, de vaivén o a repetidos ciclos de carga y descarga lo que puede inducir la formación de grietas superficiales y subsuperficiales, que pueden después de un numero crítico de ciclos devengar en rotura superficial, formándose fragmentos que dejan grandes huellas u hoyos en la superficie. Se piensa que las grietas por fatiga aparecen debajo de la superficie en un punto en que el esfuerzo cortante es máximo.

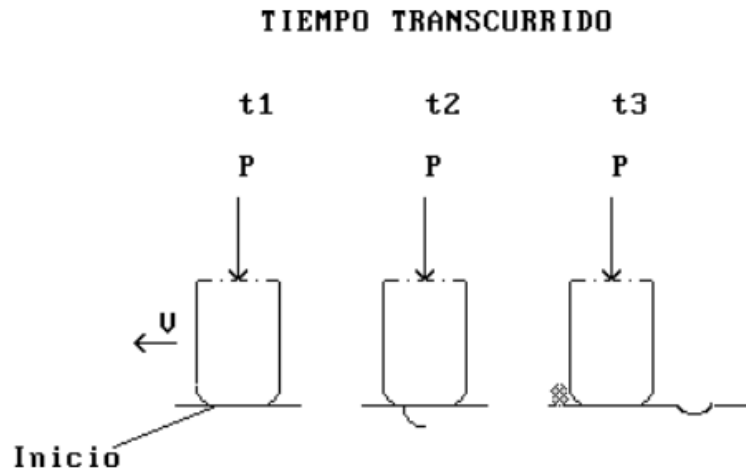


Figura 11: Desgaste por fatiga superficial[35].

CAPITULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Introducción

En este capítulo, se describen los materiales que se utilizaron en la realización de la investigación, así como los procedimientos y técnicas experimentales de síntesis y caracterización para la obtención del biomaterial compuesto constituido de nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro como refuerzo de la matriz polimérica de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE).

3.1.1. Preparación de muestras

En la preparación de los compuestos se empleó un Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular sin aditivos marca Aldrich, las propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 3. Las nanopartículas de TiO₂ blanco empleadas son comerciales con un tamaño de partícula de 60 – 80 nm.

Tabla 3: Propiedades del UHMWPE según la hoja técnica del proveedor.

Formato	Polvo
Peso Molecular	Promedio (3,000,000-6,000,000)
Dureza	52 HRC (ASTM D-785)
Coefficiente de Fricción Estático	0.2-0.25 (Bola de Acero Inoxidable) 23 °C ASTM D1894
Coefficiente de Fricción Dinámico	0.15-0.2 (Bola de Acero Inoxidable) 23 °C ASTM D1894
Temperatura de Transición	Temperatura de reblandecimiento 136 °C (ASTM D1525B). T _m – 138 °C (DSC)
Densidad	0.94g/ml a 25 °C

3.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO₂ negras por irradiación láser

Las nanopartículas de TiO₂ negro se obtuvieron por irradiación láser de TiO₂ blanco dispersado en agua (0.15 g de nanopartículas de TiO₂ blanco en 10 ml de agua desionizada). La solución se sometió a ultrasonido durante 15 minutos y se irradió empleando un láser Nd: YAG a una longitud de onda de 532 nm, duración del pulso de 10 ns, una frecuencia de 10 Hz, una

energía de pulso de 350 mJ y un tiempo de irradiación de 90 minutos. En la Figura 12 se muestra el láser empleado. Después de obtener las nanopartículas de TiO_2 negro se procedió mediante drop-casting a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ a la obtención de las nanopartículas en polvo.



Figura 12: Láser Nd: YAG empleado para la obtención de las nanopartículas de TiO_2 negro.

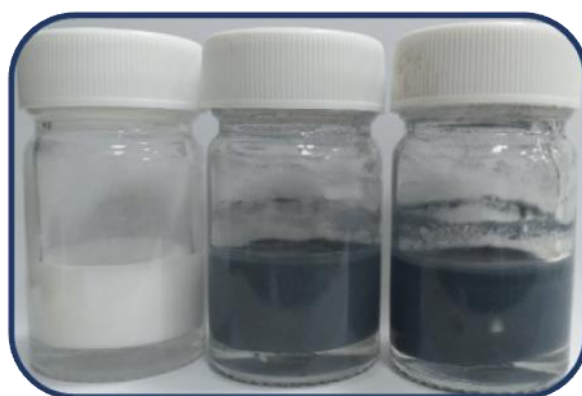


Figura 13: Solución preparada con NPs de TiO_2 blanco y solución irradiada (NPs de TiO_2 Negro).

3.1.3. Preparación de los polvos de UHMWPE con las nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro

En el proceso de mezclado del polvo de UHMWPE con las nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro se emplearon diferentes concentraciones, las cuales se pueden apreciar en la Tabla 4. Los polvos de NPs de TiO_2 blanco y TiO_2 negro fueron dispersados en acetona manteniendo la relación de dilución 1:1000 para cada concentración durante 30 minutos, para ello se empleó un procesador ultrasónico como se muestra en la Figura 14. El polvo de

UHMWPE se mezcló en acetona, a esta mezcla se le agregó las nanopartículas una vez que fueron dispersadas como se puede apreciar en la Figura 15. Esta mezcla se estuvo agitando a temperatura ambiente hasta que la acetona fue evaporada en su totalidad. La mezcla de los polvos obtenidos fueron secados en una mufla a una temperatura de 60 °C durante 24 horas con el objetivo de eliminar la humedad presente en estos materiales.

Tabla 4: Concentraciones de NPs empleadas en la preparación de las muestras.

Materiales	0.1 % wt.	0.3 % wt.	0.5 % wt.	0.8 % wt.	1 % wt.
UHMWPE	2.4975 g	2.4925 g	2.4875 g	2.480 g	2.4750 g
NPs de TiO₂ blanco	0.0025 g	0.0075 g	0.0125 g	0.020 g	0.025 g
NPs de TiO₂ negro	0.0025 g	0.0075 g	0.0125 g	0.020 g	0.025 g

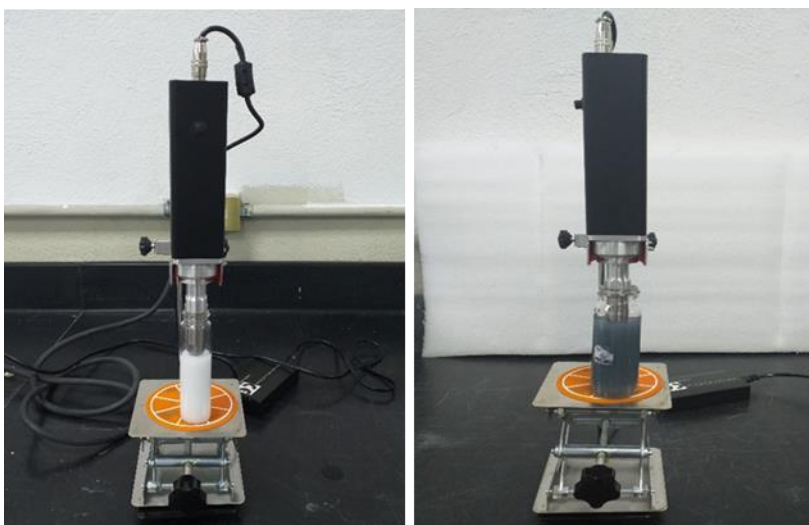


Figura 14: Procesador ultrasónico empleado para dispersar los nanopolvos de TiO₂ blanco y TiO₂ negro.



Figura 15: Mezcla del polvo de UHMWPE con las nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro.

3.1.4. Preparación de las muestras por prensado en caliente

Las mezclas obtenidas se procesaron mediante prensado en caliente utilizando una prensa de montaje de muestras, como se puede apreciar en la Figura 16. La temperatura de prensado fue de $180\text{ }^\circ\text{C}$. Se colocó aproximadamente 2.5 g de muestra en el cañón de la máquina, la cual fue calentada a la temperatura de moldeo correspondiente para el UHMWPE ($180\text{ }^\circ\text{C}$); posteriormente se deja reblandecer el material por 15 minutos ejerciendo una presión de 15 MPa. El enfriamiento se realizó manteniendo la presión sostenida mediante recirculación de agua por el sistema de la máquina por 5 minutos. Las muestras obtenidas para cada una de las composiciones se presentan en la Figura 17, estas probetas presentan un diámetro de 30 mm y un espesor de 4 mm.



Figura 16: Prensa de montaje de muestras empleadas en el proceso de prensado en caliente.

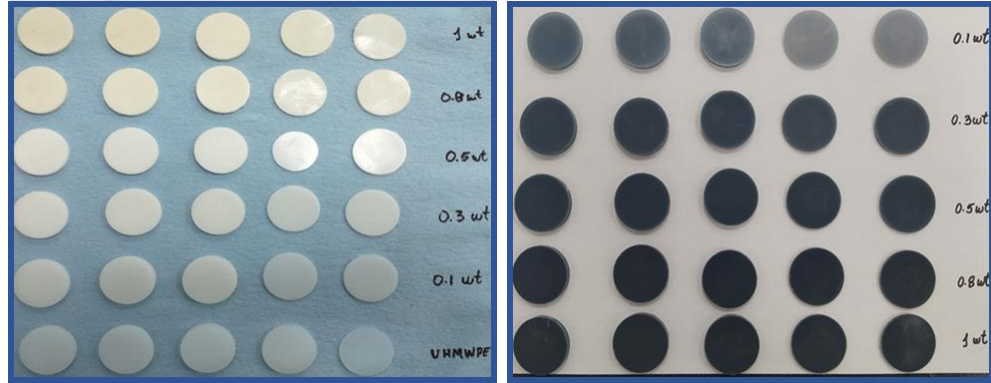


Figura 17: Muestras obtenidas por el proceso de prensado en caliente para cada una de las concentraciones de nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro en la matriz polimérica.

3.2. Caracterización

Las nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro y los compuestos de UHMWPE se caracterizaron empleando las diferentes técnicas de caracterización que se describen a continuación.

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de las nanopartículas del TiO_2 blanco y TiO_2 negro se caracterizó por el microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo de ultra alta resolución (Hitachi SU8020) (Figura 18), ubicado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDET) de FIME, UANL. Para estas caracterizaciones se emplearon los detectores de electrones secundarios (SE), a un voltaje de aceleración de 2kV y una corriente de $10\mu\text{A}$, las imágenes se tomaron a altas magnificaciones.



Figura 18: Microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo Hitachi SU8020.

3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de fases y la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro se investigaron mediante un difractómetro de rayos X (DRX) marca PANalytical-Empyrean del CIHA, FIME, UANL (Figura 19). El tipo de radiación utilizada fue CoK α ($\lambda=0.1608$ nm). Los patrones de difracción de DRX se adquirieron en un rango de 2θ de 20°- 80°.



Figura 19: Difractómetro de Rayos X marca PANalytical-Empyrean.

3.2.3. Espectroscopía de Raman

El análisis espectral Raman de las nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro se realizó en un Microscopio Thermo Scientific DXR Raman (Figura 20) para determinar las vibraciones

moleculares presentes en estos nanomateriales. La obtención de los espectros de las muestras como polvos de NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro se realizó en un rango de 1000 a 100 cm⁻¹.



Figura 20: DXR Raman Microscope by Thermo Scientific.

3.2.4. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras preliminares obtenidas del proceso de prensado en caliente fueron caracterizadas por FTIR para determinar los grupos funcionales del polímero, así como para determinar si ocurría fenómenos de oxidación del polímero después del proceso de fundición con los parámetros establecidos (temperatura de prensado, tiempo de reblandecimiento y tiempo de enfriamiento). La obtención de los espectros se realizó en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.3. Propiedades Mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las probetas de los materiales compuestos de UHMWPE, nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro. Las muestras, con dimensiones de 30 mm de diámetro y 4 mm de espesor fueron preparadas para las siguientes pruebas mecánicas.

3.3.1. Microdureza

El análisis de microdureza se realizó en un microdurómetro digital HMV-2 *Shimadzu* como se puede apreciar en la Figura 21. Para ello se usó una carga de 490 mN y un tiempo de 15 segundos. Los resultados reportados son el resultado del promedio de 15 repeticiones por muestra.



Figura 21: Microdurómetro digital HMV-2 Shimadzu

3.3.2. Pruebas de Desgaste “Ball on Disc”

Para el análisis tribológico se utilizan muestras con un diámetro de 30 mm y un espesor de 4 mm previamente elaboradas con diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro. Las probetas se fijaron en la Máquina *Ball on Disc STT* que se encuentra ubicada en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDET) de FIME, UANL. Las bolas empleadas para el análisis fueron de acero inoxidable como establece la norma ASTM-G99, como se puede apreciar en la Figura 22. La máquina de ensayos tribológicos *Ball on Disc* tiene acoplado una celda de carga que registra el valor de la fuerza de rozamiento, y un ordenador como centro de cómputo para el procesado y recolección de datos como se puede apreciar en la Figura 23.

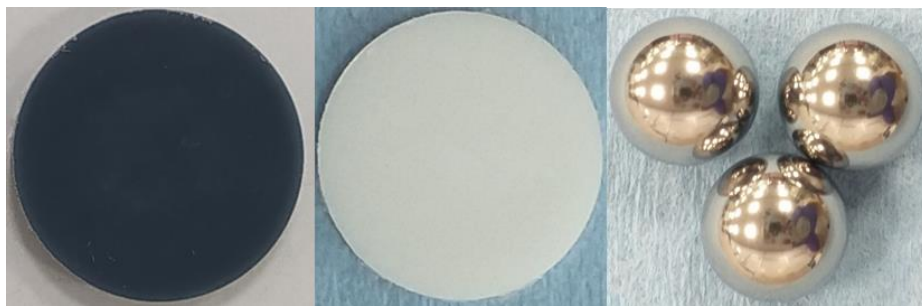


Figura 22: Muestras y bolas de acero inoxidable empleadas en el análisis tribológico.



Figura 23: Máquina de ensayos tribológicos Ball on Disc STT.

Luego de realizar un análisis de la bibliografía se proponen y calculan los parámetros para llevar a cabo el análisis tribológico; los mismos se citan en la Tabla 5.

Tabla 5: Parámetros iniciales para las pruebas tribológicas.

Parámetros iniciales	Valor
Velocidad	250[rpm] – 26.16[rad/s]
Tiempo	45[minutes] - 2700[s]
Distancia	0.530[km] - 530[m]
Carga	30 [N]

Se realizaron 3 corridas por concentración de nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro y UHMWPE puro con el objetivo de obtener mejores resultados estadísticos. Las imágenes de las probetas después de realizar el análisis tribológico fueron tomadas con una cámara digital SUPEREYES. El diámetro y ancho de la huella fue calculada a través de un proceso de medición digital con la ayuda del software SUPEREYES como se puede apreciar en la Figura 24.

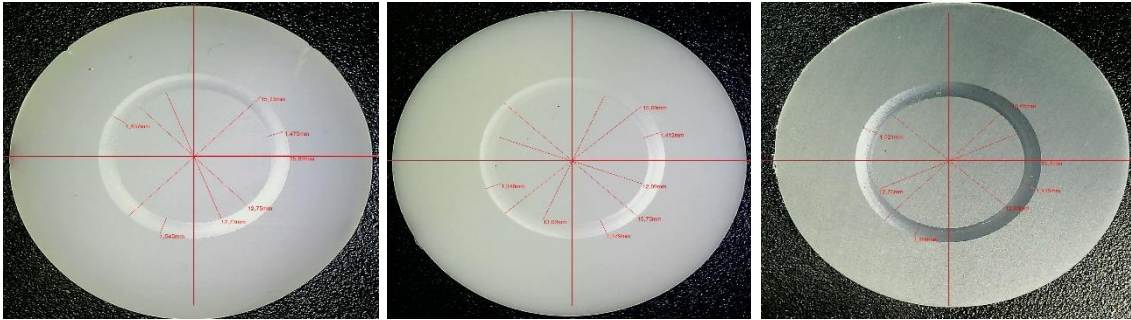


Figura 24: Mediciones de las probetas con el software SUPEREYES.

Para el cálculo de la pérdida volumétrica de material se emplearon los parámetros (radio y ancho de la huella) calculados con la ayuda del software *SUPEREYES* y la ecuación de desgaste según la norma ASTM- G99 sin considerar desgaste en la bola (por la diferencia significativa de dureza entre las probetas y la bola de acero).

$$\text{Pérdida de Volumen en el Disco} = 2\pi R[r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2}]$$

donde:

R = Radio de la huella [mm]

d = Ancho de huella [mm]

r = radio de la Bola [mm]

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Introducción

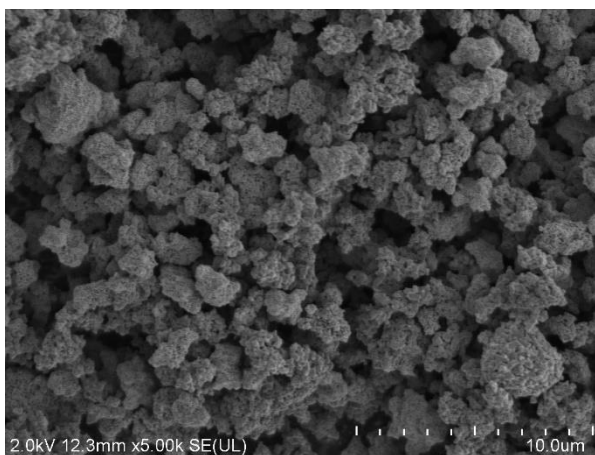
Este capítulo está dirigido a la presentación e interpretación de los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento tribológico y mecánico del UHMWPE reforzado con nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro. De las caracterizaciones realizadas se extrajo la información de interés para la presente investigación, como son morfología y composición en fases de las nanopartículas empleadas, así como los grupos funcionales presentes en el polímero y las propiedades mecánicas y tribológicas del material compuesto.

4.2. Caracterización de las NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro

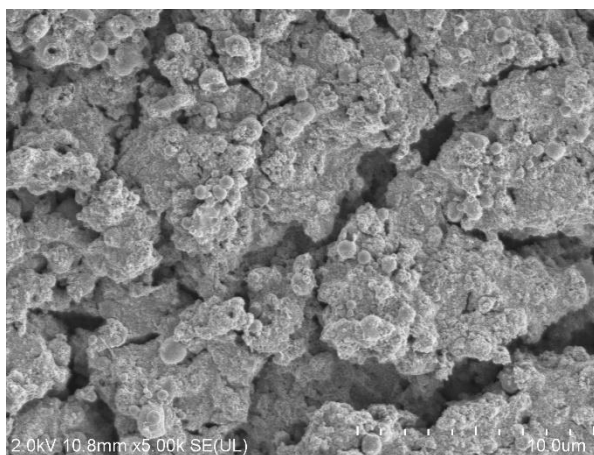
4.2.1. Caracterización topográfica y morfológica

De acuerdo con lo planteado en el capítulo anterior las nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). En la Figura 26 se pueden apreciar las micrografías obtenidas por MEB para ambos nanopolvos empleando diferentes magnificaciones y a escalas de 10 µm, 5 µm, 2 µm y 1 µm.

NPs TiO₂ Blanco



NPs TiO₂ Negro



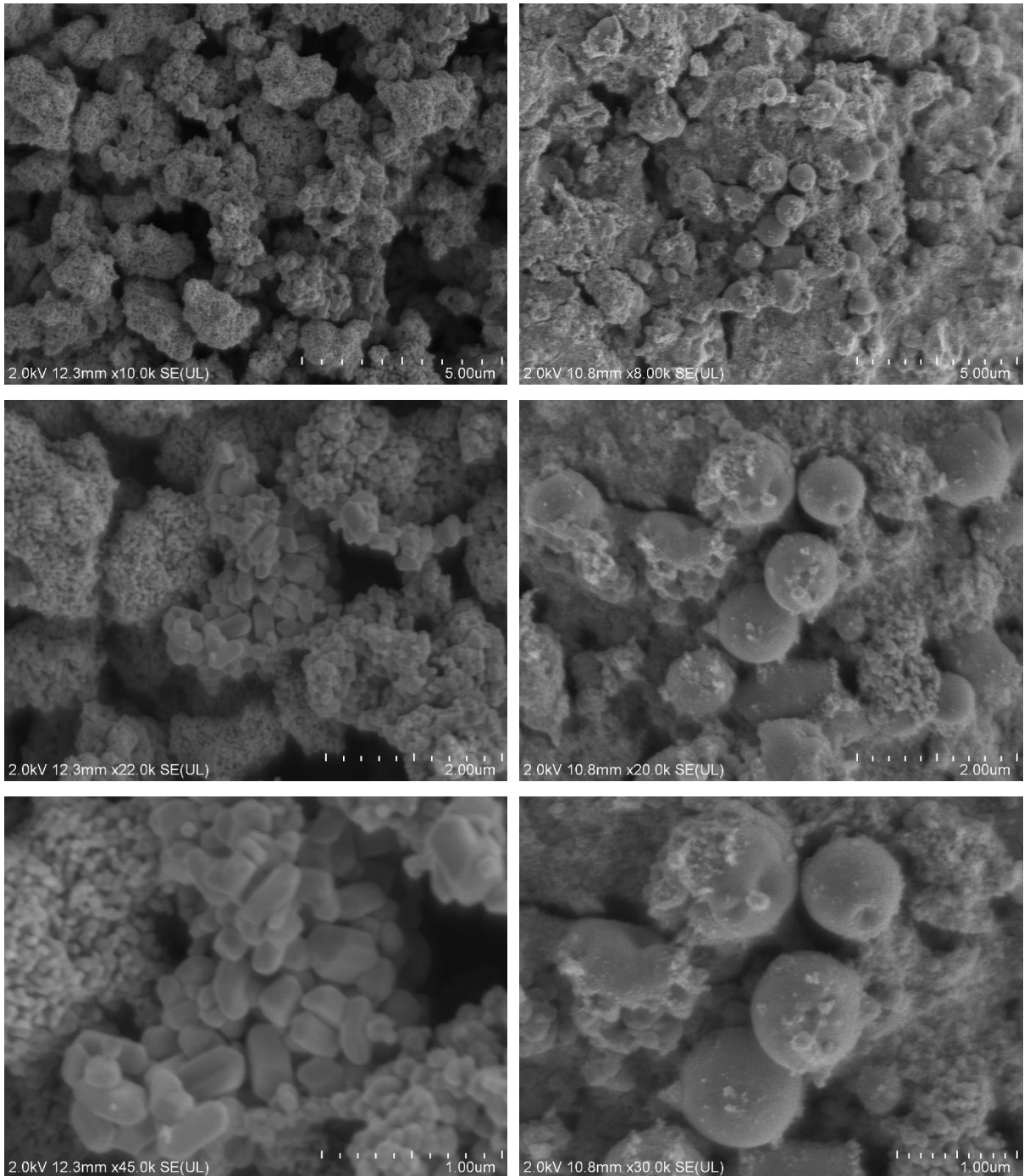


Figura 25: Micrografía de SEM de las NPs TiO₂ blanco y TiO₂ negro.

Se puede observar que las nanopartículas de TiO₂ blanco (columna de la izquierda) presentan una morfología como polvos finos con algunas formas rectangulares, así como formas con bordes y esquinas. También se observan nanopartículas esféricas. Después de 90 minutos

de irradiación láser a las nanopartículas de TiO₂ blanco se obtuvo el TiO₂ negro con una morfología totalmente distinta. Se puede apreciar que las nanopartículas de TiO₂ negro (columna de la derecha) presentan una morfología esférica. Para estas muestras podemos ver algunas nanopartículas esféricas más grandes que se forman a expensas de algunas nanopartículas de TiO₂ más pequeñas o aglomeradas.

Estos cambios de morfología pueden estar atribuidos a la absorción de la energía del fotón láser (incluso absorción no lineal y calentamiento / fusión de las nanopartículas) y cambios en su fase y estructura cristalina[11].

4.2.2. Caracterización mediante la Técnica de Difracción de Rayos X

Los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X correspondientes a las nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro se pueden apreciar en las Figuras 26 y 27. El patrón de difracción del TiO₂ blanco (Figura 26) indica la presencia de la fase anatasa (PDF 01-073-1764) y la fase rutilo (PDF 04-004-4337). Cada pico fue identificado con los índices de Miller correspondiente a los planos cristalinos que difractaron en el material y con las letras A y R identificando las iniciales de cada fase (anatasa y rutilo). Se observó una mayor intensidad de la fase anatasa (marcada como A y en color rojo) lo que indica que esta fase domina la fase rutilo (marcada como R y en color azul). Se realizó un análisis de cuantificación de fases para el TiO₂ blanco donde se observa un 56 % de fase anatasa (Figura 26, color rojo) y un 44 % de fase rutilo (Figura 26, color azul) lo que corrobora como fase principal para las nanopartículas de TiO₂ blanco la fase anatasa.

En la Figura 27 se puede apreciar el patrón de difracción de las nanopartículas de TiO₂ negro obtenidas por irradiación láser. El patrón de difracción indica la presencia de la fase anatasa (PDF 03-065-5714) y la fase rutilo (PDF 04-007-8887). Cada pico fue identificado con los índices de Miller correspondiente a los planos cristalinos que difractaron en el material y con las letras A y R identificando las iniciales de cada fase (anatasa y rutilo). Se observó una mayor intensidad en los picos pertenecientes a la fase rutilo (marcada como R y en color azul) y un ligero ensanchamiento debido a la formación de fase rutilo y nanomateriales amorfos. Se realizó un análisis de cuantificación de fases para el TiO₂ negro donde se observa un 59 % de fase rutilo (Figura 27, color azul) y un 41% de fase anatasa (Figura 27, color rojo) lo que corrobora como fase principal para las nanopartículas de TiO₂ negro la fase rutilo.

Los cambios de fases y morfología durante la irradiación láser pueden ser atribuidos a la presencia de fases mixtas, el tamaño de partícula, la morfología y la fluencia de la energía del láser. La morfología del polvo de TiO₂ blanco y el tamaño de las partículas podrían haber ayudado con un punto de fusión más bajo para el cambio de fase y morfología durante el tiempo de irradiación. La presencia de nanopartículas más pequeñas y grandes / aglomeradas, sus morfologías, así como la presencia de una fase anatasa menos estable en el TiO₂ blanco, podrían haber ayudado al calentamiento, nucleación y crecimiento de las nanopartículas de TiO₂ modificado. [11].

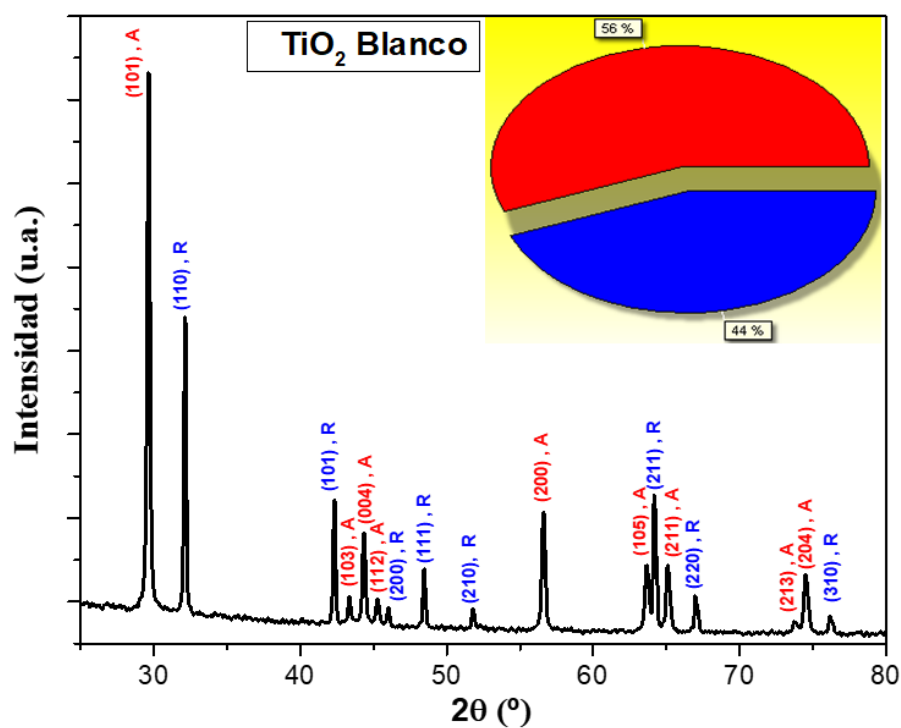


Figura 26: Difractograma de DRX de las nanopartículas de TiO₂ blanco.

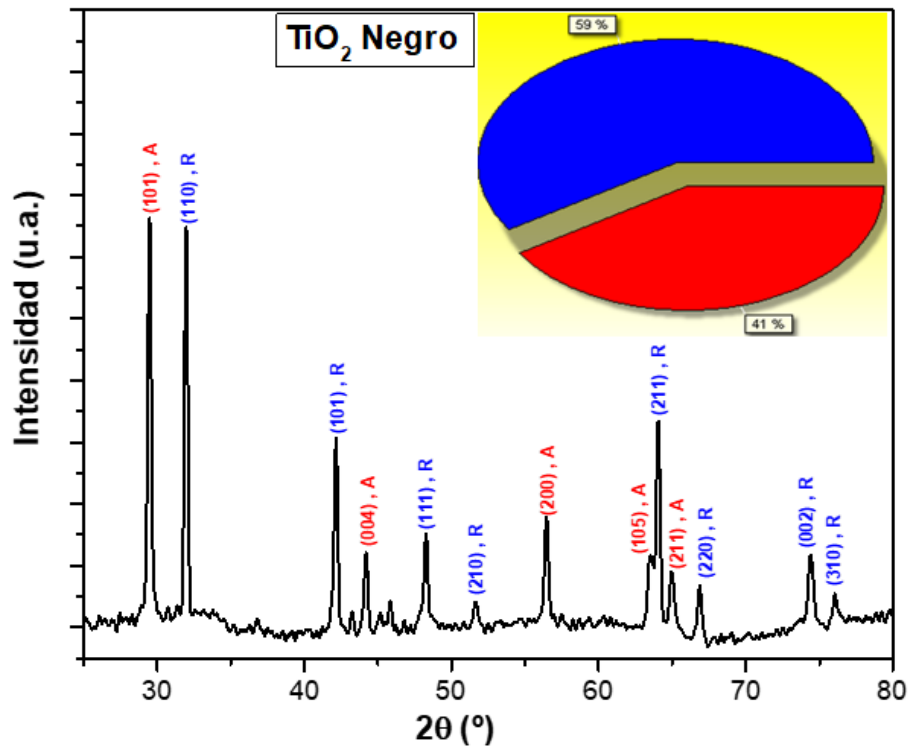


Figura 27: Difractograma de DRX de las nanopartículas de TiO_2 negro

4.2.3. Caracterización por Espectroscopía Raman

Las nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro se analizaron mediante espectroscopía Raman para determinar las vibraciones moleculares presentes en estos materiales. La Figura 28 muestra los espectros Raman y los valores que corresponden a cada vibración molecular identificada en estas muestras. Las frecuencias vibratorias de los picos principales observados para el TiO_2 blanco son 143, 196 (un pico pequeño), 395, 445, 515, 635 cm^{-1} como se indica en la figura 28. Las asignaciones de picos son el modo activo Raman E_g (143 y 196 cm^{-1}), modo B_{1g} (395 cm^{-1}), modo E_g (445), modo A_{1g} (515 cm^{-1}) y modo E_g (635 cm^{-1}) respectivamente [11, 36]. Estos picos están en completo acuerdo con los picos Raman del TiO_2 anatasa exceptuando el modo Raman E_g (445 cm^{-1}) que corresponde al TiO_2 rutilo. Para las muestras de TiO_2 negro irradiadas con láser se identificaron las siguientes frecuencias vibratorias 143, 196, 235, 395, 445, 515, 612 y 632 cm^{-1} . Las asignaciones de picos son el modo activo de Raman E_g (143 y 196 cm^{-1}), modo B_{1g} (395 cm^{-1}), modo A_{1g} (516 cm^{-1}) y modo E_g (635 cm^{-1}) para el TiO_2 anatasa

y los modos, E_g (445 cm^{-1}), modo A_{1g} (612 cm^{-1}) y procesos de fotones múltiples (235 cm^{-1}) para el TiO_2 rutilo[11, 36]. Según los espectros la vibración 143 cm^{-1} es dominante para ambos nanomateriales, aunque la composición de las fases varía. Los resultados del análisis de Raman corroboran el hecho de que hay modificaciones en la estructura cristalina y las fases de las nanopartículas de TiO_2 .

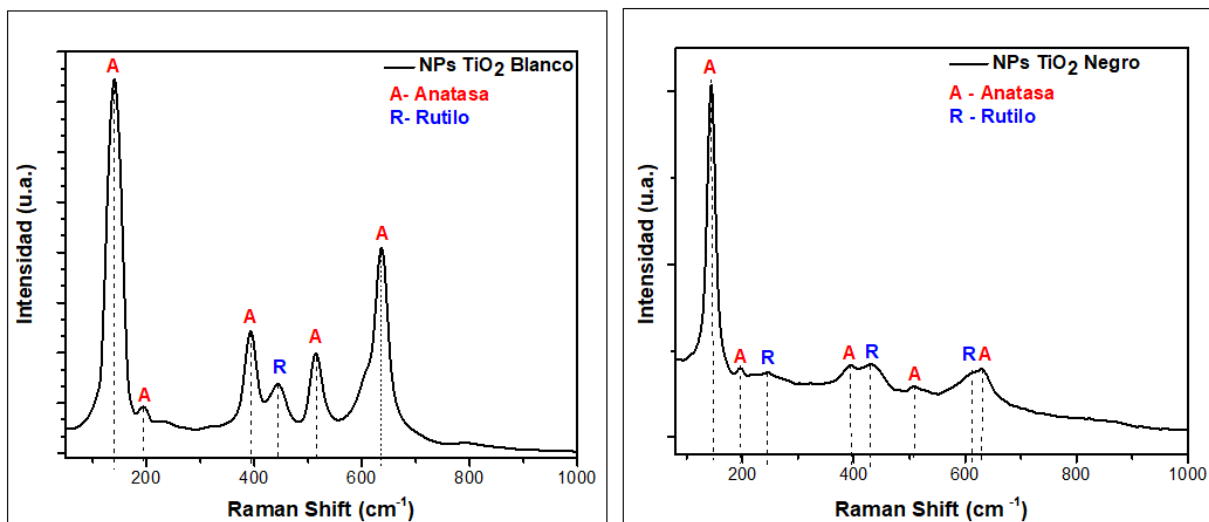


Figura 28: Espectros Raman de las nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro.

4.3. Caracterización de los materiales compuestos de UHMWPE reforzados con NPs de TiO_2 blanco y TiO_2 negro

4.3.1. Resultados de la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras preliminares obtenidas del proceso de prensado en caliente fueron caracterizadas por FTIR para determinar los grupos funcionales del polímero, así como para evaluar si ocurría fenómenos de oxidación después del proceso de fundición con los parámetros establecidos (temperatura de prensado, tiempo de reblandecimiento y tiempo de enfriamiento). Se ha reportado que el desgaste del polietileno está estrechamente relacionado con la composición química, las propiedades físicas y mecánicas del material y además se relaciona con la ocurrencia del fenómeno de oxidación ya sea por humedad o durante la etapa de procesamiento. Para descartar la ocurrencia de este fenómeno se analizaron tres muestras

obtenidas por el proceso de prensado en caliente a una temperatura de 180 °C, a un tiempo de reblandecimiento de 15 minutos y con un tiempo de enfriamiento de 5 minutos. Para este caso se obtuvo una muestra de UHMWPE puro, una muestra de UHMWPE reforzada con nanopartículas de TiO₂ blanco y una muestra de UHMWPE reforzada con nanopartículas de TiO₂ negro bajo los parámetros de prensado en caliente mencionados con anterioridad. En la Figura 29 se pueden apreciar los espectros FTIR de las muestras de UHMWPE. En estos espectros no se observa el pico de oxidación el cual aparece en el polietileno entre los 1720 y 1730 cm⁻¹ [6, 37, 38]. En base a este análisis se descartó una posible oxidación del polímero ya sea por humedad o por los parámetros establecidos en la etapa de procesamiento mediante el proceso de prensado en caliente.

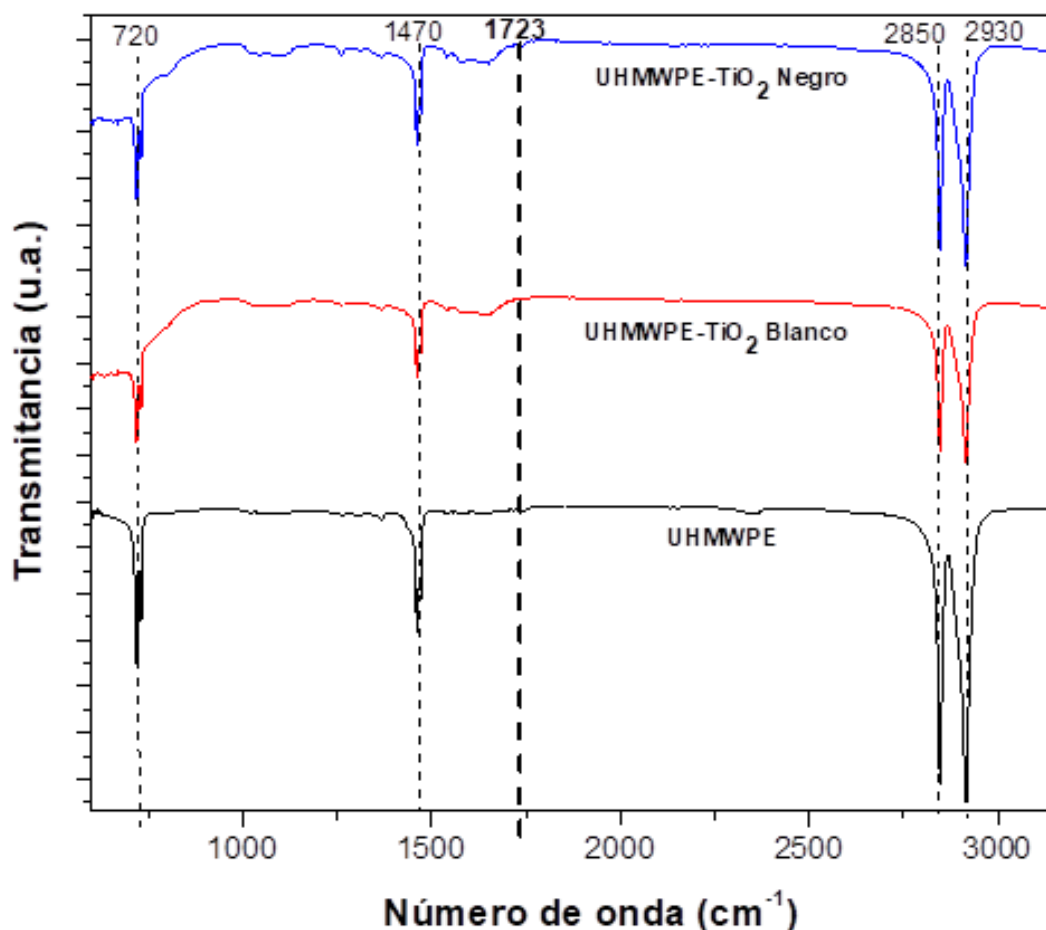


Figura 29: Espectros de FTIR de las muestras preliminares para evaluar el fenómeno de oxidación.

4.3.2. Resultado de las pruebas mecánicas

La caracterización mecánica de las muestras se realizó mediante pruebas de microdureza con el fin de evaluar la influencia de las nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro utilizadas como refuerzo en la matriz polimérica, así como, los diferentes porcentajes empleados y su impacto en las pruebas de desgaste.

4.3.2.1. Resultados de las pruebas de microdureza

En la Figura 30 se puede observar el comportamiento de la microdureza en los compuestos poliméricos obtenidos. Se realizaron 15 mediciones por muestra para aumentar la confiabilidad en los resultados. Se puede apreciar que tanto para las muestras reforzadas con nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro hubo un aumento de la microdureza en comparación con el UHMWPE puro. Los mayores valores de microdureza se obtuvieron para las muestras reforzadas con 0.8 y 1 wt% en peso de nanopartículas de TiO₂ blanco con valores de 4.07 ± 0.15 Hv y 4.19 ± 0.12 Hv respectivamente.

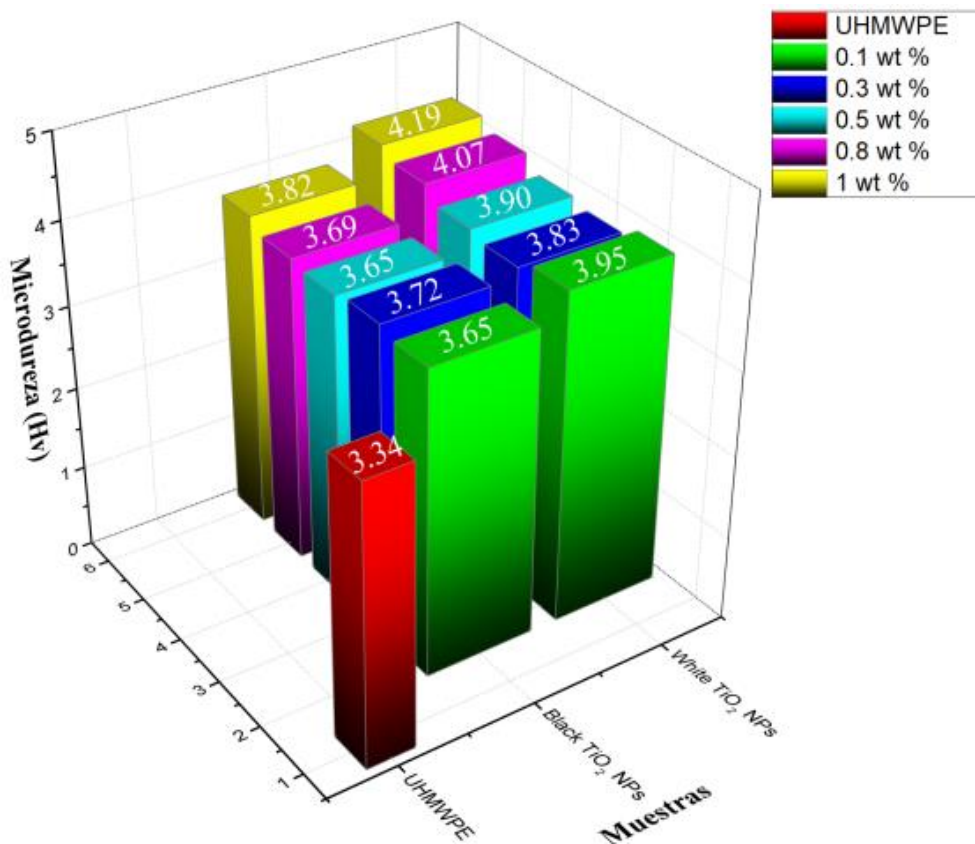


Figura 30: Valores de microdureza en Vickers de los compuestos poliméricos.

En las Tablas 6 y 7 se muestran los promedios de las 15 mediciones realizadas a cada una de las concentraciones empleadas, así como la desviación estándar de los resultados obtenidos.

Tabla 6: Resultados estadísticos de la microdureza para las muestras reforzadas con NPs de TiO₂ blanco.

Muestras	Microdurezas (Hv)	Desviación estándar
UHMWPE	3.34	0.13
0.1 wt%	3.95	0.09
0.3 wt%	3.83	0.09
0.5 wt%	3.90	0.11
0.8 wt%	4.07	0.15
1 wt%	4.19	0.12

Tabla 7: Resultados estadísticos de la microdureza para las muestras reforzadas con NPs de TiO₂ negro.

Muestras	Microdurezas (Hv)	Desviación estándar
UHMWPE	3.34	0.13
0.1 wt%	3.65	0.06
0.3 wt%	3.71	0.06
0.5 wt%	3.65	0.07
0.8 wt%	3.69	0.08
1 wt%	3.82	0.11

4.3.2.2. Resultados de las Pruebas Tribológicas

A continuación, se presentan los resultados de la prueba tribológica *Ball on Disc* realizada a las muestras de UHMWPE puro y las muestras reforzadas con nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro con diferentes concentraciones.

Resultados de las pruebas de desgaste

En las Figuras 31 y 32 se muestran las imágenes de las probetas después de realizar las pruebas de desgaste. A partir de estas imágenes y con la ayuda del software SUPEREYES se determinó el ancho y el diámetro de la huella de cada una de las muestras estudiadas.

Para el cálculo de la pérdida volumétrica del material se emplearon los parámetros registrados (radio y ancho de la huella) y la ecuación de desgaste según la norma ASTM- G99.

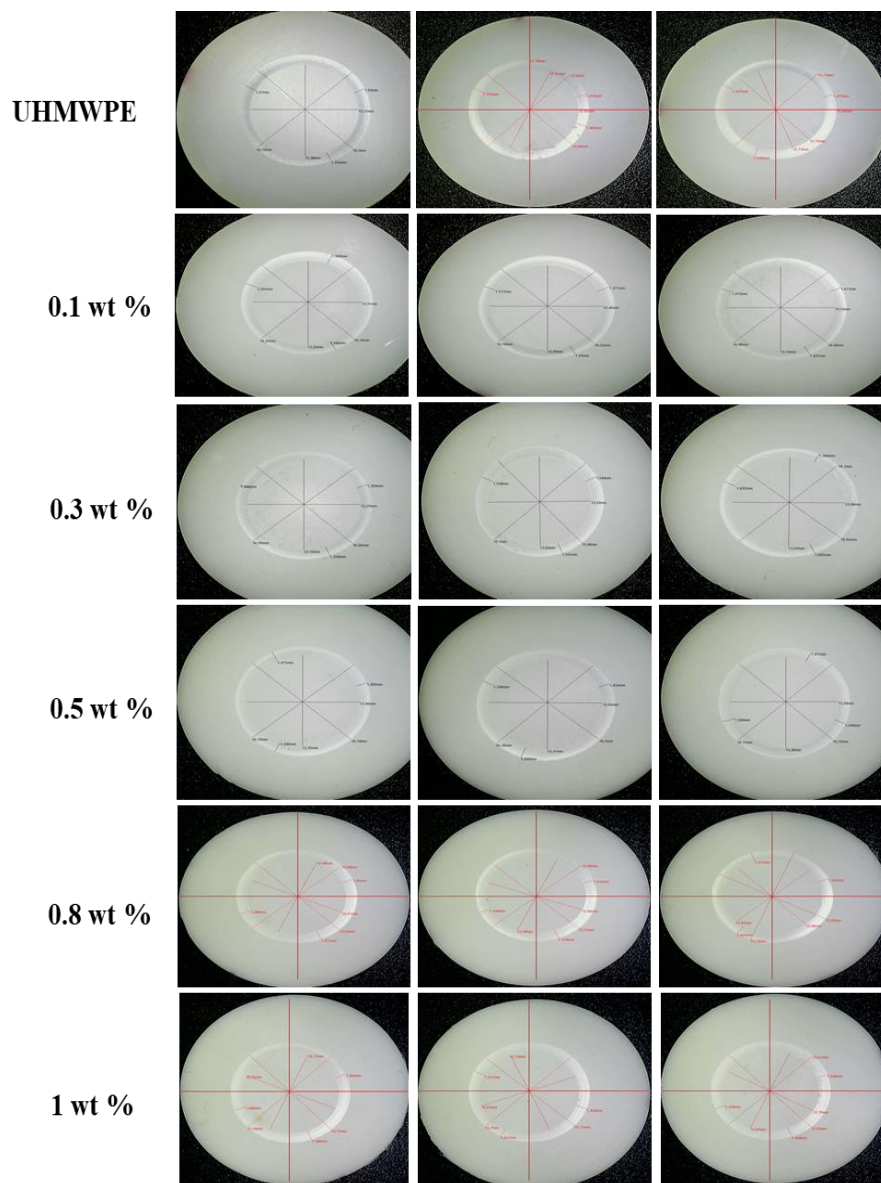


Figura 31: Imágenes de las probetas de UHMWPE Puro y UHMWPE reforzada con NPs de TiO₂ blanco obtenidas por una cámara digital SUPEREYES.

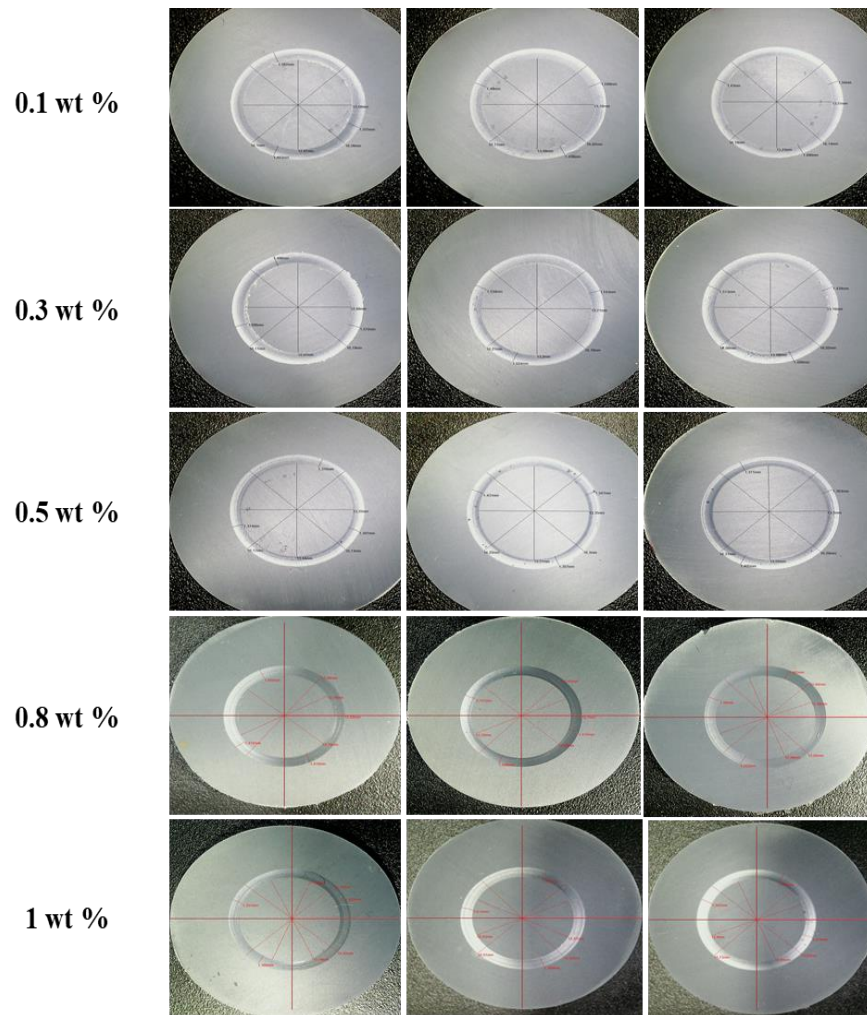


Figura 32: Imágenes de las probetas de UHMWPE reforzada con NPs de TiO₂ negro obtenidas por una cámara digital SUPEREYES.

En la Tabla 8, se muestra un promedio de los parámetros geométricos de las huellas de desgaste medidos para cada una de las muestras. A partir de los parámetros radio de la huella (R), radio de la bola (r) y ancho de la huella (d) se determinó la pérdida de volumen para las tres réplicas realizadas por concentración. Se puede apreciar que las muestras reforzadas con 0.8 y 1 wt% de nanopartículas de TiO₂ blanco y TiO₂ negro presentan un radio de la huella (R) menor que las muestras que se reforzaron con concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 wt% de ambas nanocargas. El radio de la huella (R) menor se encuentra en las muestras reforzadas con 0.8 wt% de NPs de TiO₂ negro con un valor promedio de 7.857 mm mientras que el mayor valor se

encuentra en las muestras reforzadas con 0.5 wt% de NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro con un valor promedio de 8.115 mm y 8.118 mm respectivamente. Por otro parte, se observó que las muestras reforzadas con 0.5 wt% de NPs de TiO₂ negro presentaron un ancho de la huella (d) menor que las demás concentraciones estudiadas para ambas nanocargas; con un valor promedio de 1.389 mm. El ancho de la huella (d) mayor se encuentra en las muestras reforzadas con 0.3 wt% de NPs de TiO₂ negro con un valor promedio de 1.558 mm.

Tabla 8: Resultados estadísticos de los parámetros geométricos empleados para calcular la pérdida de volumen del material.

Replica 1											
	UHMWPE	0.1 wt% - Negro	0.1 wt% - Blanco	0.3 wt% - Negro	0.3 wt% - Blanco	0.5 wt% - Negro	0.5 wt% - Blanco	0.8 wt% - Negro	0.8 wt% - Blanco	1 wt% - Negro	1 wt% - Blanco
R [mm]	7.865	8.0475	8.095	8.075	8.0175	8.075	8.0925	7.82	7.88	7.92	7.8175
r [mm]	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550
d [mm]	1.412	1.576	1.5585	1.634	1.391	1.3855	1.4585	1.4305	1.4605	1.4105	1.505
V-Loss [mm ³]	2.099023065	2.989988923	2.908160123	3.345328354	2.045369293	2.035622061	2.381000001	2.170406361	2.328062018	2.10695041	2.52803179
Replica 2											
	UHMWPE	0.1 wt% - Negro	0.1 wt% - Blanco	0.3 wt% - Negro	0.3 wt% - Blanco	0.5 wt% - Negro	0.5 wt% - Blanco	0.8 wt% - Negro	0.8 wt% - Blanco	1 wt% - Negro	1 wt% - Blanco
R [mm]	7.838	8.0325	8.105	8.0975	8.02	8.13	8.17	7.8375	7.86	7.99	7.8525
r [mm]	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550
d [mm]	1.510	1.5345	1.494	1.5405	1.545	1.394	1.4965	1.468	1.4455	1.511	1.4795
V-Loss [mm ³]	2.559939537	2.75392915	2.563743483	2.809035441	2.806699249	2.087561043	2.59734713	2.351488757	2.251094701	2.61495805	2.41199486
Replica 3											
	UHMWPE	0.1 wt% - Negro	0.1 wt% - Blanco	0.3 wt% - Negro	0.3 wt% - Blanco	0.5 wt% - Negro	0.5 wt% - Blanco	0.8 wt% - Negro	0.8 wt% - Blanco	1 wt% - Negro	1 wt% - Blanco
R [mm]	8.108	8.08	8.03	8.025	8.0375	8.15	8.085	7.915	7.89	7.89	7.785
r [mm]	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550
d [mm]	1.470	1.463	1.472	1.4995	1.6235	1.388	1.5275	1.5315	1.4625	1.461	1.4275
V-Loss [mm ³]	2.442488043	2.39947272	2.429062938	2.566680832	3.265736559	2.06570574	2.734022146	2.697698443	2.34063954	2.3334197	2.14708134
Promedios	2.367150215	2.714463598	2.633655515	2.907014876	2.705935034	2.062962948	2.570789759	2.406531187	2.306598753	2.35177605	2.36236933

El desgaste volumétrico de todas las muestras estudiadas se muestra en la Figura 33. Se puede observar que las muestras reforzadas con 0.5 wt% de NPs de TiO₂ negro mostraron menor pérdida de volumen que el UHMWPE puro. Las composiciones de 0.8 wt% de NPs de TiO₂ blanco y 1 wt% de NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro mostraron una ligera tendencia a disminuir la pérdida de volumen en comparación con el UHMWPE en estado puro, no ocurriendo de la misma forma para las demás concentraciones estudiadas. Estos resultados podrían estar asociados a la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica.

Se ha reportado que las partículas de refuerzos homogéneamente dispersas en la matriz polimérica son los parámetros decisivos para las propiedades mecánicas, la resistencia al desgaste y las propiedades físicas. La adhesión de la matriz de refuerzo es el parámetro clave

para el desempeño del compuesto, ya que la falta de resistencia interfacial da como resultado una falla del compuesto[5, 39].

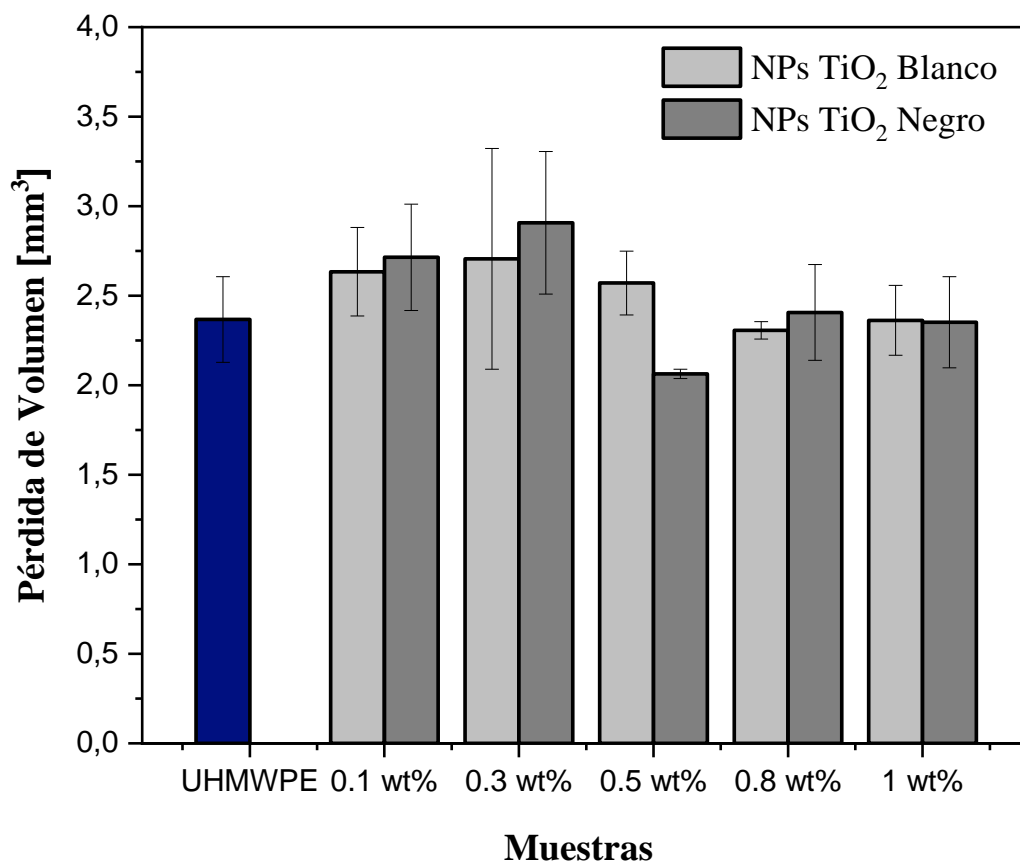


Figura 33: Desgaste volumétrico del UHMWPE puro y las muestras reforzadas con NPs de TiO_2 blanco y TiO_2 negro.

En las Tablas 9 y 10, se muestran los resultados promedios de pérdidas de volumen (mm^3) para las muestras de UHMWPE reforzadas con nanopartículas de TiO_2 blanco y TiO_2 negro, así como la desviación estándar para cada uno de los valores reportados para cada concentración empleada.

Tabla 9: Resultados del desgaste volumétrico de las muestras de UHMWPE reforzadas con NPs de TiO_2 blanco.

Muestras	Pérdida de volumen (mm^3)	Desviación estándar
UHMWPE	2.37	0.23
0.1 wt%	2.63	0.24
0.3 wt%	2.70	0.61
0.5 wt%	2.57	0.17

0.8 wt%	2.30	0.04
1 wt%	2.36	0.19

Tabla 10: Resultados del desgaste volumétrico de las muestras de UHMWPE reforzadas con NPs de TiO₂ negro.

Muestras	Pérdida de volumen (mm ³)	Desviación estándar
UHMWPE	2.37	0.23
0.1 wt%	2.71	0.29
0.3 wt%	2.90	0.39
0.5 wt%	2.06	0.02
0.8 wt%	2.40	0.26
1 wt%	2.35	0.25

Resultados de Fricción en las pruebas *Ball on Disc*

Como se mencionó con anterioridad, la fricción es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro. Específicamente en la tribología se enfoca al análisis de la fricción sólida que se define como la resistencia al movimiento durante el deslizamiento o rodamiento que experimenta un cuerpo sólido al moverse sobre otro con el cual está en contacto. En las pruebas *Ball on Disc* desarrolladas, las probetas se mantuvieron girando a una velocidad de 250 rpm, bajo una carga de 30 N, una distancia de deslizamiento de 530 m y en contacto con bolas de acero inoxidable. En las Figuras 34 y 35 se pueden apreciar los valores correspondientes a los coeficientes de fricción de las muestras estudiadas. Todas las probetas antes de realizar las pruebas se sometieron a un acabado superficial con papel de carburo de silicio (SiC) de grado 1000 para lograr un contacto uniforme y evitar que la rugosidad influyera en los resultados del coeficiente de fricción.

En la Figura 34 se puede observar los coeficientes de fricción dinámicos correspondientes al UHMWPE puro y a las muestras reforzadas con NPs de TiO₂ blanco. Las muestras reforzadas con 0.1 wt%, 0.8 wt% y 1 wt% presentaron una disminución del coeficiente de fricción comparado con el UHMWPE en estado puro. El resto de las composiciones (0.3 y 0.5 wt%) exhibieron una tendencia a aumentar el coeficiente de fricción durante la prueba

alcanzando valores de 0.156 y 0.154 respectivamente. El menor coeficiente de fricción se registró para la composición de 0.8 wt% con un valor de 0.09 en comparación con el UHMWPE en estado puro que alcanzó un valor de 0.13.

En la Figura 35 se puede observar los coeficientes de fricción dinámicos correspondientes al UHMWPE puro y a las muestras reforzadas con NPs de TiO₂ negro. Las muestras reforzadas con 0.8 wt% y 1 wt% presentaron una disminución del coeficiente de fricción logrando valores de 0.11 y 0.10 respectivamente en comparación con el UHMWPE en estado puro que alcanzó valores de 0.13. Para el caso de las muestras reforzadas con 0.5 wt% se evidenció durante la prueba un comportamiento a disminuir el coeficiente de fricción logrando valores de 0.12. El resto de las composiciones (0.1 wt% y 0.3 wt%) exhibieron una tendencia a aumentar el coeficiente de fricción durante la prueba alcanzando valores de 0.146 y 0.147 respectivamente.

Comparando los coeficientes de fricción obtenidos para estos compuestos poliméricos arrojó como resultado que los menores coeficientes de fricción se alcanzaron para las muestras reforzadas con 0.8 wt% y 1wt% de NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro con valores de 0.09,0.11,0.107 y 0.10 respectivamente. Los mayores valores de coeficiente de fricción se alcanzaron para las muestras reforzadas con 0.3 y 0.5 wt% de NPs de TiO₂ blanco alcanzando valores de 0.156 y 0.154 respectivamente.

De acuerdo al comportamiento observado en la Figura 33 las muestras reforzadas con 0.5 wt% de NPs de TiO₂ negro mostraron significativamente menor pérdida de volumen que el UHMWPE puro y con respecto a las demás condiciones estudiadas. En la figura 35 se puede apreciar que esta concentración mostró un comportamiento diferente durante las pruebas de desgaste con una tendencia decreciente del coeficiente de fricción en comparación principalmente con el UHMWPE puro. Esto se podría atribuir a que la concentración 0.5 wt% de las muestras reforzadas con TiO₂ negro pudieron haber generado un material de transferencia en la bola de acero por mecanismo de adhesión con una mayor estabilidad mecánica provocando un contacto polímero contra polímero. Esto aunado a que las nanopartículas de refuerzo para esta condición se presentaron con morfología esférica; pudiendo presentarse un efecto de lubricación sólida tipo rodamiento que provocó una disminución del coeficiente de fricción dando como resultado una menor pérdida volumétrica de masa del polímero. El efecto de este

fenómeno pudiese observarse con mayor claridad en distancias recorridas más largas lo cual se recomienda para un futuro trabajo.

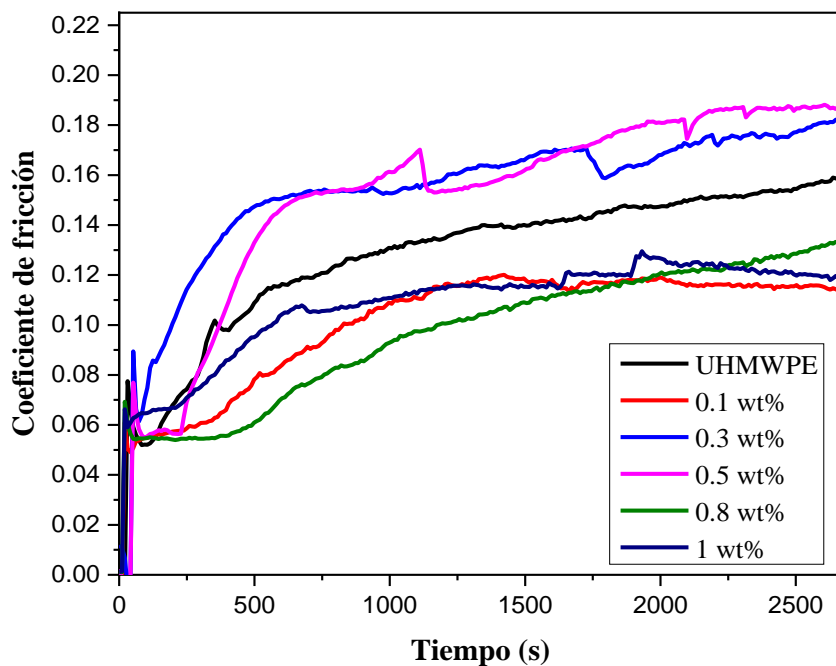


Figura 34: Coeficientes de fricción dinámicos correspondientes al UHMWPE puro y a las muestras reforzadas con NPs de TiO_2 blanco.

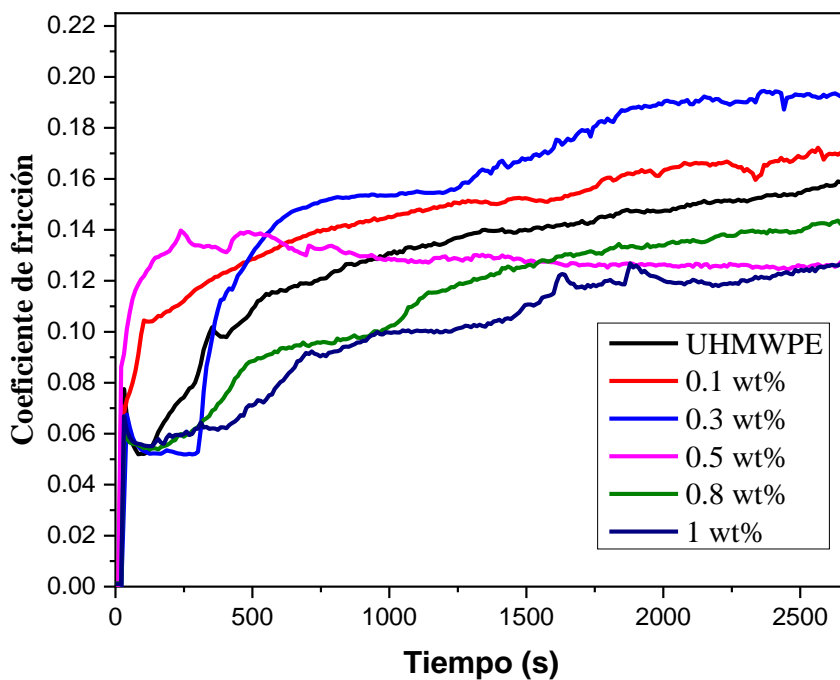


Figura 35: Coeficientes de fricción dinámicos correspondientes al UHMWPE puro y a las muestras reforzadas con NPs de TiO_2 negro.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

El proceso de Irradiación por Láser Pulsado provocó cambios morfológicos en las nanopartículas.

Se observó que las nanopartículas de TiO₂ blanco presentaron una morfología como polvos finos con algunas formas rectangulares, así como formas con bordes y esquinas. También se apreciaron nanopartículas esféricas.

Las nanopartículas de TiO₂ negro presentaron una morfología totalmente distinta a las NPs de TiO₂ blanco. Se puede apreciar que las nanopartículas de TiO₂ negro presentaron una morfología esférica.

El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) confirmó la naturaleza cristalina y las fases anatasa y rutilo presentes en las nanopartículas.

Los picos de TiO₂ negro irradiado con láser muestran un cambio en comparación con los picos de difracción de TiO₂ blanco iniciales, la intensidad del pico principal de anatasa disminuyó y la de la fase de rutilo aumentó.

El análisis Raman de los modos vibracionales presentes en los polvos de NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro mostró la presencia de fases anatasa y rutilo. Los resultados del análisis de Raman corroboraron el hecho de que hay modificaciones en la estructura cristalina y las fases de las nanopartículas de TiO₂.

Los parámetros seleccionados para el proceso de prensado en caliente de las muestras no generaron oxidación del polímero.

La dureza aumentó con la incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica. Los valores máximos de dureza se encontraron para composiciones del 0.8 % y 1 % en peso de nanopartículas de TiO₂ blanco con valores de 4.07 ± 0.15 Hv y 4.19 ± 0.12 Hv respectivamente.

Se observó que las muestras reforzadas con 0.5 wt% de NPs de TiO₂ negro mostraron menor pérdida de volumen que el UHMWPE puro. Las composiciones de 0.8 wt% de NPs de TiO₂ blanco y 1 wt% de NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro mostraron una ligera tendencia a disminuir la pérdida de volumen en comparación con el UHMWPE en estado puro, no ocurriendo de la misma forma para las demás concentraciones estudiadas.

Los menores coeficientes de fricción se alcanzaron para las muestras reforzadas con 0.8 wt% y 1wt% de NPs de TiO₂ blanco y TiO₂ negro con valores de 0.09,0.11,0.107 y 0.10 respectivamente. Los mayores valores de coeficiente de fricción se alcanzaron para las muestras reforzadas con 0.3 y 0.5 wt% de NPs de TiO₂ blanco alcanzando valores de 0.156 y 0.154 respectivamente.

5.2. Recomendaciones

- ✓ Realizar análisis de FTIR a todas las muestras empleadas en la presente investigación.
- ✓ Analizar los cambios en las propiedades fisicoquímicas de las probetas empleadas mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- ✓ Realizar pruebas de Ensayo a tracción.
- ✓ Analizar mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) la morfología y los fenómenos presentados por las huellas de desgaste, así como registrar el daño producido en las muestras producto a la prueba tribológica.
- ✓ Realizar pruebas de citotoxicidad a las probetas según las normas establecidas.
- ✓ Realizar pruebas tribológicas bajo condiciones reales de carga y regímenes de lubricación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hussain, M., et al., *Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWPE) as a Promising Polymer Material for Biomedical Applications: A Concise Review*. Polymers (Basel), 2020. **12**(2).
2. Celebi Efe, G., et al., *Effect of particle size on microstructural and mechanical properties of UHMWPE-TiO₂ composites produced by gelation and crystallization method*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(16).
3. Chih, A., A. Ansón-Casaos, and J.A. Puértolas, *Frictional and mechanical behaviour of graphene/UHMWPE composite coatings*. Tribology International, 2017. **116**: p. 295-302.
4. Nemeryuk, A.M. and M.M. Lylina, *Structure and Tribological Properties of Self - Reinforced Composite Materials Based on UHMWPE and Oxides of Titanium, Zirconium and Hafnium*. Oriental Journal of Chemistry, 2017. **33**(2): p. 995-1000.
5. Padhan, M., A. Gulhane, and J. Bijwe, *Composites of titanium nano and micro-particles and UHMWPE for enhanced performance properties*. Surface Topography: Metrology and Properties, 2020. **8**(2).
6. Lorenzo-Bonet, E., et al., *Characterization and tribological analysis of graphite/ultra high molecular weight polyethylene nanocomposite films*. Wear, 2019. **426-427**: p. 195-203.
7. Rahimi, N., R.A. Pax, and E.M. Gray, *Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications*. Progress in Solid State Chemistry, 2016. **44**(3): p. 86-105.
8. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. American Chemical Society, 2007. **107**: p. 2891-2959.
9. Zeng, H., et al., *Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(7): p. 1333-1353.
10. Kim, M., et al., *Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review*. KONA Powder and Particle Journal, 2017. **34**(0): p. 80-90.

11. Zuñiga-Ibarra, V.A., et al., *Synthesis and characterization of black TiO₂ nanoparticles by pulsed laser irradiation in liquid*. Applied Surface Science, 2019. **483**: p. 156-164.
12. Melk, L. and N. Emami, *Mechanical and thermal performances of UHMWPE blended vitamin E reinforced carbon nanoparticle composites*. Composites Part B: Engineering, 2018. **146**: p. 20-27.
13. LIZARBE, M.A., *SUSTITUTIVOS DE TEJIDOS: DE LOS BIOMATERIALES A LA INGENIERÍA TISULAR*. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2007. **101**: p. 227-249.
14. Tanzi, M.C., S. Farè, and G. Candiani, *Biomaterials and Applications*, in *Foundations of Biomaterials Engineering*. 2019. p. 199-287.
15. Paxton, N.C., et al., *Biomedical applications of polyethylene*. European Polymer Journal, 2019. **118**: p. 412-428.
16. Patil, A., A. Patel, and R. Purohit, *An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications*. Materials Today: Proceedings, 2017. **4**(2): p. 3807-3815.
17. ÁLVAREZ, E.N.C., *ESTUDIO DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE POLIETILENO CON HIDRÓXIDO DE MAGNESIO E HIDROTALCITA COMO RETARDANTE DE FLAMA. EFECTO DE AGENTES DE ACOPLAMIENTO Y DE COMPATIBILIZACIÓN*. . 2014, Centro de Investigación en Química Aplicada.
18. Patel, K., S.H. Chikkali, and S. Sivaram, *Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications*. Progress in Polymer Science, 2020. **109**.
19. Macuvele, D.L.P., et al., *Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review*. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017. **76**: p. 1248-1262.
20. Sobieraj, M.C. and C.M. Rimnac, *Ultra high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior*. J Mech Behav Biomed Mater, 2009. **2**(5): p. 433-43.

21. Celebi Efe, G., C. Bindal, and A.H. Ucisik, *Characterization of UHMWPE-TiO₂ Composites Produced by Gelation/Crystallization Method*. Acta Physica Polonica A, 2017. **132**(3): p. 767-769.
22. Han, L., et al., *Study of UHMWPE Fiber Surface Modification and the Properties of UHMWPE/epoxy Composite*. Polymers (Basel), 2020. **12**(3).
23. Patil, N.A., J. Njuguna, and B. Kandasubramanian, *UHMWPE for biomedical applications: Performance and functionalization*. European Polymer Journal, 2020. **125**.
24. Mamidi, N., et al., *Development of ultra-high molecular weight polyethylene-functionalized carbon nano-onions composites for biomedical applications*. Diamond and Related Materials, 2019. **97**.
25. Morán, D., et al., *Tribología y materiales en pares friccionales metal-polietileno: prótesis de cadera*. CANARIAS MÉDICA Y QUIRÚRGICA, 2012.
26. Echavarría, A., *Una perspectiva de los biomateriales vista desde un diseño específico: la prótesis total de cadera*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2003: p. 95-108.
27. Lesso, A.V. and R.L. Arroyo, *AUMENTO DE LA VIDA ÚTIL DE INSERTOS DE PRÓTESIS DE ARTICULACIÓN DE RODILLA*. Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Celaya.
28. Vital, J.M., et al., *Prótesis discales cervicales*. EMC - Técnicas Quirúrgicas - Ortopedia y Traumatología, 2011. **3**(3): p. 1-13.
29. AKAKURU, O.U., Z.M. IQBAL, and A. WU, *TiO₂ Nanoparticles: Properties and Applications*. *TiO₂ Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine*. 2020: p. 1-66.
30. Rajaraman, T.S., S.P. Parikh, and V.G. Gandhi, *Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends*. Chemical Engineering Journal, 2020. **389**.
31. Chen, X., L. Liu, and F. Huang, *Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials*. Chem Soc Rev, 2015. **44**(7): p. 1861-85.
32. Ullattil, S.G., et al., *Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances*. Chemical Engineering Journal, 2018. **343**: p. 708-736.

33. Molinari, E.C., *RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS Y ESTRUCTURA DE POLIETILENOS*. 2016.
34. Wang, Y., et al., *Tribological behaviors of UHMWPE composites with different counter surface morphologies*. 2017.
35. Rodríguez., F.D.d.C., *LECTURAS DE INGENIERÍA 2: TRIBOLOGÍA: FRICCIÓN, DESGASTE Y LUBRICACIÓN.* , in *FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN*. 2007.
36. Ma, H.L., et al., *Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(18): p. 7497-7500.
37. Costaa, L., et al., *Oxidation of orthopaedic UHMWPE*. *Biomaterials*, 2002. **23**: p. 1613–1624.
38. Bracco, P., et al., *Oxidation behaviour in prosthetic UHMWPE components sterilised with high-energy radiation in the presence of oxygen*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(12): p. 3057-3064.
39. Šupová, M., G.S. Martynková, and K. Barabaszová, *Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review*. *Science of Advanced Materials*, 2011. **3**(1): p. 1-25.