

# Hydroxyapatite obtained from *Trachurus picturatus murphyi* bone used in high-density polyethylene biocomposite: Evaluation of thermal and mechanical tensile properties

Mariana Cubeñas Pérez<sup>1</sup>, Michelle Guillena Burga<sup>1</sup>, Meliza Lindsay Rojas, Dr.<sup>2</sup>, Leslie Lescano, MSc.<sup>3</sup>, Jesús Sánchez-González, MSc.<sup>3</sup>, Alexander Vega Anticona, Dr.<sup>4</sup>, Danny Chávez Novoa, MSc.<sup>4\*</sup>.

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [mariana.cupe.22@gmail.com](mailto:mariana.cupe.22@gmail.com)  
[mguillena.burga@gmail.com](mailto:mguillena.burga@gmail.com)

<sup>2</sup>Dirección de Investigación y Desarrollo, Universidad Privada del Norte, Perú, [meliza.rojas@upn.edu.pe](mailto:meliza.rojas@upn.edu.pe)

<sup>3</sup>Departamento de Ciencias Agroindustriales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [llescano@unitru.edu.pe](mailto:llescano@unitru.edu.pe),  
[jsanchezg@unitru.edu.pe](mailto:jsanchezg@unitru.edu.pe),

<sup>4</sup>Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [avega@unitru.edu.pe](mailto:avega@unitru.edu.pe)

\*corresponding author:

[dchavez@unitru.edu.pe](mailto:dchavez@unitru.edu.pe) Phone 044 416167

*Abstract– In the present work, hydroxyapatite (HA) obtained from bone of *Trachurus picturatus murphyi* (jurel) was used as a filler in extrusion-molded high-density polyethylene (HDPE) -based biocomposites. The objective of the research was to evaluate the influence of the percentage of HA (0, 10, 20, 30 and 40 % wt) on the mechanical properties of tensile strength, elastic modulus and maximum deformation, as well as its thermal properties by thermogravimetric analysis TGA and differential scanning calorimetry DSC of the biocomposites for their possible use in bone replacement and regeneration. The HA was obtained by thermal synthesis method at 800 °C for 4 hours.*

*Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) characterization confirmed HA formation by thermal synthesis of *Trachurus picturatus murphyi* bone powder by identifying functional groups in characteristic peaks. The mechanical test*

*results indicate that the tensile strength of the biocomposite decreases as the percentage of HA increases, being the biocomposite at 10% HA that achieved the highest value at 25.93 MPa. While the elastic modulus increased to a stiffness of 376.19 MPa when the percentage of HA is increased with 40% HA. Finally the maximum deformation falls as the HA content increases, achieving a minimum value of 13.72% to 40% HA.*

*The thermal characterization of the HDPE-HA biocomposites confirmed an increase in the degree of crystallinity of the HDPE matrix and a slight decrease in melting temperature.*

**Keywords:** Hydroxyapatite; high density polyethylene; *Trachurus picturatus murphyi*; biocomposite; bone substitutions.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.56>

ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

# Hidroxiapatita obtenida de hueso de *Trachurus picturatus murphyi* usado en biocompuesto de polietileno de alta densidad: Evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de tracción

Mariana Cubeñas Pérez<sup>1</sup>, Michelle Guillena Burga<sup>1</sup>, Meliza Lindsay Rojas, Dr.<sup>2</sup>, Leslie Lescano, MSc.<sup>3</sup>, Jesús Sánchez-González, MSc.<sup>3</sup>, Alexander Vega Anticona, Dr.<sup>4</sup>, Danny Chávez Novoa, MSc<sup>4\*</sup>.

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [mariana.cupe.22@gmail.com](mailto:mariana.cupe.22@gmail.com)  
[mguillena.burga@gmail.com](mailto:mguillena.burga@gmail.com)

<sup>2</sup>Dirección de Investigación y Desarrollo, Universidad Privada del Norte, Perú, [meliza.rojas@upn.edu.pe](mailto:meliza.rojas@upn.edu.pe)

<sup>3</sup>Departamento de Ciencias Agroindustriales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [llescano@unitru.edu.pe](mailto:llescano@unitru.edu.pe),  
[jsanchezg@unitru.edu.pe](mailto:jsanchezg@unitru.edu.pe),

<sup>4</sup>Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [avega@unitru.edu.pe](mailto:avega@unitru.edu.pe)

\*corresponding author:

[dchavez@unitru.edu.pe](mailto:dchavez@unitru.edu.pe) Phone 044 416167

**Resumen-** En el presente trabajo se usó hidroxiapatita (HA) obtenido de hueso de *Trachurus picturatus murphyi* (jurel) como relleno en biocompuestos a base de polietileno de alta densidad (HDPE: High Density Polyethylene) moldeado por extrusión. El objetivo de la investigación fue evaluar la influencia del porcentaje de HA (0%, 10%, 20%, 30% y 40%) en las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción, módulo elástico y deformación máxima, así como la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico TGA y la cristalinidad mediante calorimetría diferencial de barrido DSC de los biocompuestos para su posible uso en sustituciones y regeneraciones óseas. La obtención de HA fue llevada a cabo mediante método de síntesis térmica a 800 °C por 4 horas.

La caracterización por espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) confirmó la formación de HA por síntesis térmica del polvo de hueso de *Trachurus picturatus murphyi* al identificar grupos funcionales en picos característicos. Los resultados de prueba mecánica indican que la resistencia a la tracción de los biocompuesto disminuye cuando se incrementa el porcentaje de HA, siendo el biocompuesto a 10%HA que consiguió el valor más alto de la resistencia obtenida en 25.93 MPa. En tanto que el módulo elástico aumentó hasta una rigidez de 376.19 MPa cuando se incrementa el porcentaje de HA con 40% HA. Finalmente la deformación máxima cae conforme aumenta el contenido de HA consiguiendo un valor mínimo de 13,72 % a 40% HA.

La caracterización térmica en los biocompuestos HDPE-HA confirmaron un incremento en el grado de cristalinidad de la matriz de HDPE como consecuencia de la presencia de partículas de HA que actúan como agentes de nucleación y una ligera disminución de la Temperatura de fusión como consecuencia de formaciones de laminillas cristalinas más delgada en presencia de partículas de HA.

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).

ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

DO NOT REMOVE

**Palabras clave:** Hidroxiapatita, polietileno de alta densidad; *Trachurus picturatus murphyi*, biocompuesto, sustituciones óseas.

## I. INTRODUCCIÓN

La hidroxiapatita por su excelente biocompatibilidad con muchos tejidos del cuerpo humano, lo hace ser un gran candidato para aplicaciones de implantes ortopédico y dentales o componentes de implantes; incluyendo reparaciones de huesos, recubrimiento de implantes o como relleno de huesos o dientes [1]. En las últimas décadas se han estado desarrollando diversos métodos para sintetizar hidroxiapatita (HA), mediante precursores y rutas sintéticas como reacción en estado sólido, coprecipitación, sol-gel, proceso hidrotérmico, etc., [2][3]. Estos métodos sintéticos permiten obtener HA de alta pureza y buenas propiedades mecánicas, sin embargo, tienen la desventaja de ser altamente costoso, el proceso de obtención es muy prolongado y resultar ser complicado en comparación a la HA biológica obtenida de huesos animales que además permite preservar sus propiedades estructurales y composición [4]. La HA derivada de fuentes naturales y biodesperdicios es no-estequiométrica debido a la presencia de iones, lo cual beneficia la estructura cristalina, así como los implantes a base de fosfato de calcio, este tipo de HA se obtiene de fuentes naturales como huesos de animales, conchas marinas, cáscaras de huevo, etc. [5].

La HA es considerada una biocerámica de fosfato de calcio  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , principalmente usada para construir huesos y dientes en medicina y es mezclada o recubierta con otros minerales o materiales para rehabilitar su fragilidad y su baja resistencia [6].

La organización de alimentos y agricultura (FAO) estima que apenas el 50-60% de la captura de peces y mariscos están

siendo usados para consumo humano, mientras que el resto se está descartando [7]. En el Perú, el jurel *Trachurus picturatus murphyi* es una de las especies más importante para la pesca artesanal destinado a la mesa popular y la de mayor volumen de comercialización, y el bajo precio de esta especie permite que sea una referencia de la industria avícola peruana [8].

Actualmente se vienen desarrollando biocompuestos de HA como relleno en matriz polimérica cuya mayor atención se da porque logra mimetizar con las fibras de colágeno, y el de mayor uso comercial es el polietileno de alta densidad, un material fácilmente procesable, barato y biocompatible; usado como matriz polimérica en componentes sustitutos de hueso [9].

Algunos estudios han permitido obtener HA biológica a partir de hueso de *Xiphias gladius* mediante método térmico a 600 °C consiguiendo HA tipo B y a 950°C resultando en HA beta – fosfato tricálcico [4], de manera similar, a partir de hueso *Sheelavati* se ha evaluado parámetros cristalinos de la HA cuando ha sido proceso térmicamente desde 600 °C hasta 1000 °C formando HA con diferentes relaciones Ca/P [10]. Biocompuestos de matriz polimérica mezclada con HA han sido obtenido mediante procesos de extrusión, inyección, compresión, etc. HA obtenida a partir de residuos de cáscara de huevo de gallina mediante método hidrotérmico han mejorado las propiedades mecánicas de los biocompuestos de polietileno de alta densidad con 10 – 40% de HA, fabricados mediante moldeo por compresión, atribuyendo que los niveles alcanzado de las propiedades mecánicas se debe en gran parte al proceso usado para preparación de los biocompuestos [11]. La biocompatibilidad *in vitro* de biocompuestos preparados por extrusión con polietileno de alta densidad mezclado con HA obtenida de manera sintética han sido estudiados con el fin de desarrollar una potencial aplicación de implantes de reconstrucción craneal [12]. Coelho et al., caracterizó membranas de compuesto de fibroína de seda con HA, mostrando adecuada resistencia mecánica, características hidrofílicas, sin toxicidad, permitiendo la adhesión y proliferación celular para ser empleados en curaciones y materiales de relleno de hueso [13].

Jaggi et al., fabricó mediante moldeo por inyección biocompuestos de HDPE-HA sintético para establecer interpretaciones analíticas de respuesta estructural y mecánica, encontrando variaciones en las propiedades mecánicas y térmicas cuando se modifica el contenido de HA en el compuesto [14]. Biocompuestos a partir de poliéter cetona con HA modificada, fabricados por método *casting* en solución [15], así como poli (3-hidroxitbutirato – co – 3 – hidroxivalerato, PHBV) relleno con HA, fabricado por extrusión [16], también han mostrado el efecto que tiene el % de HA en las propiedades mecánicas y térmicas del material.

Esta investigación tiene como objetivo utilizar hueso de pescado *Trachurus picturatus murphyi* para sintetizar HA biológica empleada como relleno en la elaboración de biocompuestos de matriz de polietileno de alta densidad, permitiendo con ello obtener de manera alternativa HA natural de obtención sencilla y de bajo costo a partir de método

térmico y contribuyendo de esta manera con el medio ambiente pues con el uso de materias de descarte como los huesos de pescado del consumo popular se estaría dando un alto valor añadido al generar nuevo producto. La investigación se centra en la evaluación de las propiedades mecánicas y térmicas de los biocompuestos al incorporarse HA en cantidades que van desde 10 a 40 % peso.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### A. Diseño de investigación

La investigación presenta un diseño unifactorial con 4 niveles de estudio (10, 20, 30 y 40%) y 3 repeticiones cada una y un ensayo de control, haciendo un total de 15 muestras: de biocompuestos preparadas con HDPE relleno con HA y HDPE puro, para la evaluación de las propiedades mecánicas de tracción y térmicas.

### B. Procedimiento experimental

a) *Proceso de obtención de HA*: Se recolectaron huesos de *Trachurus picturatus murphyi* (jurel) descartados del mercado mayorista pesquero del distrito de Víctor Larco Herrera, Provincia de Trujillo – Perú. Los huesos fueron lavados y hervidos con agua a 100°C durante 2 h para eliminar rastros de piel y carne. Posteriormente fueron lavados con agua destilada a fin de eliminar lípidos y otras impurezas orgánicas remanentes. En seguida, se secaron en estufa a 110°C durante 24 h. Luego se pasó por una pulverizadora por un tiempo de 30 min para reducir su tamaño y fueron tamizadas a malla # 400 para obtener un polvo fino cuyo tamaño máximo de partícula fue 37 µm. Finalmente, el material fue sometido a un tratamiento térmico a 800 °C durante 4 h en horno tipo mufla.

b) *Caracterización de huesos e HA mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*: FTIR fue empleado en la caracterización de los huesos de pescado y la hidroxiapatita natural, para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras. Se realizó en un espectrofotómetro modelo IR Spectrum Two (PerkinElmer, USA). Se usaron 0.5 g de muestra las mismas que fueron colocadas en la punta de diamante del equipo y se registró el porcentaje de transmitancia en un rango de número de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

c) *Caracterización térmica de huesos de Trachurus picturatus murphyi y HA mediante análisis termogravimétrico (TGA)*: Se realizaron TGA a las muestras de hueso de pescado y a la HA resultante del tratamiento térmico. Se realizó en un termoanalizador simultáneo TG-DSC marca Setaram, modelo SetSys Evolution- Francia, en atmósfera inerte N<sub>2</sub> con 10 mL/min y velocidad de calentamiento de 10°C/min en un barrido hasta 1000°C. Esto permitió registrar la pérdida de peso en función de la temperatura para las muestras.

d) *Moldeo por extrusión*: Se uso como matriz polimérica pellets de HDPE (MFI = 20 g/10 min, 190°C y 2.16 kg) suministrado por Polinplast SAC Perú. El mezclado de HDPE

con HA y el conformado en formas de barras rectangulares continuas de 30 mm x 5 mm de sección en los biocompuestos fueron realizado mediante el proceso de moldeo por extrusión, usando una extrusora monohusillo con relación L/D: 30, D = 19.5 mm, en un rango de temperatura dentro del barril desde la tolva hasta la boquilla de 170 hasta 220 °C y según el perfil de temperatura que se muestra en la Tabla I. Además, se trabajó a una velocidad de husillo constante a 100 rpm para todas las muestras. La Tabla II muestra el detalle de la composición y la designación de los biocompuestos resultante del moldeo por extrusión.

Tabla I  
PERFIL DE TEMPERATURA DEL EXTRUSOR

|                              |                              |                              |                              |                              |                              |                 |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|
| <sup>a</sup> ZA <sub>1</sub> | <sup>a</sup> ZA <sub>2</sub> | <sup>b</sup> ZC <sub>1</sub> | <sup>b</sup> ZC <sub>2</sub> | <sup>c</sup> ZD <sub>1</sub> | <sup>c</sup> ZD <sub>2</sub> | <sup>d</sup> ZB |
| 170 °C                       | 177 °C                       | 183 °C                       | 193 °C                       | 202 °C                       | 213 °C                       | 220 °C          |

<sup>a</sup>ZA<sub>1</sub> y ZA<sub>2</sub>: zona de alimentación; <sup>b</sup>ZC<sub>1</sub> y ZC<sub>2</sub>: zona de compresión

<sup>c</sup>ZD<sub>1</sub> y ZD<sub>2</sub>: Zona de dosificación; <sup>d</sup>ZB: zona de boquilla

Tabla II  
COMPOSICIÓN Y DESIGNACIÓN DE BIOCMPUESTOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD E HIDROXIAPATITA

| N° | Designación de composición | HDPE (% peso) | HA (% peso) |
|----|----------------------------|---------------|-------------|
| 1  | HDPE                       | 100           | 0           |
| 2  | HDPEHA10                   | 90            | 10          |
| 3  | HDPEHA20                   | 80            | 20          |
| 4  | HDPEHA30                   | 70            | 30          |
| 5  | HDPEHA40                   | 60            | 40          |

La Fig. 1 muestra la dispersión de partículas de HA resultante dentro de la matriz de polímero ocasionada por el proceso de moldeo por extrusión.

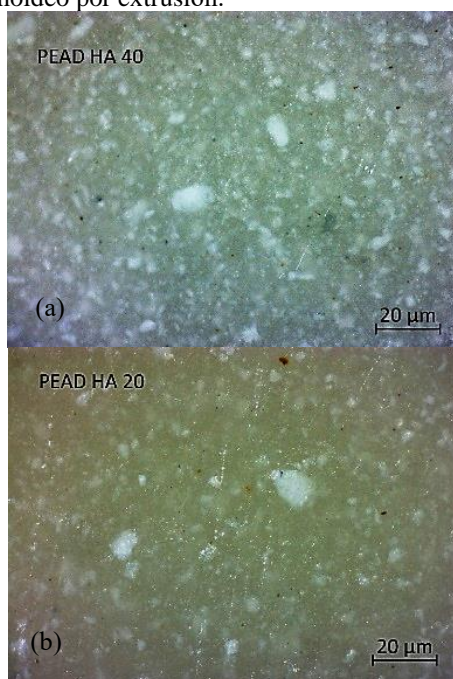


Fig. 1 Dispersión de partículas de HA en biocompuestos (a) HDPEHA40, (b) HDPEHA20

e) *Confección de probetas para ensayo de tracción*: Se cortaron las barras en forma de probetas de acuerdo con la norma ASTM D 638-14 muestra tipo IV, cuyas dimensiones fueron de 4 mm de espesor, 115 mm de largo y 19 mm de ancho. La Fig. 2 muestra las probetas obtenidas.



Fig. 2 Probetas confeccionadas para ensayo de tracción según ASTM D638 – 14 tipo IV

f) *Ensayo de tracción*: Las probetas confeccionadas se sometieron a prueba de tracción según ASTM D638-14 en una máquina de tracción JINAN TESTING IE Corporation (China), llevadas a una velocidad de carga de 5 mm/min. Los datos conseguidos del ensayo permitieron obtener la resistencia máxima a la tracción (MPa), el módulo elástico (MPa) y la deformación máxima (%) de las muestras de biocompuesto estudiados.

g) *Caracterización térmica DSC y TGA de biocompuestos*: Las muestras de biocompuestos a todas las composiciones de estudio fueron caracterizadas mediante análisis térmico DSC y TGA en un equipo SETARAM SeySys evolution, Francia, a 10 °C/min en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>: 10 ml/min). DSC permitió medir el porcentaje de cristalinidad, X<sub>c</sub>, mediante la ecuación (1) [16] y el comportamiento de fusión, en tanto TGA evaluó algún posible cambio en el inicio a la temperatura de degradación de los biocompuestos.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o \cdot w} \times 100 \quad (1)$$

donde,  $\Delta H_m$  es entalpía de fusión de la muestra obtenida del área integrada de la endoterma DSC,  $\Delta H_m^o$  es la entalpía de fusión del polietileno 100 % cristalino (291 J/g) y  $w$  es la fracción de la matriz polimérica.

h) *Análisis estadístico*: Los datos obtenidos fueron sometidos a un análisis de varianza (ANOVA) efectuado a un nivel de confianza del 95% para determinar la influencia de la variable de estudio sobre las propiedades de los biocompuestos para el diseño de investigación propuesto.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### A. Caracterización de HA mediante FTIR

Los resultados de la caracterización FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en el polvo de huesos de *Trachurus picturatus murphyi* y en la HA obtenida se

presentan en la Fig. 3. Los espectros para la HA exhibieron bandas estrechas en la HA que según Boutinguiza, et al. [4] indicaría un alto grado de cristalización. Aquí se identificaron bandas débiles del grupo hidroxilo ( $\text{OH}^{1-}$ ) a  $3572$  y  $635 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de tipo estiramiento y flexión, respectivamente. Los espectros muestran las bandas características del ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) que según Tetteh et al. [17] y Boutinguiza, et al. [4] consiste en tres regiones principales, la primera está representada por los picos  $1088$ ,  $1026$  y  $981 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones de tipo estiramiento. La segunda región de los iones fosfato está representada con picos a  $601$  y  $565 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de tipo estiramiento. La tercera región se observa a  $474 \text{ cm}^{-1}$  exhibiendo una banda débil de tipo flexión. En las muestras se observó que la sustitución del  $\text{CO}_3^{2-}$  en la hidroxiapatita se detecta en  $1434$  y  $870 \text{ cm}^{-1}$ .

Para el caso del polvo de huesos el FTIR identifica los picos del grupo hidroxilo ( $\text{OH}^{1-}$ ) a  $3280$  y  $720 \text{ cm}^{-1}$ , del ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a  $1093$ ,  $1026$ ,  $961$ ,  $601$  y  $561 \text{ cm}^{-1}$ , iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), teniendo tres bandas vibratorias que pueden observarse a  $879 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1454$  y  $1414 \text{ cm}^{-1}$ . Las que han sido mantenidas con ligera alteración en la HA formada por el método térmico. La presencia de material orgánico se evidencia con el grupo C-H detectados en los picos a  $2922$  y  $2856 \text{ cm}^{-1}$  y el grupo carbonilo (C=O) con picos a  $1740$  y  $1545 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de tipo estiramiento. Y la muestra exhibe vibraciones de tipo flexión aproximadamente en  $1643 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la absorción de agua.

Estos resultados confirman la formación de HA por el método térmico en las condiciones empleadas.

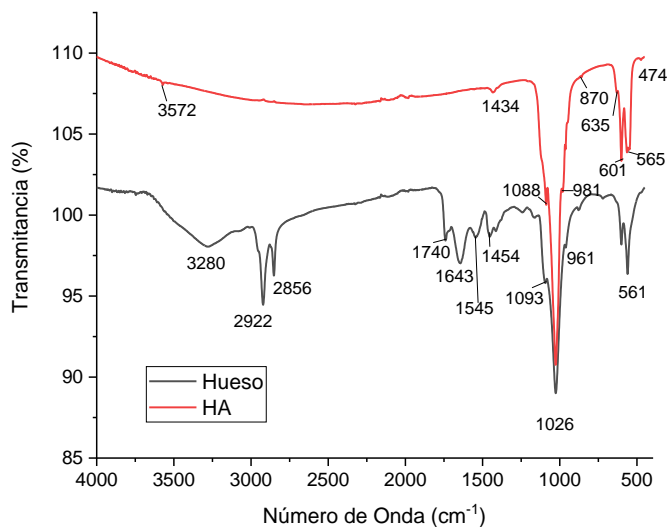


Fig. 3 Espectros FTIR para hueso de *Trachurus picturatus murphyi* e HA

### B. Caracterización térmica de Huesos de *Trachurus picturatus murphyi* y HA mediante TGA

En la Fig. 4 se muestra las curvas TGA de las muestras de hueso y de la HA obtenida; en ella se puede observar el

porcentaje de pérdida de masa de los huesos mostrando una descomposición en tres etapas, la primera en  $70 - 200^\circ\text{C}$ , la segunda en  $200 - 400^\circ\text{C}$  y la tercera  $400 - 800^\circ\text{C}$ , indicando que los productos intermedios no son estables generando una pérdida total de  $52\%$  de su masa total. La primera etapa se debe a la desorción del agua presente en el polvo de hueso de pescado, dando un  $6\%$  de pérdida de masa, resultado correspondiente con el obtenido por Ooi et al. [18]. La segunda etapa se debe a la presencia de materia orgánica presente en el polvo de hueso, cuya pérdida de masa es de  $22\%$  y según Sobczak-Kupiec y Wzorek [19], es atribuida a la quema de proteínas presente en el material. La tercera etapa indica una pérdida de masa de  $24\%$  mostrando una progresiva descomposición que puede asociarse a la quema de grasa residual y al proceso de deshidroxilación y la posible pérdida de grupos carbonatos resultado similar al conseguido por Goto y Sasaki [20].

En tanto que la curva TGA para la HA se muestra una estabilidad térmica muy grande incluso a temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$ . En la literatura científica se reporta que la hidroxiapatita puede tener estabilidad térmica por encima de los  $1000^\circ\text{C}$  pudiendo aumentar esta estabilidad según las condiciones de tratamiento para su obtención y la relación atómica Ca/P en la HA, como el caso de Barralet et al. [21] que pudo conseguir estabilidad térmica en HA hasta  $1500^\circ\text{C}$ .

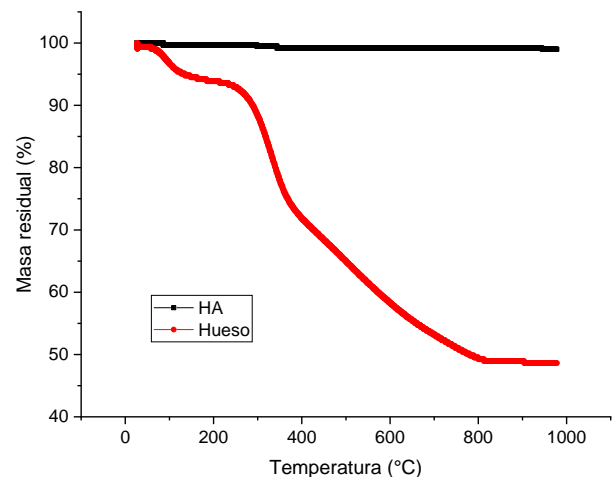


Fig. 4 Curvas TGA para huesos de *Trachurus picturatus murphyi* e HA.

### C. Ensayo de tracción de biocompuestos HDPE – HA

Las propiedades mecánicas resultan fundamentales para definir la posible aplicación del biocompuesto, cuyas propiedades puedan cumplir con los requerimientos mecánicos necesarios para estimar su aplicabilidad como posibles rellenos óseos.

La Tabla III resume los resultados obtenidos del ensayo de tracción, con valores para la resistencia máxima, el módulo elástico y la deformación máxima de los biocompuestos HDPE-HA y del HDPE puro.

Como se puede evidenciar en la Fig. 5 ocurre una disminución de la resistencia máxima a la tracción conforme



el biocompuesto contiene mayor cantidad de HA, teniendo el HDPE puro 32.35 MPa y descendiendo hasta 19.6 MPa cuando se incorpora 30% de HA, lo cual representa una reducción del 40 % de su resistencia, cuyo comportamiento mecánico indica el rol principal de las partículas de HA como material de relleno en vez de material reforzante contra la tensión de la matriz polimérica. Este comportamiento se correlaciona con el trabajo de Wang et al. [22] usando polietileno de ultra alto peso molecular con HA de hueso bovino. Además, según Pardo et al. [23] y Ramírez et al. [24], esta disminución se puede atribuir al incremento de mayores cantidades de partículas de HA desprendidas de la matriz polimérica como resultado de una pobre adhesión interfacial que no son capaces de sostenerse ante una carga de tensión aplicada.

TABLA III  
PROPIEDADES MECÁNICAS DE TRACCIÓN EN HDPE Y BIOCOPUESTOS HDPE-HA

| Material | Esfuerzo máximo MPa | Módulo elástico MPa | Deformación máxima % |
|----------|---------------------|---------------------|----------------------|
| HDPE     | 32.35 ± 0.82        | 211.49 ± 11.18      | 50.93 ± 1.89         |
| HDPEHA10 | 25.93 ± 0.35        | 294.75 ± 12.42      | 28.26 ± 0.55         |
| HDPEHA20 | 25.06 ± 0.23        | 339.29 ± 13.93      | 25.06 ± 1.30         |
| HDPEHA30 | 19.60 ± 1.13        | 344.68 ± 13.13      | 18.93 ± 0.96         |
| HDPEHA40 | 22.22 ± 1.28        | 376.19 ± 15.08      | 13.72 ± 0.59         |

En la Fig. 6 se muestra que el módulo elástico aumenta conforme se incrementa el contenido de HA en el biocompuesto, consiguiéndose un valor máximo de 376.19 MPa con 40% HA, representando con ello un incremento del 78% en comparación con el valor de 211.49 MPa correspondiente al HDPE puro, cuya tendencia de incremento es similar al obtenido por Oladele et al. [11] obteniendo 330 MPa como valor máximo del módulo elástico. La incorporación de partículas biocerámicas duras de HA promueve el incremento del módulo elástico debido a que la mezcla de dos materiales individuales con características diferentes resulta en propiedades intermedias. Según Liu et al. [9] establece que el incremento de la rigidez de biocompuestos de matriz polimérica cargada con partículas duras reside en la restricción y reducción de la movilidad de las cadenas poliméricas causada por la presencia de la HA lo que hace más difícil la deformación de la matriz polimérica. Senra et al. [25] indica que la presencia de partículas de HA puede evitar la orientación de las cadenas poliméricas generando un efecto de endurecimiento que explica el incremento del módulo elástico del biocompuesto.

En la Fig. 7 se observa que la deformación máxima disminuye a medida que los biocompuestos contienen mayores cantidades de HA, notándose que esta disminución cae desde 50.93 % en el HDPE puro, hasta 13.72 % en el biocompuesto HDPE con 40 % HA, experimentando con ello la mayor reducción de su capacidad máxima de deformación del 73%. Esta disminución de la deformación es consistente al conseguido por Ramírez et al. [24] con una reducción del 75% usando biocompuestos de polipropileno-HA y Pardo et al. [23]

con reducción de hasta 78 % usando biocompuestos de polipropileno-ceniza, ambos para un porcentaje de relleno del 30%.

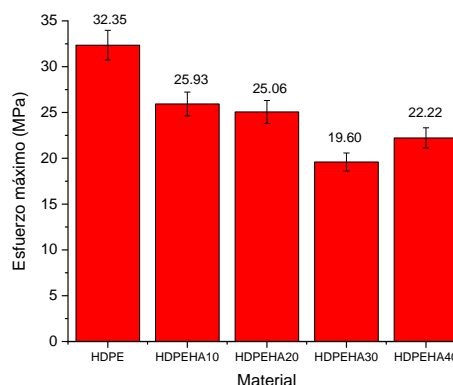


Fig. 5 Efecto del contenido de HA sobre la resistencia mecánica de tracción en muestras HDPE-HA y HDPE puro.

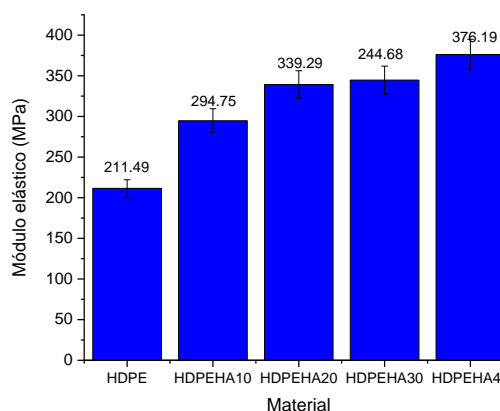


Fig. 6 Efecto del contenido de HA sobre el módulo elástico en muestras HDPE-HA y HDPE puro.

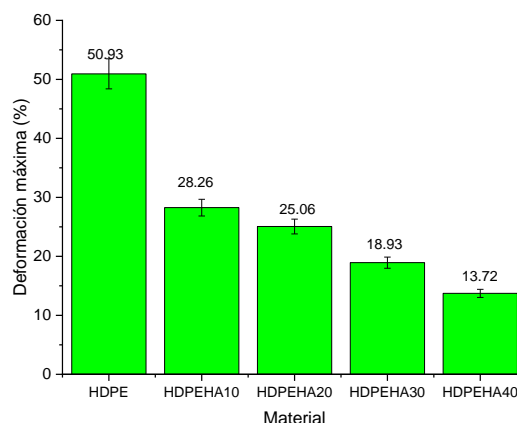


Fig. 7 Efecto del contenido de HA sobre la deformación máxima en las muestras HDPE-HA y HDPE puro.

En materia de establecer la aplicabilidad de los biocompuestos estudiados, y de acuerdo a los resultados obtenidos en base a las propiedades mecánicas de tracción podría elegirse el biocompuesto con 20% HA (25.06 MPa de resistencia a la tensión, 339.29 MPa de rigidez y 25 % de deformación máxima) como rellenos óseos o sustitutos de hueso dado que permite conseguir una resistencia a la tensión que supera los 20MPa requerido en algunas sustituciones óseas como hueso trabecular, además de una rigidez con mejor desempeño y deformación reducida al 50% con relleno de HA.

#### D. Caracterización térmica DSC – TGA de biocompuestos

La Fig. 8 muestra las curvas DSC cuyos valores de la temperatura de fusión,  $T_f$  y de la entalpía,  $H_f$  de las respectivas muestras se indican en la Tabla IV. Como se puede observar en la Tabla IV existe un ligero cambio en la  $T_f$  de los biocompuestos en comparación con la del HDPE. Según lo manifestado por Fouad et al. [26] la  $T_f$  del polímero tiende a disminuir cuando se incrementa el contenido de partículas de relleno haciendo influir en la cristalinidad laminar del HDPE. La presencia de la HA que tiene alta capacidad térmica específica promueve la formación de láminas cristalinas más delgadas del polímero, esto explica por qué el  $T_f$  disminuye en las muestras de HDPE-HA. Por otro lado, se evidencia que el grado de cristalinidad,  $X_c$  tiende a disminuir ligeramente en las muestras de 10% HA y luego se incrementa desde las muestras de 20 a 40 % de HA. Respaldo en la investigación de Balakrishnan et al. [27] el efecto de la mencionada disminución en  $X_c$  se da por consecuencia de las partículas duras de HA que restringen la movilidad de las cadenas del polietileno durante el proceso de cristalización, resultando en una cantidad inferior de regiones cristalinas; en tanto el incremento de  $X_c$  a mayores contenidos de HA se daría como consecuencia que al tener mayor proporción de partículas, éstas actúan como agentes de nucleación que inducen a una mayor proporción de las regiones cristalinas, las que no son suficientes ni determinantes para favorecer las propiedades mecánicas del biocompuesto por la falta de adhesión entre la matriz polimérica y las partículas HA.

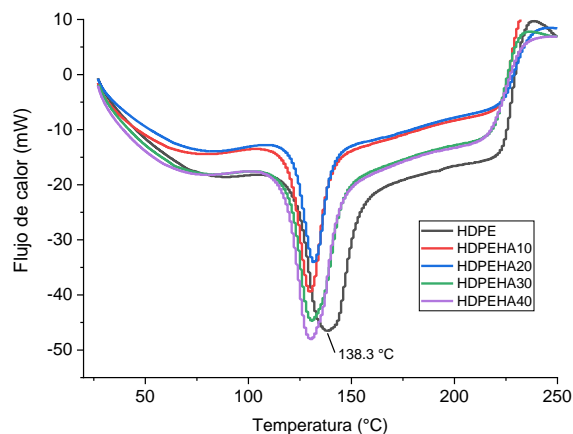


Fig. 8 Termogramas DSC mostrando el comportamiento a la fusión de los biocompuestos HDPE-HA.

TABLA IV  
PROPIEDADES TÉRMICAS DSC DE BIOCOPUESTOS HDPE-HA

| Muestra  | Temperatura de fusión, $T_f$ (°C) | Entalpía, $H_m$ (J/g) | Grado de cristalinidad, $X_c$ (%) |
|----------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| HDPE     | 138.3                             | 147.9                 | 50.8                              |
| HDPEHA10 | 132.4                             | 128.2                 | 48.9                              |
| HDPEHA20 | 132.1                             | 120.8                 | 51.8                              |
| HDPEHA30 | 133.5                             | 114.3                 | 56.1                              |
| HDPEHA40 | 133.8                             | 111.8                 | 64.0                              |

La Fig. 9 y Fig. 10 muestran las curvas TGA para el HDPE puro y biocompuestos HDPE-HA respectivamente, cuyas propiedades térmicas se resumen en la Tabla V. Como se puede observar, la temperatura de degradación *on-set*,  $T_{onset}$ , suele aumentar ligeramente a medida que se incrementa el porcentaje de HA percibiéndose un incremento hasta 11°C para la muestra con 40% HA en comparación con la del HDPE puro, en tanto las muestras a 10 y 20% no evidencian cambios significativos y se mantienen las propiedades térmicas de la matriz polimérica que por el contenido menor de relleno HA, parece no tener interferencia por la presencia de esta segunda fase dispersa. Li y Tjong [28] consiguieron el mismo efecto, pero usando nanopartículas de HA sobre HDPE, y atribuyen que la presencia de las partículas de HA obstruye la permeabilidad de los productos de degradación volátiles de los materiales explicando con ello el aumento de la  $T_{onset}$  y de la temperatura de máxima degradación. La masa residual en los biocompuestos evidencia la estabilidad térmica de la HA presente en los biocompuestos.

TABLA V  
PROPIEDADES DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE BIOCOPUESTOS HDPE-HA

| Muestra  | $T_{onset}$ (°C) | $T_{máx}$ (°C) | Masa residual (%) |
|----------|------------------|----------------|-------------------|
| HDPE     | 451.3            | 485.7          | 6.9               |
| HDPEHA10 | 453.1            | 488.4          | 21.1              |
| HDPEHA20 | 453.7            | 488.1          | 19.4              |
| HDPEHA30 | 457.9            | 488.9          | 28.3              |
| HDPEHA40 | 462.3            | 483.2          | 20.6              |

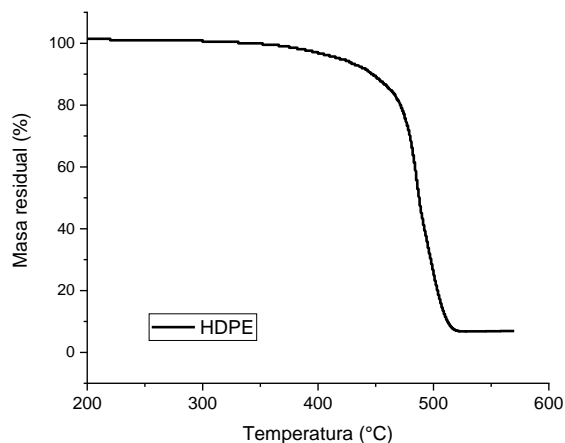


Fig. 9 Curva TGA para muestra de HDPE puro.

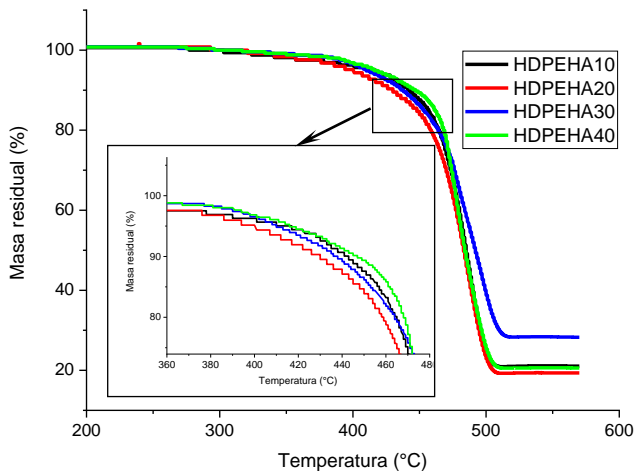


Fig. 10 Curvas TGA para los biocompuestos HDPE-HA.

#### IV. CONCLUSIONES

Los resultados FTIR permitieron evidencia la presencia de grupos funcionales que confirman la formación de HA biológica a partir de polvo de huesos de pescado de la especie *Trachurus picturatus murphyi* empleando el método de síntesis térmica a 800 °C, la misma que cuando fue sometida a caracterización térmica mediante TGA comprueba la alta estabilidad térmica incluso a 1000°C.

Las pruebas mecánicas de tracción de los biocompuestos de matriz HDPE relleno con HA indicaron que el esfuerzo máximo a tensión tiende a disminuir conforme se incrementa el contenido de HA en el biocompuesto confirmando el principal rol de la HA como relleno, en tanto el módulo elástico se incrementó hasta un 78 % en los biocompuestos de 40% HA y como consecuencia de ello la deformación máxima hasta la rotura disminuyó con el contenido de HA. En base a estas propiedades mecánicas podría elegirse el biocompuesto con 20% HA (25.06 MPa de resistencia a la tensión, 339.29 MPa de rigidez y 25 % de deformación máxima) como relleno óseo o sustitutos de hueso dado que permite conseguir una resistencia a la tensión que supera los 20MPa requerido en algunas sustituciones óseas, además de una rigidez con mejor desempeño y deformación reducida al 50% con relleno de HA. La caracterización térmica en los biocompuestos HDPE-HA confirmaron un incremento en la cristalinidad de la matriz de HDPE como consecuencia de las partículas de HA que actúan como agentes de nucleación y una ligera disminución de la Temperatura de fusión como consecuencia de formaciones de laminillas cristalinas más delgada en presencia de HA.

#### REFERENCIAS

[1] H. Zhou y J. Lee, "Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering," *Acta Biomaterialia*, vol. 7, pp. 2769-2781, Abril 2011.

[2] J. Luo, J. Chen, W. Li, Z. Huang y C. Chen, "Temperature Effect on Hydroxyapatite Preparation by Co-precipitation Method under Carbamide Influence," de MATEC Web of Conferences 26, 01007, <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20152601007>, 2015.

[3] M. Herliansyah, M. Hamdi, A. I. Ektessabi, M. W. Wildan y J. A. Toque, "The influence of sintering temperature on the properties of compacted bovine hydroxyapatite," *Materials Science and Engineering C*, vol. 29, n° 1, pp. 1674-1680, 2009.

[4] M. Boutinguiza, J. Pou, R. Comesaña, F. Lusquiños, A. De Carlos y B. León, "Biological hydroxyapatite obtained from fish bones," *Materials Science and Engineering C*, vol. 32, n° 1, pp. 478-486, 2012.

[5] P. Kamalanathan, S. Ramesh, L. T. Bang, A. Niakan, C. Y. Tan, J. Purbolaksono, H. Chandran y W. Teng, "Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor," *Ceramics International*, vol. 40, n° 10, pp. 16349-16359, 2014.

[6] S. Ozturk y M. Yetmez, "Studies on Characterization of Bovine Hydroxyapatite/CaTiO<sub>3</sub> Biocomposites," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, n° ID 6987218, p. 7p, 2016.

[7] T. Rustad, "Utilisation of marine by products," *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, vol. 2, n° 4, pp. 458-463, 2003.

[8] J. C. Sueiro Cabredo y R. López de la Lama, "La comercialización del pescado fresco en Lima metropolitana," Centro para la Sostenibilidad Ambiental-Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima, 2014.

[9] T. Liu, K. Huang, L. Li, Z. Gu, X. Liu, X. Peng y T. Kuang, "High performance high-density polyethylene/hydroxyapatite nanocomposites for load-bearing bone substitute: fabrication, in vitro and in vivo biocompatibility evaluation," *Composites Science and Technology*, vol. 175, pp. 100-110, March 2019.

[10] B. R. Sunil y M. Jagannatham, "Producing hydroxyapatite from fish bones by heat treatment," *Materials Letters*, vol. 185, pp. 411-414, 2016.

[11] I. O. Oladele, O. G. Agbabiaka, A. A. Adediran, A. D. Akinwekomi y A. O. Balogun, "Structural performance of poultry eggshell derived hydroxyapatite based high density polyethylene bio-composites," *Heliyon*, vol. 5, p. 7, 2019.

[12] Y. Zhang, K. Tanner, N. Gurav y L. Di Silvio, "In vitro osteoblastic response to 30 vol% hydroxyapatite polyethylene composite," *Journal of Biomedical Materials Research*, pp. 409-417, 2006.

[13] F. Coelho, M. Cavicchioli, S. S. Specian, E. M. Cilli, S. J. De Lima Ribeiro, R. M. Scarel-Caminaga y T. S. De Oliveira, "Silk fibroin/hydroxyapatite composite membranes: Production, characterization and toxicity evaluation," *Toxicology in Vitro*, vol. 62, p. 38, 2020.

[14] H. S. Jaggi, Y. Kumar, B. Satapathy, A. R. Ray y A. Patnaik, "Analytical interpretations of structural and mechanical response of high density polyethylene/hydroxyapatite bio-composites," *Materials and Design*, vol. 36, pp. 757-766, 2012.

[15] R. Ma, L. Fang, Z. Luo, R. Zheng, S. Song, L. Weng y J. Lei, "Fabrication and characterization of modified-hydroxyapatite/polyetheretherketone coating materials," *Applied Surface Science*, vol. 314, pp. 341-347, 2014.

[16] M. Öner y B. İlhan, "Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing," *Materials Science and Engineering C*, vol. 65, pp. 19-26, 2016.

[17] G. Tetteh, A. S. Khan, R. M. Delaine-Smith, G. C. Reilly y I. U. Rehman, "Electrospun polyurethane/hydroxyapatite bioactive Scaffolds for bone tissue engineering: The role of solvent and hydroxyapatite particles," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 39, pp. 95-110, 2014.

[18] C. Y. Ooi, M. Hamdi y S. Ramesh, "Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1171-1177, 2007.

[19] A. Sobczak-Kupiec y Z. Wzorek, "The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 641-647, 2012.

[20] T. Goto y K. Sasaki, "Effects of trace elements in fish bones on crystal characteristics of hydroxyapatite obtained by calcination," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 10777-10785, 2014.



- [21] J. Barralet, J. C. Knowles, S. Best y W. Bonfield, "Thermal decomposition of synthesised carbonate hydroxyapatite," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 13, pp. 259-533, 2002.
- [22] Q. Wang, J. Liu y S. Ge, "Study on Biotribological Behavior of the Combined Joint of CoCrMo and UHMWPE/BHA Composite in a Hip Joint Simulator," *Journal of Bionic Engineering*, vol. 6, pp. 378-386, 2009.
- [23] S. G. Pardo, C. Bernal, M. J. Abad, J. Cano y L. B. Losada, "Deformation and Fracture Behavior of PP/Ash Composites," *Composite Interfaces*, vol. 16, pp. 97-114, 2009.
- [24] C. Ramírez, C. Albano, A. Karam, N. Domínguez, Y. Sánchez y G. González, "Mechanical, thermal, rheological and morphological behaviour of irradiated PP/HA composites," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 236, pp. 531-535, 2005.
- [25] M. R. Senra, M. d. F. Vieira Marquez y D. d. H. Saboya, "Ultra-high molecular weight polyethylene bioactive composites with carbonated hydroxyapatite," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 110, p. 14, 2020.
- [26] H. Fouad, R. Elleithy y Y. Alothman, "Thermo-mechanical, Wear and Fracture Behavior of High-density Polyethylene/Hydroxyapatite Nano Composite for Biomedical Applications: Effect of Accelerated Ageing," *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 29, n° 6, pp. 573-581, 2013.
- [27] H. Balakrishnan, M. R. Husin, M. U. Wahit y M. R. Kadir, "Maleated High Density Polyethylene Compatibilized High Density Polyethylene/Hydroxyapatite Composites for Biomedical Applications: Properties and Characterization," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 52, pp. 774-782, 2013.
- [28] K. Li y S. C. Tjong, "Preparation and Mechanical and Tribological Properties of High-Density Polyethylene/Hydroxyapatite Nanocomposites," *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 50, pp. 1325-1337, 2011.