



COMILLAS
UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Estudio de composites basados en grafeno
aplicados a la biotecnología

Autor: Roberto Martínez Cruz

Director: Dra. Eva Paz

Madrid

Junio de 2021

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título
'Estudio de composites basados en grafeno aplicados a la biotecnología'
en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el
curso académico 2020-21 es de mi autoría, original e inédito y
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos. El Proyecto no es plagio de otro, ni
total ni parcialmente y la información que ha sido tomada
de otros documentos está debidamente referenciada.



Fdo.: Roberto Martínez Cruz Fecha: 26 / 06 / 2021

Autorizada la entrega del proyecto

EL DIRECTOR DEL PROYECTO



Fdo.: Dra. Eva Paz Fecha: 26 / 06 / 2021

Estudio de composites basados en grafeno aplicados a la biotecnología

Autor: Martínez Cruz, Roberto

Director: Paz, Dra. Eva

Entidad Colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia de Comillas

RESUMEN DEL PROYECTO

1. Introducción

En el estado del arte actual una de las mayores innovaciones que se han llevado a cabo en el campo del desarrollo de materiales son los composites, materiales compuestos que son capaces de heredar propiedades de sus componentes. En este proyecto no solo se usará como material a estudio un composite, junto a ello se analizará el impacto en las propiedades mecánicas que es capaz de generar el crear un composite en el que uno de sus componentes sea el grafeno, el llamado “Material del futuro”, un nanomaterial formado por monoláminas de carbono y cuyas propiedades, las cuales muchas aún están por descubrir su magnitud, no dejan de asombrar a toda la industria.

Todo ello será aplicado a un elemento esencial dentro de la vida de las personas, que es el sector sanitario y biotecnológico, más específicamente a un adhesivo ampliamente utilizado para muchos fines dentro de este campo, el cemento óseo, usado para adherir huesos ya rotos y siendo la aproximación artificial más cercana al material biológico óseo.

Creemos desde un inicio que este proyecto puede dar resultado al inicio de un gran avance dentro de este componente ya en uso, cuyos resultados, si nuestras suposiciones son correctas, incrementarán la funcionalidad del adhesivo y reducirán sus limitaciones, permitiendo una vida útil del componente más alargado que la ya presente y, en un final, permitiendo mejorar la vuelta a la normalidad tras la cirugía del paciente, con la tranquilidad que las partes adheridas se mantendrán firmemente unidas.

En este proyecto se abarcará todo el proceso que llevará a un composite formado por el cemento óseo blanco y un determinado porcentaje en masa de uno de los nanomateriales que se engloba en este proyecto con unas propiedades óptimas, considerando así que se ha llegado a un óptimo local marcado por los análisis de todos los ensayos pertinentes.

En proyectos precedentes a este se llegó a un óptimo local respecto a la composición del composite de 0,1% en masa de grafeno (G). Las variantes de nanomaterial base carbono abarcadas en este proyecto serán el G, el grafeno oxidado (GO) y las nanoplaquetas de grafeno (NPG), cuyos porcentajes en masa irán variando hasta encontrar otro óptimo local que supere al anterior hallado y al cemento base, como es lógico. Por lo tanto los parámetros de diseño a optimizar serán el porcentaje en masa del nanomaterial y el tipo de nanomaterial a usar.

2. Metodología

El método seguido en este proyecto es el siguiente:

1. Análisis del estado del arte del cemento óseo, los nanomateriales a abarcar y estudios anteriores relacionados con el composite que forman ambos.

2. Tras ello, la puesta de objetivos para el proyecto sobre los que trabajar hacia la meta. La meta final a la que se aspira en este proyecto es la de obtener un composite cuyos componentes sean cemento óseo y grafeno y cuyas propiedades mecánicas mejoren las del compuesto usado actualmente en la realidad a la par que cumpla las mismas funcionalidades con mayor eficacia y eficiencia sin que rompa con ninguna cualidad de seguridad definida para asegurar el bienestar del paciente.

Para llegar a dicha meta, se establecerán objetivos intermedios (Quickwins) con los que podremos asegurarnos de estar tomando el camino correcto día a día:

- a. Dominio de la fabricación del cemento óseo junto con la adición de grafeno: El dominar la técnica de fabricación y medición de los componentes que formarán el composite será de vital importancia para la obtención de resultados fiables.
 - b. Dominio de las técnicas de ensayo: El dominar todas y cada una de las pruebas a las que se someterán las probetas fabricadas será otra parte fundamental del aprendizaje que nos acercará a pasos agigantados hacia la meta, ahorrándonos mucho tiempo que llevaría el sobrellevar errores cometidos por falta de conocimiento o falta de práctica a la hora de implementar los ensayos al mismo tiempo que aumentará la fiabilidad de los resultados obtenidos.
 - c. Desarrollo de una metodología de análisis efectiva para el proyecto que nos ocupa: Dentro de mi carrera profesional el analizar datos será parte de mi día a día. Este proyecto me ayudará a poder aprender una metodología de análisis que se adapte a cada tipo de datos con los que trate y que me ayudará a sacar las conclusiones indicadas de cada conjunto de datos, es por ello por lo que este punto es de vital importancia tanto a nivel personal/profesional como al nivel del trabajo que nos ocupa.
 - d. Determinación del efecto que la cantidad de los diferentes nanomateriales base carbono tiene siempre las propiedades mecánicas del cemento óseo
 - e. Evaluación del efecto que la adición de nanomateriales base carbono tiene sobre las propiedades térmicas (temperatura y tiempo de curado) del cemento óseo.
3. Desarrollo de una metodología cíclica que constará de las siguientes partes:
 - a. Formulación de una hipótesis a comprobar: Previo a la fabricación y a las pruebas del composite, se establecerán unos objetivos para este ciclo formulados a partir de una hipótesis inicial o del análisis del anterior ciclo.
 - b. Fabricación y Prueba: Para la comprobación de las hipótesis formuladas, se fabricarán los cementos y se harán las pruebas pertinentes decididas en el apartado anterior. Las pruebas a implementar serán los ensayos de fractura, flexión a tres puntos, tracción y fatiga.
 - c. Análisis de los resultados: Como ultimo paso, se sacarán conclusiones sobre los datos recogidos de las pruebas y se formulará la siguiente hipótesis que comprobar a raíz de los resultados.

Este proceso se repetirá hasta encontrar un óptimo local demostrado para a la composición del composite con el respaldo de los resultados.

3. Resultados

Implementando la metodología antes dicha, se llegó a un óptimo local respaldado por los resultados gracias a las comprobaciones estadísticas comparativas respecto a los resultados del cemento base y del óptimo local hallado en el proyecto precedente a este, la cual era un 0.1% en masa de G.

El óptimo encontrado ha sido la variante NPG 0,0125% en masa. Los datos a continuación hallados respaldan esta información.

3.1. Resultados Ensayo de Fractura

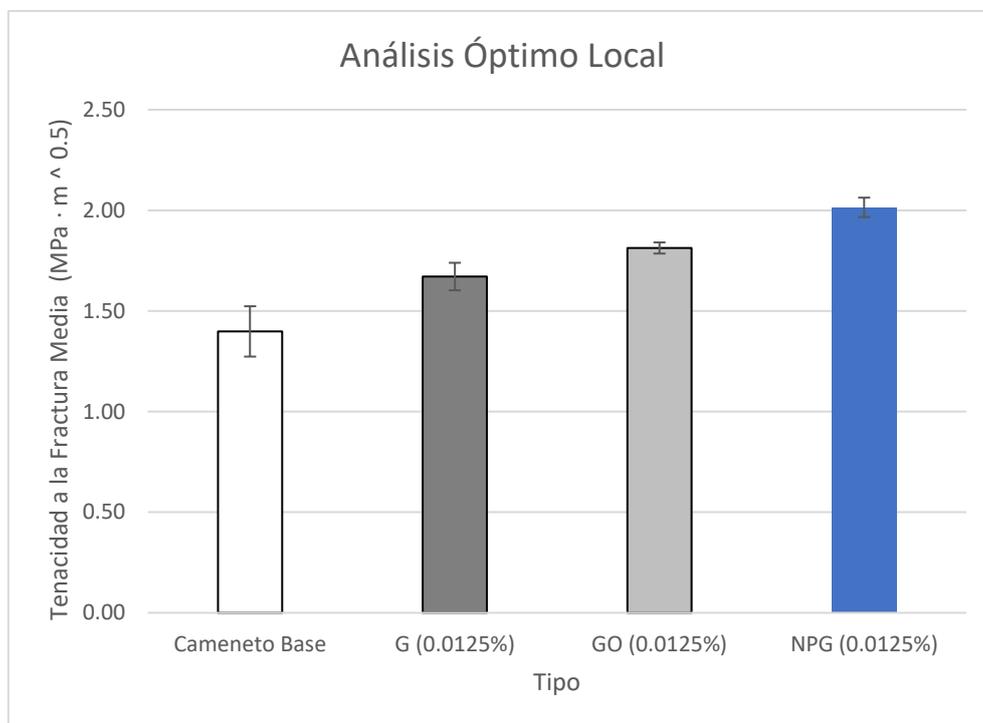


Figura 1. Gráfico de Barras - Análisis Óptimo Local

Como bien muestran los resultados, se ve una mejora significativa con respecto al resto de variantes en el Cemento Óseo con NPG 0.0125% en masa. Es por ello por lo que la Hipótesis 1 será el demostrar que las NPG 0.0125% presentan una media de tensión de fractura significativamente superior a la del resto. Para ello se hará un análisis del p-valor de dicha hipótesis.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Cemento Base	$1.97 \cdot 10^2$	0
NPG (0.0125%)	G (0.0125%)	$2.84 \cdot 10^2$	0
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	$1.02 \cdot 10^3$	0

Tabla 1. P-Valor Hipótesis 1

Con la seguridad estadística que nos da un p-valor inferior a 0.05 se puede concluir que la variante de NPG 0.0125% en masa presenta resultados significativamente superiores al resto de variantes, es por ello por lo que se puede concluir que, a la luz de los resultados, las NPG 0.0125% es el óptimo local buscado en este proyecto.

3.2. Resultados Ensayo de Flexión a 3 puntos

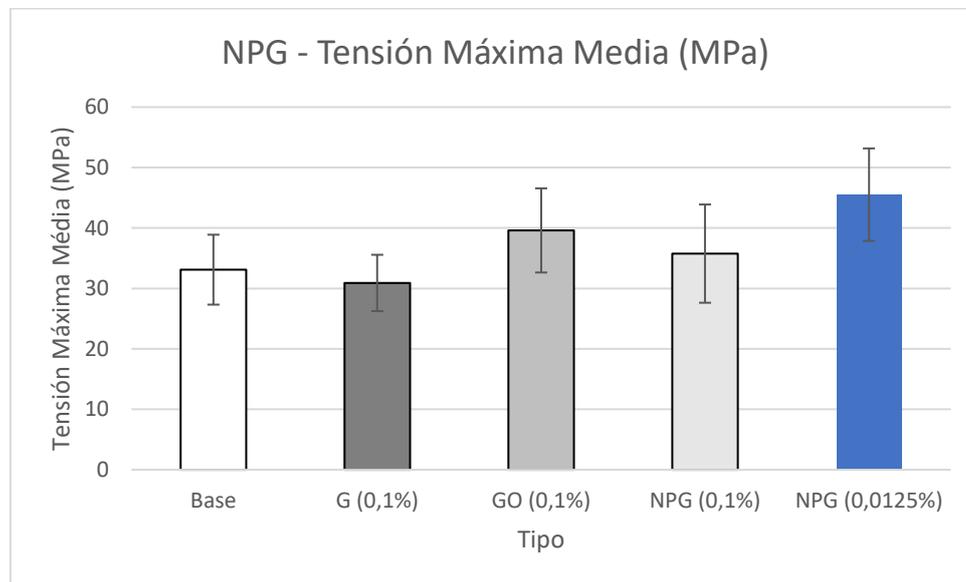


Figura 1. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Flexión - Tensión Máxima

Como bien muestra el análisis de los resultados el uso de las NPG provoca un aumento gradual en los resultados asociados a este ensayo en los relativo a la Tensión Máxima que mejora a medida que se reduce el porcentaje en masa del nanomaterial, siendo así que se confirma también en este ensayo a las NPG 0.0125% en masa como el óptimo local. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 5 en la que el GO 0.0125% en masa posee una tensión máxima media inferior al CO, al G 0.1% y al GO 0.0125% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	6.43	$6.02 \cdot 10^{-5}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	9.91	$8.66 \cdot 10^{-6}$
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	1.71	$5.90 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	NPG (0.1%)	3.79	$1.76 \cdot 10^{-2}$

Tabla 2. P-Valor Hipótesis Ensayo de Flexión

El análisis del p-valor muestra una diferencia significativa con el resto de las variantes con la seguridad estadística que da un p-valor inferior 0.05, por lo tanto, la hipótesis 1 que demostrada y confirma a la variante de NPG 0.0125% en masa como el óptimo local en este ensayo también.

3.3. Resultados Ensayo de Tracción

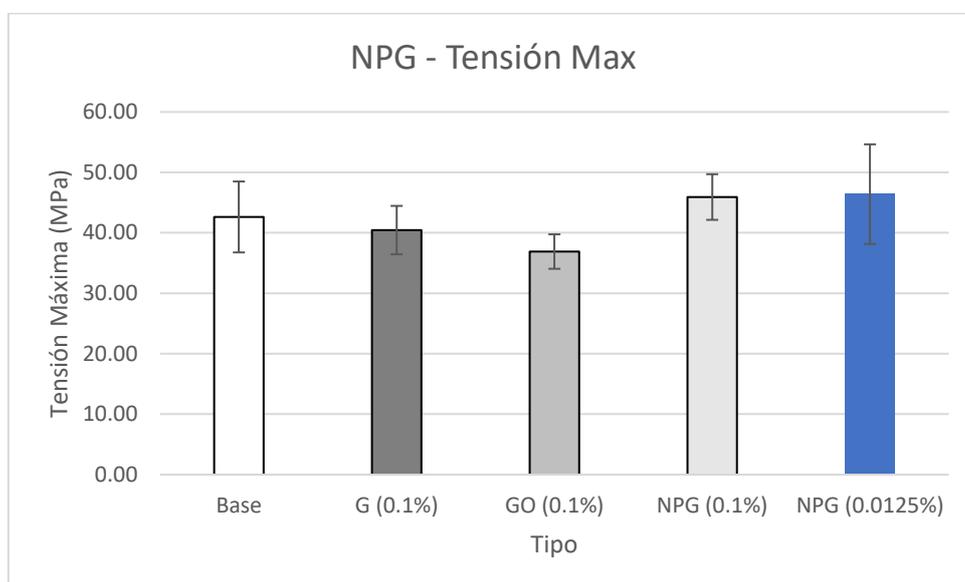


Figura 2. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Tracción - Tensión Máxima

Como bien muestra el análisis de los resultados el uso de las NPG provoca un aumento gradual en los resultados asociados a este ensayo en los relativo a la Tensión Máxima que mejora a medida que se reduce el porcentaje en masa del nanomaterial, siendo así que se confirma también en este ensayo a las NPG 0.0125% en masa como el óptimo local. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 5 en la que el GO 0.0125% en masa posee una tensión máxima media inferior al CO, al G 0.1% y al GO 0.0125% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	2.03	$6.96 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	4.69	$8.53 \cdot 10^{-4}$
NPG (0.0125%)	GO (0.1%)	10.54	$9.84 \cdot 10^{-6}$
NPG (0.0125%)	NPG (0.1%)	0.40	$6.99 \cdot 10^{-1}$

Tabla 1. P-Valor Hipótesis Ensayo de Tracción

El análisis del p-valor muestra una diferencia significativa con el resto de las variantes con la seguridad estadística que da un p-valor inferior 0.7, por lo tanto, la hipótesis 5 que demostrada y confirma a la variante de NPG 0.0125% en masa como el óptimo local en este ensayo también.

3.4. Resultados Ensayo de Tracción

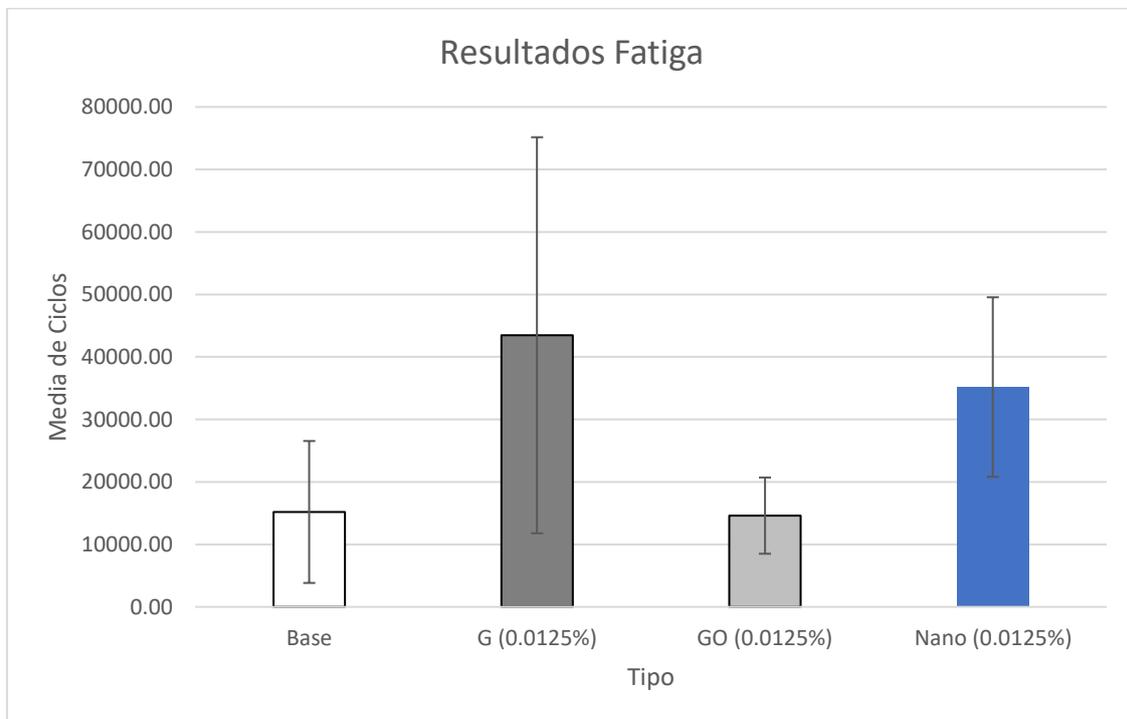


Figura 3. Gráfico de barras comparativo de los resultados de la prueba de fatiga

Como bien muestran los resultados, el óptimo local muestra resultados superiores al resto con la excepción de la variante G 0.0125% en masa, la cual muestra una media superior, pero con una varianza muy amplia. Para comprobar estas hipótesis se hará un análisis del p valor.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	4.98	$1.08 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	G (0.0125%)	-0.74	$4.81 \cdot 10^{-1}$
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	9.54	$1.20 \cdot 10^{-5}$

Tabla 2. P Valor de las Hipótesis referentes a la Prueba de Fatiga

Como bien muestra el p valor, el óptimo local posee resultados significativamente superiores a nivel estadístico en comparativa al cemento base y al GO 0.0125% con la seguridad estadística que da un p valor inferior al 0.05, no siendo así en el caso de la comparativa con el G (0.0125%), el cual muestra resultados superiores al óptimo local pero su p valor muestra que no es concluyente esta hipótesis a nivel estadístico.

4. Conclusiones

Tras el seguimiento de una metodología de análisis coherente y afín a la demostración de las hipótesis postuladas y con el fin último de analizar todas las variantes que la lógica dictaminase que nos acercaría al óptimo local buscado en este proyecto se ha hallado un punto óptimo respaldado por los resultados y su pertinente análisis.

Este punto se ha hallado la variante formada por cemento óseo con una carga de NPG de 0.0125% en masa, cuyos sobresalientes resultados de los ensayos mecánicos son respaldados a nivel teórico con el hecho de que el nanomaterial tiende a formar aglomeraciones que truncan la mejora mecánica que trae la adición del nanomaterial por el hecho de que estos forman el equivalente a defectos en el composite. El decremento del porcentaje en masa produce un decremento de estas aglomeraciones al mismo tiempo que decremента la mejora de las propiedades mecánicas que trae la adición del nanomaterial al composite, es por ello que el porcentaje de 0,0125% en masa se concluye como un óptimo local (local debido a que no podemos descartar que haya variantes mejores no abarcadas en este proyecto variando los parámetros de diseño) ya que en el caso del decremento de esta carga no compensaría la reducción de las aglomeraciones, generando mejoras en las propiedades mecánicas, con la pérdida de mejora en dichas traída por la reducción de la cantidad de nanomaterial. Junto con ello, el uso de NPG nos da las mismas propiedades o muy parecidas a las del G funcionalizado, lo cual evita en gran medida aglomeraciones mejorando por ende los resultados de los ensayos mecánicos.

Cabe destacar junto a ello que el NPG es un nanomaterial mucho más asequible que el G. El único problema por superar en un futuro para la aplicación de esta metodología en casos reales es el proceso previo a la mezcla que creará el cemento, refiriéndome así al proceso de sonicado y el baño de ultrasonidos al cual se somete a la parte líquida alejándola de una aplicación real en comparativa al uso actual del cemento, en el que la mezcla de los componentes es instantánea. No por ello es motivo de rendición, ya que la constante innovación en el campo de los nanomateriales y, sobre todo, en el uso industrializado de estos traerá soluciones a este problema en un futuro próximo.

Para dejar clara las conclusiones de este proyecto con brevedad y tras mi entendimiento del campo gracias a la realización de este trabajo considero esta línea de investigación con gran futuro y de gran valor tanto como para la mejora del estado del arte como para el valor que dará en los campos de los materiales y la biomedicina. Los muros que debe superar se harán más bajos a medida que avancen las investigaciones paralelas sobre los nanomateriales las cuales experimentarán una aceleración progresiva debido al potencial que hay en él y, sobre todo, a los intereses económicos a nivel industrial.

Study of composites based on graphene applied to biotechnology

Author: Martinez Cruz, Roberto

Director: Paz, Dra. Eva

Collaborating Entity: ICAI – Universidad Pontificia de Comillas

PROJECT SUMMARY

1. Introduction

In the current state of the art one of the greatest innovations that have been carried out in the field of material development are composites, composite materials that are capable of inheriting properties of their components. In this project, not only a composite will be used as a study material, together with it, the impact on the mechanical properties that is capable of generating when creating a composite in which one of its components is graphene, the so-called “Material of the future”, a nanomaterial formed by carbon monolines and whose properties, many of which are yet to be discovered in their magnitude, do not cease to amaze the entire industry.

All this will be applied to an essential element in people's lives, which is the health and biotechnology sector, more specifically to an adhesive widely used for many purposes within this field, bone cement, used to adhere already broken bones and being the closest artificial approximation to bone biological material.

We believe from the beginning that this project can result in the beginning of a breakthrough within this component already in use, the results of which, if our assumptions are correct, will increase the functionality of the adhesive and reduce its limitations, allowing a longer component life. lengthened than the one already present and, in the end, allowing to improve the return to normality after the patient's surgery, with the peace of mind that the adhered parts will remain firmly united.

This project will cover the entire process that will lead to a composite made up of white bone cement and a certain percentage by mass of one of the nanomaterials that is included in this project with optimal properties, thus considering that an optimum has been reached. local marked by analyzes of all relevant trials.

In projects preceding this one, a local optimum was reached regarding the composition of the composite of 0.1% graphene by mass (G). The carbon-based nanomaterial variants covered in this project will be G, oxidized graphene (GO) and graphene nanoplates (NPG), whose percentages by mass will vary until another local optimum is found that exceeds the previous one found and the base cement. like is logic. Therefore,

the design parameters to be optimized will be the mass percentage of the nanomaterial and the type of nanomaterial to be used.

2. Methodology

The method followed in this project is as follows:

1. Analysis of the state of the art of bone cement, the nanomaterials to be covered and previous studies related to the composite that both form.
2. After that, the setting of objectives for the project on which to work towards the goal. The ultimate goal of this project is to obtain a composite whose components are bone cement and graphene and whose mechanical properties improve those of the compound currently used in reality while fulfilling the same functionalities with greater effectiveness and efficiency. without breaking any defined safety quality to ensure the well-being of the patient. To reach this goal, intermediate objectives (Quickwins) will be established with which we can ensure that we are taking the right path every day:
 - a. Mastery of the manufacture of bone cement together with the addition of graphene: Mastering the technique of manufacturing and measuring the components that will form the composite will be of vital importance for obtaining reliable results.
 - b. Mastery of test techniques: Mastering each and every one of the tests to which the manufactured specimens will be subjected will be another fundamental part of the learning that will bring us closer to the goal by leaps and bounds, saving us a lot of time that would take to cope with errors made by lack of knowledge or lack of practice when implementing the tests at the same time that the reliability of the results obtained will increase.
 - c. Development of an effective analysis methodology for the project at hand: Within my professional career, analyzing data will be part of my day-to-day life. This project will help me to learn an analysis methodology that adapts to each type of data with which it deals and that will help me draw the indicated conclusions from each data set, that is why this point is of vital importance both at a personal / professional level as well as at the level of the work we are dealing with.
 - d. Determination of the effect that the amount of the different carbon-based nanomaterials always has on the mechanical properties of bone cement
 - e. Evaluation of the effect that the addition of carbon-based nanomaterials has on the thermal properties (temperature and curing time) of bone cement.
3. Development of a cyclical methodology that will consist of the following parts:
 - a. Formulation of a hypothesis to be tested: Prior to the manufacture and testing of the composite, objectives for this cycle will be established based on an initial hypothesis or the analysis of the previous cycle.
 - b. Manufacturing and Testing: To verify the hypotheses formulated, the cements will be manufactured, and the pertinent tests decided in the

previous section will be carried out. The tests to be implemented will be the fracture, three-point bending, traction and fatigue tests.

- c. Analysis of the results: As a last step, conclusions will be drawn on the data collected from the tests and the following hypothesis will be formulated to test based on the results.

This process will be repeated until a proven local optimum is found for the composition of the composite supported by the results.

3. Results

Implementing the aforementioned methodology, an optimal location was reached supported by the results thanks to comparative statistical checks with respect to the results of the base cement and the optimal location found in the project preceding this one, which was 0.1% by mass of G.

The optimum found was the variant NPG 0.0125% by mass. The data found below supports this information.

3.1. Fracture Test Results

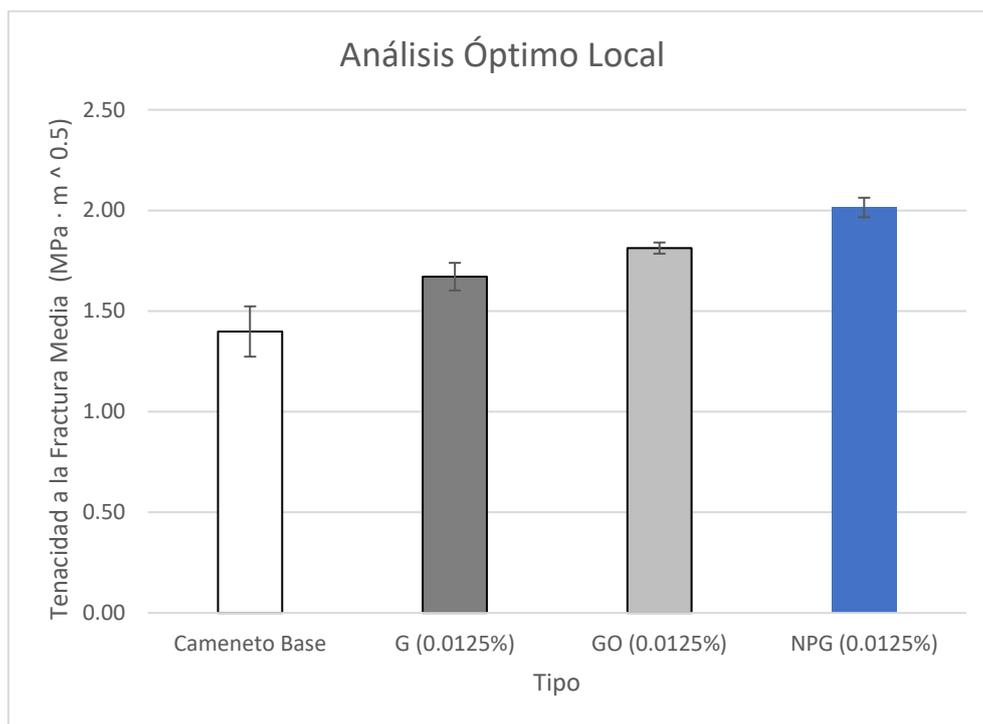


Figure 1. Bar Chart - Local Optimal Analysis

As the results show, a significant improvement is seen with respect to the rest of the variants in Bone Cement with NPG 0.0125% by mass. That is why Hypothesis 1 will be to demonstrate that the NPG 0.0125% present a mean fracture stress significantly higher than the rest. For this, an analysis of the p-value of said hypothesis will be carried out.

Kind	Comparative	t-statistic	p-value
NPG (0.0125%)	Base Cement	$1.97 \cdot 10^2$	0
NPG (0.0125%)	G (0.0125%)	$2.84 \cdot 10^2$	0
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	$1.02 \cdot 10^3$	0

Table 1. P-Value Hypothesis 1

With the statistical certainty that a p-value less than 0.05 gives us, it can be concluded that the NPG variant 0.0125% by mass presents significantly higher results than the rest of the variants, which is why it can be concluded that, in light of The results, the NPG 0.0125% is the local optimum sought in this project.

3.2. Results of the 3-point bending test

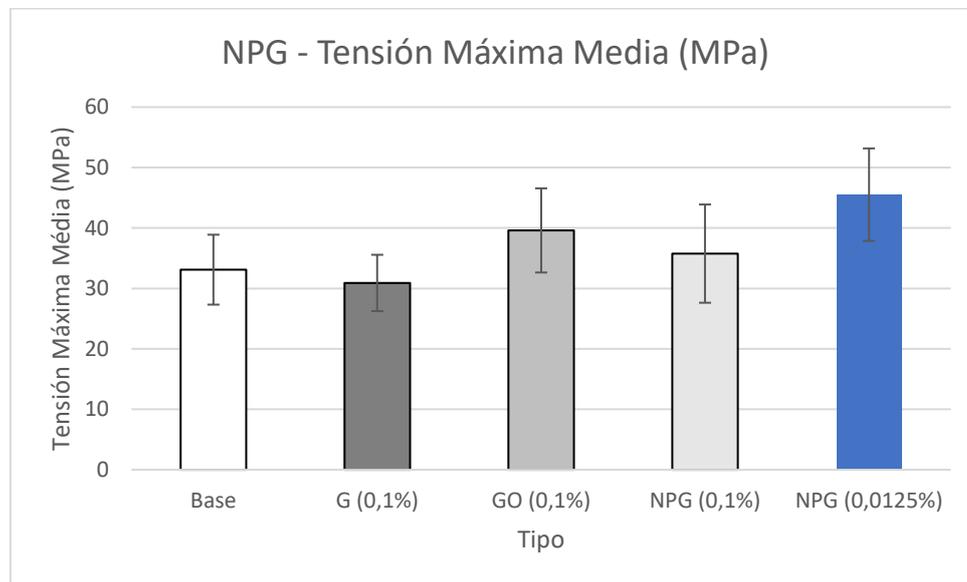


Figure 4. Bar Graph NPG Results Bending Test - Maximum Tension

As the analysis of the results shows, the use of NPG causes a gradual increase in the results associated with this test in those related to the Maximum Tension that improves as the mass percentage of the nanomaterial is reduced, thus confirming also in this test at NPG 0.0125% by mass as the local optimum. To verify at a statistical level how significant the results shown are, an analysis of the p-value will be made, in which hypothesis 5 will be verified in which the GO 0.0125% by mass has a mean maximum tension lower than CO, at G 0.1 % and at GO 0.0125% by mass.

Kind	Comparative	t-statistic	p-value
NPG (0.0125%)	Base	6.43	$6.02 \cdot 10^{-5}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	9.91	$8.66 \cdot 10^{-6}$
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	1.71	$5.90 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	NPG (0.1%)	3.79	$1.76 \cdot 10^{-2}$

Table 2. P-Value Bending Test Hypothesis

The analysis of the p-value shows a significant difference with the rest of the variants with the statistical certainty that gives a p-value lower than 0.05, therefore, hypothesis 1 that demonstrated and confirms the variant of NPG 0.0125% in mass as the local optimum in this trial as well.

3.3. Tensile Test Results

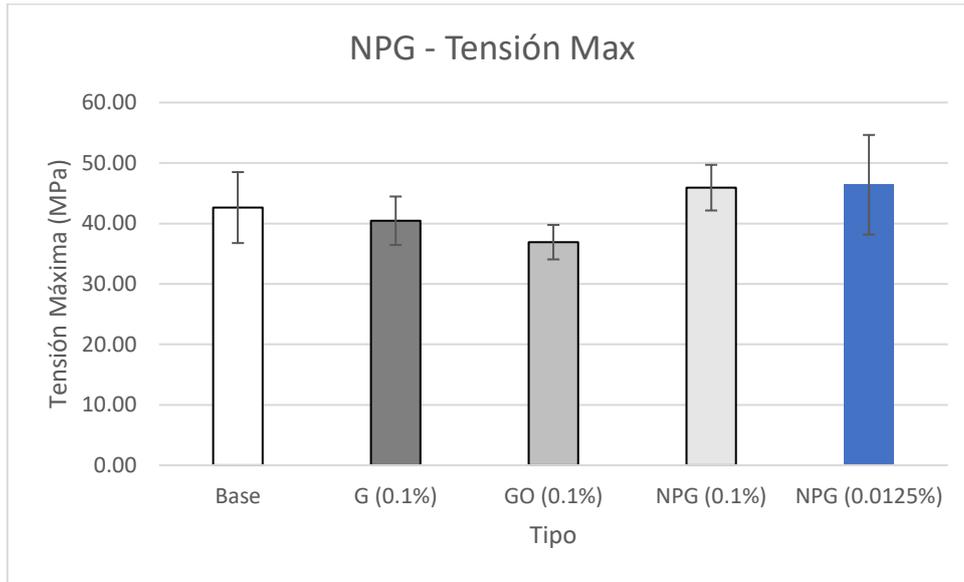


Figure 5. Bar Graph NPG Results Tensile Test - Maximum Tension

As the analysis of the results shows, the use of NPG causes a gradual increase in the results associated with this test in those related to the Maximum Tension that improves as the mass percentage of the nanomaterial is reduced, thus confirming also in this test at NPG 0.0125% by mass as the local optimum. To verify at a statistical level how significant the results shown are, an analysis of the p-value will be made, in which hypothesis 5 will be verified in which the GO 0.0125% by mass has a mean maximum tension lower than CO, at G 0.1 % and at GO 0.0125% by mass.

Kind	Comparative	t-statistic	p-value
NPG (0.0125%)	Base	2.03	$6.96 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	4.69	$8.53 \cdot 10^{-4}$
NPG (0.0125%)	GO (0.1%)	10.54	$9.84 \cdot 10^{-6}$
NPG (0.0125%)	NPG (0.1%)	0.40	$6.99 \cdot 10^{-1}$

Table 3. P-Value Hypothesis Tensile Test

The analysis of the p-value shows a significant difference with the rest of the variants with the statistical certainty that gives a lower p-value 0.7, therefore, hypothesis 5 that demonstrated and confirms the variant of NPG 0.0125% in mass as the local optimum in this trial as well.

3.4. Tensile Test Results

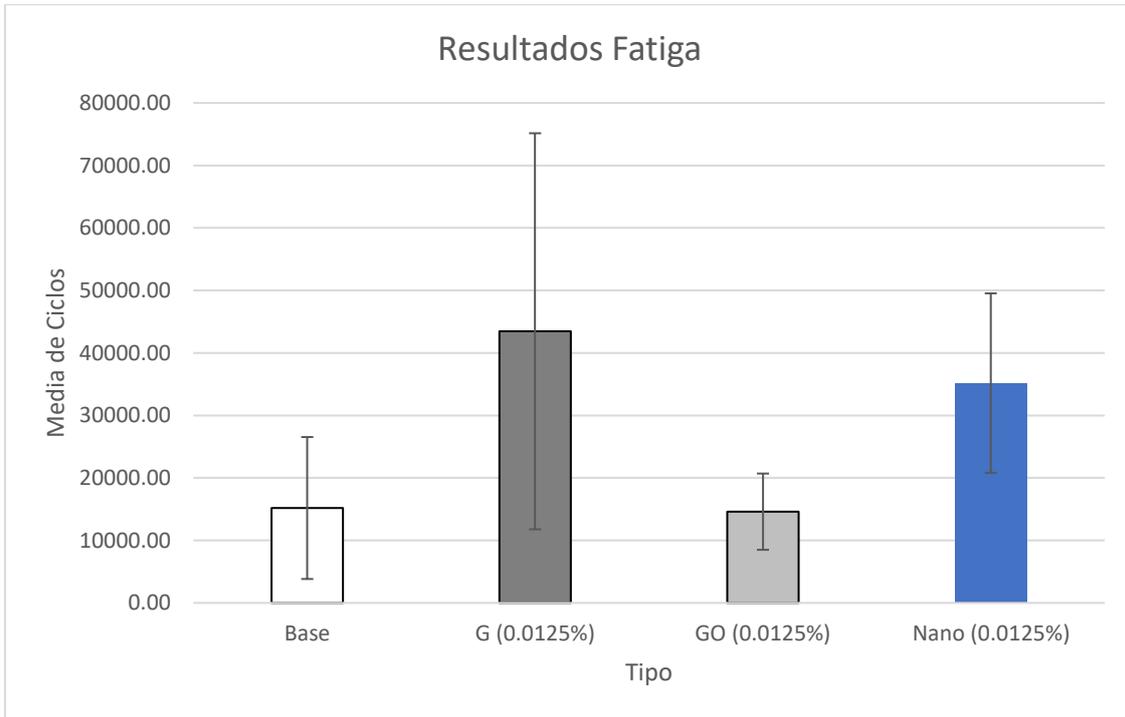


Figure 6. Comparative bar graph of fatigue test results

As the results show, the local optimum shows higher results than the rest except for the variant G 0.0125% by mass, which shows a higher mean, but with a very wide variance. To test these hypotheses, an analysis of the p value will be carried out.

Kind	Comparative	t-statistic	p-value
NPG (0.0125%)	Base	4.98	$1.08 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	G (0.0125%)	-0.74	$4.81 \cdot 10^{-1}$
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	9.54	$1.20 \cdot 10^{-5}$

Table 4. P Value of the Hypotheses regarding the Fatigue Test

As the p value well shows, the local optimum has significantly higher results at a statistical level compared to base cement and GO 0.0125% with the statistical security that gives a p value lower than 0.05, not being the case in the case of the comparison with the G (0.0125%), which shows results superior to the local optimum, but its p value shows that this hypothesis is not conclusive at the statistical level.

4. Conclusions

After following a coherent analysis methodology related to the demonstration of the postulated hypotheses and with the ultimate aim of analyzing all the variants that logic dictates that would bring us closer to the optimal location sought in this project, an optimal point supported by the results and their pertinent analysis.

This point has been found in the variant formed by bone cement with a NPG load of 0.0125% by mass, whose outstanding results of mechanical tests are supported at a theoretical level with the fact that the nanomaterial tends to form agglomerations that truncate mechanical improvement. which brings the addition of the nanomaterial due to the fact that these form the equivalent of defects in the composite. The decrease in the percentage by mass produces a decrease in these agglomerations at the same time that it decreases the improvement of the mechanical properties brought by the addition of the nanomaterial to the composite, that is why the percentage of 0, 0125% by mass is concluded as a local optimum (local because we cannot rule out that there are better variants not covered in this project by varying the design parameters) since in the case of a decrease in this load, it would not compensate for the reduction in agglomerations. , generating improvements in mechanical properties, with the loss of improvement in said properties brought about by the reduction of the amount of nanomaterial. Along with this, the use of NPG gives us the same properties or very similar to those of functionalized G, which largely avoids agglomerations, thus improving the results of mechanical tests.

Along with this, it should be noted that NPG is a much more affordable nanomaterial than G. The only problem to be overcome in the future for the application of this methodology in real cases is the process prior to mixing that the cement will create, thus referring to the sonication process and the ultrasound bath to which the liquid part is subjected, moving it away from a real application in comparison to the current use of cement, in which the mixing of the components is instantaneous. This is not a reason for surrender, since constant innovation in the field of nanomaterials and, above all, in the industrialized use of these will bring solutions to this problem soon.

To clarify the conclusions of this project briefly and after my understanding of the field thanks to the completion of this work, I consider this line of research with a great future and of great value both for the improvement of the state of the art and for the value that it will give in the fields of materials and biomedicine. The walls that must be overcome will be lowered as parallel research on nanomaterials progresses, which will experience a progressive acceleration due to the potential that exists in it and, above all, to economic interests at the industrial level.

MEMORIA

ÍNDICE

1. Introducción	3
2. Estado del Arte	4
2.1. ¿Qué es un cemento óseo?	4
2.2. Los Nanomateriales.....	5
2.3. Beneficios de aplicar el Grafeno en el sector sanitario y biotecnológico	12
2.4. Los Nanomateriales Base Carbono.....	7
2.4.1. Nanotubos de Carbono.....	8
2.4.2. Grafeno	9
2.4.3. Óxido de Grafeno	10
2.4.4. Nanoplaquetas de G	11
2.5 Composite Cemento Óseo + Grafeno	12
2.5.2. El porcentaje en masa del nanomaterial	13
3. Objetivos	15
4. Materiales y Método Experimental	16
4.1. Materiales	16
4.1.1. Cemento Óseo	16
4.1.2. Nanomateriales.....	16
4.2. Proceso Experimental.....	17
4.2.1. Preparación del Cemento Óseo.....	17
4.2.2. Caracterización Mecánica	19
4.2.2.1. Ensayo de Fractura	19
4.2.2.2. Ensayo de Flexión a 3 puntos	20
4.2.2.3. Ensayo de Fatiga.....	22
4.2.2.3. Ensayo de Tracción	21
5. Hipótesis y Análisis de Resultados	24
5.1. Efecto de la carga de G en la tenacidad a la fractura del cemento óseo para porcentajes entre 0.1 - 1%.	24
5.1.1. Conclusiones parciales del efecto de la carga de G para valores entre 0.1 – 1%	25
5.2. Análisis de la reducción del porcentaje en masa.....	26
5.2.1. Conclusiones parciales.....	28
5.3. Comparativa entre G, GO y NPG para un 0.1% de carga.	28
5.3.1. Análisis del GO	28
5.3.2. Análisis de NPG	30
5.3.3. Conclusiones parciales.....	31
5.4. Efecto de la disminución del porcentaje en masa por debajo de 0.1% en GO y NPG.....	31
5.4.1. Análisis de la Hipótesis 2 aplicada al GO.....	31
5.4.2. Análisis de la Hipótesis 2 aplicada a las NPG.....	32
5.4.3. Conclusiones parciales.....	34
5.5. Búsqueda del Óptimo Local	34
5.6. Análisis Resultados Prueba de Flexión a 3 Puntos.....	37
5.6.1. Conclusiones Parciales.....	35
5.6.1. Resultados Cemento Base y Grafeno.....	37
5.6.1.1. Resultados Generales	37
5.6.1.2. Análisis Tensión Máxima	38
5.6.1.3. Análisis Módulo de Young.....	39
5.6.2. Resultados GO	40
5.6.2.1. Resultados Generales	40
5.6.2.2. Análisis Tensión Máxima	40
5.6.2.3. Análisis Módulo de Young.....	41
5.6.3. Resultados NPG.....	42

5.6.3.1. Resultados Generales	42
5.6.3.2. Análisis Tensión Máxima	43
5.6.3.3. Análisis Módulo de Young.....	44
5.6.4. Conclusiones Prueba de Flexión a 3 puntos	45
5.7. Análisis Resultados Prueba de Tracción	46
5.7.1. Resultados Cemento Base y G	46
5.7.1.1. Resultados Generales	46
5.7.1.2. Análisis Tensión Máxima	47
5.7.1.3. Análisis Módulo de Young.....	47
5.7.2. Resultados GO (GO).....	48
5.7.2.1. Resultados Generales	48
5.7.2.2. Análisis Tensión Máxima	49
5.7.2.3. Análisis Módulo de Young.....	50
5.7.3. Resultados NPG.....	51
5.7.3.1. Resultados Generales	51
5.7.3.2. Análisis Tensión Máxima	51
5.7.3.3. Análisis Módulo de Young.....	52
5.7.4. Conclusiones Prueba de Tracción	54
5.8. Análisis Resultados Prueba de Fatiga	54
5.8.1. Conclusiones Prueba de Fatiga.....	55
5.9. Ensayos Térmicos	56
5.9.1. Conclusiones Ensayos Térmicos	56
6. Conclusiones.....	57
Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)	
Índice de Tablas.....	58
Índice de Figuras.....	60
Bibliografía.....	61
Agradecimientos	62

1. Introducción

En el estado del arte actual una de las mayores innovaciones que se han llevado a cabo en el campo del desarrollo de materiales son los composites, materiales compuestos que son capaces de heredar propiedades de sus componentes. En este proyecto no solo se usará como material a estudio un composite, junto a ello se analizará el impacto en las propiedades mecánicas que es capaz de generar el crear un composite en el que uno de sus componentes sea el grafeno, el llamado "Material del futuro", un nanomaterial formado por monoláminas de carbono y cuyas propiedades, las cuales muchas aún están por descubrir su magnitud, no dejan de asombrar a toda la industria.

Todo ello será aplicado a un elemento esencial dentro de la vida de las personas, que es el sector sanitario y biotecnológico, más específicamente a un adhesivo ampliamente utilizado para muchos fines dentro de este campo, el cemento óseo, usado para adherir huesos ya rotos y como medio de fijación de implantes de articulaciones y siendo la aproximación artificial más cercana al material biológico óseo.

Creemos desde que este proyecto puede dar resultado al inicio de un gran avance dentro de este producto ya en uso, cuyos resultados, si nuestras suposiciones son correctas, incrementarán la funcionalidad del cemento y reducirán sus limitaciones, permitiendo alargar la vida útil del componente, lo que permitirá una vuelta a la normalidad tras la cirugía del paciente más rápida y con mejores resultados.

En este proyecto se abarcará todo el proceso que lleve a la obtención de un composite que pueda sustituir al cemento óseo actual e, incluso, mejore sus propiedades con la adición de la cantidad y el tipo adecuados de nanomaterial base carbono.

2. Estado del Arte

2.1. ¿Qué es un cemento óseo?

Según la propia definición de este producto a la venta para uso sanitario: El cemento óseo es un acrílico de alta viscosidad, compuesto por metil o polimetil metacrilato y agentes radiopacos. Es ideal para cirugías ortopédicas como elemento de fijación de prótesis metálicas y poliméricas. (Orthopedics S.A., 2021)

La definición básica de este producto sería la de un material usado para la unión de componentes óseos o para la fijación de una prótesis al hueso en las cirugías de remplazo articular emulando las propiedades de dicha estructura para asemejarse lo máximo posible a las propiedades originales del hueso, es por ello por lo que las propiedades mecánicas del material son de vital importancia para asegurar el buen porvenir del paciente tras a la intervención. Junto a ello cabe destacar que no es solamente usado para reunificar huesos rotos, sino además para añadir o adherir elementos a los huesos, como son por ejemplo los electrodos a un paciente en una intervención de neurocirugía.

Para su preparación se emplean dos elementos, uno son 40 gramos de polímero esterilizado con Rayos Gamma y 20 ml de monómero esterilizados con ultrafiltrado. La combinación de estos dos elementos tiene lugar en un mezclador en la que los dos componentes se mezclan en vacío (para prevenir la formación de burbujas) para formar un masa viscosa y maleable capaz de usarse para tomar cualquier forma y ajustarse a cualquier superficie con facilidad. Tras un proceso de curado que tiene lugar cierto tiempo después de la mezcla, el cemento se solidifica para formar la estructura final sólida.

Ahondando en la explicación anteriormente presentada, es de interés el presentar la explicación del adhesivo de la mano del proscrito uno de sus principales productores:

Componente líquido

El líquido del cemento óseo es un líquido incoloro e inflamable, de olor característico. Su componente principal es el metilmetacrilato, cuya fórmula es:

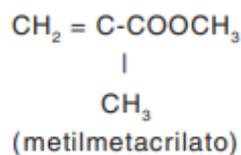


Figura 7. Metilmetacrilato

Se le añade hidroquinona como estabilizante para evitar la polimerización prematura que podría producirse en ciertas condiciones de calor o luz. Se le añade N,N-dimetilp-toluidina para favorecer la polimerización tras la mezcla de los componentes líquido y en polvo.

Componente en polvo

El polvo del cemento óseo es un polvo fino de color blanco. Su componente principal es el polimetilmetacrilato, cuya fórmula general es:

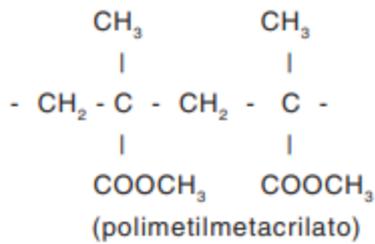


Figura 8. Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato contiene peróxido de benzoílo, que inicia la polimerización al mezclar los componentes en polvo y líquido. También contiene sulfato de bario como agente radiopaco, para que el cemento pueda observarse en las radiografías. (WRIGHT)

Entre sus principales aplicaciones cabe destacar su uso en el ámbito de la traumatología para la fijación de prótesis (derivado de lo cual se extrapolarán muchas propiedades mecánicas que debe de cumplir el cemento óseo resultante de este proyecto)

2.2. Los Nanomateriales

Un buen comienzo para esta sección vendría dado por la definición del campo raíz de este tema, que es la nanotecnología. El diseño, caracterización y aplicación de sistemas controlados por la manipulación humana de tamaño y forma en la escala nanométrica, es lo que produce estructuras y dispositivos con al menos una propiedad nueva y/o superior. (Nano Werk)

Es en este amplio campo donde nacen y se desarrollan los nanomateriales a modo de partículas, tubos o fibras a nanoescala. Una descripción para nanomateriales vendría dada por: Los nanomateriales son materiales que contienen partículas con una o más dimensiones en la nanoescala, es decir: desde aproximadamente un nanómetro a 100 nanómetros. El nanómetro (nm) equivale a una milmillonésima parte de un metro (1 nm = 10⁻⁹ m). (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2015)

Obviamente, dentro de esta definición se admiten como nanomateriales una amplia variedad de materiales, como son o las cenizas generadas por un volcán, o como subproducto no intencionado de un proceso industrial, por ejemplo, los humos de soldadura o los productos de combustión, denominándose en estos casos nanomateriales incidentales o accidentales, tradicionalmente conocidos como partículas ultrafinas. Aunque para este proyecto serán de vital importancia la categoría en los que los nanomateriales son manufacturados, siendo estos diseñados intencionadamente con unas propiedades específicas (mecánicas, eléctricas, ópticas, catalíticas, etc.) muy diferentes, en muchos casos, a las que presenta el mismo material a tamaño no nano.

Dentro de los nanomateriales manufacturados también hay diferencias notables entre los diversos tipos, como bien se subraya a continuación: Los nanomateriales manufacturados pueden presentarse en forma de nano-objetos, materiales que se caracterizan por tener una, dos o tres dimensiones externas en la nanoescala, o de material nanoestructurado que se caracteriza por tener la estructura interna o la estructura superficial en la nanoescala (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2015). Para dar una explicación gráfica de esta definición, véase la Figura 3.

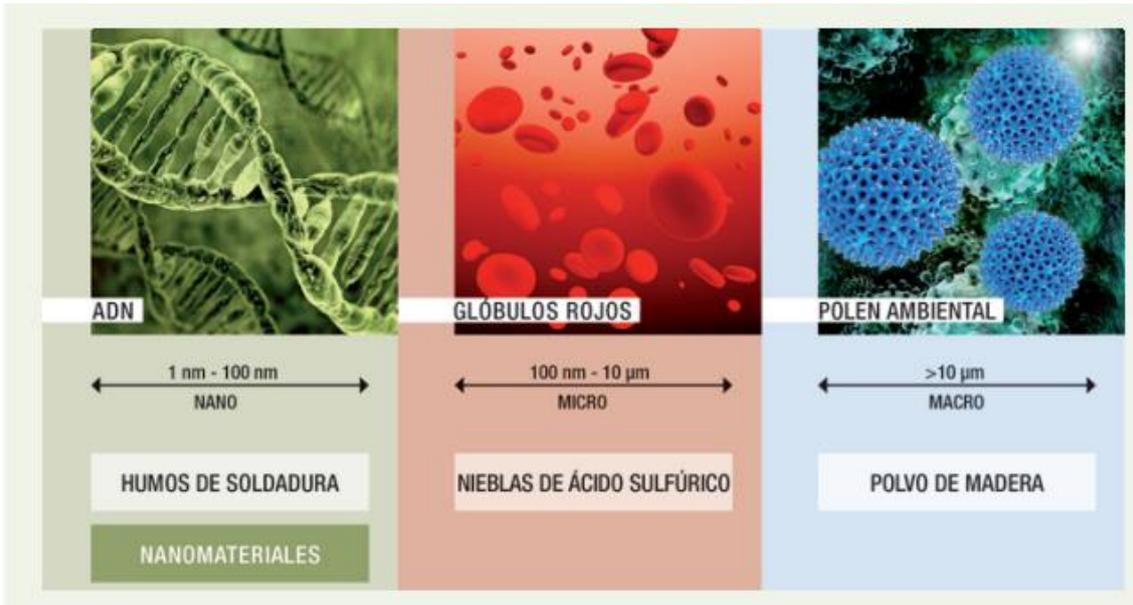


Figura 9. Esquema comparativo en las distintas escalas de tamaños

Para la visualización de las clasificaciones dentro de los nanomateriales manufacturados se introduce el modelo esquemático ISO de estos en la Figura 4. Cabe destacar que este proyecto se centrará en los nano-objetos, más en específico en las nanopartículas y en los nanotubos (subcategoría de las nanofibras)

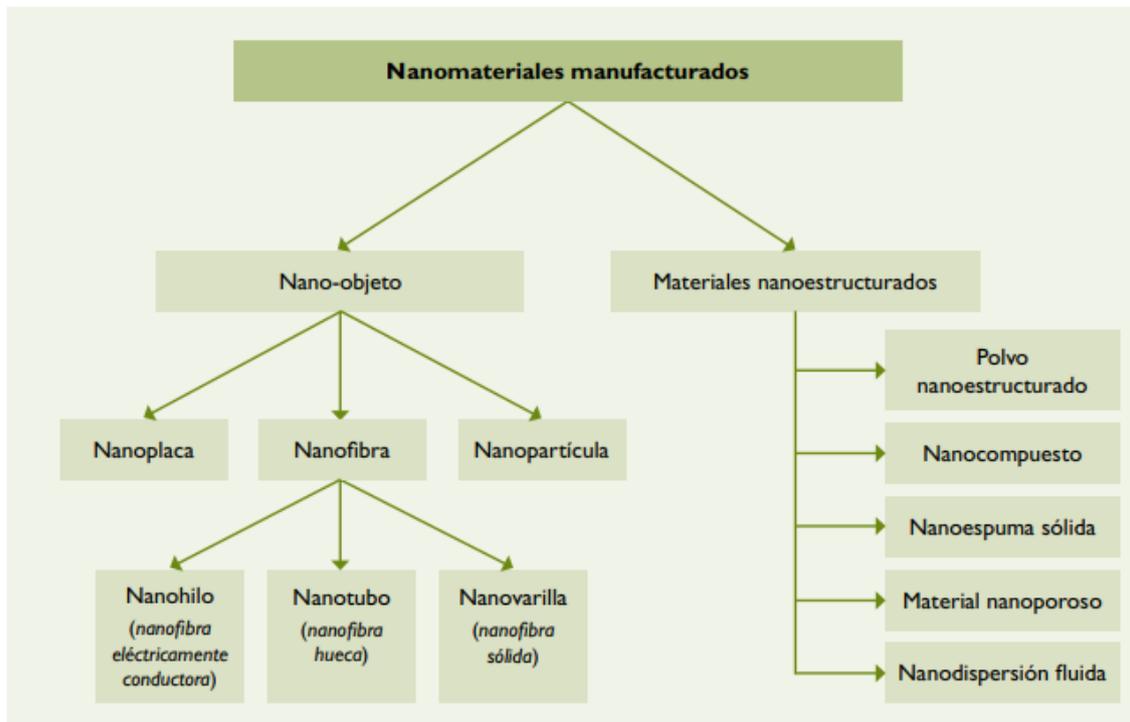


Figura 10. Esquema representativo de nanomateriales manufacturados según ISO

En los años recientes se han invertidos grandes cantidades de capital para la investigación y desarrollo de estos materiales con el objetivo de delimitar con la mayor precisión posible cuáles son sus propiedades y sus posibles aplicaciones en los diferentes sectores, como es el que nos

competir, el biotecnológico. Aún con ello, aún queda mucho trabajo y estudio por delante para cumplir estos objetivos.

Para la definición de un nanomaterial es necesario definir las siguientes características de este:

1. Propiedades físicas:

- Tamaño, forma, superficie específica y proporción entre anchura y altura
- Si se adhieren unas a otras
- Distribución según el tamaño
- Lisura o rugosidad de su superficie
- Estructura, incluida la estructura de cristal y cualquier defecto de cristal
- Su capacidad para disolverse

2. Propiedades químicas:

- Estructura molecular
- Composición, incluida su pureza y cualquier aditivo o impureza conocidos
- si se encuentran en estado sólido, líquido o gas
- Química de superficie
- Atracción de moléculas de agua y de aceites o grasas

2.3. Los Nanomateriales Base Carbono

Dentro de los nanomateriales los que tendrán un papel fundamental en este trabajo serán los nanomateriales basados en carbono. Dentro del sector de los materiales, los más prometedores que han despuntado respecto al resto son aquellos basados en carbono, el cual presenta una amplia variedad de formas alotrópicas con interesantes propiedades físicas y químicas. Aunque las propiedades del diamante y grafito se han investigado ampliamente, son las otras formas alotrópicas (fullereno, grafeno y nanotubos de carbono) las que tienen actualmente un mayor interés. Los materiales, “clusters” y moléculas basadas en carbono presentan propiedades únicas, las cuales se comentarán en la siguiente sección.

El carbono puede formar diferentes tipos de alótropos (Figura 5) con hibridaciones sp^2 ó sp^3 . Así, Grafito (3D), grafeno (2D), nanotubos de carbono (CNTs, 1D) y fullereno (0D) presentan hibridación sp^2 mientras que la hibridación sp^3 la presenta el diamante (3D), siendo el diamante y el grafito las dos formas cristalinas naturales del carbono puro (P. X. Hou, 2008)

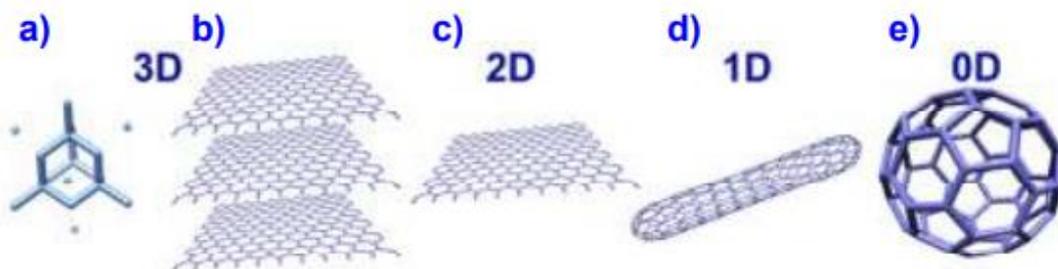


Figura 11. Alótropos de carbono: a) diamante, b) grafito, c) grafeno, d) nanotubo de carbono y e) fullereno

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono presentan estructuras que se pueden construir a partir de una lámina de grafeno. La lámina de grafeno se define como una única

lámina (bidimensional) de grafito (tridimensional), de tamaño finito, con multitud de átomos de carbono que presentan enlaces con altos estados energéticos.

Entre todas las estructuras, se hará hincapié en este proyecto en el grafeno, el óxido de grafeno, los nanotubos de carbono y las nanoplaquetas de grafeno

2.3.1. Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son alótropos de carbono con una estructura que recuerda a un cable cuántico unidimensional (1D); tienen una estructura tubular hecha de capas de átomos de carbono (láminas grafémicas) enrolladas entre sí, con un radio de una escala nanométrica, de 3 a 30 nm, y una longitud de una escala micrométrica, aunque se dan casos en los que llegan a los 20 cm de longitud. Las paredes de los nanotubos de carbono están formadas por una red hexagonal, análoga a la de los planos atómicos del grafito, cuya punta en sus extremos puede ser abierta o cerrada por una tapa semi, hemisférica con forma de fullereno.

Entre sus propiedades caben destacar alta conductividad eléctrica (más alta que la del cobre), relación de aspecto (longitud/diámetro) a veces superior a 10^6 y elevada conductividad eléctrica. Es por ello por lo que en muchas ocasiones se les nombra como “alambres moleculares”. Junto a ello, y entrando en el aspecto de sus propiedades mecánicas, cabe destacar que aguantan cargas mecánicas superiores a las del acero, siendo superiores a la vez en dureza y con una conductividad térmica mayor que la del diamante. Además son muy rígidos y tenaces presentando módulos de Young extremadamente altos y valores de resistencia a la tracción muy elevados; estas propiedades se consideran muy deseables para su uso como material de refuerzo de materiales compuestos. (N. Saifuddin, 2013) (H. Haug, 2005) (Harris, 2003). En la Tabla 1 se subrayan las principales propiedades de este singular nanomaterial

Propiedad	CNT	Comparación
<i>Densidad</i>	1.33 a 1.44 g/cm ³	Aluminio 2.7 g/ cm ³
<i>Resistencia a la tracción</i>	45 · 10 ⁹ Pascal	Aleaciones de acero de alta resistencia < 2 · 10 ⁹ Pascal
<i>Elasticidad</i>	Se pueden doblar hasta grandes ángulos y recuperarse sin sufrir daño	Los metales y las fibras de carbono se rompen o no recuperan su forma original rápidamente.
<i>Capacidad de transporte de corriente</i>	Estimada en 10 ⁸ A/ cm ²	Los hilos de cobre se funden a un millón de A/cm ² aproximadamente
<i>Emisión de campo</i>	Pueden activar fósforos a un voltaje de 1-3V con una micra de separación entre electrodos	Las puntas de molibdeno necesitan campos de 50 a 100 V por micra y tienen períodos de vida muy limitados.
<i>Transmisión de calor</i>	6000 W/m·°K	El diamante casi puro transmite 3320 W/m·°K.
<i>Estabilidad térmica</i>	Estables hasta 2800°C en vacío, 750 °C en el aire	Los filamentos metálicos en microchips se funden de 600 a 1000°C.

Tabla 5. Propiedades de los Nanotubos de Carbono y comparaciones con otros materiales (Corvillo, 2007)

Los nanotubos de carbono se pueden encontrar de diversas formas, destacando las catalogadas como monocapa y de capas múltiples, como bien se muestra en la Figura 6.

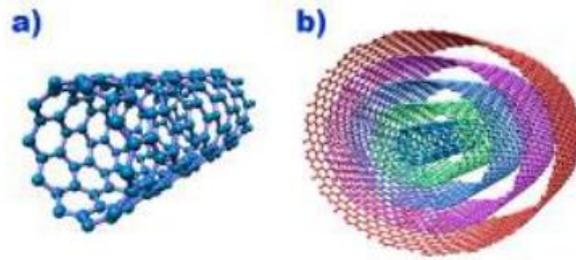


Figura 12. a) Nanotubos de Carbono de una capa, b) Nanotubos de Carbono de Capas Múltiples

2.3.2. Grafeno

El grafeno (G) es una estructura 2D que recuerda a la estructura hexagonal de los paneles de abeja. Se compone de una monocapa perfecta de átomos de carbono. Una propiedad química muy interesante de esta estructura es que dicha monocapa consiste en anillos bencénicos, lo cual explica muchas de las grandes propiedades del G.

La posición relativa de los átomos de carbono puede variar significativamente las propiedades de este. Entre ellas caben destacar dos arreglos: *armchair* y *zigzag*. Entre sus muchas variantes, es posible encontrar al G con más de una capa, formando una bicapa o una tricapa incluso, estando definido por cómo se ha sintetizado el G en particular.

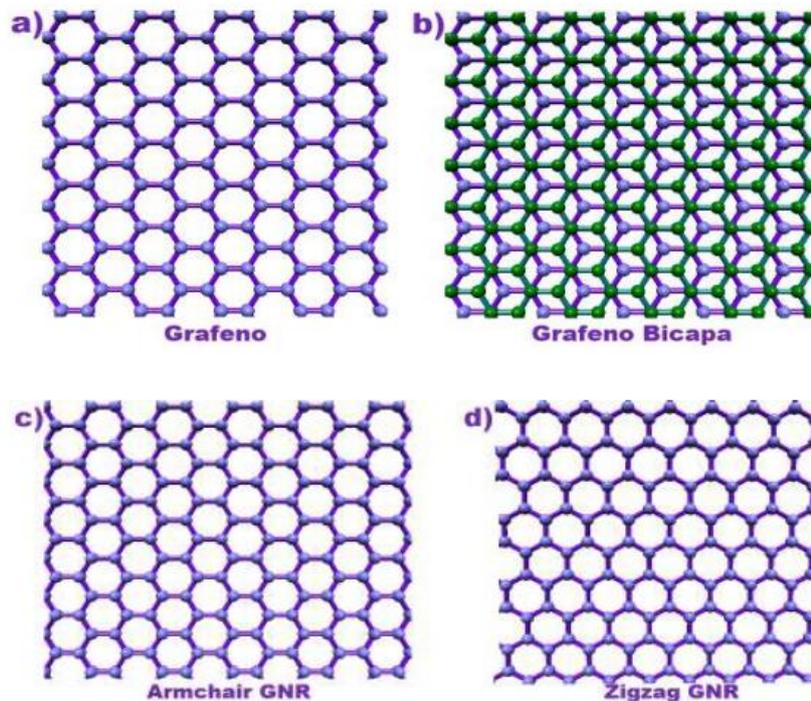


Figura 7 Estructuras del a) G monocapa, b) G bicapa y sus posibles arreglos c) Armchair y d) Zigzag

Entre sus propiedades caben destacar:

- Propiedades mecánicas excelentes, con un módulo de Young $\sim 1\text{TPa}$ y una resistencia que llega a los 130GPa

- Extraordinarias propiedades eléctricas, propiedades de transporte y propiedades ópticas
- Elevada conductividad térmica, estimada entre 3080Wm/K y 5150Wm/K

Todo ello lo hace un material de interés en diversas áreas, como es el área de la energía (celdas solares, almacenamiento de energía, etc.), siendo en este sector una pieza fundamental en el desarrollo de las energías renovables; o, como es este el caso, en el mundo de los composites, gracias a sus magníficas propiedades mecánicas.

2.3.3. Óxido de Grafeno

Dado que el GG es caro y relativamente difícil de producir, se realizan grandes esfuerzos para encontrar formas efectivas pero económicas de fabricar y utilizar derivados del GG o materiales relacionados. El óxido de grafeno (GO) es uno de esos materiales: es un material de una sola capa atómica, hecho por la oxidación del grafito, que es barato y abundante. El GO es una forma oxidada de G, mezclada con grupos que contienen oxígeno. Se considera fácil de procesar ya que es dispersable en agua (y otros solventes), e incluso se puede usar para hacer G. El GO no es un buen conductor, pero existen procesos para aumentar sus propiedades.

El GO se sintetiza mediante cuatro métodos básicos: Staudenmaier, Hofmann, Brodie y Hummers. Existen muchas variaciones de estos métodos, y se exploran constantemente mejoras para lograr mejores resultados y procesos más baratos. La eficacia de un proceso de oxidación a menudo se evalúa mediante las proporciones de carbono / oxígeno del GO (Graphene-Info, 2018)

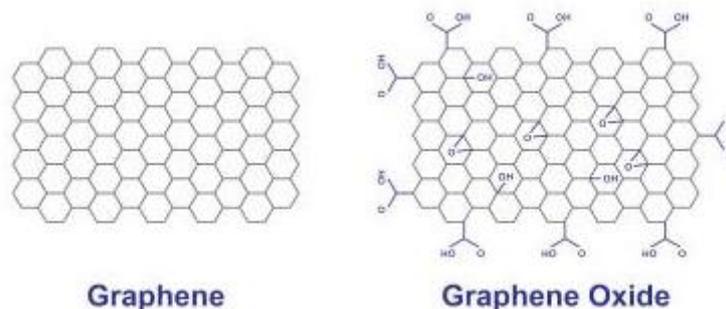


Figura 13. Modelo esquemático comparativo del G VS GO

Entre sus usos destacan los siguientes:

1. Las películas de GO se pueden depositar sobre prácticamente cualquier sustrato y luego convertirse en un conductor. Es por eso por lo que el GO es especialmente adecuado para su uso en la producción de películas conductoras transparentes, como las que se utilizan para electrónica flexible, células solares, sensores químicos y más. El GO incluso se estudia como un reemplazo de óxido de estaño (ITO) en baterías y pantallas táctiles.
2. El GO tiene una gran superficie, por lo que puede utilizarse como material de fabricación para electrodos usados en baterías, condensadores y células solares. El GO es más barato y fácil de fabricar que el G, por lo que puede entrar en producción en masa y utilizarse con mayor facilidad.

3. El GO se puede mezclar fácilmente con diferentes polímeros y otros materiales, y mejorar las propiedades de los materiales compuestos como resistencia a la tracción, elasticidad, conductividad y más. En forma sólida, las escamas de GO se adhieren entre sí para formar estructuras planas delgadas y estables que se pueden doblar, arrugar y estirar. Estas estructuras de GO se pueden utilizar para aplicaciones como almacenamiento de hidrógeno, conductores de iones y membranas de nanofiltración.

2.3.4. Nanoplaquetas de G

Las nanoplaquetas de G con una densidad típica de aproximadamente 8 nanómetros están disponibles en diferentes tamaños hasta un estimado de 51 micrones. Estas nanopartículas están formadas por pequeñas láminas de G en forma de plaquetas, similar a la presente en las paredes de los nanotubos de carbono, aunque en forma plana. Es posible agregar hidrógeno y enlaces covalentes impulsados a través de la funcionalización en los bordes de las plaquetas. Debido a su tamaño y estructura inusuales, las nanoplaquetas de G pueden alcanzar características de barrera y propiedades mecánicas mejoradas. Gracias a su estructura gráfica simple, las nanoplaquetas también son excelentes conductores eléctricos y térmicos. (Nanografi, 2019)

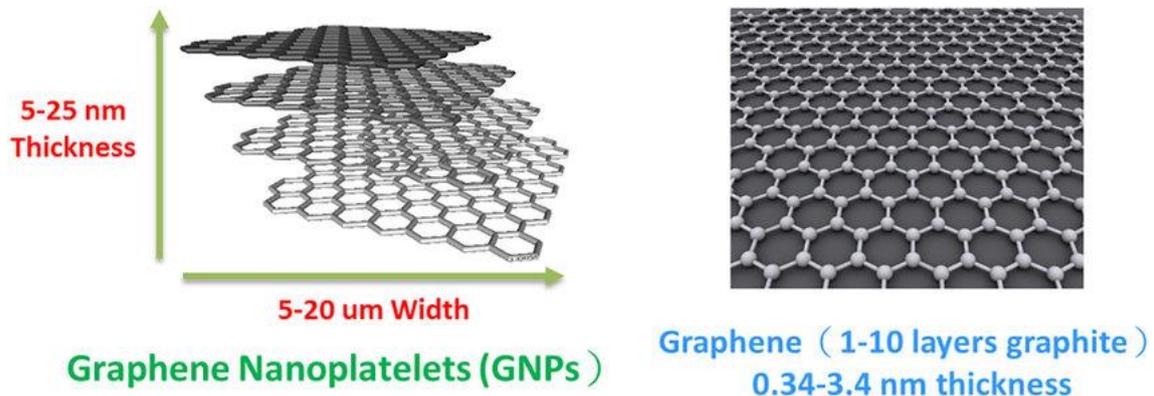


Figura 14. Comparativa Nanoplaquetas VS G

Entre sus mayores usos destacan:

1. Mejora la fiabilidad y la conductividad térmica: Las almohadillas de G que componen las nanoplaquetas, como todos los demás sistemas basados en carbono, son conductoras térmicas y eléctricas. Sin embargo, la estructura de las plaquetas, a diferencia de los nanotubos y las fibras de carbono, tiene una mayor resistencia al tacto térmico en los puntos de carga más bajos, lo que da como resultado una conductividad térmica más alta que otras partículas o fibras de carbono. Las nanoplaquetas de G podrían usarse para disminuir el factor de expansión térmica de la mayoría de los compuestos y aumentar la intensidad del uso máximo. La estabilidad dimensional y la tolerancia a la temperatura de funcionamiento también se mejoran, lo que hace que los polímeros ajustados en condiciones térmicamente desafiantes con nanoplaquetas sean excelentes para piezas dimensionales críticas.
2. Mejora de la conductividad eléctrica: Como bien se ha anotado con anterioridad, su uso para mejorar las propiedades eléctricas de un material matriz usando las nanoplaquetas como refuerzo es algo a remarcar.

3. Reducción de la porosidad: Las nanoplaquetas de G reducen drásticamente la permeabilidad y los coeficientes de dispersión de un contenido compuesto cuando se comprimen en una película de polímero o un componente sólido. La alta relación de aspecto de las plaquetas, más grandes que densas, las hace eficientes a bajas velocidades de carga, reduciendo significativamente los costos y los efectos en otras propiedades. La permeabilidad se ve significativamente afectada por el tamaño de las partículas del aditivo, y las partículas de gran diámetro suelen tener menores reducciones de absorción.

2.3. Beneficios de aplicar el G en el sector sanitario y biotecnológico

De entre todas las excelentes propiedades que posee este nanomaterial, caben destacar las siguientes. Como ya se ha dicho anteriormente, las capacidades mecánicas del cemento óseo son cruciales, es por ello por lo que caben destacar las propiedades mecánicas del G, que es el otro componente del composite de este proyecto:

- Alta conductividad térmica
- Alta conductividad eléctrica
- Alta elasticidad y flexibilidad
- Alta dureza
- Alta resistencia. El G es aproximadamente 200 veces más resistente que el acero, similar a la resistencia del diamante, pero mucho más ligero.

Junto a ello, el G posee otras cualidades que el hacen el indicado sobre el que desarrollar nuevos avances en el campo de la biotecnología:

- Elevada densidad, no deja pasar los átomos de Helio, pero sí que permite el paso del agua, que se evapora a la misma velocidad que si estuviera en un recipiente abierto.
- Efecto antibacteriano. Las bacterias no son capaces de crecer en él gracias a que el G presenta toxicidad frente a ellas y no frente a las células del humano, produciendo la muerte o la desactivación de los microorganismos como bien se muestra en estudios citados del grafeno aplicado al campo de la biomedicina. La gran superficie específica del grafeno y sus derivados favorece la absorción y unión de anticuerpos, adaptadores, fármacos, genes, enzimas y otras moléculas. Entre estos procesos, se han empleado aptámeros y anticuerpos específicos para apuntar al sitio de la lesión, y se han usado modificaciones que involucran moléculas fluorescentes, puntos cuánticos y agentes de contraste para lograr imágenes multimodales.
- Se ha demostrado que las combinaciones de fármacos y genes que son posibles con los nanomateriales de grafeno tienen efectos terapéuticos sinérgicos. Se debe dar alta prioridad a los enlaces de enzimas, moléculas específicas y anticuerpos para aplicaciones que involucren detección de biomarcadores, diagnóstico de enfermedades, PTT, ingeniería de tejidos y captura y detección de células o exosomas. (Shanying Han, 2019)
- La interacción entre células y matrices o andamios basados en grafeno bidimensionales y tridimensionales puede estimular a las células madre a proliferar y diferenciarse en linajes específicos, lo que indica sus aplicaciones en biosensores, PTT e ingeniería de tejidos. (Shanying Han, 2019)

2.4. Cemento Óseo + G/GO

En estudios previos se demostró que la incorporación de G y GO bien disperso puede ser una solución prometedora para aumentar el rendimiento mecánico del cemento óseo en un intento de mejorar el rendimiento del ciclo de vida de los implantes ortopédicos cementados.

Junto a ello, en posteriores estudios se ha demostrado que la presencia de nanopartículas G y GO dentro de una matriz polimérica produce una desviación y detención de los frentes de grietas durante su propagación aumentando la energía requerida para el fallo del material. Este efecto reforzador de G y GO ha atraído un considerable interés en las últimas décadas, dando lugar a nanocomposites avanzados con propiedades mecánicas mejoradas.

En comparación con el grafito, el uso de estos derivados de carbono nanométricos presenta ventajas muy interesantes en el ámbito biomédico, particularmente en aplicaciones ortopédicas. Por ejemplo, los derivados del carbono son muy eficientes como refuerzos debido a su gran área de superficie específica y muestran algunas propiedades como la actividad antimicrobiana y la osteoconductividad que son de interés en el campo que nos ocupa. (Paz, Forriol, del Real, & Dunne, 2017)

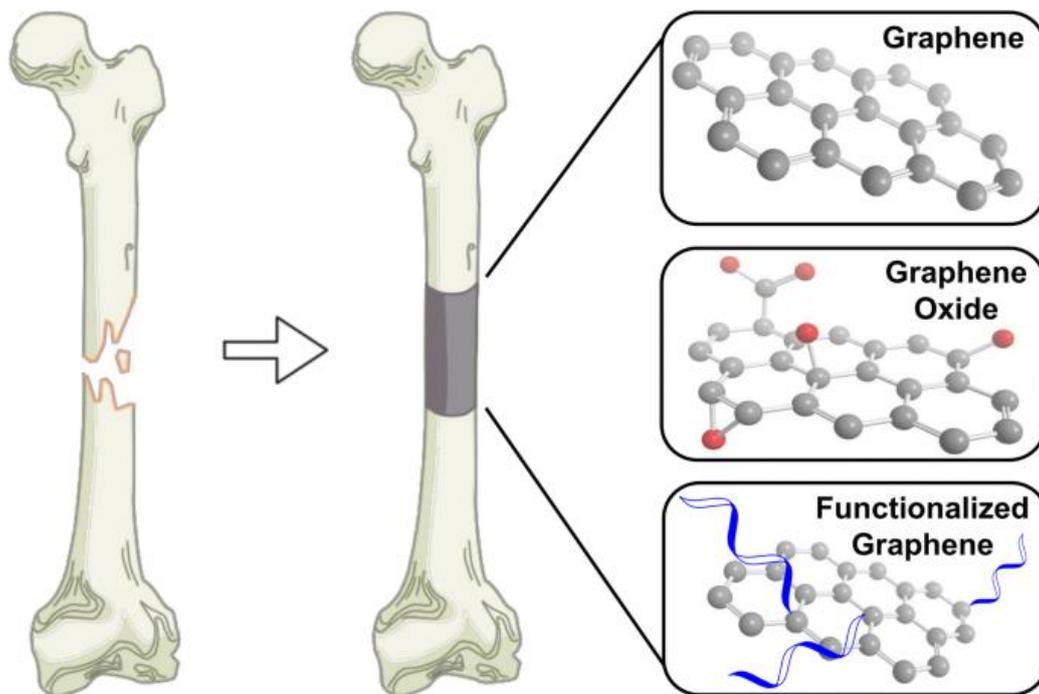


Figura 15. Aplicación esquemática del Cemento Óseo con diversas derivaciones del G

2.4.2. El porcentaje en masa del nanomaterial

Cabe subrayar que las propiedades mecánicas del cemento óseo son fundamentales para mejorar la vida del paciente. Es por ello por lo que el juntar en su composición un cierto porcentaje de G la lógica nos lleva a la conclusión de que hay una alta probabilidad de que las propiedades mecánicas del material compuesto resultante experimenten una considerable mejora, como ya se ha demostrado en aplicaciones anteriores del G en otros composites. Aunque no son solo las propiedades mecánicas las que importan, sino todo lo que les rodea, como la temperatura de curado (la cual no puede exceder ciertos límites o provocaría daños en los tejidos cercanos) o su resistencia a la fatiga (la cual puede experimentar un incremento con la aplicación del G). Es por ello por lo que en este trabajo se intentaran demostrar estos

postulados con diversos ensayos pertinentes para nuestro objetivo a los que se someterá al composite.

En pasados estudios se llegó a un óptimo local de un 1% en masa de G. Cabe remarcar que este estudio fue llevado por la Dra. Paz en el cual se exploraba la influencia en los resultados de los ensayos mecánicos y en la dispersión de las nanopartículas el uso de G funcionalizado por un proceso de sinalizado. Aun con ello, los resultados respecto al cemento base del composite eran más que remarcables, es por ello que se parte de este porcentaje como valor base a optimizar. En la Figura 9 se puede ver como se refiere a esta variante funcionalizada del G como GMPS (MPS por *3-methacryloxypropyltrimethoxy silano*) (Paz, Forriol, del Real, & Dunne, 2017). Ya que en estudios anteriores no se probó a ver el efecto reforzante de cargas menores a 0.1 % en masa, en este estudio se pretende ver que ocurre al utilizar cargas por debajo de este valor para poder determinar cuál es valor óptimo del porcentaje en masa del nanomaterial en el composite.

Es muy importante subrayar que la dispersión de las nanopartículas en un parámetro fundamental para el buen porvenir de los resultados de los ensayos mecánicos y, además, es una de las mayores limitaciones en el uso de nanopartículas como agentes de refuerzo, debido a la gran tendencia que tienen a aglomerarse. En caso de que las nanopartículas no estén bien dispersas en la matriz, estas forman aglomerados, que contrariamente al efecto deseado, pueden actuar como centros de concentración de tensiones y promover la formación de grietas en lugar de detener su propagación.

Existen diferentes formas de conseguir una buena dispersión de las nanopartículas y una de ellas es funcionalizarlas químicamente para prevenir que se aglomeren y además mejorar la compatibilidad con la matriz donde se dispersan. Es por ello por lo que, al igual que la Dra. Paz usó en su estudio el GMPS, en este proyecto también se intentará mejorar este parámetro reduciendo el porcentaje en masa de las nanopartículas junto al uso de derivados del G antes no puestos a prueba, como son las nanoplaquetas de G. Con ello se busca conseguir reducir la probabilidad de que se formen aglomerados y disminuya el tamaño de la aglomeración, que resultaran en defectos en el composite que aminoraran la calidad desde un punto de vista mecánico del material final.

3. Objetivos

La meta final de este proyecto es obtener un composite formador por cemento óseo y G o derivados del mismo, y cuyas propiedades mecánicas mejoren las del compuesto usado actualmente en la práctica clínica y que, a la par, que cumpla las mismas funcionalidades con mayor eficacia y eficiencia sin que rompa con ninguna cualidad de seguridad definida para asegurar el bienestar del paciente.

Para llegar a dicha meta, se establecerán objetivos intermedios (Quickwins) con los que podremos asegurarnos de estar tomando el camino correcto día a día:

- a. Dominio de la fabricación del cemento óseo junto con la adición de nanopartículas de G y sus derivados: El dominar la técnica de fabricación y medición de los componentes que formarán el composite será de vital importancia para la obtención de resultados fiables.
- b. Dominio de las técnicas de ensayo: El dominar todas y cada una de las pruebas a las que se someterán las probetas fabricadas será otra parte fundamental del aprendizaje que nos acercará hacia la meta, ahorrándonos mucho tiempo que llevaría el sobrellevar errores cometidos por falta de conocimiento o falta de práctica a la hora de implementar los ensayos al mismo tiempo que aumentará la fiabilidad de los resultados obtenidos.
- c. Desarrollo de una metodología de análisis de los datos obtenidos efectiva y fiable.
- d. Determinación del efecto que la cantidad de los diferentes nanomateriales base carbono tiene siempre las propiedades mecánicas del cemento óseo.
- e. Evaluación del efecto que la adición de nanomateriales base carbono tiene sobre las propiedades térmicas (temperatura y tiempo de curado) del cemento óseo.

4. Materiales y Método Experimental

4.1. Materiales

4.1.1. Cemento Óseo

El cemento óseo usado en este proyecto se compone de 2 partes: Una fase líquida y otra fase en polvo. Los detalles de la composición de cada una de las partes se adjuntan en la Tabla 2.

La fase en polvo está formada por Colacril (Colacryl 866, Sigma Aldrich, UK), compuesto a su vez por PMMA en polvo (el polímero acrílico), peróxido de Benceno que actúa como iniciador de la reacción de polimerización (BPO); y Sulfato de Bario (BaSO_4 , Sigma Aldrich, UK) a modo de agente radiopaco.

La fase líquida está formada por un monómero, el Metil Metacrilato (MMA, Sigma Aldrich, UK) y por N,N-Dimetil-p-toluidina (DmpT, Sigma Aldrich, UK) a modo de activador de la polimerización

Fase en Polvo		
Polimero Pre-polimerizado	Colacryl 866 - Polimetil Metacrilato (PMMA)	36.36 g
Iniciador	Colacryl 866 - Peroxido de Benzeno (BPO)	
Agente Radiopaco	Sulfato de Bario (BaSO_4)	3.64 g
Fase Liquida		
Monómero	Metil Metracrilato (MMA)	19.9 mL
Activador	N,N-Dimetil-p-toluidina (DmpT)	160 mL

Tabla 6. Composición Cemento Óseo

4.1.2. Nanomateriales

El refuerzo del composite cuya base será el cemento óseo serán nanomateriales base carbono, en específico se usan G en polvo (G, Avanzare Nanotechnology, España), GO en polvo (GO, Avanzare Nanotechnology, España) y Nanoplaquetas de G (Avanzare Nanotechnology, España); cada uno en diferentes cantidades que se especifican en la Tabla 3.

El G en polvo se compone de láminas de 1 o 2 capas de GG con una longitud lateral de entre 50 y 500 nm y un espesor de 0.7 nm. El GO en polvo se compone de láminas de G oxidadas con una longitud lateral media de entre 1.8 y 2.7 nm y un espesor de entre 0.7 y 1.2 nm. Las Nanoplaquetas de G en polvo se componen de nanoplaquetas que aglomeran de 10 a 100 capas de G, con una longitud lateral de entre 0.3 y 0.5 μm y un grosor que no supera los 50 nm.

PORCENTAJE EN MASA	
G	1.00%
	0.50%
	0.25%
	0.10%
	0.08%
	0.03%
	0.01%
GO	1.00%
	0.50%
	0.25%
	0.10%
	0.05%
	0.03%
	0.01%
NANOPLAQUETAS DE G	0.10%
	0.05%
	0.03%
	0.01%
	0.006%

Tabla 7. Porcentajes en Masa de los Nanomateriales Base Carbono en el Composite

4.2. Proceso Experimental

4.2.1. Preparación del Cemento Óseo

En esta sección se explicarán todos los pasos seguidos a la hora de fabricar cemento óseo junto con el refuerzo del nanomaterial en detalle.

Fase en Polvo

El polvo se prepara en primer lugar introduciendo los 3.64 g de Sulfato de Bario en un recipiente siendo este pasado por un colador para evitar aglomeraciones. Acto seguido se introduce el Colacril y para conseguir una mezcla homogénea de ambos se sigue el siguiente proceso:

1. Se introduce la misma cantidad de Colacril que cantidad de polvo hubiese en el preparado en el momento.
2. Se remueve durante unos segundos agitando el bote que contiene el preparado para asegurarse de que haya una distribución de los componentes lo más homogénea posible.
3. Se repite el proceso hasta haber introducido por completo los 36.36 g de Colacril. Resultando en un compuesto en polvo cuyo pesaje total sean 40 g.

Fase Líquida

La fase líquida se basa en juntar los dos componentes, el MMA y el DmpT, justo antes del preparado del cemento.

Para el MMA se extraen a través de una pipeta adecuada para las magnitudes los 19.9 mL de MMA directamente del contenedor de este. Acto seguido, en caso de que se prepare el composite y no cemento blanco, se introducen los gramos pertinentes de nanomaterial base carbono siendo medidos en una pesa especial para dichos que tuviese la precisión necesaria para las magnitudes necesitadas.

A continuación, para asegurar la correcta dispersión del nanomaterial en el fluido, se introduce el líquido en un Sonicador Digital y se sónica con una amplitud del 50% durante 10 minutos (en intervalos de 30 segundos con 10 segundos de parada entre cada intervalo). Una vez el nanomaterial este correctamente disperso en el MMA líquido, se introduce este en un Baño de Ultrasonidos por 5 min para asegurarse de eliminar el máximo posible de burbujas de aire contenidas en el fluido.

Justo antes de introducir todos los componentes en el mezclador, se introduce a través de una pipeta adecuada para las magnitudes deseadas el DmpT.

Mezclado del Cemento

Para el preparado del cemento, se mezclan la fase líquida y la fase en polvo en un mezclador de vacío a una presión muy reducida (70 ± 0.1 kPa) en condiciones ambientales justo antes de aplicarlo. El vacío es necesario para que el preparado resultante no encierre burbujas de aire en su interior. Se mezcla durante 1 minuto y el resultado es el compuesto en una fase viscosa listo para introducir en el molde.



Figura 16. Mezclador Específico de Cemento Óseo

Preparación de las Probetas

Para cada una de las pruebas a realizar hay un tipo de molde para la misma. Gracias a que el cemento se encuentra en una fase viscosa previa al curado, se puede introducir con una espátula en el molde pertinente, asegurándose de que el cemento ocupe todo el hueco que conforma el molde en la medida de lo posible para asegurarse de que las probetas salgan de la manera adecuada. Como medida complementaria a ello, se introduce más cemento del necesario por cada hueco, tras ello se tapa el molde y se le deja curar durante un mínimo de 24 ± 0.5 h tras haber puesto pesas encima para asegurar la máxima adaptación al molde del compuesto.

Tras un día de curado, se lija la probeta para remover las imperfecciones usando una lija abrasiva de carburo de silicio de 1200 μm de espesor.

4.2.2. Caracterización Mecánica

4.2.2.1. Ensayo de Fractura

El ensayo de Fractura realizado es un ensayo SENB (Single-Edge Notched Bending) se realiza con probetas normalizadas siguiendo la norma ASTM D5045 - 14 (ASTM, 2020) acordes a las siguientes características (Las indicaciones de los parámetros se pueden ver en la Figura 11) que se ensayan mediante flexión a 2 puntos:

1. Su grosor ' B ' debe de ser la mitad de su altura ' D '
2. La grieta ' a_0 ' debe hacerse hasta la mitad de su altura ' D '
3. Una distancia entre soportes ' S ' de 42mm ($\approx 4D$)
4. En la reglamentación indica que su longitud ' L ' también debía ser normalizada con respecto a su altura ' D ' pero en el proceso se le somete a la probeta a un momento demasiado elevado, lo cual afecta negativamente a la prueba. Es por ello que, ya habiendo normalizado la distancia entre los soportes ' S ', es un paso que puede ser evitado en aras de tener resultados correctos y realistas en las pruebas.

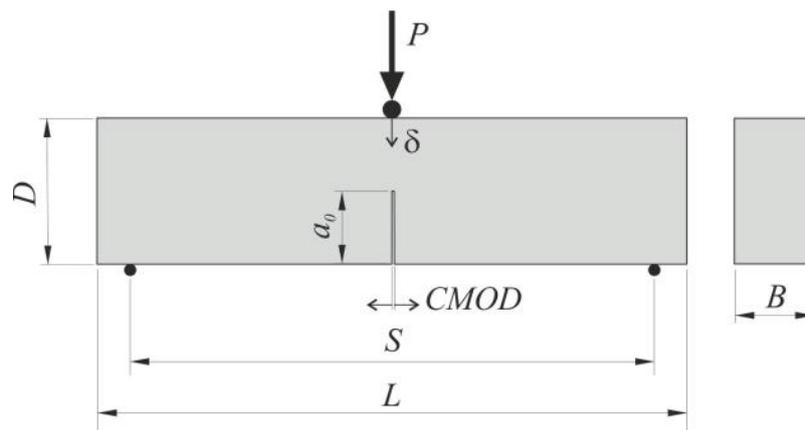


Figura 17. Probeta de Ensayo de Fractura a 3 puntos

Para la normalización de las probetas se usa una fresadora con una cabeza especializada en remover este tipo de material de la probeta y otra cabeza especializada en hacer el corte necesario para la entalla. Debido a que el material es muy frágil, para la realización de la pregrieta necesaria, se utiliza una cuchilla.

Para la posterior prueba de las probetas se usa una 'Universal Testing Machine ELIB 20W' (Ibertest, Madrid, España) con una célula de carga de 5 KN operando a una velocidad vertical de 5 mm/min. El output de dicho ensayo es la gráfica carga (KN) sobre desplazamiento (mm).

Para el posterior cálculo de la tenacidad de fractura se hará inferencia de los datos que se recogen en la gráfica antes mencionada.

La tenacidad de fractura se calcula primero definiendo la recta que mejor represente la zona de deformación elástica. Tras ello se hace un reajuste del 5 por ciento a dicha recta y se representa sobre la curva tensión deformación original para la obtención del punto P_Q , el cual será el punto

donde la recta corte a la curva, en caso de que anterior a ese punto la curva tenga un máximo, P_Q será el máximo de la curva. Usando las dimensiones de la probeta y punto P_Q antes mencionado se calcula la Tenacidad a la Fractura, K_Q

4.2.2.2. Ensayo de Flexión a 3 puntos

El ensayo de flexión a tres puntos se realiza con probetas normalizadas según la norma (UNE , 2020)acordes a las siguientes características (Véase la Figura 12 para aclarar la asignación de nombres a las medidas):

1. Su grosor 'h' debe de ser la mitad de su ancho 'w'
2. Una distancia entre soportes 'S' de 42mm ($\approx 4w$)
3. En la reglamentación se indica que su longitud 'L' también debe ser normalizada con respecto a su ancho 'w' pero en el proceso se somete a la probeta a un momento demasiado elevado para este normalizado, lo cual afecta negativamente a la prueba. Es por ello por lo que, ya habiendo normalizado la distancia entre los soportes 'S', este un paso que puede ser evitado en aras de tener resultados correctos y realistas en las pruebas.

Para la normalización de las probetas se usa una fresadora con una cabeza especializada en remover este tipo de material de la probeta.

Para la posterior prueba de las probetas se usó una 'Universal Testing Machine ELIB 20W' (Ibertest, Madrid, España) con una célula de carga de 5 KN en condiciones ambientales operando a una velocidad vertical de 5 mm/min. Tras el ensayo la maquina registra todos los puntos de la gráfica carga (KN) sobre desplazamiento (mm).

Para la obtención de la tensión de flexión se realiza inferencia de los datos obtenidos de la gráfica previamente mencionada, aplicando la siguiente formulación:

$$\sigma_{flexión} = \frac{3FL}{2wh^2}$$

Donde F es la carga aplicada en el momento de la rotura, L es la separación entre los puntos de apoyo, w es el ancho de la probeta y h es el espesor de la probeta.

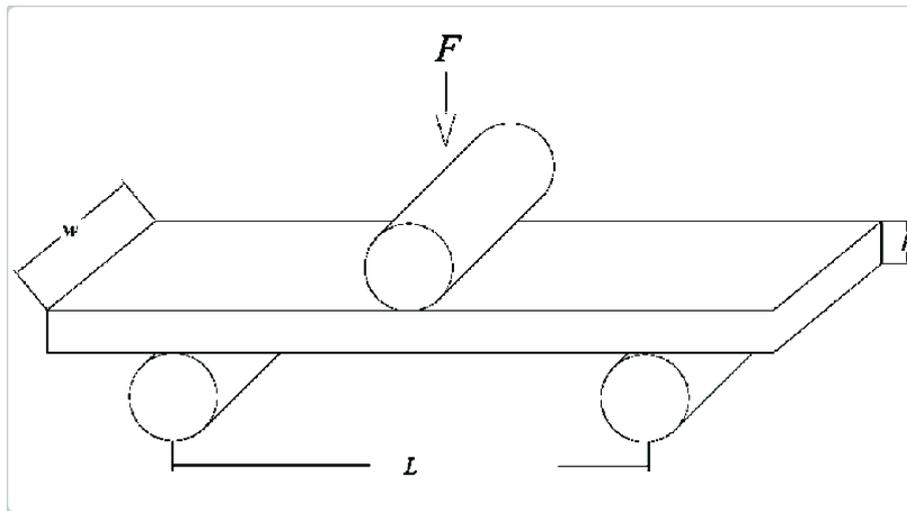


Figura 18. Modelo esquemático del Ensayo de Flexión a 3 Puntos

4.2.2.3. Ensayo de Tracción

Este ensayo consiste en someter a un esfuerzo axial a una probeta normalizada para ver que tensión máxima puede llegar a alcanzar. Tanto el ensayo como las probetas han sido normalizadas siguiendo las pautas recogidas en la normativa ISO 527 (UNE, 2020)

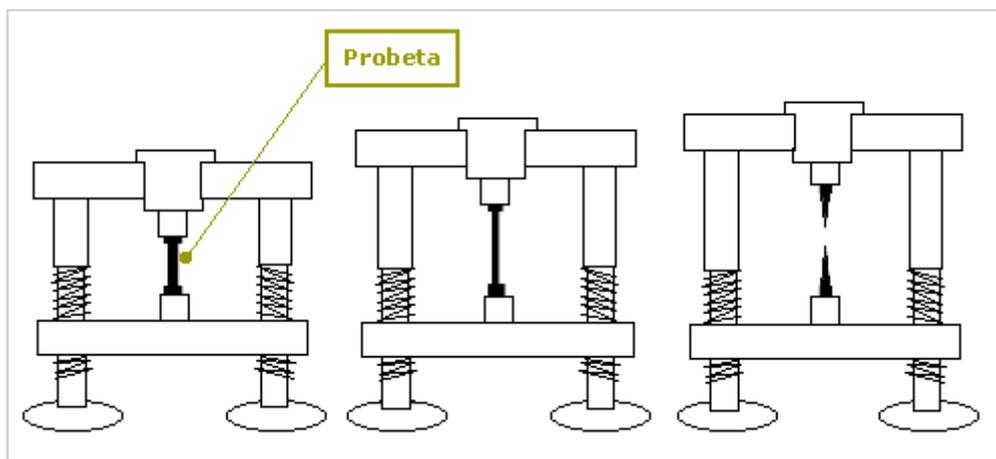


Figura 19. Modelo esquemático del Ensayo de Tracción

Las probetas para usar están representadas en la Figura 14. Son probetas planas en cuyos lados más anchos se sujeta a través de unas pinzas a la máquina de ensayo. Previamente al ensayo es necesario quitar las rebabas sobrantes con unos alicates especializados para ello y alisar la superficie con la fresadora usando un cabezal diseñado para remover materia de dicho tipo de material.

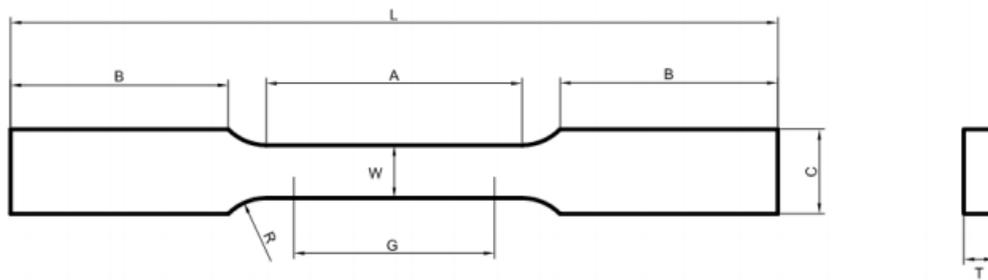


Figura 20. Probetas de Tracción Estandarizadas

Para la posterior prueba de las probetas se usa una 'Universal Testing Machine ELIB 20W' (Ibertest, Madrid, España) con una célula de carga de 5 kN en condiciones ambientales operando a una velocidad vertical de 1 mm/min. Junto con ello, se usan un accesorio especial para dicha máquina que son unas pinzas que, al ser enganchadas a la zona más fina de la probeta (donde se producirá la rotura), actúan como un extensómetro, es decir, miden la deformación a lo largo del ensayo.

De este ensayo se obtienen los puntos que forman la curva Fuerza (kN) representada sobre Elongación (mm). Para obtener la Tensión de Rotura se aplica la siguiente fórmula:

$$\sigma_{Rotura} = \frac{F}{WT}$$

Siendo F la fuerza máxima en kN a la cual se ha llegado en el ensayo, W el grosor de la pieza en mm y T el grosor de la pieza en mm (Véase la Figura 14)

4.2.2.3. Ensayo de Fatiga

El ensayo de fatiga permite determinar la resistencia que ofrece una pieza ante cargas cíclicas.

La amplitud de la tensión varía alrededor de un valor medio, el promedio de las tensiones máxima y mínima en cada ciclo:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2}$$

El intervalo de tensiones es la diferencia entre tensión máxima y mínima

$$\sigma_r = \sigma_{max} - \sigma_{min}$$

Para la realización de este ensayo se usan probetas cuyas medidas son la mitad de las dimensiones estipuladas en la norma ISO 527-2 (Figura 15). Las dimensiones son 75 ± 0.5 mm de longitud, 5 ± 0.2 mm de ancho y 3.5 ± 0.2 mm de espesor.

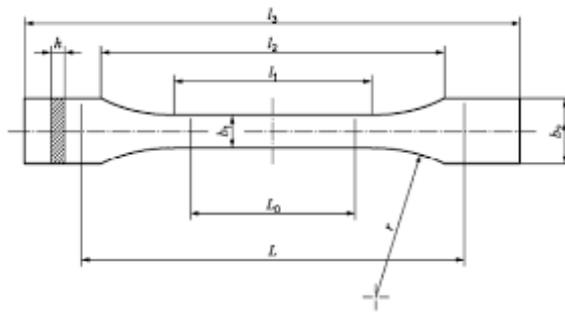


Figura 21. Probeta Estandarizada ISO 527-2

La prueba se implementa en condiciones ambientales con la maquina ElectroPuls E3000 (Instron, Norwood, Massachusetts, USA, Figura 16).



Figura 22. Maquina dedicada al Ensayo de Fatiga

Para la prueba, como bien se indica en el proceso estandarizado de aplicación de esta, se implementa con una tensión máxima de 12.5 MPa y una tensión mínima de -12.5 MPa. Para el cálculo de las fuerzas máxima y mínima se implementan las siguientes ecuaciones:

$$F_{max} = \frac{\sigma_{max}}{WT}$$

$$F_{min} = \frac{\sigma_{min}}{WT}$$

Siendo σ_{max} y σ_{min} la tensión máxima y mínima respectivamente, W el espesor de la probeta y T el grosor de la probeta.

De esta prueba se obtiene el número de ciclos que aguantan con las cargas calculadas cada probeta.

5. Hipótesis y Análisis de Resultados

5.1. Efecto de la carga de G en la tenacidad a la fractura del cemento óseo para porcentajes entre 0.1 - 1%.

Como una primera aproximación, en anteriores estudios se llegó a la conclusión de que el G en un 0.1% en masa es la composición óptima para el composite. Por ello, en primer lugar, se confirmará dicha hipótesis con el análisis de nuestros propios datos.

Para la confirmación de esta hipótesis, en primer lugar, se probará en el ensayo de fractura (el más significativo) la veracidad de esta hipótesis, primero realizando la prueba a una población significativa de Cemento Base y luego a diversas poblaciones en las que se varía el porcentaje en masa de Grafeno.

	Tenacidad a la fractura media (MPa·m ^{1/2})	Varianza	Desviación Std.	Tamaño de muestra
Base	1.37	1.26· 10 ⁻²	1.12· 10 ⁻¹	28

Tabla 8. Resultados Cemento Base

Tipo	Tenacidad a la fractura media (MPa·m ^{1/2})	Varianza	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0,1%)
G (0.1%)	1.40	4.82· 10 ⁻³	6.94· 10 ⁻²	-0.19%	
G (0.25%)	1.20	2.43· 10 ⁻²	1.56· 10 ⁻¹	-14.14%	-13.98%
G (0.5%)	1.25	6.37· 10 ⁻³	7.98· 10 ⁻²	-10.79%	-10.63%
G (1%)	1.28	3.49· 10 ⁻³	5.91· 10 ⁻²	-8.37%	-8.20%

Tabla 9. Resultados CO + G - Hipótesis 1

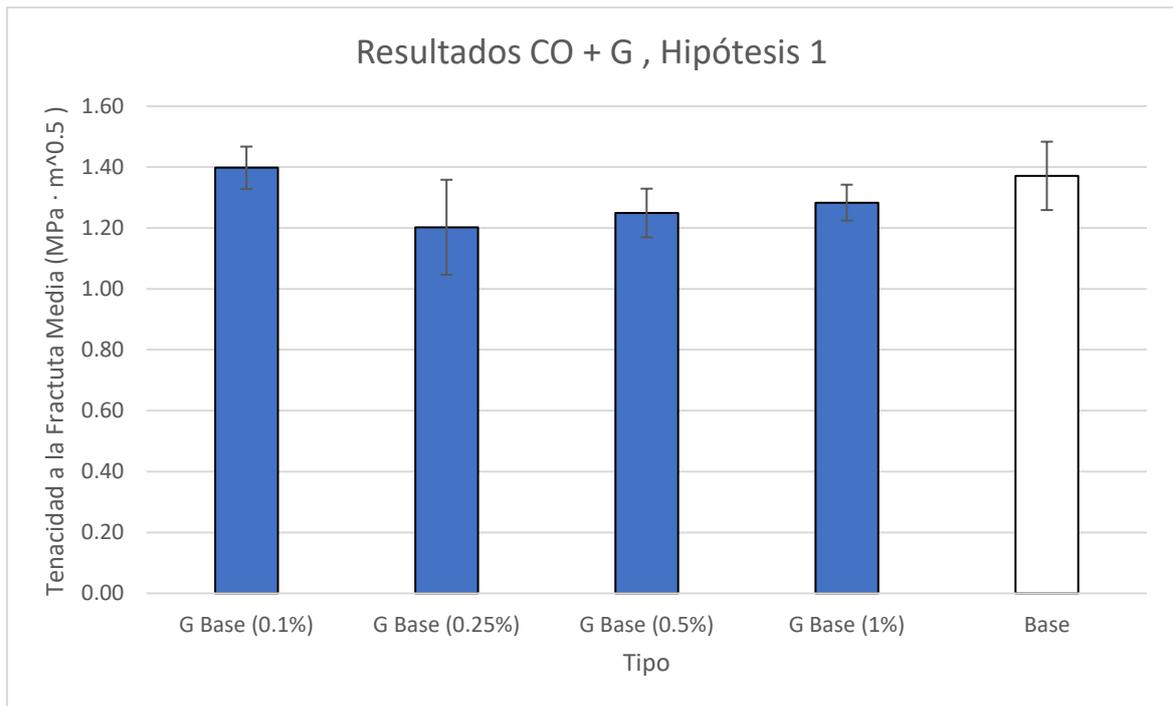


Figura 23. Gráfico de Barras Hipótesis 1: Energía de fractura de los cementos óseos cargados con diferentes cantidades de G.

Para justificar la veracidad de la hipótesis se hará un análisis del p-valor para la hipótesis de que el cemento base tenga una media menor o igual (o mayor o igual si se ha visto un decremento en la media muestral respecto al cemento base) que las medias muestrales para las diferentes proporciones de cemento óseo.

Tipo	t-statistic	p-valor
G (0.1%)	1.26	$1.10 \cdot 10^{-1}$
G (0.25%)	-7.96	$7.48 \cdot 10^{-9}$
G (0.5%)	-5.74	$2.08 \cdot 10^{-6}$
G (1%)	-4.15	$1.50 \cdot 10^{-4}$

Tabla 10. P-Valores Hipótesis 1 al comparar la tenacidad a la fractura del cemento óseo sin refuerzo, con el cemento con los diferentes porcentajes de G.

A la vista de los resultados, se puede confirmar que los cementos con porcentajes en masa de G superiores a un 0.1% dan peores resultados que el cemento base con la seguridad estadística que nos da un p-valor inferior a 0.05, por lo que se confirma la hipótesis.

Por otro lado, se puede confirmar que el cemento con un porcentaje en masa de grafeno de 0.1% da el mejor resultado con la seguridad estadística moderada que nos da un p-valor de 0.1.

5.1.1. Conclusiones parciales del efecto de la carga de G para valores entre 0.1 – 1%

Tras el análisis estadístico de los datos se puede concluir que para porcentajes menores de nanomaterial se produce una mejora gradual de los datos. Estos resultados son debido a que las nanopartículas en mayores cantidades tienden a formar más y/o mayores aglomeraciones, lo cual crea un defecto en el composite que conlleva un deterioro de las propiedades mecánicas.

5.2. Análisis de la reducción del porcentaje en masa

A la vista de la confirmación de la hipótesis base, en la cual al ir reduciendo el porcentaje en masa del G iban mejorando los resultados, es lógico el probar una reducción aún más significativa de dicho parámetro para así ver si se produce la mejora de los resultados que nos sugiere la lógica.

Para el análisis de esta posibilidad, se realizarán ensayos mecánicos de fractura a una muestra significativa de cementos con un porcentaje en masa diferente pero menor del 0.1% y se realizará la comparativa aplicando de nuevo un análisis estadístico.

Tipo	Tenacidad a la fractura media (MPa·m ^{1/2})	Varianza	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0,1%)
G (0.1%)	1.40	4.82· 10 ⁻³	6.94· 10 ⁻²	-0.19%	
G (0.075%)	1.51	8.36· 10 ⁻³	9.14· 10 ⁻²	7.69%	7.89%
G (0.025%)	1.64	3.81· 10 ⁻³	6.18· 10 ⁻²	17.40%	17.62%
G (0.012%)	1.67	4.69· 10 ⁻³	6.85· 10 ⁻²	19.32%	19.55%

Tabla 11. Resultados Cemento Óseo con G - Hipótesis 2

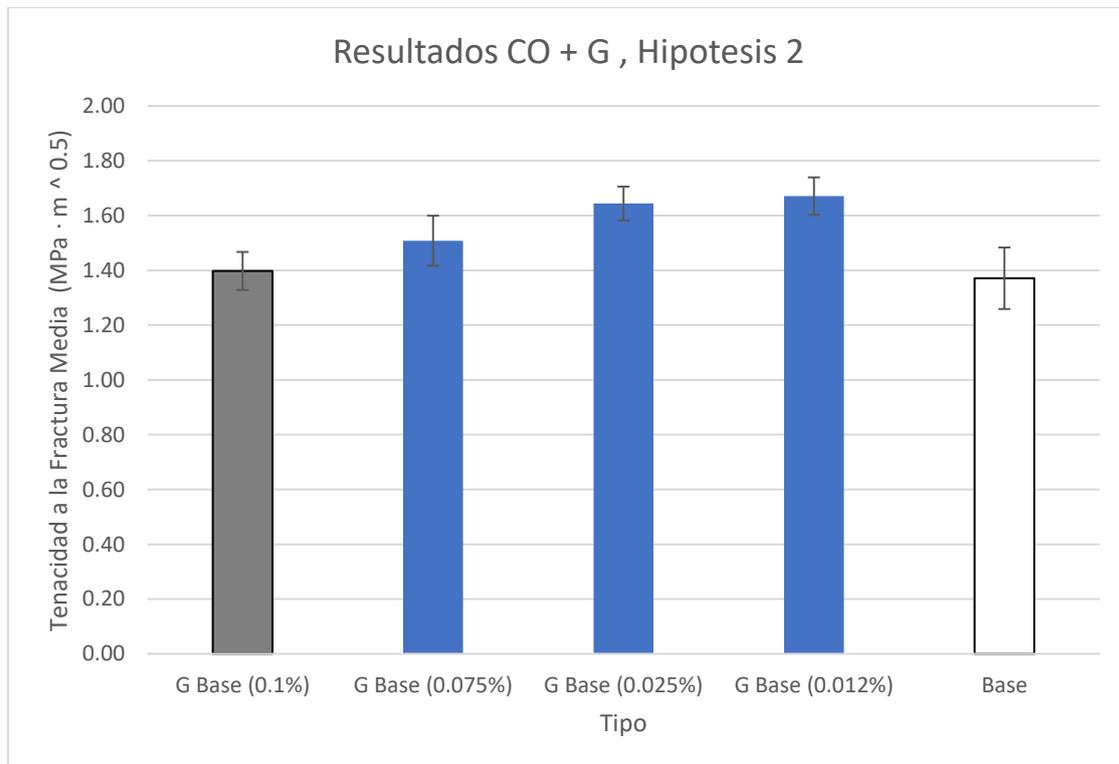


Tabla 12. Gráfico de Barras comparativo tenacidad media a la fractura de cementos óseos cargados con diferentes cantidades de G.

Los resultados mostrados sugieren que, la reducción del porcentaje en masa del nanomaterial (al menos del G por el momento) produce una mejora de la tenacidad a la fractura.

Para justificar la veracidad de la hipótesis se hará un análisis del p-valor para la hipótesis de que el cemento base y el cemento óseo con 0.1% en masa de G tengan una media menor o igual que las medias muestrales para las diferentes proporciones de cemento óseo (Tabla 9).

Tipo	t-statistic	p-valor
G (0.075%)	6.46	$3.21 \cdot 10^{-6}$
G (0.025%)	$1.29 \cdot 10$	$2.49 \cdot 10^{-8}$
G (0.012%)	$1.41 \cdot 10$	$2.69 \cdot 10^{-8}$

Tabla 13. *Tabla P-valor* Hipótesis 2 (Media superior a la del Cemento Base)

A la luz de los resultados, se puede asegurar con la seguridad estadística que nos da un p-valor inferior al 0.05 que los cementos óseos con porcentajes en masa de G inferiores al 0.1% poseen medias de tenacidad a la fractura superiores a las del Cemento Base (por lo tanto, muestran resultados mejores)

Tipo	t-statistic	p-valor
G (0.075%)	6.15	$1.25 \cdot 10^{-5}$
G (0.025%)	$1.37 \cdot 10$	$8.12 \cdot 10^{-8}$
G (0.012%)	$1.52 \cdot 10$	$2.07 \cdot 10^{-8}$

Tabla 14. *Tabla P-valor* Hipótesis 2 (Media superior a la del G 0.01%)

A la luz de los resultados mostrados en la tabla 10, se puede asegurar con la seguridad estadística que nos da un p-valor inferior al 0.05 que los cementos óseos con porcentajes en masa de G inferiores al 0.1% poseen medias de tensiones de fractura superiores a las del cemento óseo con un 0.1% de G en masa (Por lo tanto, muestran resultados mejores).

5.2.1. Conclusiones parciales

Tras este análisis se puede concluir el hecho de que decrementando aun más el porcentaje en masa de nanomaterial los resultados siguen mejorando, lo cual es debido a que sigue habiendo un decremento importante de las aglomeraciones de nanomaterial que generan una mejora mayor que el decremento de las propiedades mecánicas debido a la reducción de la cantidad de nanomaterial, siendo el resultado neto una mejora sustancial.

5.3. Comparativa entre G, GO y NPG para un 0.1% de carga.

Tras los resultados vistos, toca analizar el uso del resto de variantes de nanomateriales (GO, y NPG) en comparativa al G y al Cemento Blanco. Para ello se compararán los resultados de los ensayos de fractura para cada caso utilizando un porcentaje fijo de nanomaterial de un 0.1% en masa variando el nanomaterial a usar para realizar el análisis comparativo.

En primera instancia se analizarán los resultados del 0.1% masa de GO en comparativa a los resultados mostrados del 0.1% en masa de G y del cemento base para ver si se produce una mejora significativa de los resultados usando como indicador la tenacidad a la fractura (K_{Ic}), considerando este un resultado significativo.

5.3.1. Análisis del GO

Tipo	Tenacidad a la fractura media ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Varianza	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0.1%)
GO (0.1%)	1.51	$1.93 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-1}$	10.23%	8.13%

Tabla 15. Resultados GO 0.1%

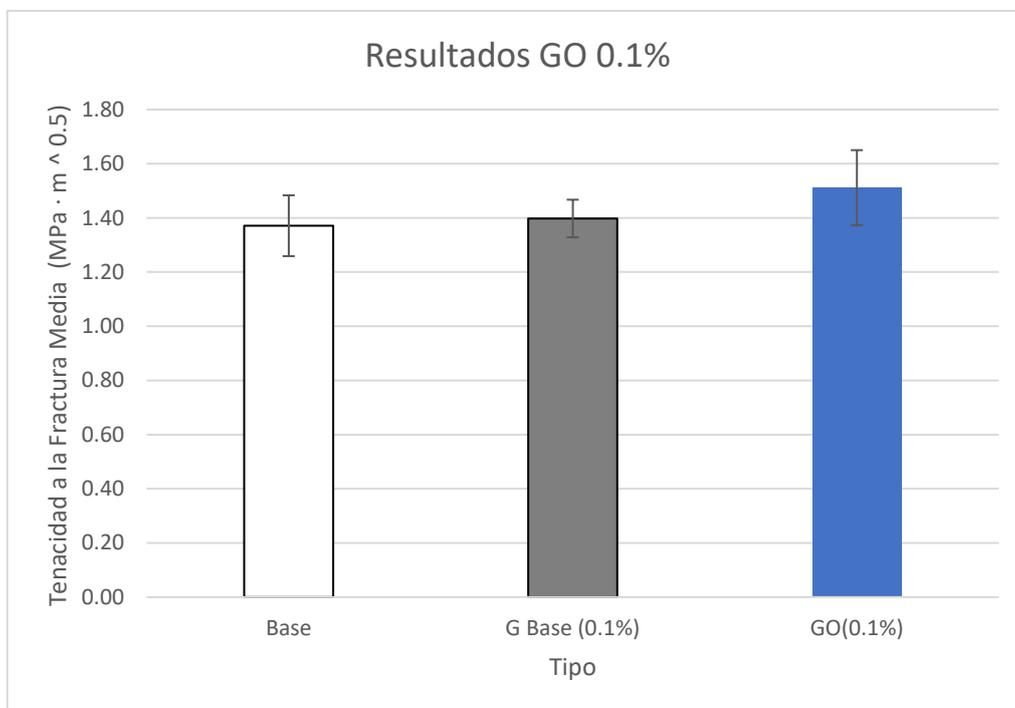


Figura 24. Gráfico de Barras Comparativo de GO 0.1%, G 0.1.% y Cemento Base

Los resultados muestran una mejora significativa de la tenacidad con el GO en comparación con el cemento base y con el uso de G. Para la demostración de esta Hipótesis 3 aplicada al GO se hará un análisis de p-valor asociado a la hipótesis de que la media de tensiones de fractura del GO 0.1% en masa superior a la de G 0.1% en masa y a la del cemento base.

	t-statistic	p-valor
GO (0.1%)	6.61	$2.15039 \cdot 10^{-6}$

Tabla 16. P-Valor Hipótesis 3 GO respecto al Cemento Base

Con la seguridad estadística que nos da un p-valor menor a 0.05, se puede confirmar la hipótesis de que la media de resultados de GO 0.1% en masa supera significativamente a la media de resultados del cemento base.

	t-statistic	p-valor
GO (0.1%)	6.34	$9.20076 \cdot 10^{-6}$

Tabla 17. P-Valor Hipótesis 3 GO respecto al G 0.1%

Con la seguridad estadística que nos da un p-valor menor a 0.05, se puede confirmar la hipótesis de que la media de resultados de GO 0.1% en masa supera significativamente a la media de resultados del G 0.1% en masa.

Con estos dos análisis queda demostrado que el GO presenta resultados mejores de media en la tenacidad a la fractura en comparativa al G y al cemento base.

5.3.2. Análisis de NPG

Habiendo demostrado que el GO da resultados significativamente mejores que el G y el cemento base, en esta segunda parte se analizarán los resultados mostrados por las NPG.

Para ello se hará un análisis comparativo del cemento óseo con 0.1% en masa de NPG con respecto al GO 0.1% en masa, al G 0.1% en masa y al Cemento Base.

	Tenacidad a la fractura media (MPa·m ^{1/2})	Varianza	Desviación	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.1%)
NPG (0.1%)	1.68	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$6.94 \cdot 10^{-2}$	20.19%	20.24%	11.20%

Tabla 18. Resultados de NPG 0.1% en masa

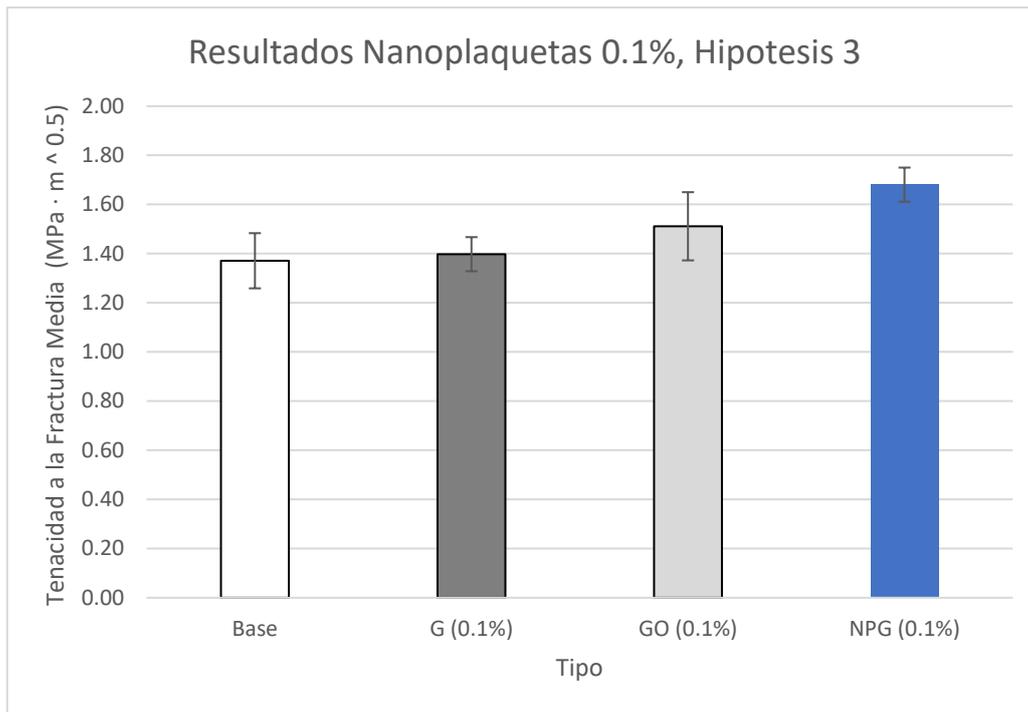


Figura 25. Gráfico de Barras Comparativo entre Cemento Base y G, GO y NPG 0.1% en masa

Como bien muestran los resultados, se puede percibir una mejora significativa gracias al uso de la NPG. Para la demostración de la Hipótesis 3 aplicada a las NPG se hará un análisis de p-valor asociado a la hipótesis de que la media de tensiones de fractura de las NPG 0.1% en masa es igual o inferior a la de GO 0.1% en masa

	t-statistic	p-valor
NPG (0.1%)	4.72	$1.63 \cdot 10^{-6}$

Figura 26. P-Valor Hipótesis 3 NPG respecto al GO 0.1%

Con la seguridad estadística que nos da un p-valor menor a 0.05, se puede confirmar la hipótesis de que la media de resultados de las NPG 0.1% en masa supera significativamente a la media de resultados del GO 0.1% en masa. Confirmando así la hipótesis de que las NPG presentan los mejores resultados respecto al resto de variantes que cubre este proyecto.

5.3.3. Conclusiones parciales

Como bien muestran los resultados, el uso de GO y NPG produce una mejora respecto al G, esto es debido a que estas variantes contienen el equivalente a la funcionalización del grafeno, lo cual ayuda en gran medida a que no se formen aglomeraciones de nanomaterial en el composite y, en ende, una mejora importante de los resultados.

5.4. Efecto de la disminución del porcentaje en masa por debajo de 0.1% en GO y NPG

Habiendo probado como cierta la hipótesis 2, en la cual el decremento del porcentaje en masa mejoraba los resultados; ahora se hará un análisis específico de los resultados asociados a las NPG y al GO para ver si la hipótesis 2 es reproducible con estos nanomateriales.

Para ello se realizarán ensayos de factor a muestras de cemento con cargas de GO y NPG menor del 0.1% y se realizará la comparativa.

5.4.1. Análisis de la Hipótesis 2 aplicada al GO

Tipo	Media	Varianza	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0,1%)	Mejora GO (0,1%)
GO (0.1%)	1.51	$1.93 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-1}$	10.23%	8.13%	
GO (0.05%)	1.68	$1.92 \cdot 10^{-3}$	$4.39 \cdot 10^{-2}$	22.72%	20.38%	11.33%
GO (0.025%)	1.78	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$3.29 \cdot 10^{-2}$	29.78%	27.30%	17.73%
GO (0.0125%)	1.81	$7.66 \cdot 10^{-6}$	$2.77 \cdot 10^{-2}$	32.22%	29.70%	19.95%

Tabla 19. Resultados GO Variando el Porcentaje en Masa

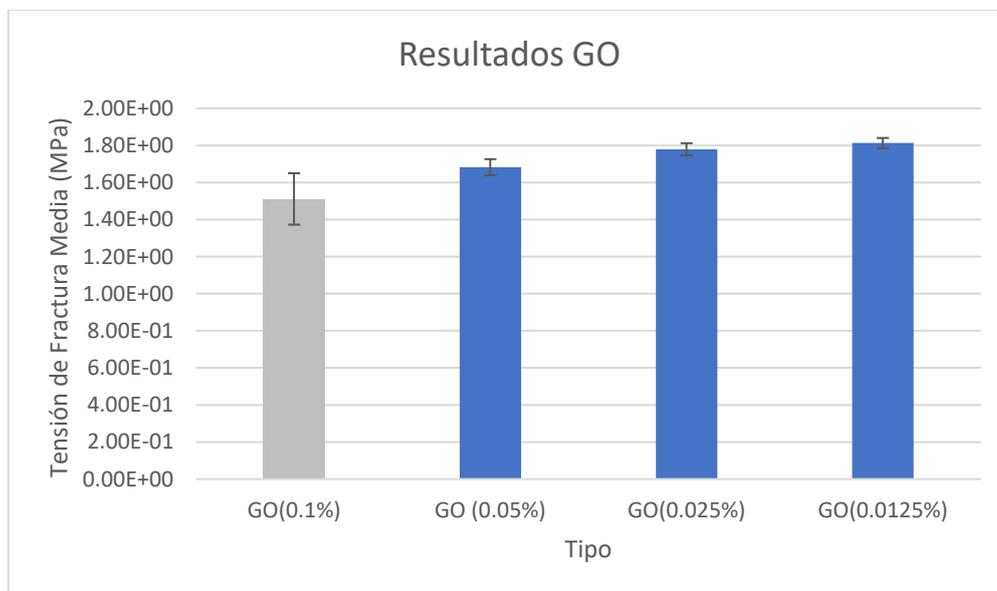


Figura 27. Gráfico de Barras Resultados GO - Decremento del Porcentaje en Masa

Como bien muestran los resultados del análisis, se puede ver claramente una mejora gradual en los resultados a medida que se decreta el porcentaje en masa de GO.

Para probar la mejora significativa respecto al GO 0.1% en masa se hará un análisis de un p-valor de la hipótesis 4 aplicada al GO de que la media es superior a la tenacidad de fractura media de GO 0.1%.

Tipo	t-statistic	p-valor
GO (0.05%)	4.78	0.00
GO (0.025%)	7.48	$1.48 \cdot 10^{-6}$
GO (0.0125%)	8.41	$3.78 \cdot 10^{-6}$

Tabla 20. Análisis p-valor Hipótesis 4 GO

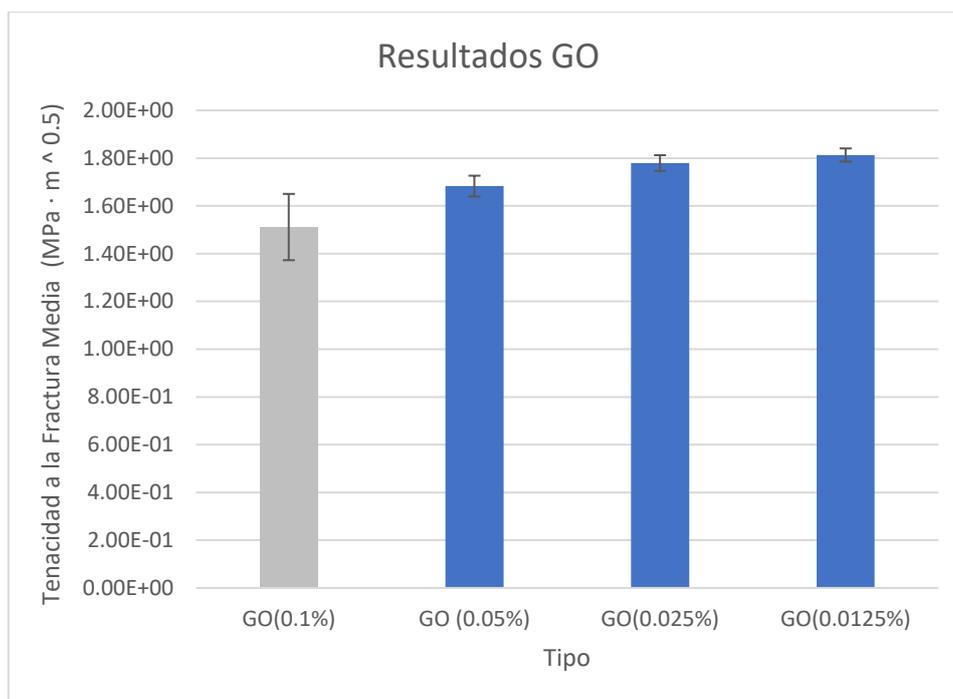


Figura 21. Grafico de Barras Comparativo de diferentes cargas de GO

Con la seguridad estadística que da un p-valor inferior al 0.05 se puede afirmar que el decremento del porcentaje en masa del GO mejora significativamente los resultados, probando así la hipótesis 4 aplicada al GO.

5.4.2. Análisis de la Hipótesis 2 aplicada a las NPG

Tipo	Tenacidad a la fractura media (MPa·m ^{1/2})	Varianza	Desviación Std	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora NPG (0.1%)
NPG (0.1%)	1.68	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$6.94 \cdot 10^{-2}$	20.19%	20.24%	
NPG (0.05%)	1.87	$5.73 \cdot 10^{-3}$	$4.24 \cdot 10^{-2}$	33.64%	33.70%	11.19%
NPG (0.025%)	1.87	$2.57 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-1}$	33.74%	33.80%	11.27%
NPG (0.0125%)	2.01	$8.76 \cdot 10^{-3}$	$4.83 \cdot 10^{-2}$	44.08%	44.14%	19.87%

Tabla 21. Resultados NPG - Decremento del Porcentaje en Masa por debajo de 0.1%

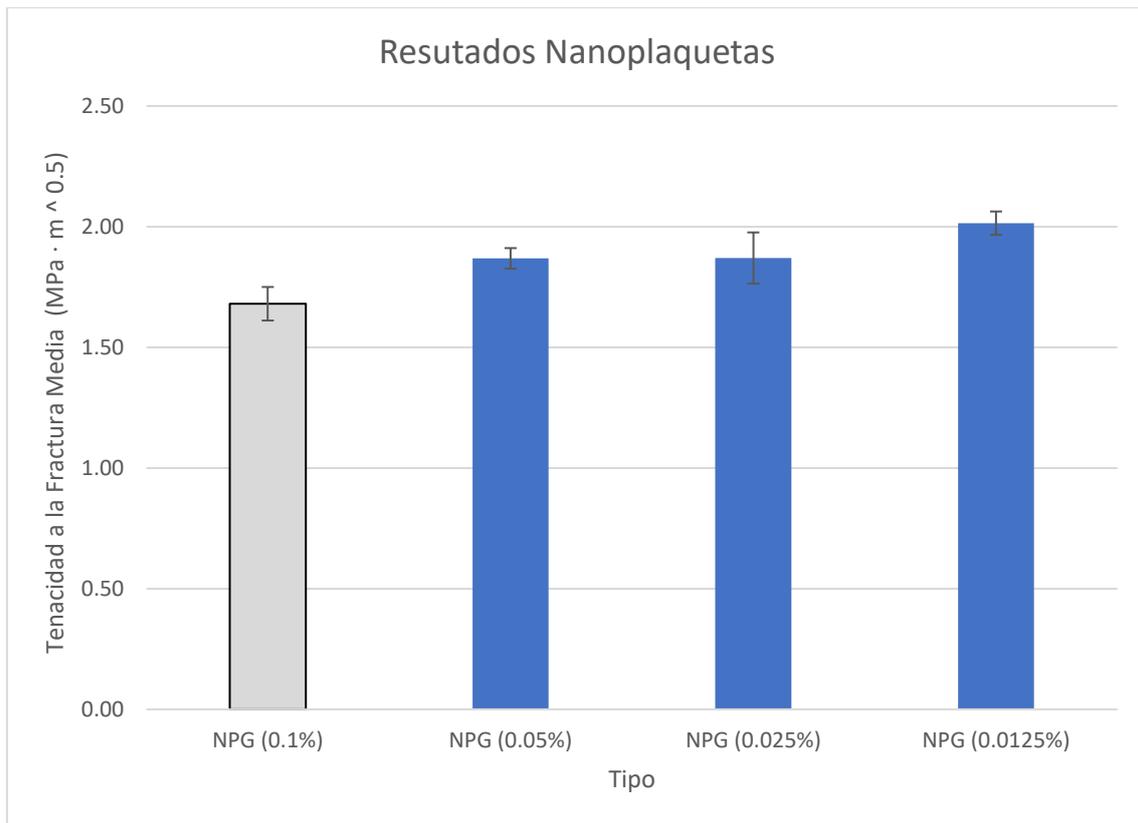


Figura 28. Gráfico de Barras Resultados NPG - Decremento del Porcentaje en Masa

Como bien muestran los resultados del análisis, se puede ver claramente una mejora gradual en los resultados a medida que se decrementa el porcentaje en masa de NPG

Para probar la mejora significativa respecto a las NPG 0.1% en masa se hará un análisis de un p-valor de la hipótesis 4 aplicada a las NPG de que la media es superior a la tensión de fractura media poblacional de NPG 0.1%.

Tipo	t-statistic	p-valor
NPG (0.05%)	$1.05 \cdot 10$	$2.58 \cdot 10^{-8}$
NPG (0.025%)	$1.06 \cdot 10$	$2.35 \cdot 10^{-8}$
NPG (0.0125%)	$1.86 \cdot 10$	$1.41 \cdot 10^{-8}$

Tabla 22. P-Valor Hipótesis 4 aplicada a NPG

Con la seguridad estadística que da un p-valor inferior al 0.05 se puede afirmar que el decremento del porcentaje en masa de las NPG mejora significativamente los resultados, probando así la hipótesis 4 aplicada a las NPG.

5.4.3. Conclusiones parciales.

Los resultados y su análisis muestran que, combinando los postulados antes mencionados, dando por resultado cantidades bajas de las variantes de grafeno, provocan una mejora de los resultados sustancial, por lo que el descenso del porcentaje en masa de nanomaterial y el usar

variantes funcionalizadas se pueden combinar para reducir sustancialmente las aglomeraciones y mejorar los resultados.

5.5. Búsqueda del Óptimo Local

Tras los análisis previos y la demostración de que las conclusiones de dichos análisis son significativas, ahora queda hallar entre todos los resultados el óptimo local. Para esta tarea se hará un análisis comparativo de los mejores especímenes según los resultados de cada variante de nanomaterial (G, GO, NPG), comparándolos entre ellos y en comparativa a su vez al cemento óseo blanco (Cemento Base).

De los resultados mostrados anteriormente, se puede concluir con seguridad que en todas las variantes el 0.0125% en masa es el óptimo de cada una, es por ello por lo que el análisis lo haremos usando dichos resultados como óptimos de cada variante.

Tipo	Tenacidad a la fractura media (MPa·m ^{1/2})	Varianza	Desviación Std	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora G (0.0125%)	Mejora GO (0.0125%)
Cemento Base	1.40	1.56· 10 ⁻²	1.25· 10 ⁻¹				
G (0.0125%)	1.67	4.69· 10 ⁻³	6.85· 10 ⁻²	19.32%	19.55%		
GO (0.0125%)	1.81	7.66· 10 ⁻⁶	2.77· 10 ⁻²	32.22%	29.70%	8.50%	
NPG (0.0125%)	2.01	8.76· 10 ⁻³	4.83· 10 ⁻²	44.08%	44.14%	20.57%	11.13%

Tabla 23. Resultados Análisis Óptimo Local

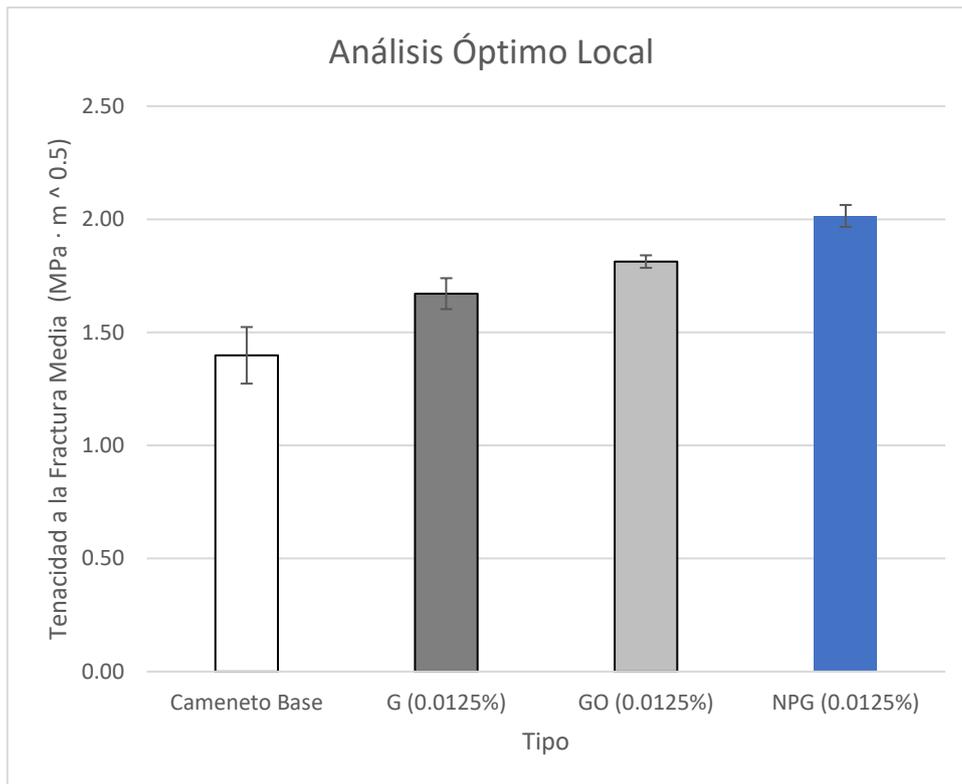


Figura 29. Gráfico de Barras - Análisis Óptimo Local

Como bien muestran los resultados, se ve una mejora significativa con respecto al resto de variantes en el Cemento Óseo con NPG 0.0125% en masa. Es por ello por lo que la Hipótesis 5 será el demostrar que las NPG 0.0125% presentan una media de tensión de fractura significativamente superior a la del resto. Para ello se hará un análisis del p-valor de dicha hipótesis.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Cemento Base	$1.97 \cdot 10^2$	0
NPG (0.0125%)	G (0.0125%)	$2.84 \cdot 10^2$	0
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	$1.02 \cdot 10^3$	0

Tabla 24. P-Valor Hipótesis 5

Con la seguridad estadística que nos da un p-valor inferior a 0.05 se puede concluir que la variante de NPG 0.0125% en masa presenta resultados significativamente superiores al resto de variantes, es por ello por lo que se puede concluir que, a la luz de los resultados, las NPG 0.0125% es el óptimo local buscado en este proyecto.

5.5.1. Conclusiones Parciales

Siguiendo las líneas de investigación que nos sugerían la comprobación de las hipótesis antes postuladas, se ha llegado a un óptimo reduciendo el porcentaje en masa y usando una variante del grafeno que actúa del mismo modo que la funcionalización, ambas reduciendo aglomeraciones sustancialmente. Un decremento aun mayor del porcentaje en masa podría reducir aún más las aglomeraciones, pero no compensaría el decremento de las propiedades

mecánicas provocadas por la quita de nanomaterial del composite, siendo otro factor importante que las cantidades son excesivamente reducidas para trabajar con ellas.

5.6. Análisis Resultados Prueba de Flexión a 3 Puntos

Una vez llegado al óptimo local y habiendo formulado y comprobado todas las hipótesis pertinentes a raíz de los resultados del estudio de fractura, ahora es necesario el comprobar que los resultados se reproducen con las otras pruebas pertinentes. Una de ellas es la prueba de flexión a tres puntos.

Para esta prueba se analizará una muestra significativa de cemento blanco y cada una de las variantes en porcentajes en masa de nanomaterial de 0.1% y 0.0125%.

Los resultados de esta prueba vienen dados por fuerza máxima media (F Max), tensión máxima media (Tensión Max), módulo de Young medio (Módulo) y deformación máxima media (Def max). Para la comparativa es necesario el comparar tanto módulo y tensión a lo largo de todas las variantes.

5.6.1. Resultados Cemento Base y Grafeno

5.6.1.1. Resultados Generales

Base	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	1288	17
Tensión Max (MPa)	33.10	5.78
Módulo (MPa)	2256	570
Def Max (mm)	1.32	0.19

Tabla 25. Resultados Ensayo Flexión Base

G (0,1%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	1291	233
Tensión Max (MPa)	30.90	4.66
Módulo (MPa)	1720	664
Def Max (mm)	1.37	0.24

Tabla 26. Resultados Ensayo Flexión G 0.1% en masa

G (0,0125%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	1296	172
Tensión Max (MPa)	30.83	3.02
Módulo (MPa)	1511	420
Def Max (mm)	1.41	0.27

Tabla 27. Resultados Ensayo Flexión G 0,0125% en masa

5.6.1.2. Análisis Tensión Máxima

Tipo	Tensión Max (MPa)	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0.1%)
Base	33.10	5.78		
G (0.1%)	30.90	4.66	-6.64%	
G (0.0125%)	30.83	3.02	-6.84%	-0.22%

Tabla 28. Análisis Resultados CO y G Prueba de Flexión - Tensión Máxima

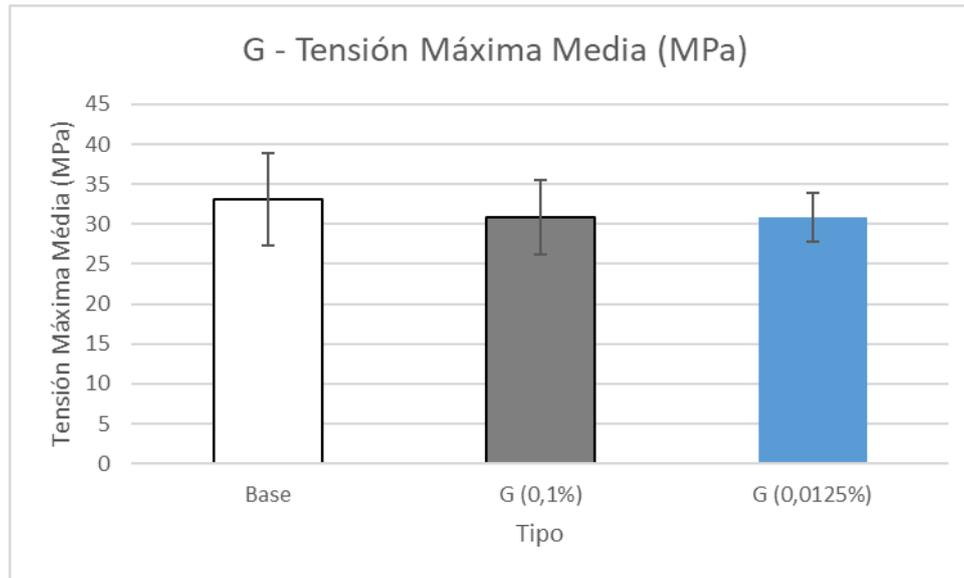


Figura 30. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Flexión - Tensión Máxima

Como bien se muestran los resultados, el uso de G provoca un ligero decremento en los resultados asociados a este ensayo, con independencia de la cantidad de G añadida. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 1 en la que el G 0.0125% en masa posee una tensión máxima media inferior al CO y al G 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
G (0.0125%)	Base	-1.17	$1.35 \cdot 10^{-1}$
G (0.0125%)	G (0.1%)	$-4.57 \cdot 10^{-2}$	$4.82 \cdot 10^{-1}$

Tabla 29. P-Valor Hipótesis 1 Ensayo de Flexión

Los resultados asociados al p-valor muestran que el decremento no es significativo en ningún caso mostrándose ello en que el p-valor no es inferior a 0.1 en ninguna de las hipótesis planteadas. Con lo que parece que la tensión a flexión del cemento base no se ve afectada por la adición del G.

5.6.1.3. Análisis Módulo de Young

Tipo	Módulo (MPa)	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0.1%)
Base	2255	569		
G (0.1%)	1720	664	-23.74%	
G (0.0125%)	1511	420	-32.99%	-12.14%

Tabla 30. Tabla 24. Análisis Resultados CO y G Prueba de Flexión - Módulo de Young

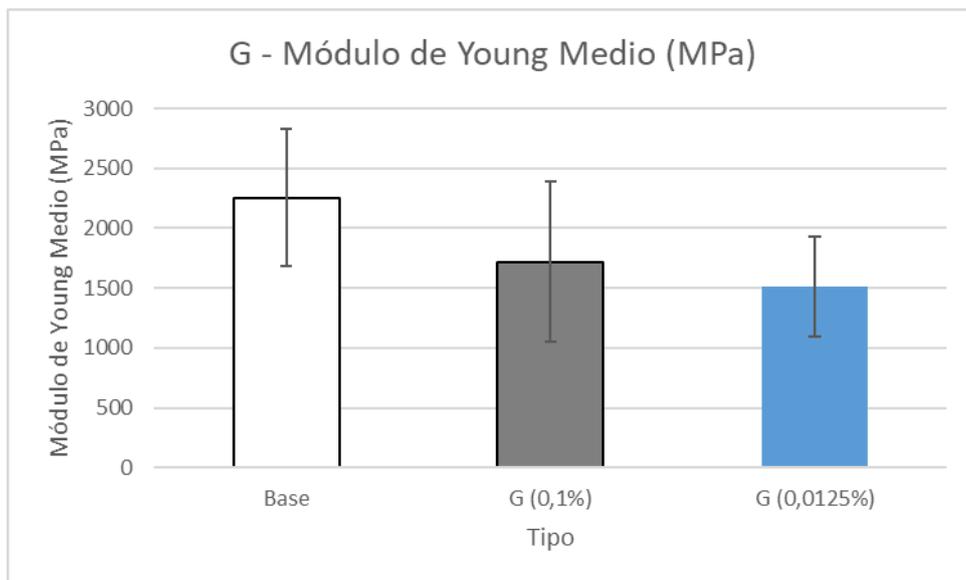


Figura 31. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Flexión - Módulo de Young

El análisis de los resultados muestra el que el uso de G no hace más que provocar un decremento en los resultados asociados a este ensayo en los relativo al Módulo de Young. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 2 en la que el G 0.0125% en masa posee un módulo de Young medio inferior al CO y al G 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
G (0.0125%)	Base	-1.17 · 10	4.71 · 10 ⁻⁶
G (0.0125%)	G (0.1%)	-8.04	5.67 · 10 ⁻⁶

Tabla 31. P-Valor Hipótesis 2 Ensayo de Flexión

Los resultados referentes a la comprobación de las hipótesis 2 muestran que las diferencias son significativas con la seguridad estadística que da un p-valor inferior al 0.05.

5.6.2. Resultados GO

5.6.2.1. Resultados Generales

GO (0.1%)	Medio	Desviación Std.
F Max (N)	1619	245
Tensión Max (MPa)	39.59	6.96
Módulo (MPa)	1642	427
Def Max (mm)	1.56	0.19

Tabla 32. Resultados Ensayo Flexión GO 0.1% en masa

GO (0,0125%)	Medio	Desviación Std.
F Max (N)	1638	241
Tensión Max (MPa)	41.40	7.58
Módulo (MPa)	1468	447
Def Max (mm)	1.69	0.13

Tabla 33. Resultados Ensayo Flexión GO 0.0125% en masa

5.6.2.2. Análisis Tensión Máxima

Tipo	Tensión (MPa)	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.1%)
GO (0.1%)	39.59	6.96	19.62%	28.13%	
GO (0.0125%)	41.40	7.58	25.10%	33.99%	4.58%

Tabla 34. Análisis Resultados GO Prueba de Flexión - Tensión Máxima

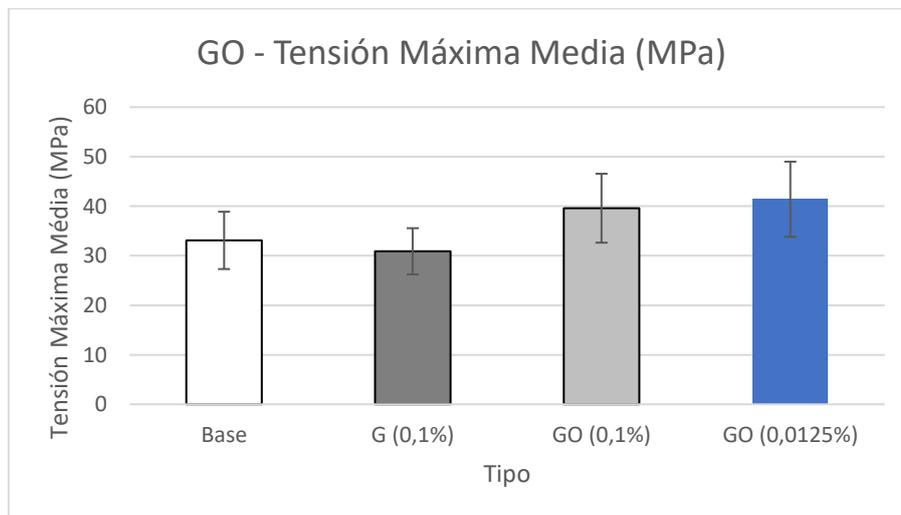


Figura 32. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Flexión - Tensión Máxima

El análisis de los resultados muestra el que el uso de GO provoca un aumento gradual en los resultados asociados a este ensayo en los relativo a la Tensión Máxima que mejora a medida que se reduce el porcentaje en masa del nanomaterial. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 3 en la que el GO 0.0125% en masa posee una tensión máxima media superior al CO, al G 0.1% y al GO 0.0125% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
GO (0.0125%)	Base	4.31	$9.85 \cdot 10^{-4}$
GO (0.0125%)	G (0.1%)	7.12	$1.60 \cdot 10^{-5}$
GO (0.0125%)	GO (0.1%)	$8.24 \cdot 10^{-1}$	$2.15 \cdot 10^{-1}$

Tabla 35. P-Valor Hipótesis 3 Ensayo de Flexión

El p-valor asociado a la hipótesis 3 es inferior a 0.05 en los casos del cemento base y el G 0.1% en masa, por lo cual se puede afirmar que el GO 0,0125% produce una mejora significativa de los resultados, no siendo así en el caso de su comparativa con el GO 0.1% en masa, cuyo p-valor no indica una mejora significativa a nivel estadístico.

5.6.2.3. Análisis Módulo de Young

Tipo	Módulo (MPa)	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.1%)
GO (0.1%)	1642	420	-27.17%	-4.50%	
GO (0.0125%)	1468	447	-34.92%	-14.66%	-10.64%

Tabla 36. Análisis Resultados GO Prueba de Flexión - Módulo de Young

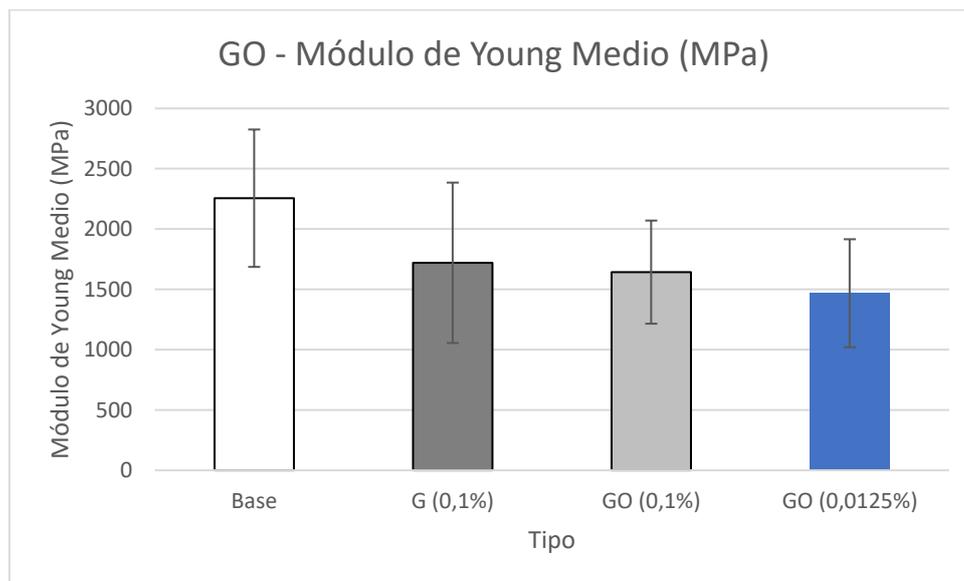


Figura 33. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Flexión - Módulo de Young

El análisis de los resultados muestra el que el uso de GO produce un decremento en los resultados asociados a este ensayo en los relativo al Módulo de Young. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 4 en la que el GO 0.0125% en masa posee un módulo de Young medio inferior al CO, al G 0.1% en masa y al GO 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
GO (0.0125%)	Base	-4.15	$1.25 \cdot 10^{-2}$
GO (0.0125%)	G (0.1%)	-1.20	$1.29 \cdot 10^{-1}$
GO (0.0125%)	GO (0.1%)	-1.32	$1.09 \cdot 10^{-1}$

Tabla 37. P-Valor Hipótesis 4 Ensayo de Flexión

El p-valor muestra una diferencia significativa con respecto a la hipótesis 4 aplicada al cemento base con la seguridad estadística que da un p-valor inferior al 0.05, no siendo así en el caso del G 0.1% en masa y del GO 0.1% en masa, cuyas diferencias no se puede considerar significativas a nivel estadístico.

5.6.3. Resultados NPG

5.6.3.1. Resultados Generales

NPG (0.1%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	1473	30
Tensión Max (MPa)	35.75	8.12
Módulo (MPa)	1484	411
Def Max (mm)	1.46	0.17

Tabla 38. Resultados Ensayo NPG 0.1% en masa

NPG (0,0125%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	194	29
Tensión Max (MPa)	45.51	7.65
Módulo (MPa)	1486	243
Def Max (mm)	1.93	0.33

Tabla 39. Resultados Ensayo NPG 0.0125% en masa

5.6.3.2. Análisis Tensión Máxima

Tipo	Tensión (MPa)	Desviación Std.	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.0125%)	Mejora NPG (0.1%)
NPG (0.1%)	35.75	8.12	8.02%	15.71%	-13.65%	
NPG (0.0125%)	45.51	7.65	37.49%	47.26%	9.90%	27.27%

Tabla 40. Análisis Resultados NPG Prueba de Flexión - Tensión Máxima

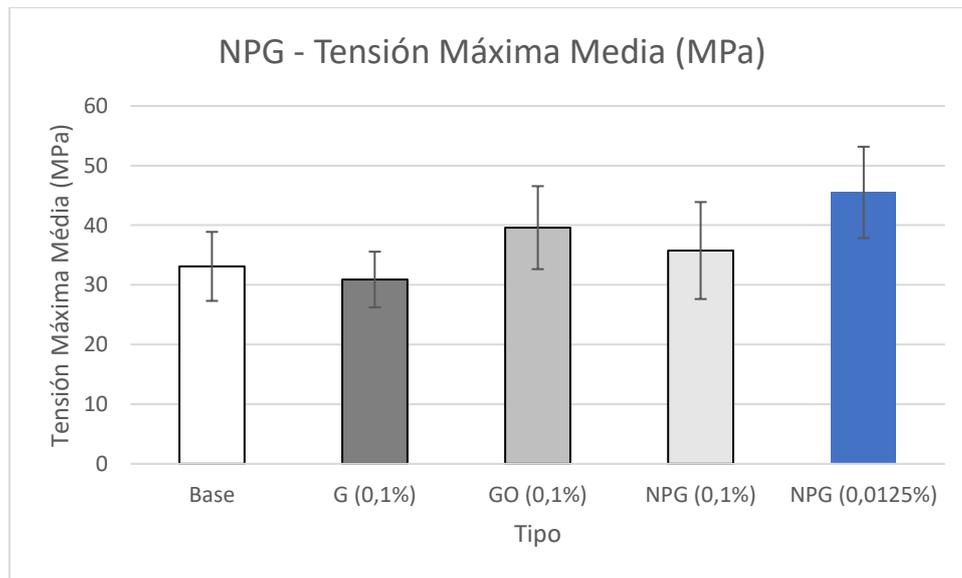


Figura 34. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Flexión - Tensión Máxima

Como bien muestra el análisis de los resultados el uso de las NPG provoca un aumento gradual en los resultados asociados a este ensayo en los relativos a la Tensión Máxima que mejora a medida que se reduce el porcentaje en masa del nanomaterial, siendo así que se confirma también en este ensayo a las NPG 0.0125% en masa como el óptimo local. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 5 en la que el GO 0.0125% en masa posee una tensión máxima media inferior al CO, al G 0.1% y al GO 0.0125% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	6.43	$6.02 \cdot 10^{-5}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	9.91	$8.66 \cdot 10^{-6}$
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	1.71	$5.90 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	NPG (0.1%)	3.79	$1.76 \cdot 10^{-2}$

Tabla 41. P-Valor Hipótesis 5 Ensayo de Flexión

El análisis del p-valor muestra una diferencia significativa con el resto de las variantes con la seguridad estadística que da un p-valor inferior 0.05, por lo tanto, la hipótesis 5 que demostrada y confirma a la variante de NPG 0.0125% en masa como el óptimo local en este ensayo también.

5.6.3.3. Análisis Módulo de Young

Tipo	Módulo (MPa)	Desviación Std. (MPa)	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.0125%)	Mejora NPG (0.1%)
NPG (0.1%)	1642	420	-27.17%	-4.50%	11.91%	
NPG (0.0125%)	1468	243	-34.92%	-14.66%	0.00%	-10.64%

Tabla 42. Análisis Resultados NPG Prueba de Flexión - Módulo de Young

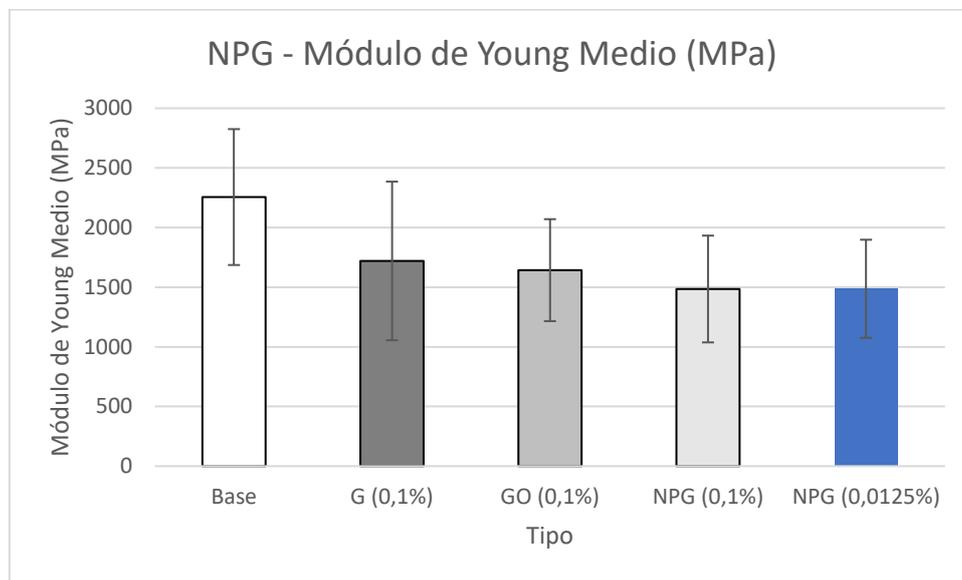


Figura 35. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Flexión - Módulo de Young

El análisis de los resultados muestra el que el uso de NPG no hace más que provocar un decremento en los resultados asociados a este ensayo en los relativo al Módulo de Young. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 6 en la que las NPG 0.0125% en masa posee un módulo de Young medio inferior al CO, al G 0.1% en masa y al GO 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	-4.05	$1.44 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	-1.11	$1.46 \cdot 10^{-1}$
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	$1.33 \cdot 10^{-1}$	$5.52 \cdot 10^{-1}$
NPG (0.0125%)	NPG(0.1%)	-1.17	$1.34 \cdot 10^{-1}$

Tabla 43. P-Valor Hipótesis 6 Ensayo de Flexión

El p-valor muestra una diferencia significativa con respecto a la hipótesis 6 aplicada al cemento base con la seguridad estadística que da un p-valor superior al 0.05, no siendo así en el caso del G 0.1% en masa, del GO 0.0125% en masa y de las NPG 0.1% en masa, cuyas diferencias no se puede considerar significativas a nivel estadístico.

5.6.4. Conclusiones Prueba de Flexión a 3 puntos

El análisis estadístico de la tensión máxima media para este ensayo ratifica el óptimo local hallado, como dictaminaba la lógica. Estos resultados ratifican a su vez la hipótesis de que la reducción del porcentaje en masa y el uso de derivados del G reduce la cantidad de aglomeraciones produciendo una mejora de las propiedades mecánicas. Esta mejora observada en el caso del uso de GO y especialmente en el caso del uso de las NPG puede deberse a la funcionalización química de su superficie, en comparación el G, estos otros derivados poseen grupos funcionales oxigenados anclados a la superficie que favorecen la integración en la matriz polimérica y además evitan que las partículas se aglomeren. Aun con ello, cabe destacar que el ensayo muestra una reducción en el Módulo de Young medio respecto a base, haciéndolo un material más tenaz. Los resultados para dicha parte del análisis no son concluyentes debido a la poca precisión de esta prueba para el cálculo de esta propiedad mecánica ya que no se midió con la exactitud dada por un extensómetro.

5.7. Análisis Resultados Prueba de Tracción

Tras el análisis de los resultados de la prueba de flexión a 3 puntos que corroboran el óptimo local que se encontró gracias al ensayo de fractura, ahora es necesario el comprobar que los resultados se reproducen con las otras pruebas pertinentes. Una de ellas es la prueba de tracción.

Para esta prueba se analizará una muestra significativa de cemento blanco y cada una de las variantes en porcentajes en masa de nanomaterial de 0.1% y 0.0125%.

Los resultados de esta prueba vienen dados por fuerza máxima media (F Max), tensión máxima media (Tensión Max), módulo de Young medio (Módulo) y deformación máxima media (Def Max). Para la comparativa es necesario el comparar tanto módulo y tensión a lo largo de todas las variantes.

5.7.1. Resultados Cemento Base y G

5.7.1.1. Resultados Generales

Base	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	589	41
Tensión Max (MPa)	42.63	5.87
Módulo (MPa)	2484	574
Def Max (mm)	0.19	0.03

Tabla 44. Resultados Ensayo Tracción Base

G (0.1%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	591	52
Tensión Max (MPa)	40.45	4.01
Módulo (MPa)	2415	1020
Def Max (mm)	0.19	0.03

Tabla 45. Resultados Ensayo Tracción G 0.1%

G (0,0125%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	602	7
Tensión Max (MPa)	37.92	2.41
Módulo (MPa)	1819	471
Def Max (mm)	0.18	0.03

Tabla 46. Resultados Ensayo Tracción G 0.0125%

5.7.1.2. Análisis Tensión Máxima

Tipo	Tensión Max (MPa)	Desviación Std. (MPa)	Mejora Base	Mejora G (0.1%)
Base	42.63	5.87		
G (0.1%)	40.45	4.01	-5.11%	
G (0.0125%)	37.92	2.41	-11.05%	-6.27%

Tabla 47. Análisis Resultados CO y G Prueba de Flexión - Tensión Máxima

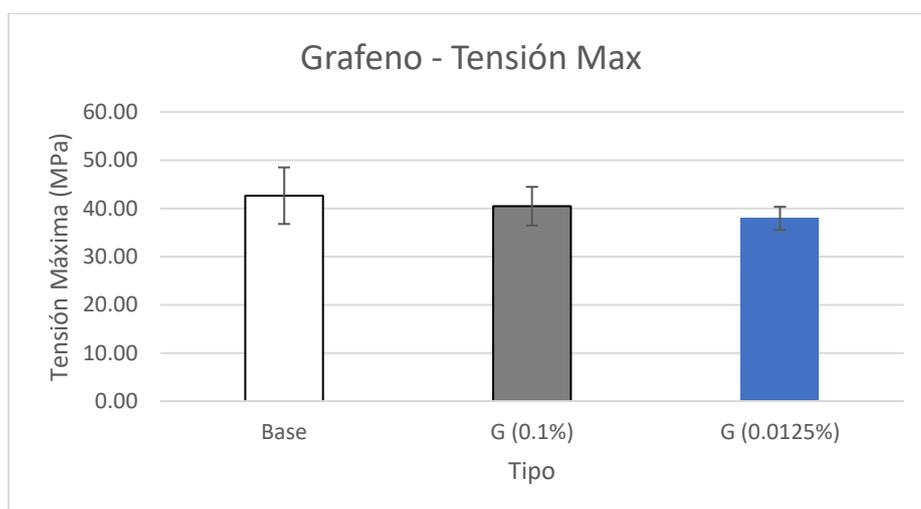


Figura 36. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Tracción - Tensión Máxima

Como bien se muestran los resultados, el uso de G no hace más que provocar un decremento en los resultados asociados a este ensayo. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 1 en la que el G 0.0125% en masa posee una tensión máxima media inferior al CO y al G 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
G (0.0125%)	Base	-2.54	$2.94 \cdot 10^{-2}$
G (0.0125%)	G (0.1%)	-2.00	$7.35 \cdot 10^{-2}$

Tabla 48. P-Valor Hipótesis 1 Ensayo de Flexión

Los resultados asociados a las hipótesis planteadas muestran que el decremento respecto a base es significativo, con un p valor inferior a 0.05, no siendo así en la comparativa con G (0.1%).

5.7.1.3. Análisis Módulo de Young

Tipo	Módulo de Young (MPa)	Desviación Std. (MPa)	Mejora Base	Mejora G (0.1%)
Base	2483	573		
G (0.1%)	2415	1020	-2.76%	
G (0.0125%)	1818	471	-26.78%	-24.70%

Tabla 49. Análisis Resultados CO y G Prueba de Tracción - Módulo de Young

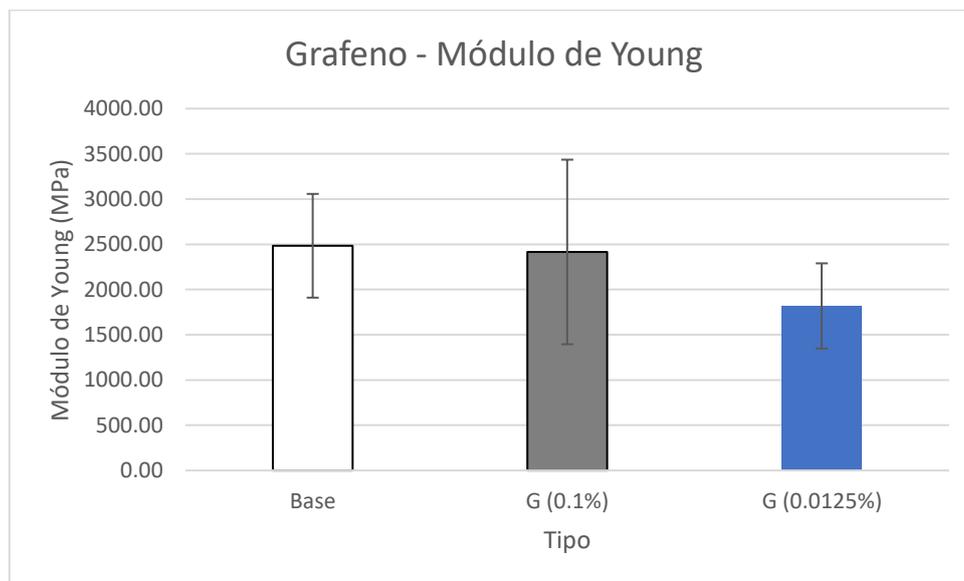


Figura 37. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Tracción - Módulo de Young

El análisis de los resultados muestra el que el uso de G no hace más que provocar un decremento en los resultados asociados a este ensayo en los relativo al Módulo de Young. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor,

en el cual se comprobará la hipótesis 2 en la que el G 0.0125% en masa posee un módulo de Young medio inferior al CO y al G 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
G (0.0125%)	Base	-3.67	$4.33 \cdot 10^{-2}$
G (0.0125%)	G (0.1%)	-1.85	$9.41 \cdot 10^{-2}$

Tabla 50. P-Valor Hipótesis 2 Ensayo de Tracción

Los resultados referentes a la comprobación de las hipótesis 2 muestran que la diferencia con respecto a base es significativa, con la seguridad estadística que da un p valor inferior a 0.05, no siendo así en el caso de la comparativa con el G (0.1%).

5.7.2. Resultados GO (GO)

5.7.2.1. Resultados Generales

GO (0.1%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	577	60
Tensión Max (MPa)	36.91	2.85
Módulo (MPa)	3623	1427
Def Max (mm)	0.15	0.03

Tabla 51. Resultados Ensayo Tracción GO 0.1%

GO (0.0125%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	606	16
Tensión Max (MPa)	35.58	2.62
Módulo (MPa)	1039	328
Def Max (mm)	0.19	0.04

Tabla 52. Resultados Ensayo Tracción GO 0.0125%

5.7.2.2. Análisis Tensión Máxima

Tipo	Tensión Max (MPa)	Desviación Std. (MPa)	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.1%)
GO (0.1%)	36.91	2.85	-13.43%	-8.77%	
GO (0.0125%)	35.58	2.62	-16.54%	-12.04%	-3.59%

Tabla 53. Análisis Resultados GO Prueba de Tracción - Tensión Máxima

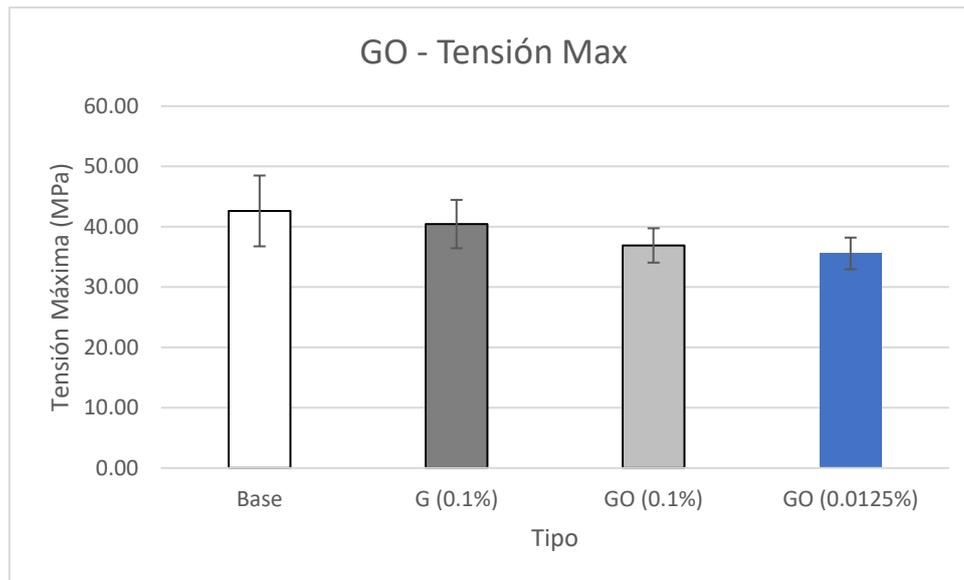


Figura 38. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Tracción - Tensión Máxima

El análisis de los resultados muestra el que el uso de GO provoca un decremento gradual en los resultados asociados a este ensayo en los relativo a la Tensión Máxima que empeora a medida que se reduce el porcentaje en masa del nanomaterial. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 3 en la que el GO 0.0125% en masa posee una tensión máxima media inferior al CO, al G 0.1% y al GO 0.0125% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
GO (0.0125%)	Base	-3.08	$1.15 \cdot 10^{-2}$
GO (0.0125%)	G (0.1%)	-2.80	$1.89 \cdot 10^{-2}$
GO (0.0125%)	GO (0.1%)	-1.47	$1.72 \cdot 10^{-1}$

Tabla 54. P-Valor Hipótesis 3 Ensayo de Tracción

El p-valor asociado a la hipótesis 3 es inferior a 0.05 en los casos del cemento base y el G 0.1% en masa, por lo cual se puede afirmar que el GO 0,0125% produce un empeoramiento significativo de los resultados, no siendo así en el caso de su comparativa con el GO 0.1% en masa, cuyo p-valor no indica un empeoramiento significativo a nivel estadístico.

5.7.2.3. Análisis Módulo de Young

Tipo	Módulo de Young (MPa)	Desviación Std. (MPa)	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.1%)
GO (0.1%)	3623	1426	45.87%	50.02%	
GO (0.0125%)	1039	327	-58.15%	-56.96%	-71.31%

Tabla 55. Análisis Resultados GO Prueba de Tracción - Módulo de Young

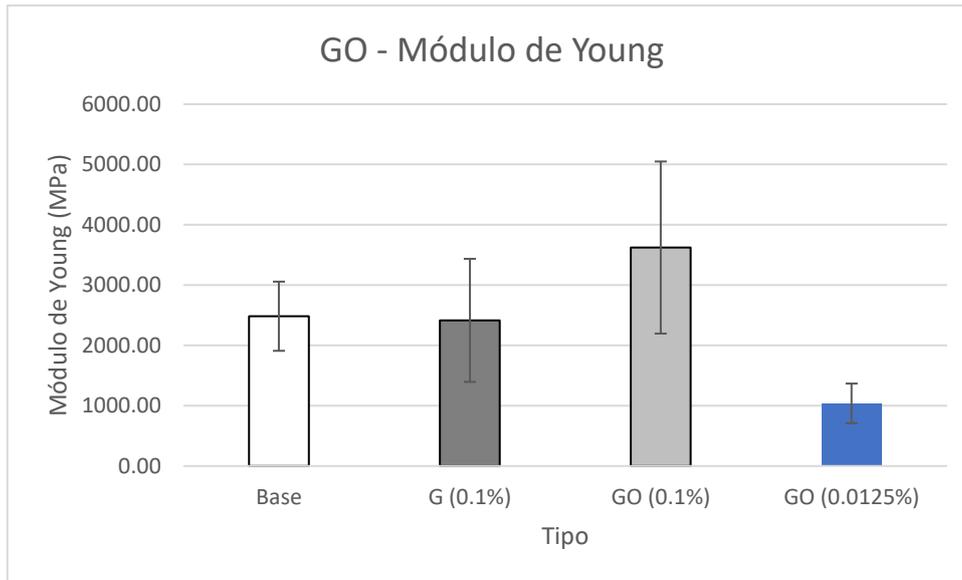


Figura 39. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Tracción - Módulo de Young

El análisis de los resultados muestra el que el uso de GO provoca un gran aumento de los resultados cuando se aplica en grandes proporciones, experimentando una gran caída al disminuir el porcentaje en masa del GO. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 4 en la que el GO 0.0125% en masa posee un módulo de Young medio inferior al CO, al G 0.1% en masa y al GO 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
GO (0.0125%)	Base	-7.97	$1.22 \cdot 10^{-5}$
GO (0.0125%)	G (0.1%)	-4.26	$1.65 \cdot 10^{-2}$
GO (0.0125%)	GO (0.1%)	-5.73	$1.91 \cdot 10^{-4}$

Tabla 56. P-Valor Hipótesis 4 Ensayo de Tracción

El p-valor muestra una diferencia significativa con respecto a la hipótesis 4 en todos los casos con la seguridad estadística que da un p-valor inferior al 0.05.

5.7.3. Resultados NPG

5.7.3.1. Resultados Generales

NPG (0.1%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	594	8
Tensión Max (MPa)	45.93	3.78
Módulo (MPa)	3979	492
Def Max (mm)	0.17	0.02

Tabla 57. Resultados Ensayo Tracción NPG 0.1%

NPG (0,0125%)	Medio	Desviacion Std.
F Max (N)	513	81
Tensión Max (MPa)	46.40	8.25
Módulo (MPa)	3750	287
Def Max (mm)	0.15	0.02

Tabla 58. Resultados Ensayo Tracción NPG 0.0125%

5.7.3.2. Análisis Tensión Máxima

Tipo	Tensión Max (MPa)	Desviación Std. (MPa)	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.1%)	Mejora NPG (0.1%)
NPG (0.1%)	45.93	3.78	7.73%	13.53%	24.44%	
NPG (0.0125%)	46.40	8.25	8.85%	14.70%	25.73%	1.03%

Tabla 59. Análisis Resultados NPG Prueba de Tracción - Tensión Máxima

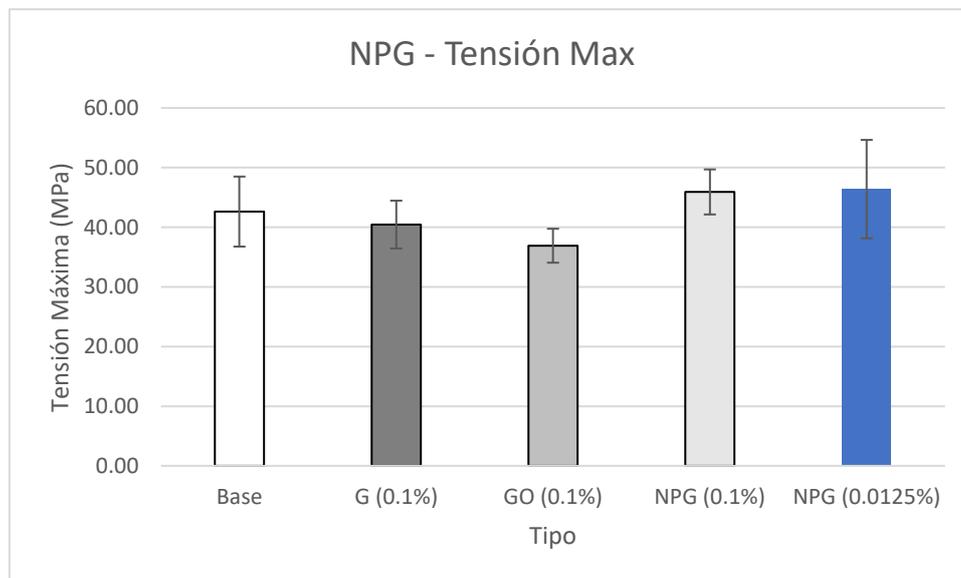


Figura 40. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Tracción - Tensión Máxima

Como bien muestra el análisis de los resultados el uso de las NPG provoca un aumento gradual en los resultados asociados a este ensayo en los relativos a la Tensión Máxima que mejora a medida que se reduce el porcentaje en masa del nanomaterial, siendo así que se confirma también en este ensayo a las NPG 0.0125% en masa como el óptimo local. Para comprobar a nivel estadístico lo significativos que son los resultados mostrados se hará un análisis del p-valor, en el cual se comprobará la hipótesis 5 en la que el GO 0.0125% en masa posee una tensión máxima media inferior al CO, al G 0.1% y al GO 0.0125% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	2.03	$6.96 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	4.69	$8.53 \cdot 10^{-4}$
NPG (0.0125%)	GO (0.1%)	10.54	$9.84 \cdot 10^{-6}$
NPG (0.0125%)	NPG (0.1%)	0.40	$6.99 \cdot 10^{-1}$

Tabla 60. P-Valor Hipótesis 5 Ensayo de Tracción

El análisis del p-valor muestra una diferencia significativa con el resto de las variantes con la seguridad estadística que da un p-valor inferior 0.7, por lo tanto, la hipótesis 5 que demostrada y confirma a la variante de NPG 0.0125% en masa como el óptimo local en este ensayo también.

5.7.3.3. Análisis Módulo de Young

Tipo	Módulo de Young (MPa)	Desviación Std. (MPa)	Mejora Base	Mejora G (0.1%)	Mejora GO (0.1%)	Mejora NPG (0.1%)
NPG (0.1%)	3979	492	9234.09%	64.75%	9.82%	
NPG (0.0125%)	3750	286	8697.33%	55.27%	3.50%	-5.75%

Tabla 61. Análisis Resultados NPG Prueba de Tracción - Módulo de Young

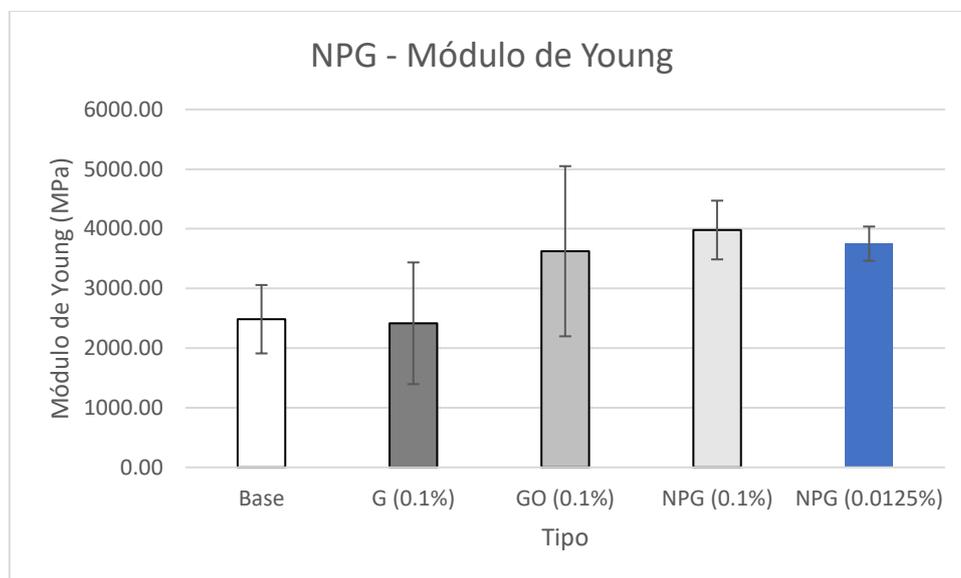


Figura 41. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Tracción - Módulo de Young

El análisis de los resultados muestra el que el uso de NPG generan un incremento notable, siendo este ligeramente mayor a mayor porcentaje en masa de NPG. Para comprobar el nivel significativo de estos resultados se hará un análisis del p valor en el cual se comprobará la hipótesis 6 en la que las NPG 0.0125% en masa posee un módulo de Young superior al CO, al G 0.1% en masa y al GO 0.1% en masa.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	6.98	$3.79 \cdot 10^{-5}$
NPG (0.0125%)	G (0.1%)	4.14	$2.02 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	GO (0.1%)	0.28	$7.84 \cdot 10^{-1}$
NPG (0.0125%)	NPG (0.1%)	-1.47	$1.72 \cdot 10^{-1}$

Tabla 62. P-Valor Hipótesis 6 Ensayo de Tracción

El p-valor muestra una diferencia significativa con respecto a la hipótesis 6 aplicada al cemento base y al G 0.1% con la seguridad estadística que da un p-valor superior al 0.05, no siendo así en el resto de los casos, cuyas diferencias no se puede considerar significativas a nivel estadístico.

Con esta prueba se ratifica que el óptimo local hallado posee resultados superiores al resto de las variantes que abarca este trabajo, sino que es capaz de provocar un aumento notable en el Módulo de Young, siendo muestra de que este es un material que presenta mayor rigidez en comparativa al resto de variante.

5.7.4. Conclusiones Prueba de Tracción

El análisis estadístico de la tensión máxima media para este ensayo ratifica el óptimo local hallado, como dictaminaba la lógica. Podemos percibir en esta prueba un mayor impacto de las aglomeraciones en los resultados, esto es debido a que el material es más susceptible a fallar bajo este tipo de esfuerzo por la presencia de aglomeraciones. Aun con ello, cabe destacar que el ensayo muestra un aumento significativo del óptimo local en el Módulo de Young medio respecto a base, mostrando así que dicho es más rígido que el cemento base. Esta conclusión respecto al módulo de Young presenta mayor fiabilidad que en la prueba de flexión a 3 puntos debido al hecho de que se usó un extensómetro para medir con mayor precisión la deformación durante la prueba.

En relación al efecto de los 3 tipos diferentes de nanocargas, la tendencia observada es la misma que los ensayos anteriores: a menor cantidad mejores resultados y el uso de NPG y GO mejora los resultados en comparación con el G. Obteniéndose los mejores resultados para la adición de 0.0125% de NPG.

5.8. Análisis Resultados Prueba de Fatiga

Para certificar el óptimo local es necesario el comprobar si su comportamiento en la prueba de fatiga es igual o superior al cemento base. En este ensayo la varianza de los resultados es muy amplia, aun con ello se hará un análisis del p valor para certificar que el óptimo local hallado, la variante con NPG 0.0125% en masa, posee resultados superiores al del resto de variantes y a la base. A continuación, podemos ver dicha comparativa.

Tipo	Media de Ciclos	Desviación Std.	Mejora Base
Base	15188	11355	
G (0.0125%)	43470	31686	186.22%
GO (0.0125%)	14604	6100	-3.84%
NPG (0.0125%)	35182	14360	131.64%

Tabla 63. Resultados Prueba de Fatiga

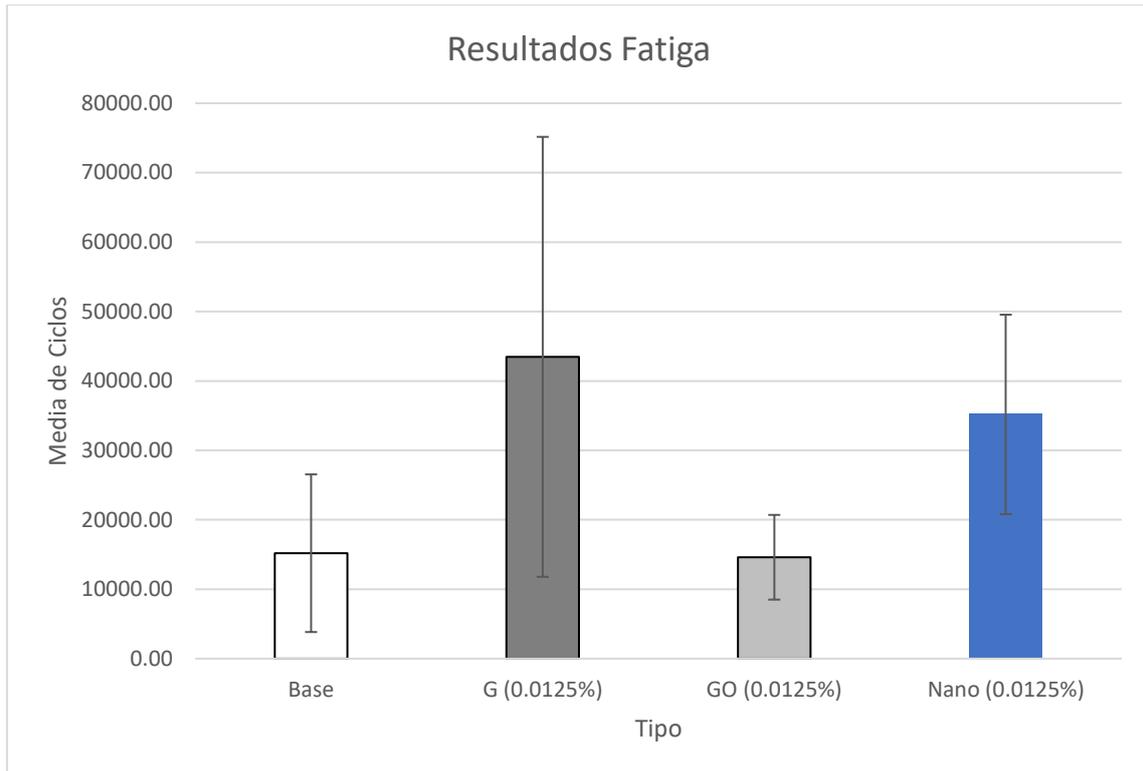


Figura 42. Gráfico de barras comparativo de los resultados de la prueba de fatiga

Como bien muestran los resultados, el óptimo local muestra resultados superiores al resto con la excepción de la variante G 0.0125% en masa, la cual muestra una media superior, pero con una varianza muy amplia. Para comprobar estas hipótesis se hará un análisis del p valor.

Tipo	Comparativa	t-statistic	p-valor
NPG (0.0125%)	Base	4.98	$1.08 \cdot 10^{-2}$
NPG (0.0125%)	G (0.0125%)	-0.74	$4.81 \cdot 10^{-1}$
NPG (0.0125%)	GO (0.0125%)	9.54	$1.20 \cdot 10^{-5}$

Tabla 64. P Valor de las Hipótesis referentes a la Prueba de Fatiga

Como bien muestra el p valor, el óptimo local posee resultados significativamente superiores a nivel estadístico en comparativa al cemento base y al GO 0.0125% con la seguridad estadística

que da un p valor inferior al 0.05, no siendo así en el caso de la comparativa con el G (0.0125%), el cual muestra resultados superiores al óptimo local pero su p valor muestra que no es concluyente esta hipótesis a nivel estadístico.

5.8.1. Conclusiones Prueba de Fatiga

Aún con la gran dispersión presente en los resultados, la prueba de fatiga muestra una gran mejora respecto al cemento base con una fiabilidad estadística a destacar, lo cual certifica de nuevo el óptimo local hallado y ratifica las conclusiones sacadas respecto a las aglomeraciones postuladas con anterioridad. Cabe destacar que la dispersión de resultados obtenida en los ensayos de fatiga entra dentro de lo normal en este tipo de ensayos.

6. Conclusiones

Tras el seguimiento de una metodología de análisis coherente y afín a la demostración de las hipótesis postuladas y con el fin último de analizar todas las variantes que la lógica dictaminase que nos acercaría al óptimo local buscado en este proyecto se ha hallado un punto óptimo respaldado por los resultados y su pertinente análisis.

Este punto se ha hallado la variante formada por cemento óseo con una carga de NPG de 0.0125% en masa, cuyos sobresalientes resultados de los ensayos mecánicos son respaldados a nivel teórico con el hecho de que el nanomaterial tiende a formar aglomeraciones que truncan la mejora mecánica que trae la adición del nanomaterial por el hecho de que estos forman el equivalente a defectos en el composite. El decremento del porcentaje en masa produce un decremento de estas aglomeraciones al mismo tiempo que decremента la mejora de las propiedades mecánicas que trae la adición del nanomaterial al composite, es por ello que el porcentaje de 0,0125% en masa se concluye como un óptimo local (local debido a que no podemos descartar que haya variantes mejores no abarcadas en este proyecto variando los parámetros de diseño) ya que en el caso del decremento de esta carga no compensaría la reducción de las aglomeraciones, generando mejoras en las propiedades mecánicas, con la pérdida de mejora en dichas traída por la reducción de la cantidad de nanomaterial. Junto con ello, el uso de NPG nos da las mismas propiedades o muy parecidas a las del G funcionalizado, lo cual evita en gran medida aglomeraciones mejorando por ende los resultados de los ensayos mecánicos.

Cabe destacar junto a ello que el NPG es un nanomaterial mucho más asequible que el G. El único problema por superar en un futuro para la aplicación de esta metodología en casos reales es el proceso previo a la mezcla que creará el cemento, refiriéndome así al proceso de sonicado y el baño de ultrasonidos al cual se somete a la parte líquida alejándola de una aplicación real en comparativa al uso actual del cemento, en el que la mezcla de los componentes es instantánea. No por ello es motivo de rendición, ya que la constante innovación en el campo de los nanomateriales y, sobre todo, en el uso industrializado de estos traerá soluciones a este problema en un futuro próximo.

Para dejar clara las conclusiones de este proyecto con brevedad y tras mi entendimiento del campo gracias a la realización de este trabajo considero esta línea de investigación con gran futuro y de gran valor tanto como para la mejora del estado del arte como para el valor que dará en los campos de los materiales y la biomedicina. Los muros que debe superar se harán mas bajos a medida que avancen las investigaciones paralelas sobre los nanomateriales las cuales experimentarán una aceleración progresiva debido al potencial que hay en él y, sobre todo, a los intereses económicos a nivel industrial.

Objetivos de Desarrollo Sostenible (OCD)

A lo largo del proyecto, no se ha destacado el hecho de que la producción industrial del G con la metodología fabricación actual produce efectos perjudiciales al medio ambiente debido a la emisión de residuos nocivos para el mismo.

Las impurezas producidas durante el proceso de síntesis de un material plantean impactos perjudiciales sobre las propiedades intrínsecas y el rendimiento del dispositivo del producto obtenido. Este efecto es especialmente pronunciado en el G, donde la contaminación de la superficie ha sido durante mucho tiempo un problema crítico sin resolver, dada la bidimensionalidad del grafeno. (Li Lin, 2019)

En este proyecto, basándonos en los resultados del óptimo local hallado en proyectos antecesores, no solo se ha reducido la cantidad de grafeno a usar si no que se ha modificado la variante de nanomaterial base carbono a usar.

El hecho de que se use una menor cantidad de nanomaterial disminuye la demanda necesaria del mismo, haciendo así que por cada fabricación del composite se decrementen los residuos perjudiciales para el medio ambiente antes mencionados.

Junto a ello, la variante del óptimo local encontrado es diferente a las de los proyectos predecesores, siendo esta NPG en vez de G. El NPG, al ser multicapas de G, es más sencillo de producir que el G, es por este motivo que la cantidad de procesos por el cual tiene que pasar el carbono para producir esta variante se reducen, reduciendo por se los residuos generados en el proceso de fabricación y disminuyendo el impacto medioambiental.

Es por estos dos motivos que en este proyecto se ha dado un paso más cercano frente al objetivo de obtener un composite cuya producción no dañe al medio ambiente a la par que sea competitivo en el estado del arte actual frente a sus rivales.

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades de los Nanotubos de Carbono y comparaciones con otros materiales (Corvillo, 2007)	25
Tabla 2. Composición Cemento Óseo	33
Tabla 3. Porcentajes en Masa de los Nanomateriales Base Carbono en el Composite	34
Tabla 4. Resultados Cemento Base	41
Tabla 5. Resultados CO + G - Hipótesis 1.....	41
Tabla 6. P-Valores Hipótesis 1 al comparar la tenacidad a la fractura del cemento óseo sin refuerzo, con el cemento con los diferentes porcentajes de G.	42
Tabla 7. Resultados Cemento Óseo con G - Hipótesis 2	43
Tabla 8. Gráfico de Barras comparativo tenacidad media a la fractura de cementos óseos cargados con diferentes cantidades de G.	43
Tabla 9. Tabla P-valor Hipótesis 2 (Media superior a la del Cemento Base).....	44
Tabla 10. Tabla P-valor Hipótesis 2 (Media superior a la del G 0.01%).....	44
Tabla 11. Resultados GO 0.1%.....	45
Tabla 12. P-Valor Hipótesis 3 GO respecto al Cemento Base	45
Tabla 13. P-Valor Hipótesis 3 GO respecto al G 0.1%	46
Tabla 14. Resultados de NPG 0.1% en masa	46
Tabla 15. Resultados GO Variando el Porcentaje en Masa	48
Tabla 16. Análisis p-valor Hipótesis 4 GO.....	49
Tabla 17. Resultados NPG - Decremento del Porcentaje en Masa por debajo de 0.1%.....	49
Tabla 18. P-Valor Hipótesis 4 aplicada a NPG	50
Tabla 19. Resultados Análisis Óptimo Local	51
Tabla 20. P-Valor Hipótesis 5	52
Tabla 21. Resultados Ensayo Flexión Base	54
Tabla 22. Resultados Ensayo Flexión G 0.1% en masa	54
Tabla 23. Resultados Ensayo Flexión G 0,0125% en masa.....	54
Tabla 24. Análisis Resultados CO y G Prueba de Flexión - Tensión Máxima	55
Tabla 25. P-Valor Hipótesis 1 Ensayo de Flexión.....	55
Tabla 26. Tabla 24. Análisis Resultados CO y G Prueba de Flexión - Módulo de Young	56
Tabla 27. P-Valor Hipótesis 2 Ensayo de Flexión.....	56
Tabla 28. Resultados Ensayo Flexión GO 0.1% en masa	57
Tabla 29. Resultados Ensayo Flexión GO 0.0125% en masa	57
Tabla 30. Análisis Resultados GO Prueba de Flexión - Tensión Máxima.....	57
Tabla 31. P-Valor Hipótesis 3 Ensayo de Flexión.....	58
Tabla 32. Análisis Resultados GO Prueba de Flexión - Módulo de Young.....	58
Tabla 33. P-Valor Hipótesis 4 Ensayo de Flexión.....	59
Tabla 34. Resultados Ensayo NPG 0.1% en masa.....	59
Tabla 35. Resultados Ensayo NPG 0.0125% en masa.....	59
Tabla 36. Análisis Resultados NPG Prueba de Flexión - Tensión Máxima.....	60
Tabla 37. P-Valor Hipótesis 5 Ensayo de Flexión.....	60
Tabla 38. Análisis Resultados NPG Prueba de Flexión - Módulo de Young.....	61
Tabla 39. P-Valor Hipótesis 6 Ensayo de Flexión.....	61
Tabla 40. Resultados Ensayo Tracción Base	62
Tabla 41. Resultados Ensayo Tracción G 0.1%	63
Tabla 42. Resultados Ensayo Tracción G 0.0125%	63
Tabla 43. Análisis Resultados CO y G Prueba de Flexión - Tensión Máxima	63

Tabla 44. P-Valor Hipótesis 1 Ensayo de Flexión.....	64
Tabla 45. Análisis Resultados CO y G Prueba de Tracción - Módulo de Young.....	64
Tabla 46. P-Valor Hipótesis 2 Ensayo de Tracción.....	65
Tabla 47. Resultados Ensayo Tracción GO 0.1%.....	65
Tabla 48. Resultados Ensayo Tracción GO 0.0125%	65
Tabla 49. Análisis Resultados GO Prueba de Tracción - Tensión Máxima.....	65
Tabla 50. P-Valor Hipótesis 3 Ensayo de Tracción.....	66
Tabla 51. Análisis Resultados GO Prueba de Tracción - Módulo de Young	66
Tabla 52. P-Valor Hipótesis 4 Ensayo de Tracción.....	67
Tabla 53. Resultados Ensayo Tracción NPG 0.1%.....	67
Tabla 54. Resultados Ensayo Tracción NPG 0.0125%	68
Tabla 55. Análisis Resultados NPG Prueba de Tracción - Tensión Máxima.....	68
Tabla 56. P-Valor Hipótesis 5 Ensayo de Tracción.....	69
Tabla 57. Análisis Resultados NPG Prueba de Tracción - Módulo de Young	69
Tabla 58. P-Valor Hipótesis 6 Ensayo de Tracción.....	70
Tabla 59. Resultados Prueba de Fatiga	71
Tabla 60. P Valor de las Hipótesis referentes a la Prueba de Fatiga	71

Índice de Figuras

Figura 1. Metilmetacrilato.....	21
Figura 2. Polimetilmetacrilato.....	22
Figura 3. Esquema comparativo en las distintas escalas de tamaños.....	23
Figura 4. Esquema representativo de nanomateriales manufacturados según ISO.....	23
Figura 5. Alótropos de carbono: a) diamante, b) grafito, c) grafeno, d) nanotubo de carbono y e) fullereno.....	24
Figura 6. a) Nanotubos de Carbono de una capa, b) Nanotubos de Carbono de Capas Múltiples.....	26
Figura 7. Modelo esquemático comparativo del G VS GO.....	27
Figura 8. Comparativa Nanoplaquetas VS G.....	28
Figura 9. Aplicación esquemática del Cemento Óseo con diversas derivaciones del G.....	30
Figura 10. Mezclador Específico de Cemento Óseo.....	35
Figura 11. Probeta de Ensayo de Fractura a 3 puntos.....	36
Figura 12. Modelo esquemático del Ensayo de Flexión a 3 Puntos.....	38
Figura 13. Modelo esquemático del Ensayo de Tracción.....	38
Figura 14. Probetas de Tracción Estandarizadas.....	39
Figura 15. Probeta Estandarizada ISO 527-2.....	40
Figura 16. Maquina dedicada al Ensayo de Fatiga.....	40
Figura 17. Gráfico de Barras Hipótesis 1: Energía de fractura de los cementos óseos cargados con diferentes cantidades de G.....	42
Figura 18. Gráfico de Barras Comparativo de GO 0.1%, G 0.1.% y Cemento Base.....	45
Figura 19. Gráfico de Barras Comparativo entre Cemento Base y G, GO y NPG 0.1% en masa.....	47
Figura 20. P-Valor Hipótesis 3 NPG respecto al GO 0.1%.....	47
Figura 21. Gráfico de Barras Resultados GO - Decremento del Porcentaje en Masa.....	48
Figura 22. Gráfico de Barras Resultados NPG - Decremento del Porcentaje en Masa.....	50
Figura 23. Gráfico de Barras - Análisis Óptimo Local.....	52
Figura 24. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Flexión - Tensión Máxima.....	55
Figura 25. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Flexión - Módulo de Young.....	56
Figura 26. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Flexión - Tensión Máxima.....	57
Figura 27. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Flexión - Módulo de Young.....	58
Figura 28. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Flexión - Tensión Máxima.....	60
Figura 29. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Flexión - Módulo de Young.....	61
Figura 30. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Tracción - Tensión Máxima.....	63
Figura 31. Gráfico de Barras Resultados CO y G Ensayo de Tracción - Módulo de Young.....	64
Figura 32. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Tracción - Tensión Máxima.....	66
Figura 33. Gráfico de Barras Resultados GO Ensayo de Tracción - Módulo de Young.....	67
Figura 34. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Tracción - Tensión Máxima.....	68
Figura 35. Gráfico de Barras Resultados NPG Ensayo de Tracción - Módulo de Young.....	69
Figura 36. Gráfico de barras comparativo de los resultados de la prueba de fatiga.....	71

Bibliografía

- ASTM. (2020). *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*.
- Corvillo, P. A. (2007). Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de Nanotubos de Carbono de pared única funcionalizados. *Universidad Politécnica de Valencia*.
- Graphene-Info. (2018). Graphene Oxide: Introduction and Market News. *Graphene-Info*.
- H. Haug, S. W. (2005). Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. En S. W. H. Haug, *Small* (págs. vol. 1, nº 2, pp. 180-192).
- Harris, P. J. (2003). Carbon Nanotubes and Related Structures. *Cambridge University Press*.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (2015). *Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales*.
- N. Saifuddin, A. Z. (2013). Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, pp. 1-18.
- Nano Werk. (s.f.). Nanotecnología. pág. <https://www.nanowerk.com/>.
- Nanografi. (2019). Graphene Nanoplatelets: Properties and Applications. *Nanografi*.
- Orthopedics S.A. (2021). *CEMENTO ÓSEO*.
- P. X. Hou, C. L. (2008). Purification of carbon nanotubes. En C. L. P. X. Hou, *Carbon* (págs. vol. 46, p. 2003–2025).
- Paz, E., Forriol, F., del Real, J., & Dunne, N. (2017). Graphene Oxide versus Graphene for Optimisation of PMMA Bone Cement for. *Mater. Sci. Eng.*, 77, 1003–1011.
- Shanying Han, J. S. (2019). The application of graphene-based biomaterials in biomedicine.
- UNE . (2020). *Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión (ISO 178:2019)*.
- UNE. (2020). *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales. (ISO 527-1:2019)*.
- WRIGHT. (s.f.). *CEMENTO ÓSEO RADIOPACO ORTHOSET®*.

Agradecimientos

Agradecer en primer lugar a la universidad de comillas y al departamento de materiales el haberme dado la oportunidad y el haberme permitido usar los medios necesarios para llevar a cabo este proyecto. Al personal y al profesorado que me han ayudado y me han otorgado los conocimientos para realizar este proyecto. Y, sobre todo, a la Dra. Paz, por haber confiado en mi y por haber sido paciente conmigo aparte de por haber sido mejor maestra de lo que merecía.