



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE ELASTÓMEROS MAGNETOREOLÓGICOS
INTELIGENTES AUXÉTICOS CON POTENCIALES APLICACIONES EN SOFT ROBOTS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

BENJAMÍN FRANCISCO SILVA SOTO

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCK QUERO
RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE
2021

| |
|---|
| RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil Químico POR: Benjamín Francisco Silva Soto FECHA: Marzo, 2021 PROFESOR GUÍA: Humberto Palza Cordero |
|---|

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE ELASTÓMEROS MAGNETOREOLÓGICOS INTELIGENTES AUXÉTICOS CON POTENCIALES APLICACIONES EN SOFT ROBOTS

El desarrollo de materiales inteligentes, es decir, que mediante cambios estructurales responden a perturbaciones en el ambiente como temperatura, pH, entre otros, se ha incrementado en los últimos años por su utilidad en múltiples aplicaciones. De estos, destacan los elastómeros magnetoreológicos (MREs), por sus usos como sensores o actuadores en *soft robots* gracias a su susceptibilidad frente a campos magnéticos. Recientemente, se ha estudiado el desempeño de estos dispositivos al incorporar diseños auxéticos, que han sido objeto de atención por su capacidad de expandirse transversalmente ante un esfuerzo de tracción, abriendo nuevas oportunidades.

En ese sentido, el objetivo de esta memoria es fabricar MREs auxéticos para comparar su desempeño en cuanto a propiedades mecánicas, magnéticas y de inteligencia bajo campos magnéticos con dirección e intensidad variables, en pruebas de actuación, con el fin de evaluar sus potenciales aplicaciones en *soft robots*. Estos materiales son fabricados a partir de Ecoflex y nanopartículas de $CoFe_2O_4$ ferrimagnéticas de dominio único, sintetizadas por coprecipitación. De ello, se obtienen muestras de geometría rectangular, cortadas por láser para obtener un diseño auxético de cuadrados rotatorios y en cada prueba se comparan con muestras sin cortar (continuas).

En propiedades mecánicas, las nanopartículas aumentan la fragilidad del elastómero, debido a una baja interacción química que se traduce en aglomeraciones. Por otro lado, en pequeñas deformaciones el diseño auxético reporta un coef. de Poisson de -1, gracias a la mayor flexibilidad en los puntos de unión de los cuadrados. En propiedades magnéticas, ambas muestras responden siguiendo la fuerza de atracción generada por un imán en movimiento. Además, el elastómero auxético se expande, e incluso su mayor flexibilidad le permite enrollarse sobre sí mismo.

Las capacidades de actuación son estudiadas mediante mecanismos de locomoción rectilínea, utilizando los efectos de atracción y repulsión magnética de un imán que sigue ciclos de acercamiento y alejamiento de la muestra. En una superficie plana rugosa, el diseño auxético logra desplazarse 5 a 7 veces más distancia por ciclo que el continuo, pudiendo además superar escalones de la misma altura que su grosor, aprovechando la expansión auxética debido a la fuerza de roce. La capacidad de enrollamiento se utiliza para lograr una locomoción donde la muestra rueda a través de una superficie, hasta 20 veces más rápida que el mecanismo anterior.

En conclusión, la muestra auxética responde de forma inteligente a campos magnéticos gracias a su diseño, logrando al menos dos mecanismos de locomoción con diferentes características como velocidad y adaptabilidad a superficies rugosas. Esto lleva a nuevas oportunidades de exploración en potenciales aplicaciones de *soft robots*, como transporte y liberación de sustancias. Además, se puede complementar con nuevas funciones, como recubrir superficies sinclásticas, atrapar y soltar objetos, y escalar sus dimensiones para usos biomédicos.

*A todas las personas que me apoyaron de alguna forma,
hicieron de esta experiencia un trabajo más motivador y alegre.*

Muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera extender mis agradecimientos a mi Profesor Guía, Dr. Humberto Palza, por la posibilidad de desarrollar un trabajo investigativo respecto a un tema novedoso, y con tantos nuevos aprendizajes que fortalecieron en mí el interés por las diversas ramas que posee el área de la ciencia e ingeniería de materiales. La constante retroalimentación y preocupación por el avance del trabajo son una de las cosas que más aprecio de haber trabajado bajo su tutela.

En la misma línea, agradezco al Núcleo Milenio en Metamateriales Mecánicos Suaves e Inteligentes, dirigido por el Prof. Palza, por el financiamiento de parte importante de los materiales utilizados en este trabajo de título, así como la beca otorgada por el trabajo en esta memoria.

Parte de los experimentos y pruebas realizadas fueron apoyadas directamente por diferentes personas. Agradezco al Dr. Felipe Olate (UCH) por la ayuda en las gestiones y obtención de las imágenes SEM; al Dr. Julianno Denardin, académico del CEDENNA (USACH) por su tiempo y asesoría para realizar la técnica de VSM; al Dr. Juan Cristóbal Zagal (UCH), por la entrega del descorchador que se modificó para utilizarlo en pruebas de este trabajo, así como su tiempo y asesoría relacionadas al uso de Arduino.

También debo destacar a Juan Benavides del Laboratorio de Ingeniería de Polímeros, por su excelente disposición, amabilidad y gran ayuda dentro de mi trabajo, tanto por lo que significa ambientarse al trabajo dentro del laboratorio, como por las gestiones en conseguir materiales y piezas necesarias para mi memoria. Agradezco también a todas las personas que integran el Laboratorio, por el ambiente de compañerismo, integración y colaboración. De ellos recibí varios consejos, datos e ideas que se vieron plasmados finalmente en mi trabajo.

Otra mención importante va hacia el grupo de memoristas liderado por el Dr. Felipe Díaz, con quienes pude aprender del trabajo y las experiencias de otros futuros colegas en diferentes desafíos de la ingeniería química. Agradezco la oportunidad también de poder presentar mi tema allí, lo que me ayudó a aterrizar muchos conceptos de esta memoria.

En un ámbito más personal, mi familia ha sido un gran apoyo durante todo el proceso universitario. En particular, agradezco fuertemente a Virginia, mi madre; Marco, mi padre; Marco, mi hermano; y Claudio, mi segundo padre. Gracias por el esfuerzo que han colocado para asegurarse que siempre pueda dar lo mejor de mí, sobre todo este año, que ha sido tan caótico.

Por otro lado, agradezco a mis amigos, compañeros y todas las personas de la universidad con los que pasé momentos inolvidables, así como por todos los trabajos, proyectos y otras cosas que vivimos juntos durante la carrera. Son muchos quienes me marcaron como persona y futuro profesional a lo largo de estos años, y siempre tendrán un espacio en mi corazón. Mención especial a Gabriel Mendoza, por los momentos compartidos en laboratorios vecinos, y por las sesiones de escritura a distancia en cuarentena.

Finalmente, quiero expresar mi gratitud hacia todos los funcionarios que dentro del DIQBM apoyan directa o indirectamente al proceso formativo de los estudiantes. Destaco a Gina Madariaga, secretaria docente y un gran apoyo en este proceso de titulación; y Manuel Troncoso, chofer y quién me ayudó con el traslado para comprar materiales utilizados en este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE DE FIGURAS | vii |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | xii |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Antecedentes Generales | 1 |
| 1.2 Motivación | 3 |
| 2. FUNDAMENTOS Y ESTADO DEL ARTE | 7 |
| 2.1 Elastómeros..... | 7 |
| 2.1.1 Conceptos Básicos sobre Polímeros | 7 |
| 2.1.2 Elastómeros para Aplicaciones en Biomedicina y Soft Robots | 10 |
| 2.1.3 Ecoflex™..... | 11 |
| 2.2 Fundamentos de Magnetismo | 12 |
| 2.2.1 Conceptos Básicos..... | 12 |
| 2.2.2 Imanes Permanentes | 16 |
| 2.2.3 Nanopartículas Magnéticas (MNPs)..... | 18 |
| 2.3 Siliconas Magnetoreológicas | 21 |
| 2.3.1 Interacción Silicona – MNPs..... | 21 |
| 2.3.2 Alineamiento de las MNPs en la Matriz Polimérica | 22 |
| 2.4 Metamateriales Auxéticos..... | 23 |
| 2.5 Estado del Arte..... | 25 |
| 2.5.1 Vista General de Polímeros Magnetoreológicos | 25 |
| 2.5.2 Revisión Detallada de Estudios en Elastómeros Magnetoreológicos..... | 30 |
| 3. OBJETIVOS..... | 36 |
| 3.1 Objetivo General..... | 36 |
| 3.2 Objetivos Específicos | 36 |

| | |
|--|----|
| 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 37 |
| 4.1 Síntesis de Nanopartículas de CoFe_2O_4 | 37 |
| 4.2 Caracterización de las Nanopartículas de CoFe_2O_4 | 37 |
| 4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 37 |
| 4.2.2 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)..... | 38 |
| 4.3 Fabricación de Siliconas Magnetoreológicas | 38 |
| 4.4 Medición de Propiedades Mecánicas..... | 39 |
| 4.5 Fabricación de Muestras Auxéticas por Corte Láser | 39 |
| 4.6 Ensayos de Tracción Mecánica y Magnética en Muestras Auxéticas y Continuas | 40 |
| 4.7 Estudio de Respuesta Remota Frente a un Campo Magnético Móvil | 42 |
| 4.8 Estudio de Locomoción Unidireccional en Superficie Horizontal | 43 |
| 4.8.1 Pruebas sin Obstáculos | 43 |
| 4.8.2 Pruebas con Obstáculos | 45 |
| 4.9 Estudio de Locomoción por Enrollamiento | 46 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 47 |
| 5.1 Caracterización de las NPs de Ferrita de Cobalto..... | 47 |
| 5.2 Fabricación de las Siliconas Magnetoreológicas | 50 |
| 5.3 Propiedades Mecánicas..... | 51 |
| 5.3.1 Curva Esfuerzo-Deformación..... | 51 |
| 5.3.2 Coeficiente de Poisson | 53 |
| 5.4 Estudio de Respuesta Inteligente bajo Campos Magnéticos | 56 |
| 5.5 Estudio de Respuesta Frente a Campos Magnéticos Móviles | 62 |
| 5.6 Estudio de Locomoción Unidireccional en Superficie Plana | 66 |
| 5.6.1 Locomoción por Superficie Plana sin Obstáculos..... | 68 |
| 5.6.2 Locomoción por Superficie Plana con Obstáculos tipo Escalón..... | 87 |

| | |
|--|-----|
| 5.6.3 Locomoción por Enrollamiento..... | 93 |
| 5.7 Discusiones Generales y Potenciales Aplicaciones | 97 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 101 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 103 |
| ANEXOS | 112 |
| Anexo A: Funcionamiento de Comandos tipo G-Code | 112 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Gráfico superior (azul): Número de publicaciones científicas relacionadas al tema de “materiales inteligentes” (Smart Materials, en inglés). | 3 |
| Figura 2: Soft Robot compuesto por una zona auxética (superior), un dispositivo neumático (centro) y una zona no auxética (inferior), que se mueve a través de un cilindro transparente | 4 |
| Figura 3: Sistema de válvula inteligente actuado mediante MREs. | 5 |
| Figura 4: Curvas esfuerzo-deformación características de polímeros rígidos y frágiles (brittle polymer, en rojo), polímeros semicristalinos (plastic, en azul), y elastómeros (elastomer, en verde) | 8 |
| Figura 5: Curva esfuerzo-deformación genérica de un elastómero. | 9 |
| Figura 6: Estructura química del polidimetilsiloxano (PDMS). | 10 |
| Figura 7: Reacción de hidrosililación catalizada por platino para entrecruzamiento de cadenas de PDMS. | 11 |
| Figura 8: Origen del momento magnético en un átomo. | 12 |
| Figura 9: (a) Esquema representativo de los granos dentro de un material ferromagnético. | 15 |
| Figura 10: Ejemplos de curvas de histéresis. | 16 |
| Figura 11: Esquema de la dependencia de la coercitividad en función del radio de la nanopartícula, en unidades arbitrarias. | 16 |
| Figura 12: Esquemas de las líneas de campo magnético producidas por un imán. | 17 |
| Figura 13: Representación de la respuesta de una nanopartícula a un campo magnético generado por un imán permanente. | 20 |
| Figura 14: Estructura cristalina de la ferrita de cobalto. | 21 |
| Figura 15: Esquema de un sistema para alinear las nanopartículas insertas en una matriz polimérica, a través de imanes o electroimanes que forman un campo magnético en la dirección que indica la flecha. | 23 |
| Figura 16: Comparación de un comportamiento no auxético (a) con uno auxético (b). | 23 |
| Figura 17: Atrapamiento de microesferas de hidrogeles con nanopartículas de magnetita | 26 |
| Figura 18: Robot de ocho extremidades planas, basado en elastómero magnetoreológico. | 27 |
| Figura 19: Fabricación de un soft robot nadador en base a siliconas magnetoreológicas. | 28 |

| | |
|--|----|
| Figura 20: Comparación teórica y experimental de la respuesta del robot frente a diferentes direcciones de campos magnéticos..... | 29 |
| Figura 21: Esquema del diseño de una bomba peristáltica basada en elastómeros magnetoreológicos..... | 30 |
| Figura 22: Esquema del sistema de fabricación por impresión 3D de elastómeros magnetoreológicos..... | 31 |
| Figura 23: Diseños y respuesta de elastómeros magnetoreológicos impresos en 3D. | 32 |
| Figura 24: Proceso de fabricación. (a-d) Formación de un molde flexible con una cavidad cortada por láser para añadir la mezcla de la silicona con las partículas magnéticas. (e-f) Aplastamiento del molde mediante dos plantillas, para posteriormente aplicar un campo magnético uniforme que permita extraer el material con el perfil de alineamiento deseado | 33 |
| Figura 25: Representación de un cilio artificial..... | 34 |
| Figura 26: Esquema del proceso de alineamiento de las partículas que contiene el elastómero magnetoreológico, donde puede notarse el efecto del ángulo β_r sobre el perfil de magnetización. | 34 |
| Figura 27: Pruebas de la respuesta a diferentes intensidades y direcciones de campo magnético por parte del soft robot desarrollado por Hu et al. | 35 |
| Figura 28: Montaje experimental para los ensayos de tracción mecánica y por campo magnético. | 41 |
| Figura 29: Tornillo mecánico modificado con un imán en el extremo fijo..... | 42 |
| Figura 30: Esquema experimental del estudio de flexibilidad estructural..... | 43 |
| Figura 31: Diseño de la prueba de locomoción rectilínea sin obstáculos. Vista aérea..... | 44 |
| Figura 32: Diseño de la prueba de locomoción rectilínea sin obstáculos. Vista lateral. | 44 |
| Figura 33: Esquema de la superficie utilizada para la prueba con obstáculos tipo escalón. | 45 |
| Figura 34: Diseño de la prueba de desplazamiento por enrollamiento. Vista lateral. | 46 |
| Figura 35: Diseño de la prueba de desplazamiento por enrollamiento. Vista aérea..... | 46 |
| Figura 36: Microscopía electrónica de barrido de la ferrita de cobalto sintetizada por el método de coprecipitación..... | 47 |
| Figura 37: Análisis EDS de las nanopartículas de ferrita de cobalto.. | 48 |
| Figura 38: Magnetometría de muestra vibrante de las nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas. | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 39: Fotografías a contraluz de las siliconas magnetoreológicas fabricadas..... | 50 |
| Figura 40: Curvas de esfuerzo-deformación a partir de los ensayos de tracción de las muestras fabricadas..... | 52 |
| Figura 41: Secuencia fotográfica del ensayo de tracción realizado en la muestra continua para determinar el coeficiente de Poisson. | 53 |
| Figura 42: Secuencia del ensayo de tracción mecánico sobre el composite con cortes auxéticos. | 54 |
| Figura 43: Ampliación del instante N°4 de la Figura 42, para observar puntos de estiramiento de las uniones en los cuadrados rotatorios (círculos rojos). | 55 |
| Figura 44: Ensayo de tracción vertical magnético de la muestra continua. | 56 |
| Figura 45: Ensayo de tracción vertical magnético de la muestra auxética. | 57 |
| Figura 46: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero continuo. Vista lateral..... | 58 |
| Figura 47: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero continuo. Vista aérea. | 59 |
| Figura 48: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero auxético. Vista lateral..... | 60 |
| Figura 49: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero auxético. Vista aérea | 60 |
| Figura 50: Esquema de las zonas principales de tracción ejercidas por un imán sobre el elastómero según su posición..... | 62 |
| Figura 51: Secuencia de la prueba de flexibilidad estructural para la muestra sin cortes. | 63 |
| Figura 52: Secuencia de la prueba de flexibilidad estructural para la muestra auxética. Vista lateral. | 63 |
| Figura 53: Secuencia de la prueba de flexibilidad estructural para la muestra auxética. Vista aérea. | 64 |
| Figura 54: Acercamiento de los dobleces en la muestra auxética. | 65 |
| Figura 55: Secuencia de fotografías del resbalamiento de la muestra auxética (superior) y continua (inferior) sobre una superficie de polipropileno, cuando es desplazada por la fuerza de atracción generada por un imán de neodimio (objeto plateado circular) que avanza de izquierda a derecha. | 66 |
| Figura 56: Ilustración de un imán en recipiente de acero..... | 67 |

| | |
|--|----|
| Figura 57: Fotografías del montaje experimental de la prueba de locomoción unidireccional, que indica la posición inicial de la muestra, el tramo de 10 [cm] que compone el recorrido, la lija que cubre la superficie y una silueta en blanco que representa al imán que se ubica por debajo de la plataforma. (Superior) Vista aérea. (Inferior) Vista Lateral. | 69 |
| Figura 58: Secuencia fotográfica de un ciclo de movimiento del imán, con la muestra continua | 70 |
| Figura 59: Secuencia fotográfica de un ciclo de movimiento del imán, con la muestra auxética. | 71 |
| Figura 60: Fotografías de la medición de la dirección del campo magnético del imán en recipiente con una brújula, en diferentes posiciones. | 72 |
| Figura 61: Análisis fotográfico de cuantificación del efecto de la etapa de Levantamiento por Repulsión en la muestra continua (1) y la auxética (2).. | 73 |
| Figura 62: Secuencia de 4 ciclos para el mecanismo de locomoción unidireccional en la muestra continua. | 74 |
| Figura 63: Ampliación de secuencia de avance de la muestra continua para dos ciclos, vistas aérea y lateral. | 75 |
| Figura 64: Secuencia de 4 ciclos para el mecanismo de locomoción unidireccional en la muestra auxética. | 76 |
| Figura 65: Secuencia de avance de la muestra auxética, vistas ampliadas aérea y lateral. | 77 |
| Figura 66: Secuencia fotográfica de la muestra auxética durante la transición entre el Levantamiento por Repulsión y Expansión por Atracción..... | 78 |
| Figura 67: Análisis de las fuerzas presentes que generan la expansión auxética en el elastómero durante la prueba de locomoción unidireccional. | 79 |
| Figura 68: Secuencia del Repliegue por Atracción en la muestra auxética..... | 80 |
| Figura 69: Movimiento por reptación o locomoción rectilínea de una boa constrictora..... | 81 |
| Figura 70: Diseño de zapato con suela inspirada en kirigami para aumentar la fricción en contacto con el suelo. | 82 |
| Figura 71: Diseño patentado por Nike Inc. de una zapatilla deportiva con una suela compuesta por una estructura auxética.. | 83 |
| Figura 72: Esquema del mecanismo de locomoción rectilínea en la muestra auxética, vista lateral. | 84 |
| Figura 73: Esquema del mecanismo de locomoción rectilínea en la muestra auxética, vista aérea. | 85 |

| | |
|--|----|
| Figura 74: Fotografías de posición de las muestras auxética (izq.) y continua (der.) en diferentes tiempos. Secuencia realizada a partir de la prueba con la lista de comandos ajustada para la muestra auxética. | 87 |
| Figura 75: Montaje experimental de la prueba de locomoción rectilínea en superficie con dos escalones. Vista lateral (superior) y aérea (inferior)..... | 88 |
| Figura 76: Secuencia de fotografías de la prueba de locomoción rectilínea con dos escalones, para la muestra auxética. | 89 |
| Figura 77: Secuencia de fotografías de la prueba de locomoción rectilínea con dos escalones, para la muestra continua. | 89 |
| Figura 78: Secuencia de avance de la muestra sin cortes en la prueba de locomoción rectilínea en superficie con escalones.. | 90 |
| Figura 79: Secuencia de avance de la muestra auxética en la prueba de locomoción rectilínea en superficie con escalones, al inicio de la superación del obstáculo. | 91 |
| Figura 80: Secuencia de avance de la muestra auxética entre dos escalones, durante la superación del obstáculo. | 91 |
| Figura 81: Secuencia de 4 ciclos para el mecanismo de locomoción rectilínea con dos escalones en la muestra auxética.. | 92 |
| Figura 82: Secuencia de avance de la muestra auxética entre dos escalones, finalizando la superación del obstáculo..... | 92 |
| Figura 83: Imagen compuesta para comparar los ángulos de levantamiento de la muestra según el escalón en que está. | 93 |
| Figura 84: Imagen compuesta para comparar la máxima expansión alcanzada en la muestra según el escalón en que está..... | 93 |
| Figura 85: Secuencia del enrollamiento de la muestra auxética..... | 94 |
| Figura 86: Secuencia de desplazamiento por enrollamiento, a través del plano horizontal (1-9). 94 | |
| Figura 87: Esquema del mecanismo de locomoción por enrollamiento en la muestra auxética. Vista Lateral. | 95 |
| Figura 88: Esquema del mecanismo de locomoción por enrollamiento en la muestra auxética. Vista aérea..... | 96 |
| Figura 89: Dirección de las nanopartículas magnéticas alineadas cuando se gira la estructura de cuadrados rotatorios..... | 98 |
| Figura 90: Comparación de relación grosor - altura de levantamiento en dos elastómeros magnetoreológicos..... | 99 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1: Propiedades mecánicas (ASTM D-412) y temperatura de trabajo del Ecoflex™ 00-30. | 11 |
| Tabla 2: Resumen de la relación de los números cuánticos principal, azimutal y magnético, así como el número de electrones y orbitales asociados..... | 13 |
| Tabla 3: Valores comparativos de diversas sustancias utilizadas para la fabricación de imanes permanentes..... | 17 |
| Tabla 4: Ejemplos de unidades básicas que permiten un comportamiento auxético en diferentes materiales..... | 24 |
| Tabla 5: Comparación de valores de tamaño de partícula, coercitividad (H_c), remanencia magnética (M_r) y magnetización de saturación (M_s), entre el presente estudio y otras investigaciones. | 49 |
| Tabla 6: Datos de módulo de Young según modelo de Varga et al. [102], y del punto de fractura de las siliconas fabricadas..... | 51 |
| Tabla 7: Datos de las longitudes horizontal y vertical de la muestra continua frente a un ensayo de tracción mecánico, junto al coeficiente de Poisson resultante..... | 53 |
| Tabla 8: Datos de las longitudes horizontal y vertical de la muestra auxética frente a un ensayo de tracción mecánico, junto al coeficiente de Poisson resultante..... | 54 |
| Tabla 9: Datos de las dimensiones de la muestra continua y de la carga ejercida por el imán sobre esta durante el ensayo de tracción vertical por campo magnético, consistente en acercar el elastómero hacia el magneto..... | 56 |
| Tabla 10: Datos de las dimensiones y coeficiente de Poisson de la muestra auxética y de la carga ejercida por el imán sobre esta durante el ensayo de tracción vertical por campo magnético, consistente en acercar el elastómero hacia el magneto..... | 57 |
| Tabla 11: Resultados de las pruebas de locomoción rectilínea a través de una superficie rugosa plana, en un tramo de 10 [cm]. | 86 |
| Tabla 12: Resultados de las pruebas de locomoción rectilínea en superficie con dos escalones, para las muestras continua (sin cortes) y auxética..... | 89 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

La ciencia e ingeniería de materiales es un campo interdisciplinario que estudia las relaciones estructura-propiedad de sustancias en estado sólido, para aprovecharlas con el fin de obtener un producto deseado [1]. Por lo tanto, es relevante en el área el diseño y desarrollo de técnicas que permitan fabricar nuevos o mejores materiales para una aplicación específica, integrando elementos de disciplinas como la física, química, ingeniería de procesos, entre otros [2].

Históricamente, dentro de esta disciplina, los materiales se han clasificado por tipo: metálicos, cerámicos, poliméricos y compósitos, donde estos últimos se definen como la combinación entre dos o más sustancias de las otras categorías [3]. Cabe destacar que la extracción y procesamiento de materiales es una industria que se proyecta en un sostenido crecimiento en el escenario mundial [4], así como el mercado de los compósitos se encuentra en constante expansión debido a sus aplicaciones en una amplia gama de rubros [5].

La utilización de cada tipo de material no es excluyente para cada industria, por lo que en estos casos resulta de mayor comodidad separarlos por la funcionalidad que se les da. Esto permite clasificarlos en categorías tales como: Aeroespacial; Biomedicina; Electrónica; Energía y tecnología medioambiental; Estructurales; Ópticos; Magnéticos; e Inteligentes [2], donde la última categoría es uno de los puntos centrales en esta memoria.

La definición de inteligencia dentro de la clasificación no refiere a una propiedad intrínseca, sino que apunta a la capacidad de responder a un estímulo externo como temperatura, pH, campos magnéticos, corrientes eléctricas, etc. cambiando de forma, funcionando como actuadores o sensores, autorreparándose, entre otros [6]. Se reporta que el uso de este tipo de materiales tiene un alto potencial en la mejora de equipos o productos relacionados a la ingeniería química, tales como en partes de reactores utilizados en la industria de aditivos [7], y en pinturas y recubrimientos [8]. Otros rubros como el automotriz y el de fabricación de bombas y partes hidráulicas se han visto beneficiados con estos materiales [9].

Nuevas técnicas de desarrollo de productos han considerado el concepto de materiales inteligentes. Uno de los casos es la impresión 4D, que busca fabricar mediante la impresión 3D objetos que puedan transformarse en el tiempo bajo la acción de un estímulo externo [10]. Dentro de esta área, se han reportado potenciales aplicaciones en las áreas de biomedicina, regeneración de tejidos, liberación controlada de fármacos, dispositivos y embalajes inteligentes [11][12].

Por otro lado, los materiales inteligentes también han cumplido un rol relevante como componentes en *soft robots*, tal es el caso de algunos polímeros electroactivos que con bajos voltajes pueden deformarse de alguna forma deseada, permitiendo funcionar como actuadores o sensores [13]. Otro ejemplo es el uso de aleaciones y polímeros con memoria de forma, con el fin de simplificar el diseño, flexibilizar la estructura y hacer más controlable el funcionamiento de los robots blandos [14].

Recientemente, ha emergido una nueva clasificación de materiales, denominados metamateriales, que se definen como un producto de fabricación humana que posee propiedades que provienen de su estructura y no de sus propiedades intrínsecas, y que no suelen encontrarse en la naturaleza. Esto es posible, gracias a que están basados en el diseño de una unidad básica, la cual según su estructura permite entregar una respuesta no convencional a un estímulo, aun cuando los materiales utilizados para construirlos no presentan las mismas propiedades por sí solos [15].

A rasgos generales, algunos autores [15][16][17][18] diferencian entre metamateriales mecánicos y electromagnéticos. Sin embargo, dependiendo de la respuesta específica, también se pueden clasificar en:

- **Metamateriales Acústicos:** están diseñados para obtener una propiedad especial respecto a la propagación de ondas mecánicas. Por ejemplo, se han desarrollado materiales aislantes con un grosor similar al de una hoja de papel, o capaces de aminorar el movimiento provocado por un sismo [17][18].
- **Metamateriales Electromagnéticos:** en este caso, la arquitectura del metamaterial es fabricada para obtener una propiedad relacionada a la propagación de ondas electromagnéticas. Por ejemplo, una de las aplicaciones está relacionada al uso de la luz visible, donde se han desarrollado dispositivos tales como lentes planos que permiten corregir los defectos de visión, materiales con índice de refracción negativo gracias a la geometría o topología diseñada [16][17].
- **Metamateriales Mecánicos:** son materiales construidos para responder de forma inusual a un estímulo mecánico o térmico. Ejemplo de ello son metamateriales con coeficiente de expansión térmica negativo, es decir, que se contraen cuando la temperatura aumenta, al contrario de lo que sucede naturalmente. Otro ejemplo es el comportamiento auxético, es decir, que tiene un coeficiente de Poisson negativo donde el material, al sufrir una fuerza de tracción (en caso contrario, compresión) en un eje determinado, se expande (o contrae) transversalmente [15][19].

En el caso de los metamateriales mecánicos auxéticos, se han reportado diversas aplicaciones en etapas de investigación desde el área de la biomedicina: parches para tratamiento de infartos al miocardio [20], fabricación de andamios celulares [21], implantes para alivio de síntomas generado por cáncer de esófago [22][23], entre otros. También se han reportado estudios, patentes y productos comerciales en áreas como indumentaria deportiva [24][25][26][27], textiles [28][29], artefactos y chalecos antibalas [30], y mascarillas resistentes a los esfuerzos de tracción provocados en la etapa de desmoldeo del producto [31].

Sumado a lo anterior, este tipo de materiales han mostrado ser útiles en el diseño de *soft robots* o robots blandos [32][33], concepto que refiere a sistemas capaces de tener un comportamiento autónomo, y que están principalmente fabricados con compuestos que poseen propiedades mecánicas en el rango de los materiales biológicos blandos, como algunos hidrogeles o elastómeros. Como principales características, tienen la capacidad de poder emular el comportamiento de sistemas biológicos con el fin de poder lograr aplicaciones en biomedicina, junto al uso de un sistema computacional para medir parámetros (temperatura, pH, etc.), establecer comunicación con otros dispositivos, entre otros [34].

Desarrollar un material inteligente que responda con las propiedades de un metamaterial podría entregar nuevas aplicaciones. El primero, puede otorgar una actuación gracias a las propiedades intrínsecas de las sustancias que lo componen, mientras que el segundo entregaría una respuesta según su diseño específico. Ambas características pueden ser explotadas para que se potencien mutuamente, mejorando el desempeño que pudiesen tener por separado. Así, se pueden fabricar materiales que sean multifuncionales, más eficientes o que entreguen nuevas soluciones a desafíos en el ámbito científico o industrial.

Además, tal como fue expuesto, es posible notar que los metamateriales mecánicos auxéticos y los materiales inteligentes se acercan en el tipo de aplicaciones en que pueden ser usados, tales como la biomedicina, *soft robots*, y en diversas industrias, desde los equipos o etapas que componen las líneas, hasta el producto final. En ese sentido, resulta atractivo realizar una investigación que considere ambos tipos de materiales.

1.2 Motivación

Las investigaciones en metamateriales auxéticos y materiales inteligentes se han quintuplicado en la última década (2010-2019), tal como se puede ver en la Figura 1. Esto puede considerarse como muestra del creciente interés en estos temas, debido a las diferentes aplicaciones en las que pueden contribuir. Sin embargo, según datos recabados a través de la base de datos *Web of Science*, sólo 43 publicaciones reportadas combinan ambos conceptos para el periodo revisado, correspondientes al 3,6% de aquellos que consideran metamateriales auxéticos, y al 0,4% de las referentes a materiales inteligentes.



Figura 1: Gráfico superior (azul): Número de publicaciones científicas relacionadas al tema de “materiales inteligentes” (*Smart Materials*, en inglés). Gráfico inferior (verde): Mismo dato, para tema “auxético” (*Auxetic*, en inglés). Datos del periodo 2010-2019, obtenidos desde *Web of Science*, *Clarivate Analytics*. Elaboración propia.

Desarrollar un material inteligente y auxético, por tanto, es una oportunidad de generar un producto innovador que aporte en desafíos de diseño aún presentes en *soft robots*. La primera entrega una forma controlada de responder a diferentes perturbaciones, y la segunda podría utilizarse potencialmente en las siguientes áreas:

- En locomoción, debido a que la respuesta a un estímulo dirigido puede lograr que, por el diseño del objeto, se pueda contraer (en compresión) o expandir (en tracción), a través de obstáculos, lo que sumado a una fuerza motriz permite el desplazamiento a través de diferentes tipos de superficies [32].
- En sensores, pues también pueden utilizarse las reacciones del material frente a cambios en el ambiente para medir variables propias de algún sistema [35][36]. El coeficiente de Poisson producido por tracción o compresión puede contribuir en la estimación cuantitativa de estos cambios.
- En actuadores, ya que a través de los estímulos externos se pueden provocar deformaciones o cambios en el robot, logrando alguna función deseada. En el caso de los metamateriales auxéticos, algunos diseños han probado ser eficaces en funciones de salto, pliegue, enrollamiento, cubrimiento de superficies, entre otros [19][36].

Otra aplicación de interés es la posibilidad de controlar de forma remota la actuación o locomoción del *soft robot*, ya que permite aumentar los grados de libertad en el movimiento del objeto. En el empleo de elastómeros como cuerpo del robot, es común que el desplazamiento se logre a través de la inyección de aire presurizado, requiriendo el acoplamiento de una línea de alimentación, lo que requiere una conexión a través de mangueras entre el compresor y el dispositivo [13][35]. Un ejemplo de lo anterior se encuentra en la Figura 2, con un sistema híbrido con una sección auxética y otra que no lo es. Respecto a los actuadores, el uso de chips conectados a cables también es ampliamente utilizado, lo que genera un aumento en la rigidez del sistema [36].

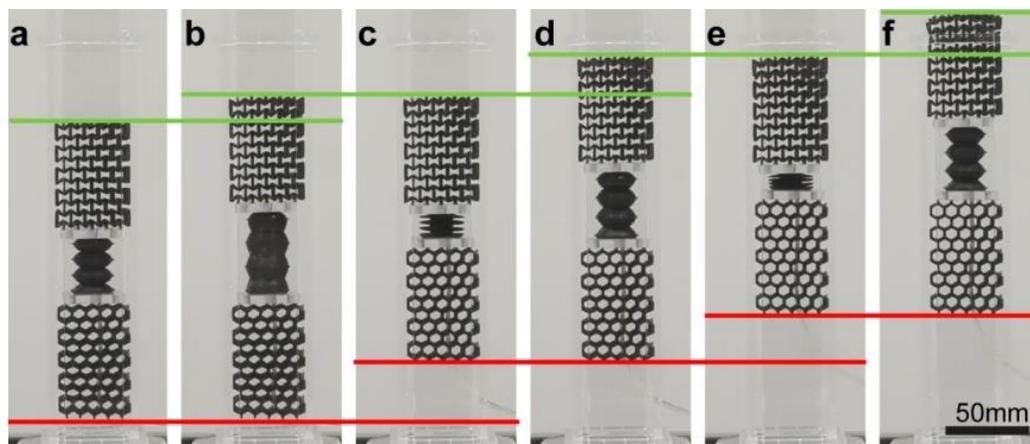


Figura 2: *Soft Robot* compuesto por una zona auxética (superior), un dispositivo neumático (centro) y una zona no auxética (inferior), que se mueve a través de un cilindro transparente (a). Al inyectarse aire, se ejerce un esfuerzo de compresión sobre las estructuras superior e inferior, lo que provoca que la primera se contraiga transversalmente permitiendo su avance, al contrario de la segunda, pues al ejercer presión sobre las paredes se mantiene en su posición (b). Luego, el sistema hidráulico se comprime, logrando el efecto contrario (c). Posteriormente, se puede notar el avance efectivo del robot a través de la tubería (d, e, f). El potencial uso de este sistema refiere a su escalamiento para poder ser introducido en venas o arterias con el fin de liberar drogas, andamios celulares, entre otros. Extraído de [32].

Dentro de las actuaciones remotas, aquellas basadas en campos magnéticos mediante la utilización de imanes permanentes se resaltan por su potencial para el funcionamiento de sistemas de locomoción o actuación, con aplicación en *soft robots*. Este tipo de estímulos externos permiten un control remoto, y libre de riesgos para la salud humana en el caso de magnetos comerciales, en caso de exposiciones prolongadas, según reporta la Organización Mundial de la Salud (OMS). Así, es posible proyectar su uso en el área de la biomedicina, excepto cuando los pacientes posean dispositivos electrónicos implantados, como los marcapasos [37].

Entre los materiales inteligentes que reaccionan frente a campos magnéticos, se encuentran los elastómeros magnetoreológicos (MREs), correspondientes a compósitos de polímeros como caucho natural, sintético o siliconas, que contienen partículas magnéticas en su matriz [38]. La ventaja de usar MREs como componentes en *soft robots* radica en propiedades como la flexibilidad, durabilidad, comportamiento hiperelástico, y un amplio rango de temperatura de trabajo. Además, se ha comprobado que se puede controlar la rigidez del material bajo campos magnéticos de diferente intensidad [39].

Los MREs han mostrado tener aplicaciones en el diseño de estructuras capaces de absorber vibraciones mecánicas, integrando estos elastómeros en sistemas de suspensión en automóviles, mediante electroimanes que regulan la rigidez del material al momento de enfrentar imperfecciones en el camino, mejorando la comodidad de los pasajeros [38]. Otro caso son los sistemas resistentes a terremotos con integración de MREs, donde el principio de funcionamiento es semejante [39]. Por último, también se han utilizado estos materiales como actuadores para sistemas de válvulas inteligentes, que impiden el paso de fluidos por la acción de un campo magnético [40], tal como puede verse en la Figura 3.

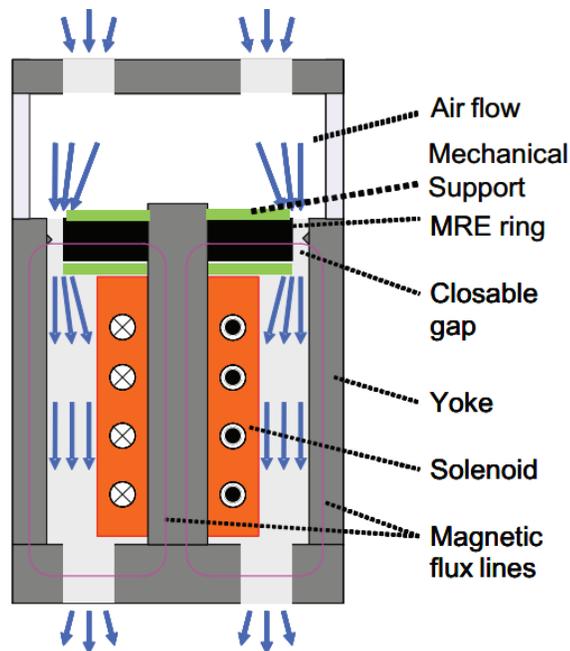


Figura 3: Sistema de válvula inteligente actuado mediante MREs. De las indicaciones de la imagen, los componentes (desde arriba) son: Flujo de aire; Soporte mecánico de la cerradura; Anillo de MRE; Brecha que puede ser cerrada por el anillo; Soporte de la válvula completa; Solenoide; y Líneas de flux magnético. Funcionamiento: al pasar corriente por el solenoide, se genera un campo magnético que logra la expansión del anillo de MRE, impidiendo el paso del aire a través de la válvula.

Extraído de [40].

Si bien los dispositivos basados en MREs recientemente expuestos no están relacionados con el desarrollo de *soft robots*, las funciones de actuación que cumplen dan cuenta de las ventajas estructurales que otorgan estos materiales como componentes de diversos dispositivos, así como su versatilidad en cuanto a las aplicaciones en las que pueden servir.

Finalmente, en línea con lo mencionado en la presente sección, se propone que desarrollar elastómeros magnetoreológicos con propiedad auxética permite potenciales nuevas soluciones en el diseño de *soft robots*, puesto que al momento de realizar este trabajo no se han encontrado investigaciones que aborden esta temática como objetivo principal, por lo que se pueden explotar áreas como el control remoto de la locomoción o actuación del dispositivo, donde el uso de imanes permanentes como estímulo externo es una opción segura para aplicaciones en biomedicina, por su nulo impacto en la salud de las personas.

2. FUNDAMENTOS Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Elastómeros

2.1.1 Conceptos Básicos sobre Polímeros

2.1.1.1 Definición y Clasificación

Un polímero se define como una sustancia macromolecular formada por la unión covalente de uno o más tipos de unidades básicas, llamadas monómeros. Se caracterizan por poseer elevados pesos moleculares y una composición atómica principalmente orgánica (C, H, O, N, etc.), lo que les otorga sus principales propiedades. Como ejemplo, se encuentran las proteínas, ADN, cauchos y sintéticos como el polietileno y polipropileno [41].

La estructura de los materiales poliméricos está dada por su conformación microscópica: lineal, cíclica, ramificada, tipo red, etc. Los anteriores arreglos determinan la posibilidad de generar una fase cristalina, o el grado de entrecruzamiento de las cadenas, es decir, las interacciones covalentes entre ellas. Luego, es posible establecer una relación con las propiedades que presentan a nivel macroscópico [1][41].

Considerando lo anterior, es que se clasifican los polímeros en tres grupos [41]:

- **Termoplásticos:** son polímeros de forma lineal o ramificada principalmente, que al calentarlos se vuelven maleables y fáciles de procesar. Existen termoplásticos semicristalinos, donde el polímero logra cristalizar parcialmente, por ende, posee una temperatura de fusión en dicha fase; y los amorfos, donde la aplicación de calor permite pasar de un estado vítreo (o rígido) a uno donde el material se vuelve viscoso gracias a una mayor movilidad de las cadenas.
- **Termoestables:** son polímeros con estructura de red con un alto grado de entrecruzamiento de cadenas, proceso que se logra mediante reacciones irreversibles que no permiten que el material se pueda volver a tratar una vez fabricado. Son completamente amorfos, y se degradan antes de fluidizarse bajo la aplicación de calor.
- **Elastómeros:** son polímeros con un grado leve de entrecruzamiento, que se caracterizan por poseer una amplia fase elástica, pudiendo extenderse varias veces su tamaño original de forma reversible. Esto sucede gracias a que las cadenas poliméricas, al estirarse, no alcanzan a fluir debido a las zonas de entrecruzamiento, pero sí se ordenan, disminuyendo la entropía del sistema, obligando a que vuelva a su estado inicial una vez finalizada la perturbación.

Cabe destacar que los elastómeros suelen ser termoestables, pero también existe una rama de tipo termoplástica, donde el material posee interacciones físicas que reemplazan el entrecruzamiento, logrando la capacidad de ser procesado más de una vez. Es por esto, que se separan los elastómeros de las demás categorías [42].

2.1.1.2 Propiedades

Las características mencionadas anteriormente, se ven reflejadas en las propiedades mecánicas, presentadas en gráficos esfuerzo-deformación, como el que se muestra en la Figura 4. Allí, es posible analizar el módulo de Young, correspondiente al valor de la pendiente de la zona elástica. En el caso de polímeros rígidos (en rojo) como aquellos en estado vítreo y las fibras, se puede notar que es el de mayor valor. Luego, se observa una fractura inmediata, mostrando que este tipo de materiales son los más frágiles [41].

En el caso de los polímeros semicristalinos (azul), la zona elástica depende principalmente de la fase amorfa, donde su módulo aumenta si se encuentra en estado vítreo. Luego, en la sección de deformación plástica, se relaciona al reordenamiento de la fase cristalina. Lo anterior muestra que es menos rígido que las fibras, pero con bajos niveles de estiramiento no pueden volver a su estado original [2][41].

Finalmente, para los elastómeros (verde) se puede notar que posee la capacidad de deformarse reversiblemente en una mayor tasa que los otros casos, sin una zona plástica observable. Por lo tanto, es el material polimérico más flexible, convirtiéndolo en el ideal para el trabajo.

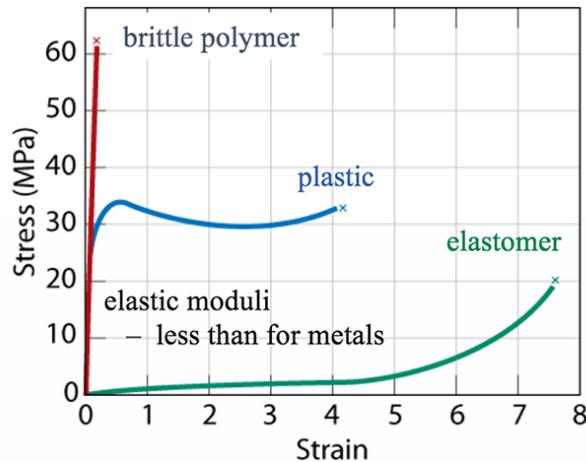


Figura 4: Curvas esfuerzo-deformación características de polímeros rígidos y frágiles (brittle polymer, en rojo), polímeros semicristalinos (plastic, en azul), y elastómeros (elastomer, en verde). Se enfatiza en el gráfico que el módulo de Young de estos materiales es menor que para los metales. Extraído de [43].

Como puede notarse para los elastómeros, la zona elástica no es lineal, a diferencia de los otros polímeros. Es por ello, que modelos como la Teoría Estadística de Deformación se han construido para comparar propiedades de estos materiales, como la rigidez a través del Módulo de Young, considerando los principios termodinámicos que rigen su comportamiento. Sin embargo, experimentalmente se ha mostrado que en tracción suele representar satisfactoriamente sólo la zona inicial de la curva [41], por lo que deben buscarse otros métodos.

Así, se propone estimar el módulo de Young mediante herramientas estadísticas sobre los datos experimentales. Por ejemplo, métodos como el de mínimos cuadrados y regresión lineal [44], permiten ajustar una pendiente en una zona no lineal determinada, tal como se puede ver en la Figura 5 para tramos de 100%. Así, puede compararse la rigidez de diferentes elastómeros más allá de los modelos teóricos utilizando partes de la curva esfuerzo-deformación.

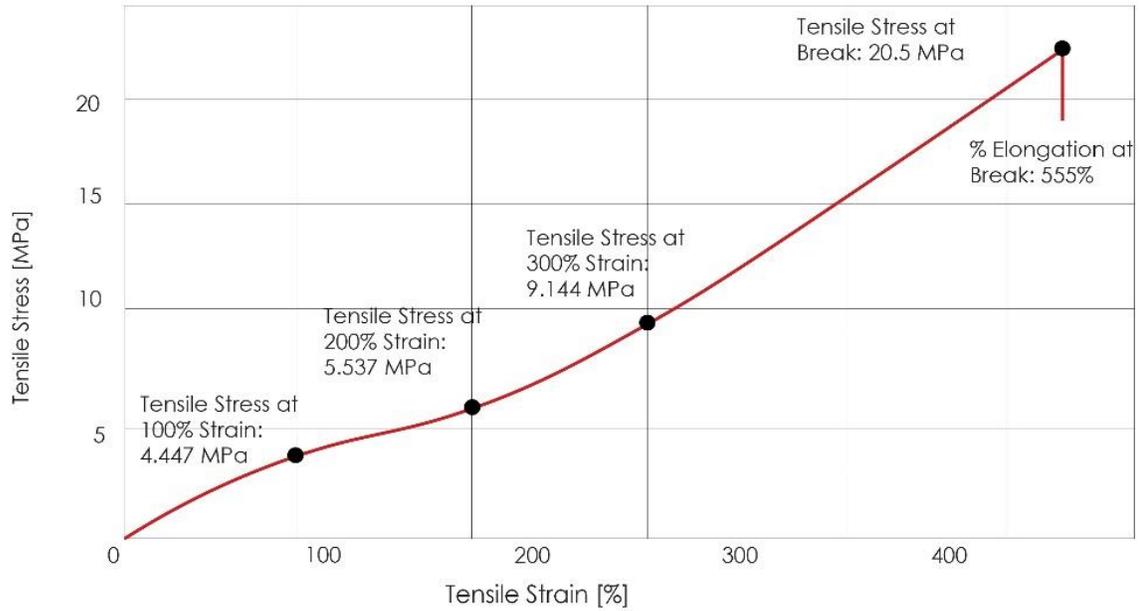


Figura 5: Curva esfuerzo-deformación genérica de un elastómero. Los puntos mostrados en 100, 200, 300 y 555% corresponden al esfuerzo de tracción en dichos puntos, que marcan tramos para estimar el Módulo de Young del material. Extraído de [44].

Otra propiedad de interés refiere al Efecto Gough-Joule o de Inversión Termoelástica, que significa el aumento de rigidez de un elastómero cuando es calentado bajo un esfuerzo de tracción. Se ha demostrado experimentalmente que, al colgar una masa significativa en un elastómero fijo, al aplicarle calor este puede levantarlo [41].

La explicación termodinámica de lo anterior se basa en la disminución de la entropía (S) cuando un elastómero se encuentra bajo un esfuerzo de tracción, pues las cadenas poliméricas se ordenan, restringiendo su movimiento. Al calentar el material en estas condiciones, la entropía es compensada gracias al trabajo generado por la tracción (W), según lo indica la Primera Ley de la Termodinámica (Ecuación 1), ya que se ha demostrado en estudios que este proceso no implica cambios significativos en la energía interna del sistema (U) [41][45].

Como se muestra en la ecuación, el cambio en la energía interna (dU) depende del calor (Q) y el trabajo (W). El primero puede reescribirse como dependiente de la temperatura (T) y el cambio en la entropía (dS), mientras que el segundo se define como el esfuerzo de tracción (F) ejercido en un diferencial de longitud (dL). Finalmente, considerando que la entropía disminuye con el incremento de la longitud, es posible notar que un aumento de la temperatura provocará un mayor esfuerzo. Así, las cadenas vuelven a enredarse, disminuyendo la longitud del elastómero [41][45][46].

Ecuación 1: Deducción del Efecto Gough-Joule a partir de la Primera Ley de la Termodinámica.

$$\begin{aligned}
 dU &= Q - W, \quad dU \rightarrow 0 \\
 0 &= TdS + FdL \\
 F &= -T \left(\frac{\delta S}{\delta L} \right)_U, \quad \text{donde } \left(\frac{\delta S}{\delta L} \right)_U < 0
 \end{aligned}$$

2.1.2 Elastómeros para Aplicaciones en Biomedicina y Soft Robots

Los elastómeros se pueden clasificar en los siguientes tipos [41][47]:

- **Dienos:** conocidos por estar formados por monómeros con dos doble enlaces consecutivos, entre los cuales destacan los cauchos naturales, y aquellos sintéticos utilizados en la fabricación de neumáticos. Para lograr el entrecruzamiento en estos materiales, es común utilizar el proceso de vulcanización clásica con azufre.
- **No Dienos:** a diferencia de los anteriores, no poseen monómeros con doble enlace consecutivos, donde destacan el caucho butílico, las siliconas elastoméricas (polisiloxanos) y el poliuretano tipo *spandex*. En este caso, se deben recurrir a la adición de diferentes monómeros para entrecruzar el material, dependiendo de su composición química.
- **Termoplásticos:** suelen estar conformados por copolímeros en bloque, donde existe una fase termoplástica (o rígida) y otra elastomérica, donde la primera actúa como entrecruzamientos físicos sobre la segunda. De las tres categorías, son los únicos reprocesables y reciclables.

Si se evalúan este tipo de materiales con respecto a sus posibles aplicaciones en biomedicina y *soft robots*, deben considerarse las siguientes características: biocompatibilidad, biodegradabilidad, propiedades mecánicas, estabilidad estructural y baja reactividad (inertes) [34]. De ello destacan los elastómeros dienos, en particular las siliconas y aquellos que se componen total o parcialmente por poliésteres, como la policaprolactona [48].

Las siliconas son polímeros que contienen grupos siloxanos (-Si-O-Si-) dentro de sus monómeros. Estas suelen tener módulos de Young en los rangos de 10^4 - 10^6 [MPa], pudiendo asimilarse en este ámbito con tejidos grasos, cartílagos y piel mamífera [34]. Suelen ser los más utilizados en *soft robots*, debido a su alta biocompatibilidad y baja reactividad. Se ha probado su uso como actuadores, sistemas de locomoción y en componentes estructurales con éxito, por ejemplo en: *robots* que imitan el movimiento de gusanos y peces, guantes de rehabilitación kinesiológica y sistemas de levantamiento de objetos [34][13][35][48].

Por otro lado, los elastómeros compuestos por poliésteres también poseen propiedades mecánicas similares a las siliconas, pero sus usos se concentran principalmente en la biomedicina, ya que permiten mayor seguridad en procedimientos *in vivo* [48], debido a su mayor capacidad de viabilidad celular, menor capacidad de absorción de nutrientes, entre otros [49][50]. Sin embargo, siliconas como los polidimetilsiloxanos (PDMS, Figura 6) pueden actuar en componentes indirectos en esta área, tales como válvulas y bombas microfluídicas [50][51]. Esto, junto a sus aplicaciones en *soft robots*, hacen que sean la mejor opción para desarrollar en este trabajo.

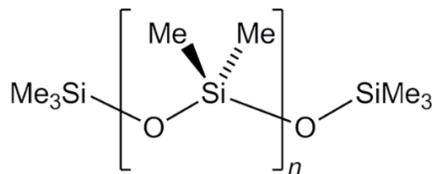


Figura 6: Estructura química del polidimetilsiloxano (PDMS), el símbolo Me indica el grupo metil. Extraído de [52].

2.1.3 Ecoflex™

Existen diversos tipos de siliconas elastoméricas comerciales para una amplia gama de aplicaciones [53], entre las cuales destaca la serie de productos Ecoflex™ de Smooth-On Inc. [54], polímero de la familia de los PDMS que entrecruza bajo una reacción de hidrosililación con la ayuda de un catalizador de platino, según lo mostrado en la Figura 7. Allí, se inicia con una adición oxidante de grupos SiH en las cadenas poliméricas a través del catalizador, para luego dar paso a la transferencia del hidrógeno al enlace doble, generando una eliminación reductiva en el producto, liberando el platino [55]. Esta reacción ocurre en fase líquida, mediante el mezclado del polímero con los agentes entrecruzantes y el catalizador [56].

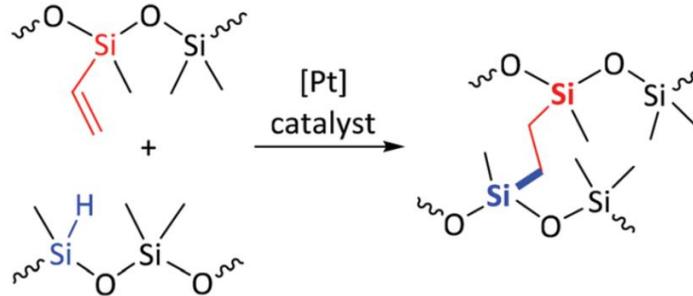


Figura 7: Reacción de hidrosililación catalizada por platino para entrecruzamiento de cadenas de PDMS. Allí, se grafica la interacción del Si-H de la cadena (azul) con el carbono insaturado del otro polímero (rojo). A modo de simplificación, el símbolo ~ indica la continuación de las moléculas. Extraída de [55].

En esta reacción, es crucial mantener las condiciones óptimas para no afectar las propiedades del material, como su alta flexibilidad dada por los enlaces Si – O, que entregan gran movilidad a las cadenas poliméricas, dando como resultado temperaturas de transición vítrea bajo los -100°C [57]. En consecuencia, al manipular el producto se deben extraer las burbujas de aire que puedan quedar atrapadas durante el proceso de mezclado, ya que causan problemas estructurales y superficiales que disminuyen el desempeño mecánico de la silicona [56][58]. Además, la temperatura de reacción es otro factor importante, donde es recomendable temperaturas por sobre la ambiental para un curado más rápido y efectivo [56].

Dentro de la serie Ecoflex™, destaca el tipo 00-30, donde su uso comercial está relacionado principalmente a la fabricación de moldes, dispositivos protésicos y ortésicos, y efectos de maquillaje aplicados directamente sobre la piel [54]. Gracias a sus propiedades mecánicas (Tabla 1), se ha utilizado esta silicona en sistemas de locomoción neumáticos de *soft robots* [59]; tecnología vestible para rehabilitación kinesiológica [60]; actuadores tipo micromolde (PASMO) para liberación de drogas en biomedicina [61]; réplicas de válvulas mitrales (componente del corazón) para entrenamiento en cirugías [62]; y capacitores e inductores para circuitos electrónicos blandos [63].

Tabla 1: Propiedades mecánicas (ASTM D-412) y temperatura de trabajo del Ecoflex™ 00-30. Adaptado de [56].

| | |
|--|-----------|
| Módulo de Young al 100% de Elongación [MPa] | 0,07 |
| Tensión de Rotura [MPa] | 1,38 |
| Elongación en Rotura [%] | 900 |
| Temperatura de Trabajo [°C] | -53 a 232 |

2.2 Fundamentos de Magnetismo

2.2.1 Conceptos Básicos

El magnetismo es un fenómeno físico originado por el movimiento de cualquier partícula cargada eléctricamente, donde su dirección e intensidad definen un momento magnético que se traduce en fuerzas de atracción o repulsión sobre otra sustancia [1]. Esto es generado principalmente por la existencia de corrientes eléctricas en un sistema, y por los electrones que orbitan alrededor del núcleo atómico. Otras subpartículas como protones y neutrones también poseen momentos magnéticos, pero a una escala significativamente menor. Lo anterior implica que este fenómeno está presente en todas las sustancias [1][2].

En la Figura 8, se presenta el principio del momento magnético en un átomo. Allí, se expone que existen dos movimientos principales que provocan este fenómeno: el primero, es el electrón girando alrededor del núcleo (círculo amarillo), lo que da origen a un momento magnético del orbital (flecha naranja), con dirección ortogonal al plano de giro, siguiendo la regla de la mano derecha. El segundo, es el electrón girando sobre sí mismo en dirección contraria a la órbita (círculo negro), generando un momento magnético de *spin* (flecha azul). Ambos se contrarrestan, dando a un valor neto dominado siempre por aquel dado a través de la órbita alrededor del núcleo.

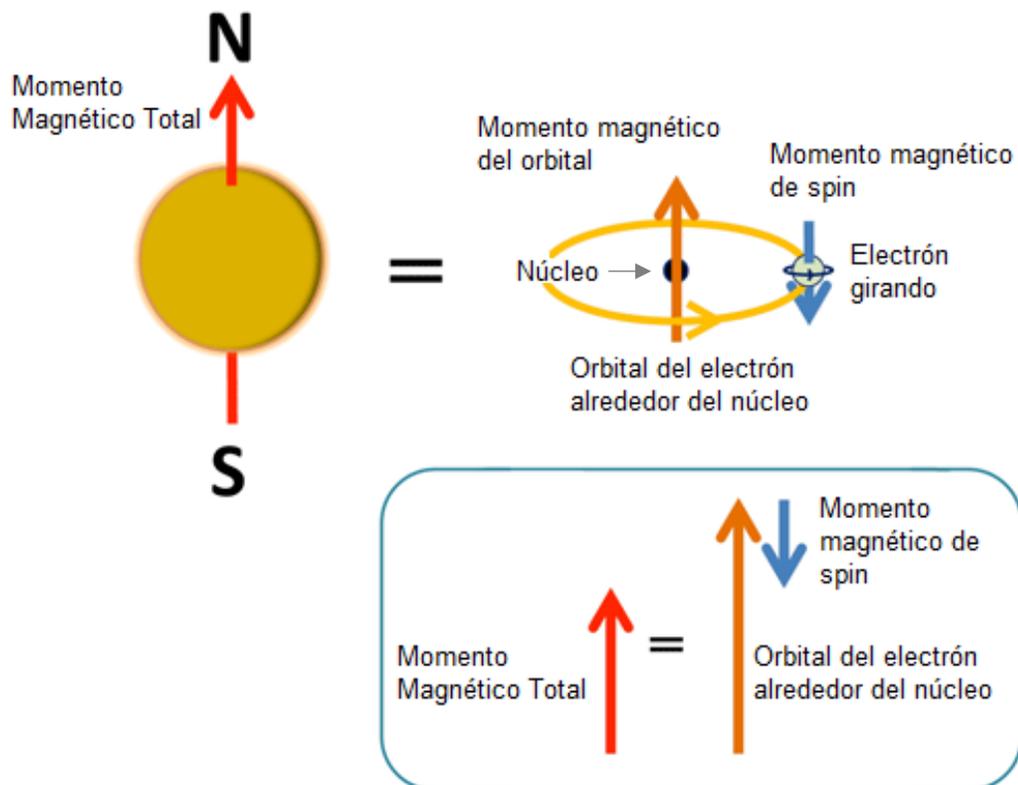


Figura 8: Origen del momento magnético en un átomo. Este es provocado por el giro propio del electrón (flecha azul), junto a la órbita que recorre alrededor del núcleo atómico (flecha naranja). La dirección de cada momento se deduce mediante la regla de la mano derecha según el giro del electrón. Esta se representa en polos norte (N) y sur (S). Adaptada y traducida de [64].

En base a los principios de mecánica cuántica, se sabe que los electrones ocupan orbitales minimizando la energía para obtener la distribución más estable, es decir, lo más cercano posible al núcleo atómico. El ordenamiento de estas partículas se caracteriza a través de los números cuánticos, donde el principal refiere al tamaño del orbital ($n = 1, 2, 3, \dots$); el secundario o azimutal define la forma y el subnivel de energía ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$); el magnético determina el número de pares de electrones en cada subnivel ($m_l = 2l + 1$); y el *spin* indica la orientación, y sólo puede tomar dos valores ($-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [1][65]. La Tabla 1 muestra un resumen de lo explicado.

Según el Principio de Exclusión de Pauli, se estipula que dos electrones no pueden estar en el mismo estado cuántico dentro de un orbital atómico o molecular. Por otro lado, las reglas de Hund explican que, para un mismo nivel de energía, primero se llenan los orbitales con electrones con el mismo número de *spin*, para luego completar los pares con aquellos que son antiparalelos, puesto que así se reduce el efecto pantalla provocado desde el núcleo, favoreciendo la atracción de los electrones [2][65].

Tabla 2: Resumen de la relación de los números cuánticos principal, azimutal y magnético, así como el número de electrones y orbitales asociados. En la tabla, n es el número cuántico principal, l el azimutal, y m_l el magnético Adaptada y traducida de [1].

| Valor de n | Valor de l | Valor de m_l | Subnivel | N° de Orbitales | N° de Electrones |
|--------------|--------------|-------------------|----------|-----------------|------------------|
| 1 | 0 | 0 | 1s | 1 | 2 |
| 2 | 0 | 0 | 2s | 1 | 2 |
| | 1 | -1, 0, 1 | 2p | 3 | 6 |
| 3 | 0 | 0 | 3s | 1 | 2 |
| | 1 | -1, 0, 1 | 3p | 3 | 6 |
| | 2 | -2, -1, 0, 1, 2 | 3d | 5 | 10 |
| 4 | 0 | 0 | 4s | 1 | 2 |
| | 1 | -1, 0, 1 | 4p | 3 | 6 |
| | 2 | -2, -1, 0, 1, 2 | 4d | 5 | 10 |
| | 3 | -3, -2, ..., 2, 3 | 4f | 7 | 14 |

Los conceptos mencionados anteriormente son de crucial importancia para comprender los tipos de magnetismo existentes en diferentes sustancias, y que pueden ser observados a nivel macroscópico. Algunos de ellos son [1][2][65][66]:

- **Diamagnetismo:** se manifiesta como una respuesta repulsiva leve de los pares de electrones en orbitales completos frente a la aplicación de un campo magnético, generando un momento en la dirección contraria mientras dure la perturbación. Debido a ello, todos los materiales sólidos presentan este fenómeno, aunque suele ser opacado por otros tipos de magnetismo más fuertes. Algunas sustancias diamagnéticas a temperatura ambiente son el cobre, plata, silicio y alúmina.
- **Paramagnetismo:** si un material está compuesto por átomos con electrones desapareados, se genera un momento magnético neto propio en cada uno de ellos, los cuales no presentan un comportamiento unificado debido a que se orientan aleatoriamente. Sin embargo, bajo la acción de un campo magnético, los *spines* se alinean en su dirección, generando una fuerza de atracción leve, pero mayor que en el diamagnetismo. Ejemplos de estos materiales son el aluminio, titanio y aleaciones de cobre.

- **Ferromagnetismo:** a diferencia de los dos tipos anteriores, este fenómeno está relacionado a la estructura de un material, y no de cada átomo en particular. Encontrado en elementos con electrones desapareados en orbitales $3d$ como el hierro, níquel y cobalto, así como en algunos lantánidos, el empaquetamiento cristalino que presentan favorece el alineamiento de los momentos magnéticos de forma natural bajo la acción de un campo, debido al solapamiento de los orbitales. Un caso particular son los imanes permanentes, que retienen por largos periodos la magnetización ejercida sobre ellos.
- **Ferrimagnetismo:** este comportamiento se diferencia al ferromagnetismo en que, dentro de la estructura cristalina, existen iones con momentos magnéticos alineados en direcciones contrarias, provocando una magnetización neta que suele ser menor. Ejemplos de ellos son la magnetita y otras ferritas compuestas por otros elementos como cobalto, níquel, zinc, etc.

Se ha demostrado que los materiales ferri y ferromagnéticos, a nivel microscópico, se dividen en múltiples regiones con un único momento magnético dipolar, llamados dominios (Figura 9.a). Este fenómeno sucede gracias a la minimización de la energía magnetostática en una sustancia, que tiende a ser cero en materiales que no han sido puestos bajo la acción de un campo magnético. Por lo tanto, naturalmente la orientación de los momentos en las estructuras cristalinas tiende a ser azarosa en pequeñas fracciones de volumen como estado de menor energía [1][2][66].

Los dominios son separados por paredes, que corresponden a límites donde ocurre el cambio de dirección en los momentos magnéticos dipolares (Figura 9.b), el cual es representado como una torsión de estos para imanes permanentes, según el modelo de Bloch. Bajo la acción de un campo magnético se puede lograr el alineamiento de estos, puesto que las paredes logran una fácil movilidad gracias a la energía entregada por el campo aplicado, permitiendo el crecimiento de aquellos dominios con direcciones cercanas, dando lugar a la orientación global del material, lo que explica el proceso de imantación de diversas sustancias (Figura 9.c) [2].

El tamaño de los dominios suele rondar en la escala micrométrica (10^{-6} [m]), mientras que las paredes son del orden de 100 [nm] ($\sim 10^{-7}$ [m]), y no dependen de las dimensiones de los granos de una estructura cristalina, pues en uno de estos pueden convivir múltiples dominios. Sin embargo, puede notarse que el tamaño de las partículas influye en el ordenamiento de los momentos magnéticos presentes en el material [66][68].

Si se considera una nanopartícula magnética, se ha demostrado que existe un radio crítico donde los dominios se alinean en un único momento magnético, distinto de cero, debido a que la formación de paredes -ahora del mismo orden de magnitud que la partícula- no es viable. Lo anterior se define como nanopartículas de dominio único ferro o ferrimagnéticas. Por otro lado, cuando se sintetizan partículas de dimensiones más pequeñas (1-10 [nm]), las propiedades cuánticas del material toman mayor relevancia, haciendo que este se comporte como superparamagneto [66][68].

El superparamagnetismo entonces, se da cuando se disminuye el tamaño de grano a nanopartículas en sustancias ferromagnéticas o ferrimagnéticas, hasta que cada una de estas logra un único momento dipolar el cual se orienta aleatoriamente, ya que la energía relacionada a esta se iguala a la energía térmica del sistema. En comparación con el paramagnetismo, la susceptibilidad a la magnetización es mucho mayor, pero al dejar de aplicar un campo tampoco la retiene [65].

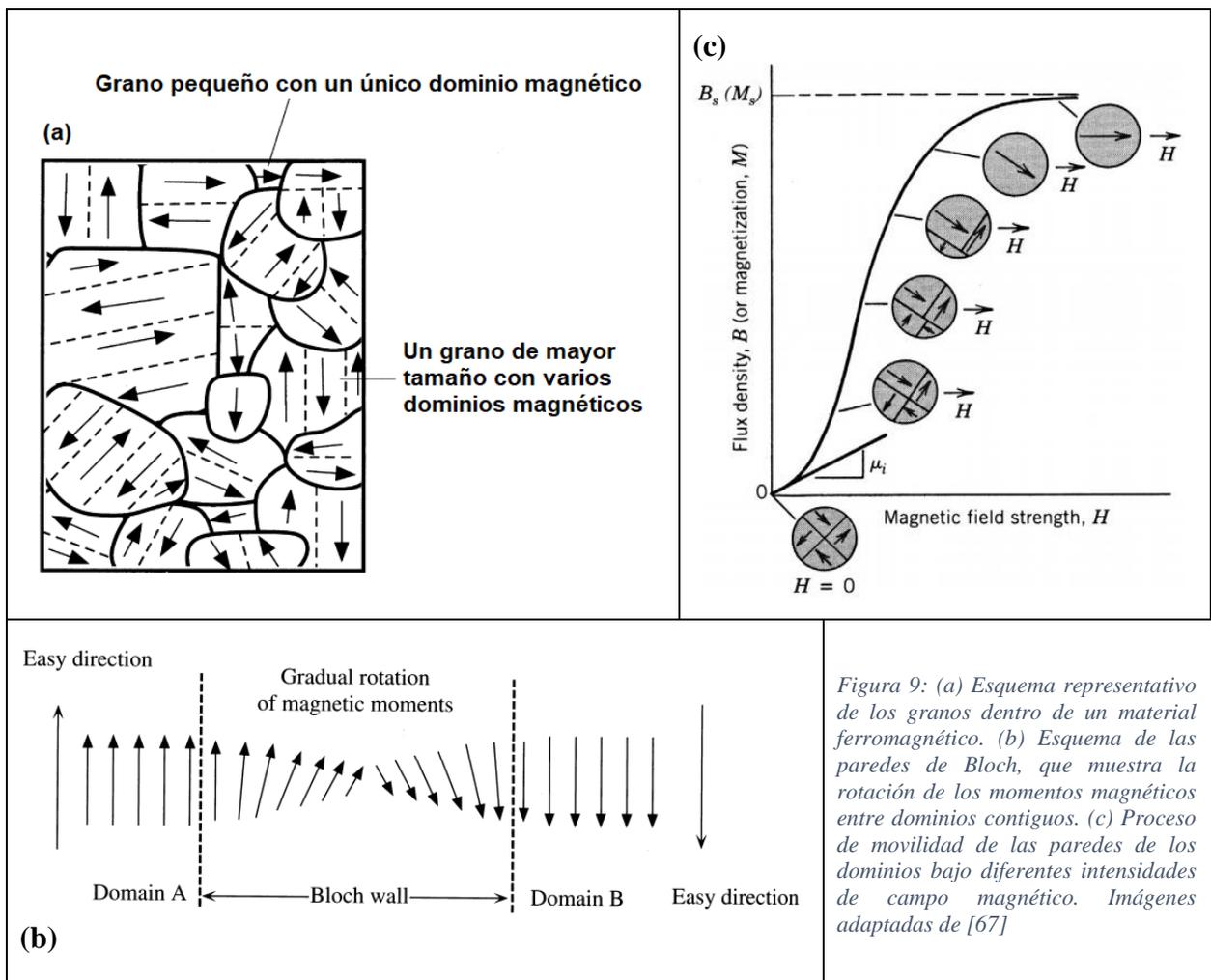


Figura 9: (a) Esquema representativo de los granos dentro de un material ferromagnético. (b) Esquema de las paredes de Bloch, que muestra la rotación de los momentos magnéticos entre dominios contiguos. (c) Proceso de movilidad de las paredes de los dominios bajo diferentes intensidades de campo magnético. Imágenes adaptadas de [67]

Los materiales que poseen estos dominios pueden ser caracterizados mediante curvas de histéresis, que muestran la magnetización que logra un objeto bajo la acción de un campo magnético, el cual aumenta hasta el punto de saturación, donde se asume que los momentos dipolares están completamente alineados [65]. En la Figura 10, se muestran curvas de histéresis para ferromagnéticos y superparamagnéticos.

De estos gráficos, se pueden obtener dos propiedades importantes: la remanencia magnética (M_r), que refiere a la magnetización que retiene una sustancia al dejar de ser perturbada por un campo; y la coercitividad (H_c), que es la intensidad de campo que debe aplicarse para desmagnetizar un material. En base a esto, se entiende que un imán permanente se caracteriza por una alta coercitividad y remanencia, mientras que una nanopartícula superparamagnética debiera presentar valores cercanos a cero en ambos casos [65][66][69]. Además, en la Figura 11 puede encontrarse la dependencia de la coercitividad en función del tamaño de partícula.

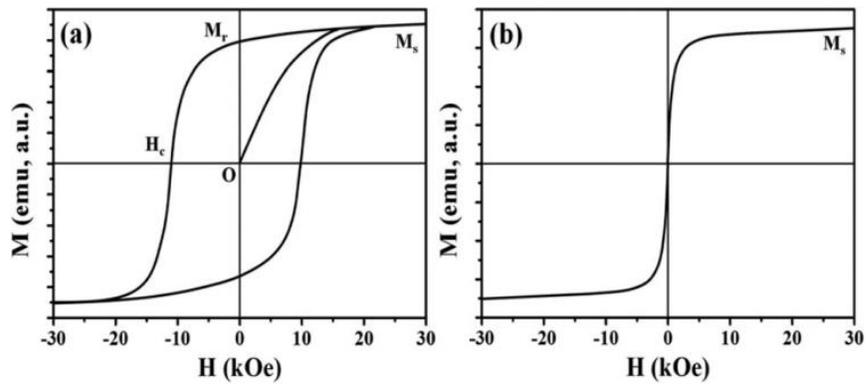


Figura 10: Ejemplos de curvas de histéresis. (a) Ferromagnetismo: desde el punto cero, se magnetiza la muestra hasta su nivel de saturación (M_s). Luego, se reduce la intensidad del campo magnético hasta que sea nulo, donde se presenta la remanencia (M_r). Posteriormente, se invierte la dirección del campo, lo que permite pasar por el punto de coercitividad (H_c), llegando finalmente a la saturación en el caso inverso. El resto de la curva se completa del mismo modo. (b) Superparamagnetismo: el experimento funciona igual, salvo que no se reportan valores de M_r o H_c . Extraído de [69].

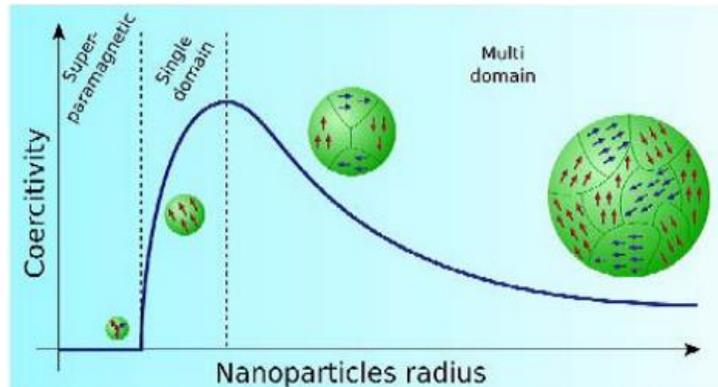


Figura 11: Esquema de la dependencia de la coercitividad en función del radio de la nanopartícula, en unidades arbitrarias. El máximo encontrado en el límite entre partículas de dominio único y múltiple está dado por la disminución de las paredes, que permiten una rápida desmagnetización. Extraída de [68].

2.2.2 Imanes Permanentes

Estos materiales, utilizados durante siglos, han permitido una variedad de aplicaciones, desde las primeras brújulas hasta motores eléctricos de alta eficiencia [70]. La magnetita (Fe_3O_4), de tipo ferrimagnética, es una de las sustancias más antiguas conocidas con la capacidad de funcionar como imanes. Por otro lado, a inicios del siglo XX el desarrollo de magnetos con mayor potencia permitió el descubrimiento del alnico, aleación de hierro con aluminio, níquel y cobre. Sin embargo, no fue hasta la década del 1980 donde se fabricaron por primera vez imanes basados en lantánidos como el neodimio y el samario, catalogados como los más potentes hasta ahora [2].

Los imanes permanentes comerciales son producidos en distintas formas y tamaños. Algunos ejemplos comunes son cubos, placas, barras, cilindros, discos y herraduras [71]. El uso final de estos objetos define la geometría adecuada a elegir, ya que presentan campos magnéticos no uniformes diferentes entre ellos. Esta propiedad refiere a que la dirección e intensidad cambia según la posición en la que se mida respecto al imán, al contrario de los campos uniformes, que suelen ser producidos por electroimanes o configuraciones específicas de magnetos permanentes [72]. En la Figura 12 se presentan esquemas para una barra (a) y un disco (b).

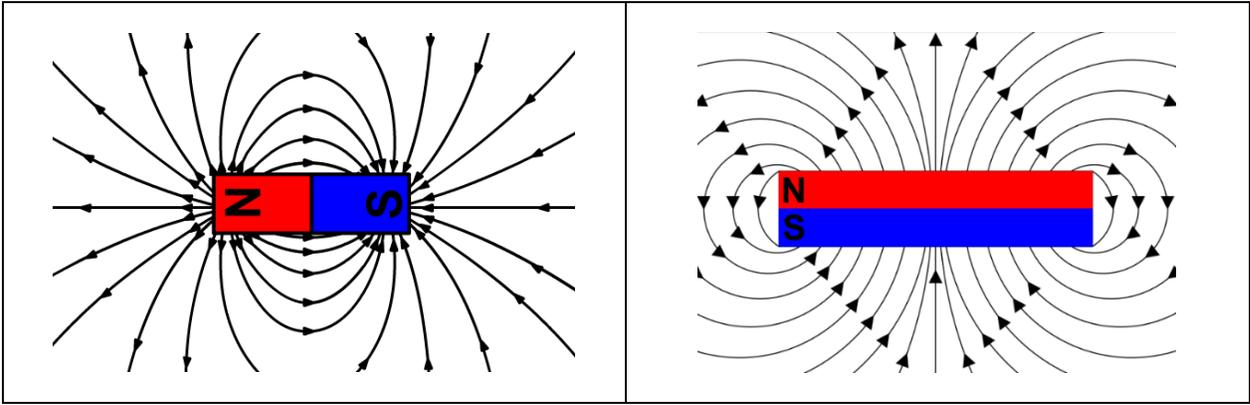


Figura 12: Esquemas de las líneas de campo magnético producidas por un imán. (a) Geometría tipo barra, extraído de [73]. (b) Geometría tipo disco, elaboración propia basada en [66]

Además de la remanencia magnética y la coercividad, existen dos parámetros que son importantes para comparar diferentes imanes permanentes. El primero es la temperatura de Curie (T_C), que es un punto crítico donde un material ferromagnético o ferrimagnético pasa a comportarse como uno paramagnético, debido a que el aumento de temperatura en el sistema facilita la movilidad de los dominios, eliminando la remanencia completamente. Lo anterior define el rango de operación de un magneto para una aplicación deseada [2][66].

El segundo parámetro es el producto B-H máximo $(BH)_{MAX}$, considerado una medida de la potencia de un imán, pues refiere al rectángulo de mayor tamaño que puede dibujarse en el 2° o 4° cuadrante de una curva de histéresis. Una mayor remanencia y coercitividad entregan un mayor $(BH)_{MAX}$, por ende, se considera un imán con mejor rendimiento que otros [1][2].

En la Tabla 3 se muestra una comparación de propiedades de sustancias que componen magnetos permanentes. Los valores de remanencia magnética y coercitividad se encuentran en un binomio con la permeabilidad magnética del vacío ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} [T \cdot m \cdot A^{-1}]$). Es posible notar que el $Nd_2Fe_{14}B$, nombrado frecuentemente como imán de neodimio, es el que provee una mayor remanencia y coercitividad, por lo que su $(BH)_{MAX}$ es el más alto. Sin embargo, su T_C es la menor, por lo que esta limitación implica la utilización de otros materiales, como el $SmCo_5$, cuando se debe trabajar a altas temperaturas [2].

Tabla 3: Valores comparativos de diversas sustancias utilizadas para la fabricación de imanes permanentes. Allí, μ_0 representa la permeabilidad magnética del vacío, M_r la remanencia magnética, H_c la coercitividad, $(BH)_{MAX}$ el producto B-H máximo, y T_c la temperatura de Curie. Adaptada de [2]

| Material | $\mu_0 M_r$ [T] | $\mu_0 H_c$ [T] | $(BH)_{MAX} \left[\frac{kJ}{m^3} \right]$ | T_c [°C] |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|--|------------|
| Aleación Co-Acero | 1,07 | 0,02 | 6 | 887 |
| Alnico-5 | 1,05 | 0,06 | 44 | 880 |
| SmCo ₅ | 0,87 | 0,80 | 144 | 723 |
| Nd ₂ Fe ₁₄ B | 1,23 | 1,21 | 290-445 | 312 |

Lo anterior es una prueba de que los imanes basados en lantánidos son más fuertes que aquellos de Fe, Co o Ni. Esto se explica por dos motivos: Nd y Sm poseen electrones desapareados en el orbital $4f$, de mayor energía que el $3d$, por lo que su momento magnético es mayor; y porque

su fabricación se logra mediante sinterizado, que es la aglomeración de partículas finas bajo condiciones de alta presión y/o temperatura. Si el tamaño de estas partículas es lo suficientemente pequeño, cada una tendrá un sólo dominio. Así, al aplicarse un campo magnético durante el sinterizado, el producto se alinea con mayor fuerza, resultando en un imán más potente [2][66].

Para aplicaciones de estos materiales como control remoto en sistemas de *soft robots* o en biomedicina, no es necesario evaluar los riesgos asociados a la interacción por contacto directo entre el magneto y el robot o tejido vivo, por lo que la elección de la sustancia que compone el imán a utilizar se basa en la mejor disponible, es decir, aquella con mayor $(BH)_{MAX}$. Dado que estas áreas de investigación suelen trabajar a temperaturas cercanas a la del ambiente, la T_C no es un factor determinante, lo que permite el uso de magnetos de $Nd_2Fe_{14}B$.

Los imanes permanentes comerciales fabricados a partir de un mismo material suelen ser comparados según una medida relativa de la densidad de flujo magnético que generan, medida en Tesla (SI) o Gauss (CGS), o según experimentos o simulaciones que determinan una fuerza de sujeción frente a un objeto estándar, en Newton o Kilos de Fuerza [71]. Según puede corroborarse, las dimensiones y geometría generan una dependencia directa sobre la potencia del imán, por lo que el diseño experimental debe considerar estas variables.

2.2.3 Nanopartículas Magnéticas (MNPs)

El uso de este tipo de materiales para obtener un método de control remoto se vuelve más seguro y manejable cuando las nanopartículas retienen una baja remanencia magnética, debido a que así se facilita la respuesta a cambios en la dirección y movimiento del campo magnético aplicado. En ese sentido, estados como el superparamagnético o el de dominio único sirven para este fin, por lo que el análisis posterior tomará estos casos como principal supuesto.

2.2.3.1 Análisis Físico de Comportamiento de MNPs bajo Campos Magnéticos

Se considera una nanopartícula magnética esférica en una posición fija, que es perturbada por un campo magnético no uniforme, como el de un imán permanente con geometría de disco. Lo último es importante, ya que bajo esta condición se permite que, en un elastómero magnetoreológico, se logre provocar una fuerza neta sobre el material que permita una respuesta como movimiento, estiramiento, contracción, entre otras, ya que los gradientes en la intensidad de campo magnético son los que generan las fuerzas de atracción o repulsión que se traducen un movimiento de las nanopartículas, las que se desplazan hacia las zonas de mayor atracción [72][74].

Si se trabajara con un campo uniforme, las nanopartículas se alinearían en función de la dirección de la magnetización aplicada, pero como no hay un gradiente en la intensidad a lo largo del espacio, no se producen fuerzas de atracción o repulsión sobre el material, y dado que estas últimas son las fuerzas motrices que permiten el movimiento en elastómeros magnetoreológicos, los campos uniformes no son útiles para este fin [74].

Tal como se ve en el esquema de la Figura 13, al ubicar un imán a una distancia lo suficientemente cercana a una nanopartícula de manera de poder ejercer una fuerza sobre ella, su momento magnético se alinearán con las líneas del campo. Esto es explicado por el comportamiento

superparamagnético (nula coercitividad), así como por la magnetización de un material ferro o ferrimagnético de dominio único (baja coercitividad).

Luego, y gracias nuevamente a la coercitividad, al rotar el magneto en dirección antihoraria, es posible notar que el alineamiento de la nanopartícula se da en sentido contrario, debido a las líneas de campo del imán. Este movimiento libre muestra el comportamiento de cada nanopartícula, que es un antecedente relevante para la predicción de los efectos de un campo magnético sobre un elastómero magnetoreológico.

2.2.3.2 Ferrita de Cobalto $CoFe_2O_4$

La síntesis de nanopartículas magnéticas es posible a partir de cualquier material ferro o ferrimagnético, por lo que se debe elegir uno según el tipo de aplicación que se desee utilizar. La magnetita (Fe_3O_4 o $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$) y otro tipo de ferritas donde otro metal reemplaza el Fe^{2+} destacan en áreas como la biomedicina, por su mayor biocompatibilidad y baja toxicidad [75]. De estas últimas, una de gran importancia es la de cobalto ($CoFe_2O_4$), ya que ha probado ser útil en aplicaciones como biosensores [76], terapias fotodinámicas para el tratamiento del cáncer, mapeo de órganos por resonancia magnética [77] y liberación de drogas [78], entre otros.

A diferencia de la magnetita, que también es conocido por ser utilizado en biomedicina [75], la ferrita de cobalto posee una anisotropía cristalina magnética un orden de magnitud mayor [79]. Esta propiedad significa que, al magnetizar nanopartículas de estos materiales, estos se demoran más tiempo en volver a un estado de orientación aleatoria ya que poseen un plano cristalino de preferencia para orientar sus momentos magnéticos [1]. Por ejemplo, es de gran importancia en medios de contraste para exámenes médicos como el de resonancia magnética, debido a que se facilita el control de la magnetización de esta sustancia en el cuerpo humano [79].

Dado que algunas aplicaciones relacionadas a *soft robots* se encuentran en el área de la biomedicina, siendo esto un potencial uso para el desarrollo de dispositivos de este tipo basados en elastómeros magnetoreológicos, se escoge la ferrita de cobalto por su mayor anisotropía cristalina magnética, haciendo de este compuesto la alternativa más segura en dicho contexto [80][81].

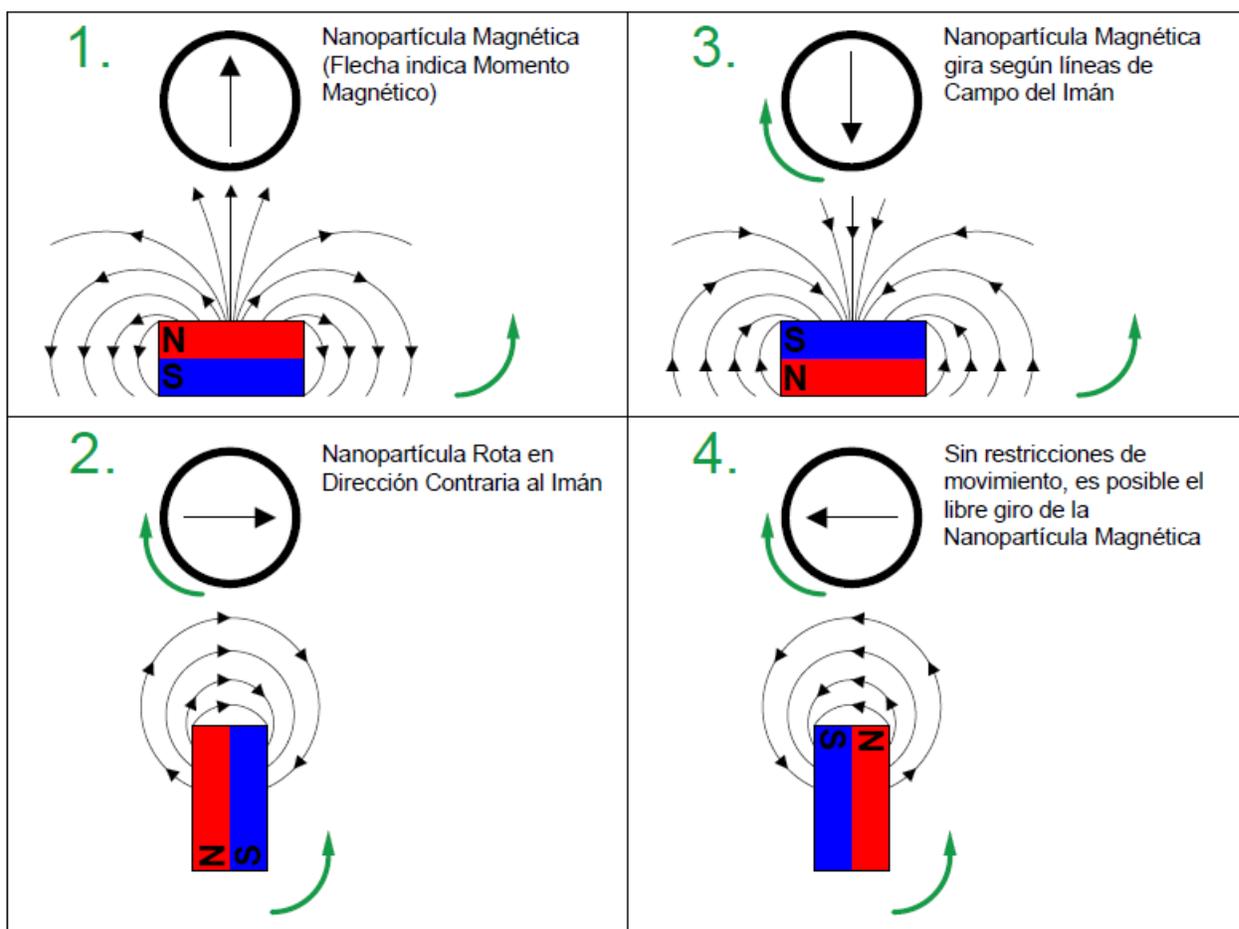


Figura 13: Representación de la respuesta de una nanopartícula a un campo magnético generado por un imán permanente. Elaboración propia.

La ferrita de cobalto es un sólido de color café oscuro a negro a temperatura ambiente, que pertenece a la familia de las espinelas, y su estructura corresponde a una de tipo inversa con un sistema cúbico centrado en las caras (FCC) [78]. En esta configuración, al igual que la magnetita, los cationes Fe^{3+} ubicados en los huecos tetraédricos poseen un momento magnético en dirección contraria a los Fe^{3+} y Co^{2+} en las posiciones octaédricas, motivo por el cual es una sustancia ferrimagnética [1]. Además, se destaca por poseer una alta estabilidad térmica y química [82]. En la Figura 14 se puede observar su celda cristalina.

Se ha reportado que los radios críticos de $CoFe_2O_4$ que determinan si las nanopartículas son de dominio único o superparamagnéticas son 70 [nm] y 14 [nm], respectivamente [83]. Para lograr estos tamaños, se han diseñado múltiples métodos de síntesis con diferentes características, entre las cuales se encuentran: tiempo, medio, temperatura y presión de reacción, rendimiento, escalabilidad, y control y distribución de tamaño de partícula [84].

Entre ellos, el método de coprecipitación ha mostrado entregar mejores condiciones en la mayoría de las características mencionadas anteriormente, menos en el control y distribución de tamaño, con respecto a otros procedimientos como el sol-gel, descomposición térmica y síntesis hidrotérmica, entre otros, ya que la cinética de reacción no lo permite en la coprecipitación [83].

Sin embargo, diferentes estudios han probado que este procedimiento permite satisfactoriamente la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto, tanto en el rango de dominio único como el superparamagnético [81][83][84]. Entonces, si bien la distribución de tamaño obtenida puede ser más dispersa, las otras características mencionadas anteriormente toman mayor relevancia, ya que no es necesario recurrir a métodos de mayor complejidad para obtener las nanopartículas deseadas para este trabajo.

En último caso, el método de coprecipitación se destaca por depender de reactivos de bajo costo, como sales de metales y un agente básico como el hidróxido de sodio. Consiste en una reacción en fase acuosa en ambiente controlado a partir de dos sales en un ambiente básico, lo que permite la precipitación del producto final. Requiere temperaturas relativamente bajas (menos de 100 [°C]) y presión atmosférica. Una vez finalizado el proceso, que no suele sobrepasar las dos horas, se debe lavar y secar el producto para eliminar la presencia de sales residuales [81][84].

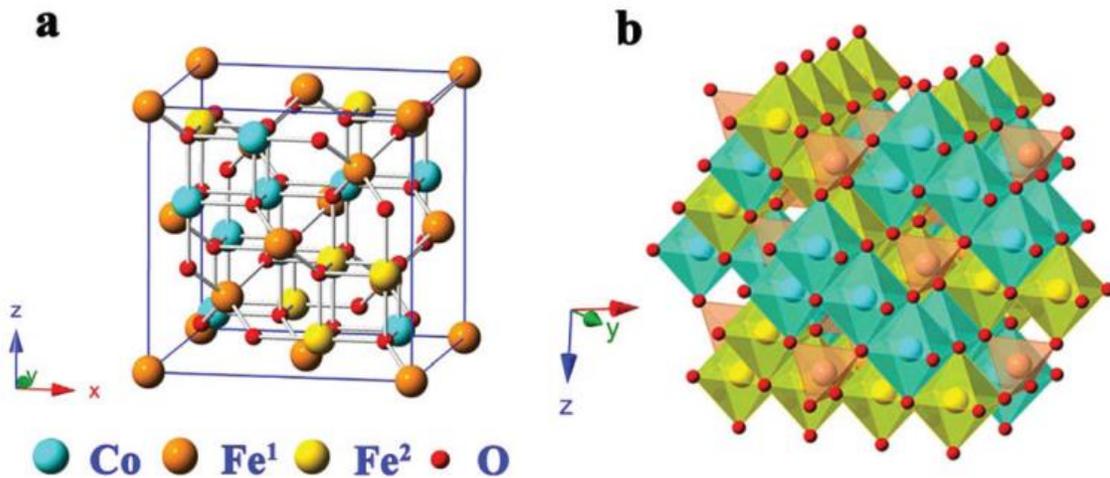


Figura 14: Estructura cristalina de la ferrita de cobalto. (a) Modelo que muestra una celda unitaria, donde Fe¹ corresponde a los cationes en los sitios tetraédricos, y Fe² a aquellos en los octaédricos. (b) Representación en un modelo poliédrico. Extraída y adaptada de [82]

2.3 Siliconas Magnetoreológicas

2.3.1 Interacción Silicona – MNPs

Es ampliamente conocido que la adición de nanomateriales en una matriz polimérica genera cambios en sus propiedades mecánicas, térmicas, magnéticas, eléctricas, etc., por lo que es relevante considerar los efectos que tienen las interacciones entre las distintas sustancias que componen los materiales magnetoreológicos [85]. En ese sentido, uno de los factores importantes para tomar en cuenta es la geometría del nanomaterial, ya que determina propiedades como el área superficial. Por ejemplo, la ferrita de cobalto en estudio se puede modelar como un relleno de dimensiones similares a los de una esfera o un cubo, a diferencia de nanopartículas de otra topología como los nanotubos de carbono o el grafeno [86].

Dado que las nanopartículas en general aportan una gran razón entre área superficial y volumen de la sustancia, una mayor concentración de estas implica un aumento en la relevancia de las propiedades de la interfase polímero-nanopartícula. Por ejemplo, desde un punto de vista

fisicoquímico, si la silicona, en estado líquido previo a su entrecruzamiento, no moja al sólido, significa que no existen fuerzas intermoleculares relevantes entre ambas sustancias, logrando que el sólido tienda a agregarse y repeler el contacto con el polímero [85].

Lo anterior se traduce en la posible existencia de finas capas de aire entre el polímero y las nanopartículas. Ambas situaciones muestran un claro detrimento de las propiedades mecánicas del composite respecto al polímero original, pues se vuelve más frágil ya que las aglomeraciones y burbujas de aire se comportan como patrones de fractura del material [85]. Esto se agudiza con el aumento en la concentración de nanopartículas, por lo que existe un límite experimental para el cual la adición de estos sólidos permite un correcto funcionamiento del MRE [81].

Para disminuir los efectos negativos ya mencionados, se han desarrollado diversos métodos [85][86]. Uno de ellos es la funcionalización de la superficie de las nanopartículas, mediante grupos radicales orgánicos que permiten la existencia de fuerzas intermoleculares más fuertes como los puentes de hidrógeno con el polímero, con el objetivo de que exista una mayor afinidad y, por lo tanto, un recubrimiento de la fase líquida sobre la sólida más eficiente y sin presencia de capas de aire. Otra opción similar es el recubrimiento de las nanopartículas con otro polímero que logre el mismo objetivo que en el caso anterior.

Otra forma de evitar las aglomeraciones es mediante una dispersión exhaustiva del sólido mientras se produce el entrecruzamiento del polímero. Entre algunas opciones, se destaca el uso de técnicas como el ultrasonido, donde las vibraciones mecánicas transmitidas al material promueven una dispersión más eficiente de las nanopartículas, así como disminuir la presencia de aglomeraciones [85][86]. Este método tiende a aumentar la temperatura del sistema, por lo que, en siliconas como Ecoflex, se agiliza el entrecruzamiento [56].

Respecto a la afinidad entre la ferrita de cobalto y las siliconas, se ha mostrado que es posible fabricar composites en base a PDMS con una concentración de hasta un 10% en peso de nanopartículas, sin necesidad de modificar o recubrir la superficie del relleno, puesto que logran reducir la presencia de aglomeraciones en el material mediante la rotación a velocidad constante del molde donde se entrecruza el polímero. Debido a esto, no se considera para el presente trabajo incurrir en la modificación de las nanopartículas de $CoFe_2O_4$ [87].

2.3.2 Alineamiento de las MNPs en la Matriz Polimérica

Durante el entrecruzamiento del elastómero magnetoreológico, se puede aplicar un campo magnético sobre el material para forzar un ordenamiento de las nanopartículas en el medio, aprovechando la movilidad de estas en el medio líquido. Esto permite que se formen estructuras en cadena alineándose con las líneas de campo, tal como puede notarse en la Figura 15. Este fenómeno se puede lograr bajo campos uniformes y no uniformes, ya que se basa en la interacción entre las partículas al tener un mismo alineamiento de momentos magnéticos, lo que provoca fuerzas de atracción entre ellas que dan lugar a su desplazamiento a través del medio fluido [81].

Este procedimiento genera una anisotropía estructural, ya que las cadenas de nanopartículas aumentan la rigidez del elastómero en la dirección de alineamiento, así como pueden mejorar la resistencia a la rotura del material, pues se favorece una aglomeración ordenada del sólido magnético, acompañada de una disminución del área de interfase polímero-nanopartícula [81].

El fenómeno de alineamiento también puede generar diferencias en la respuesta a un campo magnético dependiendo de la dirección de perturbación. Por ejemplo, el potencial aumento de rigidez podría afectar la actuación del material disminuyendo su capacidad de movimiento, estiramiento, compresión, entre otros [81]. Así, se considera que la comparación en el rendimiento de elastómeros magnetoreológicos alineados y con una dispersión aleatoria es relevante para escoger una opción adecuada según cada aplicación.

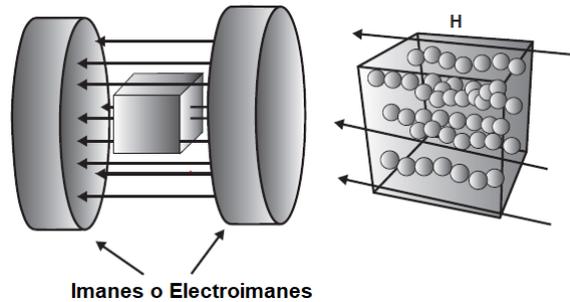


Figura 15: Esquema de un sistema para alinear las nanopartículas insertas en una matriz polimérica, a través de imanes o electroimanes que forman un campo magnético en la dirección que indica la flecha. Adaptado de [81].

2.4 Metamateriales Auxéticos

Como fue mencionado en el primer capítulo, un material que presenta un comportamiento auxético implica que, al sufrir un esfuerzo de tracción (o estiramiento) en un eje, transversalmente se expandirá. Por otro lado, si le es aplicada una fuerza de compresión, se contraerá en sentido de su sección transversal [1]. Esto puede ser visto en un esquema dado por la Figura 16 donde se representa el fenómeno descrito.

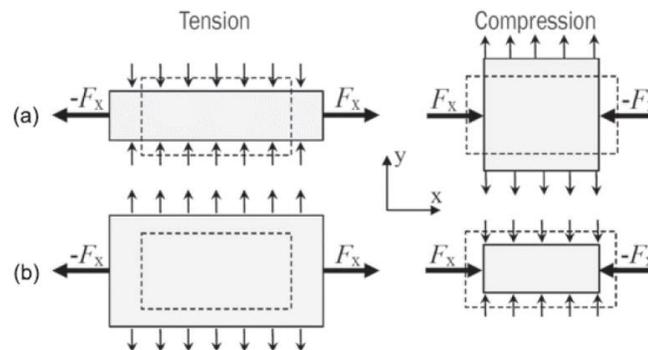


Figura 16: Comparación de un comportamiento no auxético (a) con uno auxético (b), donde una tensión en el eje horizontal también permite que el material se expanda en dirección horizontal. Extraído de [88].

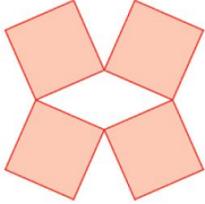
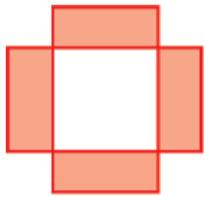
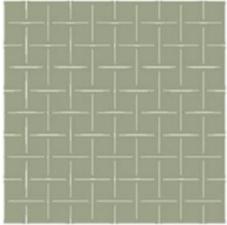
En ciencia e ingeniería de los materiales, se comparan las expansiones laterales con las axiales mediante el Coeficiente de Poisson (ν), que relaciona la elongación (ϵ) -es decir, la diferencia entre el largo original y el deformado en un eje- para las dos direcciones mencionadas anteriormente, lo cual puede ser visto en la Ecuación 2. Dado que, en gran parte de los materiales, al sufrir una expansión (o compresión) en una dirección, estos se contraen (o expanden) transversalmente, se añade el signo negativo para que el valor del coeficiente de Poisson sea positivo. Por este motivo, puede establecerse que un material es auxético cuando la medición de ν entrega un valor negativo [1][19].

Ecuación 2: Coeficiente de Poisson

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_y} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z}$$

Para lograr el comportamiento auxético, se han creado múltiples diseños que han probado otorgar esta propiedad a los materiales. En la Tabla 4 se muestran algunos ejemplos para el caso de ensayos de tracción, principalmente utilizados en objetos con geometría tipo placa o lámina.

Tabla 4: Ejemplos de unidades básicas que permiten un comportamiento auxético en diferentes materiales. Extraído de [19]

| | |
|---|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"> - Diseño de cuadrados rotatorios - Comportamiento auxético está dado por el movimiento de los puntos de conexión entre cada cuadrado. - Coeficiente de Poisson cercano a -1 |
|  | <ul style="list-style-type: none"> - Modelo de rectángulos rotatorios - Comportamiento similar al anterior - Coeficiente de Poisson varía según la razón de aspecto entre rectángulos, el ángulo base de rotación, etc. |
|  | <ul style="list-style-type: none"> - Cortes perpendicularmente orientados - Las perforaciones están hechas tal que imitan el sistema de cuadrados rotatorios - Permite otorgar a una lámina comportamiento auxético |
|  | <ul style="list-style-type: none"> - Perforaciones tipo diamante de cuatro puntas - Los cortes imitan otros diseños, otorgando un comportamiento auxético a una lámina - En el esquema, se presenta uno de cuadrados rotatorios girado en 45° |

Una ventaja de los metamateriales auxéticos, es que son capaces de cubrir eficientemente superficies de tipo sinclástica o Gaussiana positiva, es decir, donde el centro de curvatura se encuentra del mismo lado de la superficie. Esto refiere a figuras como esferas o elipsoides, y sucede gracias a que el estiramiento auxético se da en el eje de tracción y el transversal, logrando abarcar más área que materiales con coeficiente de Poisson positivo [88]. Lo anterior significa potenciales ventajas en funciones de actuación de *soft robots* como atrapar, sostener, soltar, cubrir o avanzar a través de obstáculos [34][89].

Entre los principales métodos para fabricar metamateriales auxéticos se destacan las técnicas de impresión 3D y cortado láser [48][89]. Dependiendo de las características del material que desea obtenerse, se debe escoger el procedimiento más adecuado. Por ejemplo, la impresión 3D permite lograr estructuras complejas de múltiples geometrías y grosores [90], además de contar con la posibilidad de entrecruzar el polímero utilizado durante o al final del proceso, junto a entregar una distribución correctamente dispersa de aditivos como nanopartículas [91][92].

Sin embargo, la impresión 3D posee la desventaja de requerir que el polímero o composite a utilizar tenga propiedades reológicas suficientes para que pueda fluir, lo que en el caso de algunas siliconas no se cumple, por lo que deben ser modificadas para que funcionen como tinta [48][91]. Lo anterior puede verse agudizado si se añaden nanopartículas, ya que estas modifican el comportamiento del líquido previo al entrecruzamiento.

A modo de comparación, el corte láser trabaja con el material ya fabricado, proveniente de procesos como el moldeo. Lo anterior permite que sea escalable, de bajo costo e independiente de la reología del polímero o composite a utilizar, empleando una alta precisión. Por otro lado, este método puede usarse sólo en superficies de bajo grosor como láminas o placas [90], y la energía empleada podría quemar el material, interfiriendo en sus propiedades finales.

En particular, el producto Ecoflex ha podido ser imprimido en 3D de forma pura [91] y con otras sustancias, como nanopartículas y aditivos para reducir su viscosidad [92], aunque los equipos utilizados para la fabricación son modificados para lograr el material con el diseño requerido, por lo que puede deducirse que es necesario adaptar una impresora convencional para desarrollar elastómeros magnetoreológicos con este método.

2.5 Estado del Arte

Dentro del área de los elastómeros magnetoreológicos, se han publicado estudios en el área de los *microrobots* para su uso como terapias médicas innovadoras, bioingeniería, entre otros. En esta sección se aborda una vista general de algunas características y desafíos relevantes de estos materiales inteligentes, y hacia el final una revisión más detallada de tres estudios que se consideran de relevancia para el presente trabajo, por su relación con conceptos de auxeticidad, métodos de fabricación, alineamiento de nanopartículas o diseño de pruebas experimentales.

2.5.1 Vista General de Polímeros Magnetoreológicos

Los *microrobots* para aplicaciones médicas están compuestos de matrices poliméricas principalmente en base a elastómeros e hidrogeles, donde estos últimos destacan por tener propiedades químicas y físicas similares a los tejidos biológicos, como su capacidad de absorción de agua, nutrientes y otros compuestos. biocompatibilidad de la red polimérica, entre otras características en las que suelen superar a los elastómeros. Sin embargo, los hidrogeles suelen tener menor resistencia a la fractura y flexibilidad, por lo que, dependiendo de la aplicación deseada, se debe escoger un material u otro [48].

Aun teniendo en cuenta lo anterior, existen estudios en hidrogeles magnetoreológicos que abordan desafíos de locomoción y actuación de los *microrobots*. Por ejemplo, se ha desarrollado un dispositivo compuesto por dos tipos de hidrogeles: el primero, sensible a la luz infrarroja, que permite atrapar partículas cuando es estimulada; y el segundo, correspondiente a pequeñas esferas que en su estructura tienen atrapadas micropartículas de magnetita (Figura 17a-b). Estas últimas han mostrado capacidad de retener células vivas y medicamentos de forma exitosa, para luego ser incorporadas al hidrogel sensible a IR [93].

Una vez retenidas las partículas magnéticas con la sustancia de interés, se evita su liberación espontánea. Sumado a ello, se utilizan sistemas de movimiento por electroimanes en tres dimensiones para desplazar al *microrobot*, logrando así llegar la posición deseada gracias a las propiedades magnéticas del compuesto (Figura 17c). Una vez liberado el medicamento o células (Figura 17d), los hidrogeles no están diseñados para ser extraídos por acción de quien ejecuta el tratamiento, sino que estos se degradan en el cuerpo o logren ser excretadas, según las propiedades del material y su tamaño esperado ($> 100[\mu m]$).

Si bien el sistema está compuesto por hidrogeles, el dispositivo de atrapamiento de micropartículas para transporte es una aplicación que podría proyectarse en elastómeros magnetoreológicos, debido a la flexibilidad que presentan estos materiales, y la posibilidad de alineamiento de nanopartículas en la matriz polimérica [81]. Entonces, estos dos factores podrían permitir una actuación semejante a aquella lograda mediante luz infrarroja.

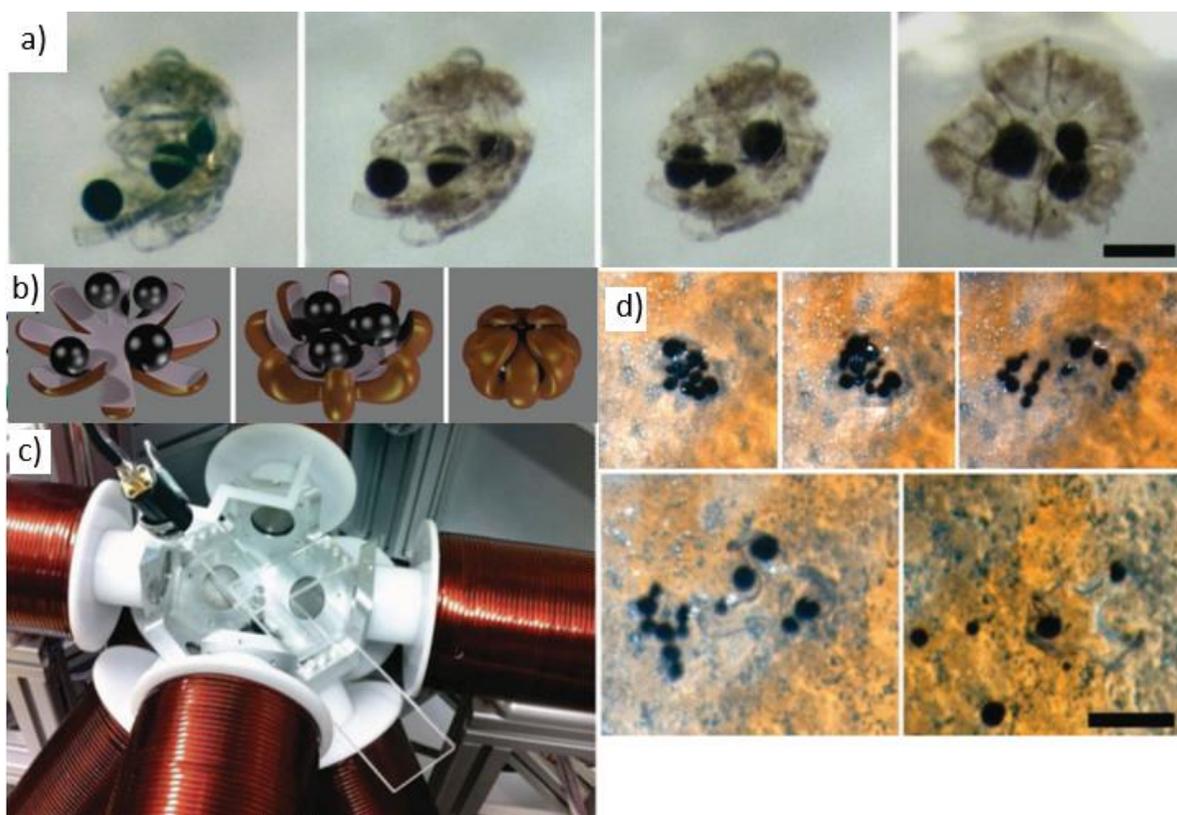


Figura 17: Atrapamiento de microesferas de hidrogeles con nanopartículas de magnetita, barra de referencia $200 [\mu m]$ (a); Esquema del diseño de atrapamiento (b); Sistema de electroimanes para control del dispositivo (en el centro) (c); Liberación de las microesferas al ambiente, barra de referencia $500 [\mu m]$ (d). Extraído de [93]

Ahora, en cuanto a elastómeros magnetoreológicos, existen avances en metodologías para la actuación en campos magnéticos dependiendo del diseño del objeto. Por ejemplo, se han desarrollado dispositivos basados en elastómeros entrecruzados mediante radiación ultravioleta [94], mezclados con micropartículas ferromagnéticas de NdFeB, que se han alineado en diferentes patrones para obtener una respuesta tridimensional. Los compósitos son fabricados mediante impresión 3D, y el polímero se entrecruza una vez que cada capa ha sido alineada correctamente.

Entre los dispositivos sintetizados, destaca un *soft robot* con 8 extremidades en forma de paleta, unidas por una columna plana, que mediante las líneas de alineamiento permite arrastrarse a través de superficies a medida que la dirección campo magnético se gira gradualmente. El proceso queda registrado en la Figura 18, donde se muestra el objeto, perfiles de magnetización, esquema del sistema de actuación y sus pruebas correspondientes.

Este estudio entrega una idea de la potencialidad de obtener elastómeros magnetoreológicos que puedan movilizarse a través del giro en la dirección de un campo magnético, que puede lograrse tanto a través de imanes permanentes, o programando un sistema de electroimanes, tal como se realiza en dicho trabajo. Además, se muestra la versatilidad del método de impresión 3D, al poder conseguir un objeto con diferentes alineamientos de micropartículas.

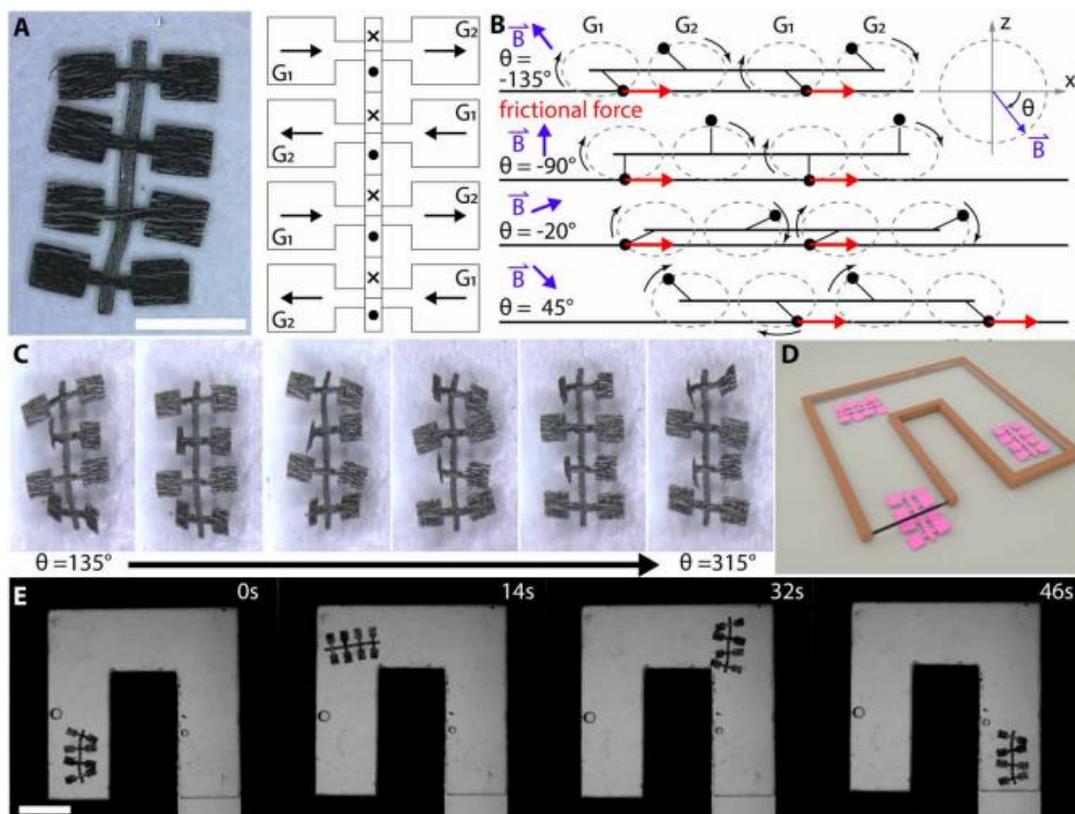


Figura 18: Robot de ocho extremidades planas, basado en elastómero magnetoreológico. Imagen del robot y esquema de los perfiles de magnetización en cada parte, barra de referencia: 2[mm] (a); Representación del movimiento de las extremidades del robot, en función de la dirección del campo magnético aplicado (b); Fotografías aéreas del dispositivo en acción, según el ángulo de dirección del campo (c); Esquema de un microcanal para probar el movimiento del robot (d); Prueba del movimiento del robot a través de un microcanal con aceite de silicona, el que permite mayor lentitud de los movimientos gracias a la viscosidad del líquido, y una mejor apreciación del movimiento debido a sus características reológicas que permiten que el dispositivo flote sobre el fluido, barra de referencia: 2[mm]. Extraído de [94].

Otro estudio de interés trata sobre el desarrollo de un robot nadador basado en elastómeros magnetoreológicos basados en silicona, que gracias a los perfiles de magnetización y la dirección del campo magnético generan un movimiento ondulatorio que logra desplazar el objeto en líquidos [95]. Tal como se puede apreciar en la Figura 19, el método de fabricación es a través del llenado de un molde de forma rectangular con Ecoflex 00-50 mezclado con micropartículas de NdFeB. Una vez que ya haya empezado a curar el polímero, se extrae y se fija en un tubo para que adquiera forma anular, para luego ser alineado en una dirección, con el fin de obtener un perfil de alineamiento oscilatorio a lo largo del dispositivo.

Posterior a ello, en otro molde se fabrican dos marcos hechos únicamente de silicona, para que sean adheridos con pegamento a los extremos del *soft robot*, a modo de hacer dichas secciones más rígidas, y así permitir que los efectos de ondulación sean más pronunciados hacia el centro del material. En la Figura 20 se puede apreciar el comportamiento del dispositivo según la dirección aplicada del campo magnético.

Este estudio provee posibilidades para alcanzar diferentes perfiles de magnetización en un material continuo sin recurrir a métodos como la impresión 3D, y muestra la factibilidad en el uso de siliconas de la gama Ecoflex en elastómeros magnetoreológicos. Además, la potencialidad de ser utilizado en medios acuosos abre la posibilidad de proyectar aplicaciones en el área de la biomedicina, mientras que la utilización de una geometría simple como la rectangular podría hacer más simple el escalamiento hacia tamaños menores como el rango de los micrómetros.

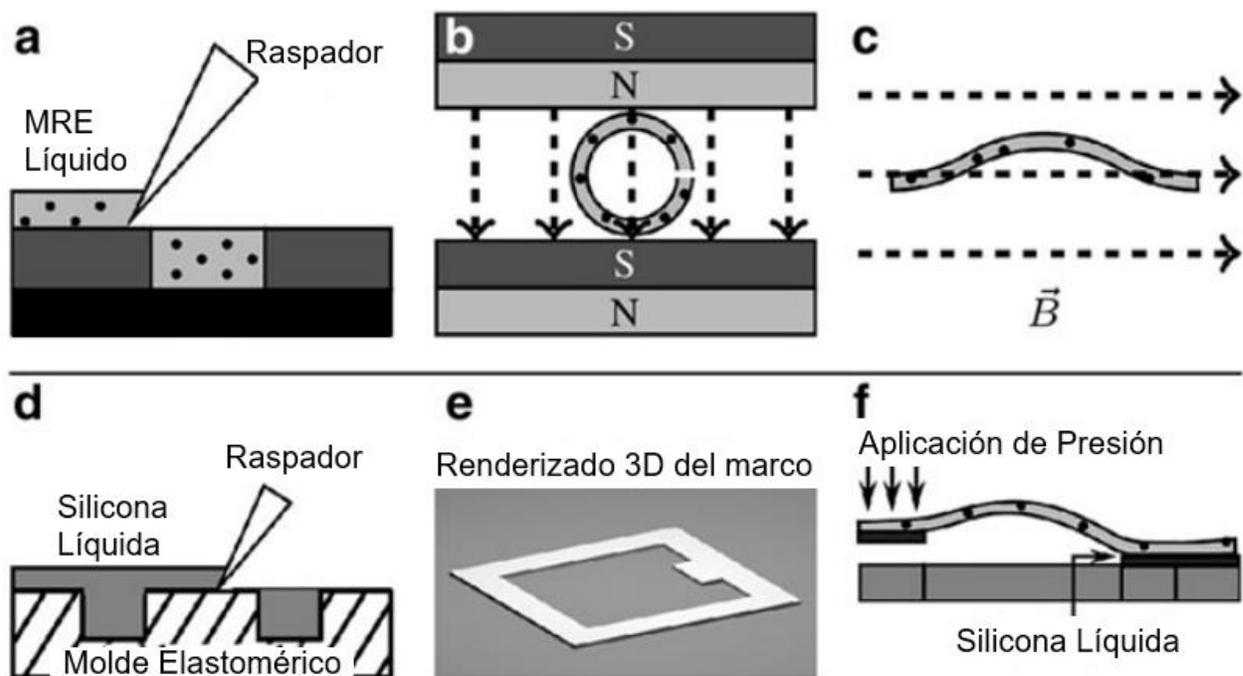


Figura 19: Fabricación de un *soft robot* nadador en base a siliconas magnetoreológicas. Con un raspador se arrastra el compuesto líquido hacia el molde (a); Luego, una vez que inicia el proceso de curado, se fuerza el material a que tome una forma anular, para aplicar un campo lineal sobre este (b); Así, el polímero queda con un alineamiento que le permite ondularse según un campo \vec{B} (c); Por otro lado, se dispersa silicona líquida pura sobre un molde elastomérico (d) que posee una forma de marco (e), para luego adherir con pegamento estas piezas a los extremos del dispositivo, aumentando la rigidez del material en esos sectores. Extraído y traducido de [95].

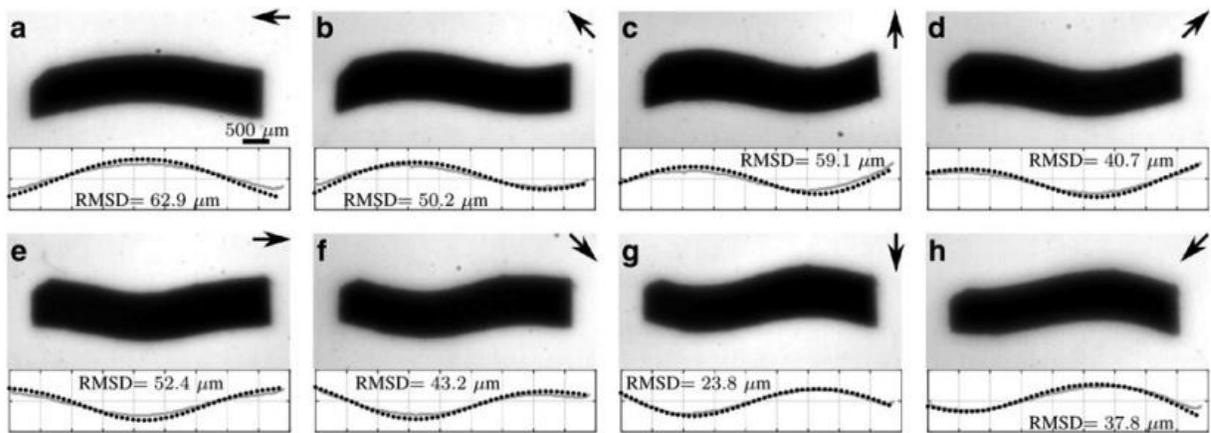


Figura 20: Comparación teórica y experimental de la respuesta del robot frente a diferentes direcciones de campos magnéticos. Entre las imágenes (a-h), pueden apreciarse las flechas que indican la dirección, mientras que RMSD corresponde a la raíz del error cuadrático medio, que viene a representar la desviación entre ambos casos. Extraído de [95].

Por último, se tiene un estudio donde el principal objetivo es simular el funcionamiento de una bomba peristáltica basada en elastómeros magnetoreológicos [96]. Tradicionalmente, estos dispositivos permiten el paso de fluidos mediante la compresión de un tubo flexible mediante un sistema de rodillos giratorios. La motivación del trabajo es diseñar un sistema donde la manguera sea un MRE que pueda comprimirse mediante la acción de un campo magnético, liberando así la necesidad de utilizar baterías o partes móviles, lo que beneficia en cuanto al deterioro de los equipos y en la seguridad de estos.

Tal como puede observarse en la Figura 21, únicamente se requiere de un sistema de abrazaderas u otro elemento que defina límites para la compresión del tubo en un único sector. Los resultados de la simulación arrojan que los tiempos de intermitencia entre la activación de un electroimán y otro dependen del largo l , es decir, de la distancia entre magnetos y abrazaderas, así como del uso de estos últimos en el sistema. El modelamiento sugiere que esta bomba peristáltica permite el paso de fluido en ambas direcciones, a diferencia de los modelos clásicos. En ese sentido, se provee que la actuación de este sistema entrega, sin la necesidad de alineamiento de partículas, nuevas aplicaciones de MREs en el área de biomedicina, industria alimentaria, entre otros.

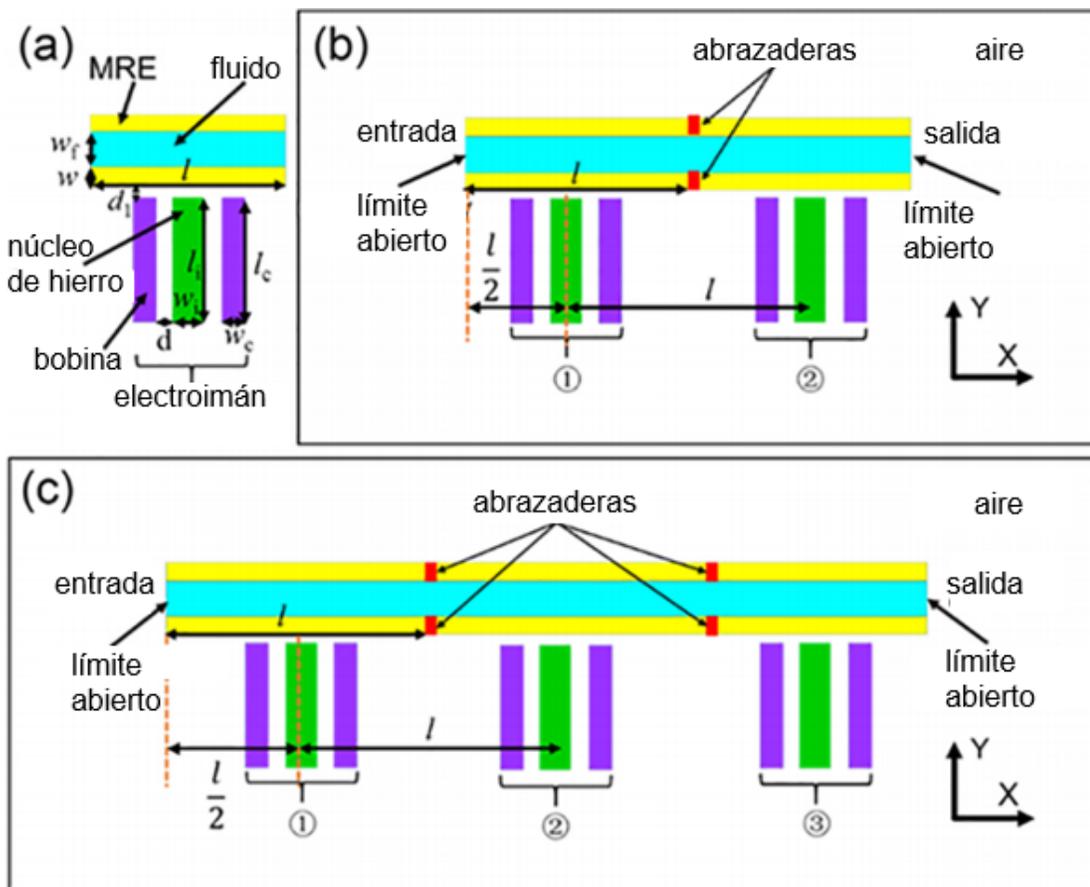


Figura 21: Esquema del diseño de una bomba peristáltica basada en elastómeros magnetoreológicos. Imagen con las dimensiones relevantes y principales componentes del sistema (a); Diseño de una abraza (b); Diseño de dos abrazaderas (c). Extraído y traducido de [96].

2.5.2 Revisión Detallada de Estudios en Elastómeros Magnetoreológicos

A continuación, se revisan en mayor detalle tres estudios relacionados a la fabricación de elastómeros magnetoreológicos basados total o parcialmente en Ecoflex, donde se utilizan metodologías como alineamiento de nanopartículas, impresión 3D y moldeado de muestras. Además, permiten aportar en evidencia de potenciales aplicaciones en áreas como la robótica y biomedicina.

En primer lugar, se reporta un estudio presentado por Kim et al. (2018), donde lograron obtener siliconas magnetoreológicas mediante un sistema de impresión 3D modificado, que mediante la adición de un electroimán antes de la salida del polímero, podía lograr un alineamiento de las micropartículas ferromagnéticas de Nd-Fe-B sin la necesidad de aplicar un campo durante el entrecruzamiento [92]. Lo anterior puede verse representado en la Figura 22.

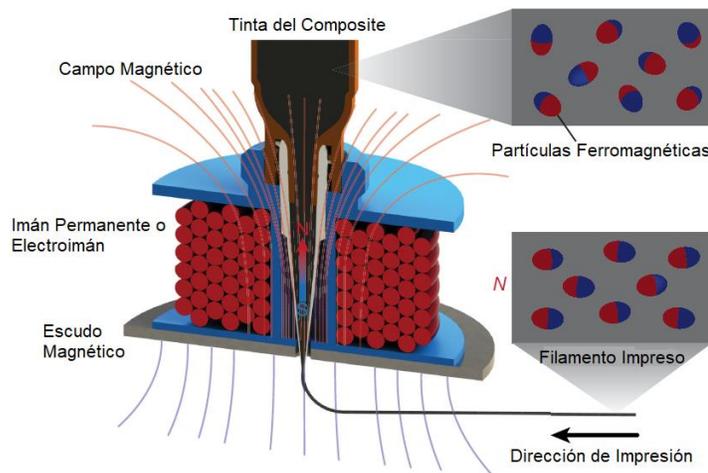


Figura 22: Esquema del sistema de fabricación por impresión 3D de elastómeros magnetoreológicos. Adaptado de [92].

Gracias a este sistema, los autores desarrollaron objetos planos y en tres dimensiones que, según la dirección e intensidad de los campos magnéticos aplicados, podían efectuar acciones propias de un material inteligente, como plegarse, atrapar, enrollarse, avanzar y saltar. Algunos ejemplos de los diseños y la respuesta que logran se encuentran en la Figura 23. Luego, diseñaron un espacio de experimentación consistente en bobinas de cobre que actuaron como electroimanes, dispuestos de tal forma de emitir campos magnéticos en tres dimensiones. La dirección e intensidad fue regulada computacionalmente.

En el esquema (a), se muestra un dispositivo de geometría anular con secciones de nanopartículas alineadas en sentido horario y antihorario, acoplado con un sistema de luces LED que se activan según la dirección del campo magnético, haciendo clara la diferencia de la respuesta del elastómero a este cambio de perturbación. Para este caso y los siguientes, en la zona superior de la figura se encuentra el diseño, y en la inferior su funcionamiento, por lo que las letras indicadas allí se corresponden.

Para el caso de (b), se tiene una figura plana hexápoda con la capacidad de atrapar una pequeña bola cuando le pasa por encima, gracias a su diseño y a la acción de un campo magnético generado por un imán permanente. Además, puede verse que en (c), al rotar constantemente la dirección del campo magnético, este objeto logra enrollarse y avanzar un tramo de 10 [cm], llevando consigo una píldora farmacéutica, para luego desplegarse al final del camino.

El material tridimensional expuesto en (d) posee un diseño auxético para compresión que puede saltar y girar en 90° , debido al alineamiento interno de las nanopartículas. La respuesta es ocasionada por un cambio repentino en la dirección de un campo magnético de alta intensidad, que provoca un efecto de repulsión que se convierte en la fuerza motora de esta acción.

El tiempo de respuesta de los objetos frente a la presencia de un campo magnético rodeaba el orden de las décimas de segundos, lo que consideran es de una rapidez satisfactoria. Además, los patrones utilizados para el diseño de los composites, así como la configuración en el alineamiento de las nanopartículas son cruciales para las funciones de actuación obtenidas por los autores. Se proyecta que este tipo de materiales inteligentes tienen aplicaciones en biomedicina, dispositivos electrónicos flexibles y *soft robots*.

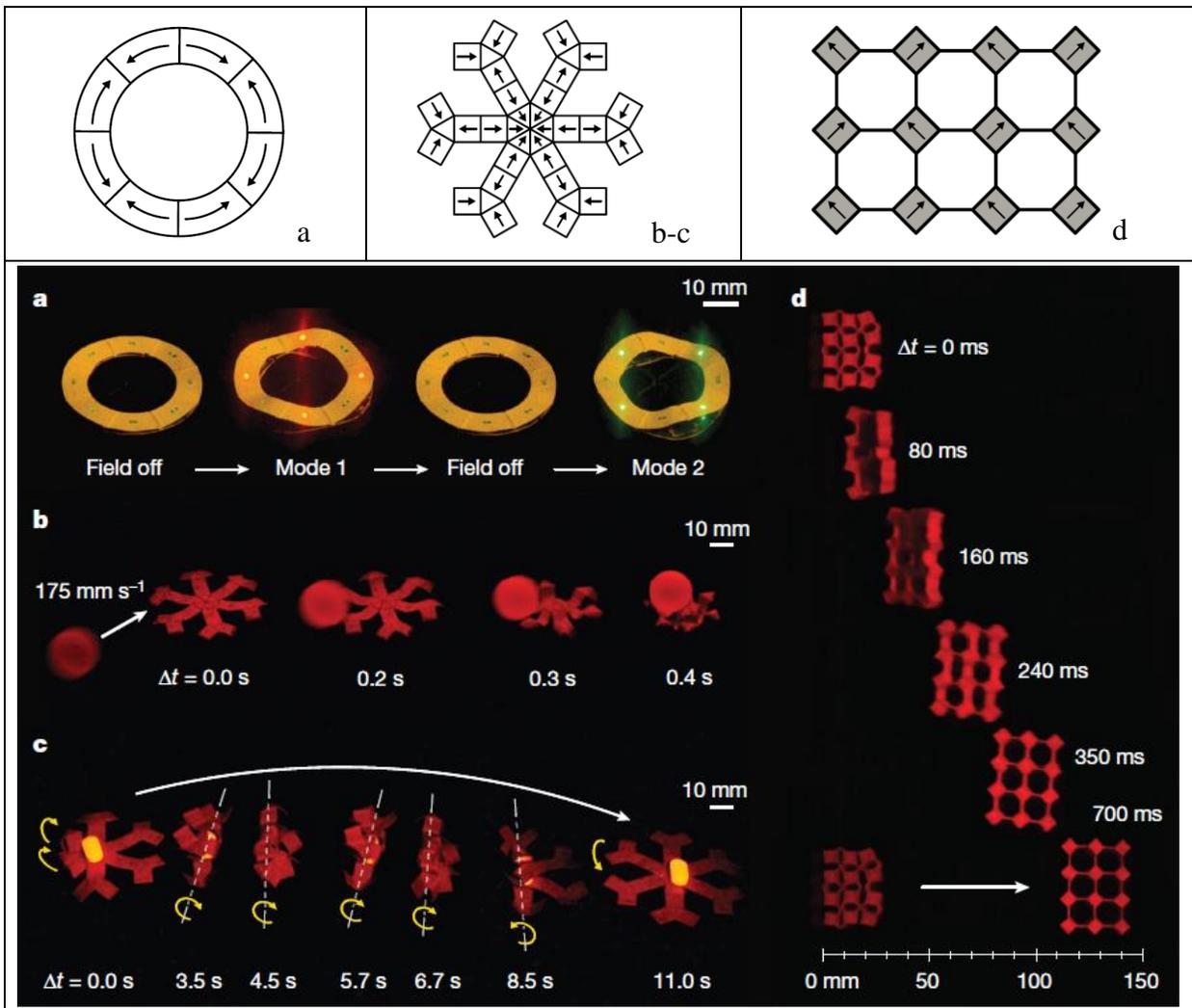


Figura 23: Diseños y respuesta de elastómeros magnetoreológicos impresos en 3D. En la zona superior, puede observarse la forma de cada objeto, así como el patrón de alineamiento de las nanopartículas, donde las letras corresponden a los mismos objetos de la siguiente imagen. En la parte inferior, se encuentran secuencias de la respuesta junto al tiempo, distancia y/o velocidad de cada material. Estructuras (a) anular, (b-c) hexápoda y (d) auxética. Extraído y adaptado de [92].

En el segundo estudio, Lum et al. (2016) exponen una metodología para programar y diseñar el comportamiento de elastómeros magnetoreológicos, mediante un modelamiento matemático de la respuesta del material frente a campos magnéticos [97]. La fabricación se realizó mediante un proceso de moldeado paralelo al alineamiento de las nanopartículas (Figura 24), y consistió en desarrollar dispositivos que imitaran el movimiento de espermatozoides, cilios o medusas.

Para modelar los efectos deseados del material, se parte con la definición de la cinemática objetivo, se representan las condiciones de operación mediante series de Fourier, es decir, el perfil de alineamiento de las nanopartículas, la intensidad y el gradiente del campo magnético aplicado en función del tiempo. Luego, se optimizan los parámetros del modelo matemático, y dichos valores son aplicados para fabricar cada dispositivo.

La respuesta de estos materiales fue evaluada en un sistema de electroimanes con capacidad de modificar el campo magnético en tres dimensiones, donde se realizaron pruebas en funciones de actuación como nadar y desplazarse a través de una interfase líquido-líquido. En la Figura 25 se muestra un esquema del movimiento diseñado y la respuesta obtenida para el caso del cilio, que se encuentra adosado a una pared para que se mantenga en una posición fija.

Como conclusiones, los autores señalan que es posible modelar matemáticamente los cambios de forma de elastómeros magnetoreológicos, abriendo una posibilidad para impulsar el desarrollo de *soft robots* basados en estos materiales, con tiempos de respuesta en la escala de segundos. Debe notarse que el sistema mostrado no ha sido utilizado en órdenes de magnitud menores al milimétrico, pues ni el proceso de moldeo descrito permite alineamientos de nanopartículas con esta precisión, ni la dirección de los campos magnéticos aplicados.

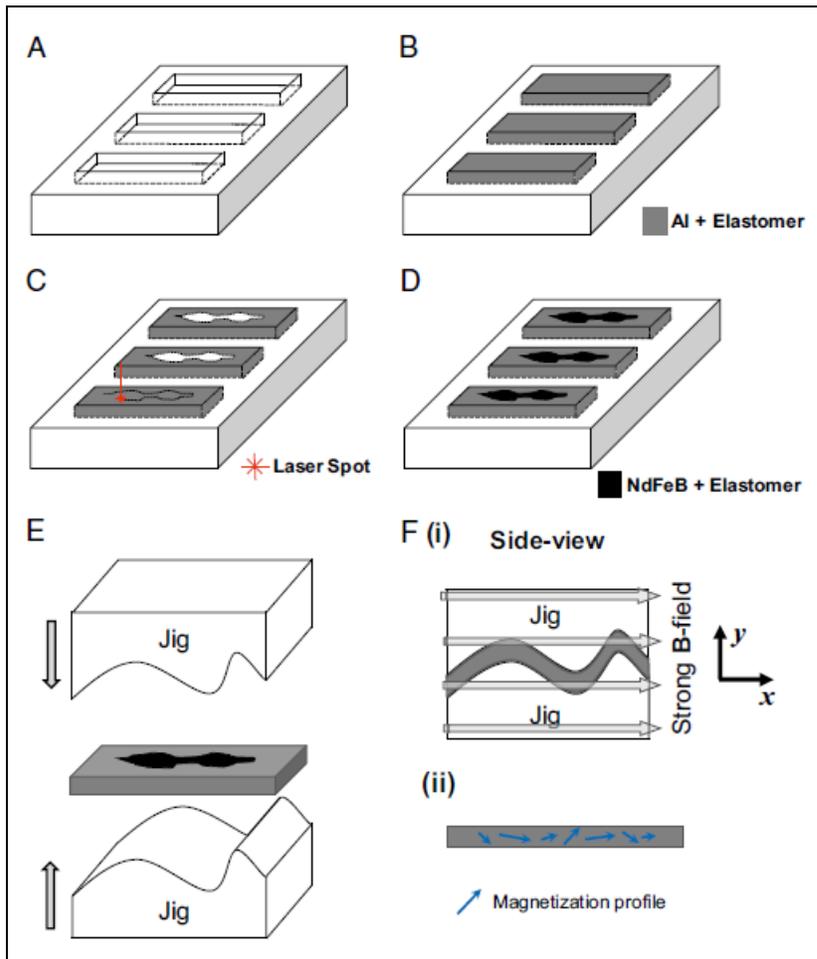


Figura 24: Proceso de fabricación. (a-d) Formación de un molde flexible con una cavidad cortada por láser para añadir la mezcla de la sílica con las partículas magnéticas. (e-f) Aplastamiento del molde mediante dos plantillas, para posteriormente aplicar un campo magnético uniforme que permita extraer el material con el perfil de alineamiento deseado. Extraído de [97].

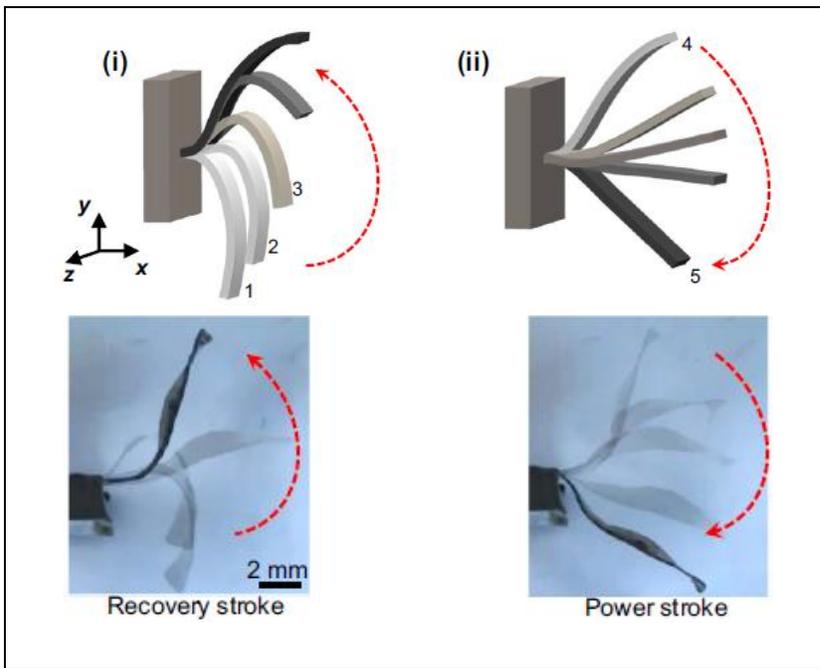


Figura 25: Representación de un cilio artificial. En la parte superior, se encuentra el modelo diseñado para el movimiento que el material debe tener en el tiempo. En la sección inferior se muestra el comportamiento del prototipo creado, similar a lo propuesto. Adaptado de [97].

Finalmente, en el tercer estudio, Hu et al. (2018) desarrollaron un *soft robot* basado en un composite de Ecoflex y micropartículas de Nd-Fe-B. Este dispositivo ha probado ser capaz de generar múltiples funciones de actuación bajo la acción de campos magnéticos, a través de un sistema de electroimanes similar al estudio anterior [98]. El alineamiento de las partículas se describe en la Figura 26, donde el elastómero, preparado mediante moldeado, se enrolla en una varilla de vidrio y es posteriormente sometido a un campo magnético (a). El ángulo β_r indica la posición de la unión de los extremos del material, y define el perfil de alineamiento (b).

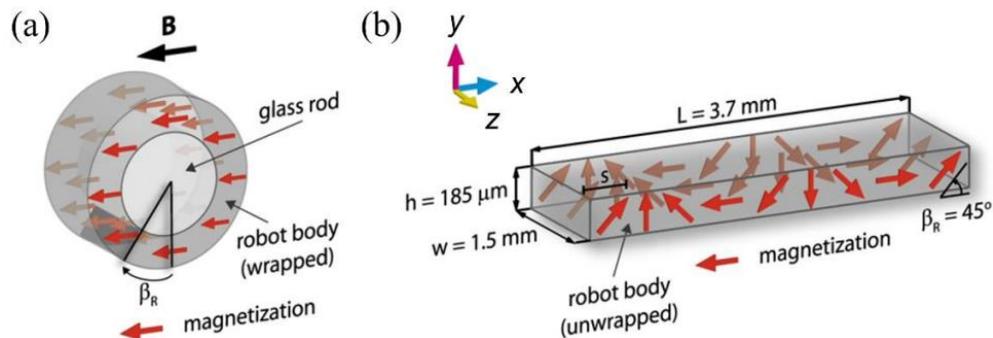


Figura 26: Esquema del proceso de alineamiento de las partículas que contiene el elastómero magnetoreológico, donde puede notarse el efecto del ángulo β_r sobre el perfil de magnetización. Extraído de [98].

Entre algunas de las potenciales funcionalidades del *soft robot* fabricado, se destacan algunas probadas en la Figura 27. En la primera (a), se muestra el dispositivo moviéndose de forma enrollada en una zona de mayor altura desde la que se deja caer. Luego, se arrastra sobre un menisco de agua y continúa nadando. En el segundo caso (b-c), el robot se hunde en el agua hasta llegar al fondo, y posteriormente nada hacia la superficie.

Al seguir avanzando (d), el elastómero sube por el menisco de agua hasta llegar a una plataforma seca, donde un cambio abrupto de la dirección del campo magnético provoca que salte un obstáculo hasta llegar al otro lado. Allí, se utilizan los extremos del material para emular una función de caminata (e), que se convierte gradualmente en un arrastramiento, reptación o movimiento rectilíneo para pasar por dentro de un tubo. En la salida, continúa caminando.

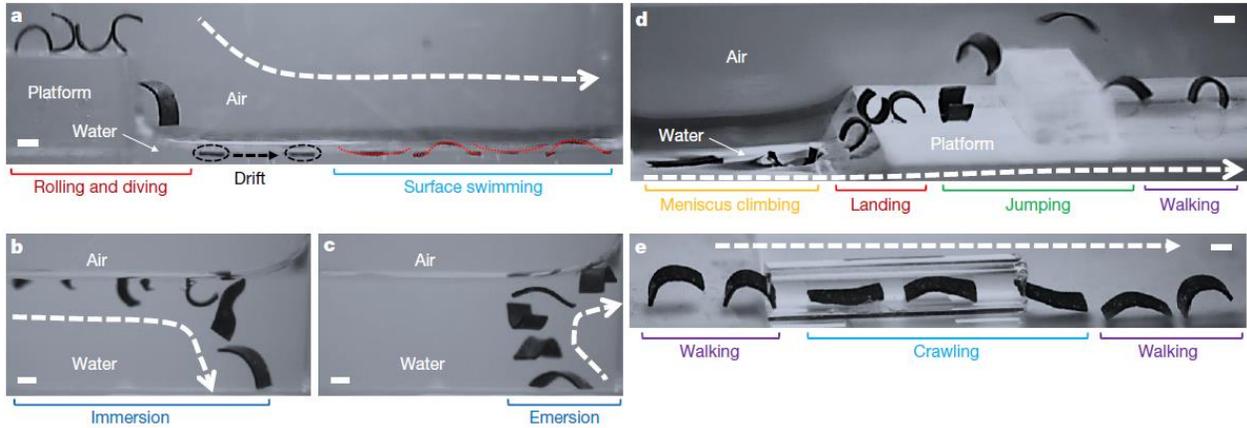


Figura 27: Pruebas de la respuesta a diferentes intensidades y direcciones de campo magnético por parte del soft robot desarrollado por Hu et al. Extraído de [98].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Diseñar e implementar un método de fabricación de compósitos elastoméricos auxéticos, que puedan responder de forma dirigida a campos magnéticos, mediante la adición de nanopartículas magnéticas, y evaluar su aplicación en *soft robots*.

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar elastómeros magnetoreológicos (MREs) basados en siliconas poliméricas mezcladas con nanopartículas magnéticas y evaluar su desempeño mecánico.
- Analizar el efecto de la adición de nanopartículas magnéticas sobre las muestras obtenidas para evaluar su deformación bajo la presencia de campos magnéticos generados por imanes permanentes fijos.
- Evaluar las capacidades de actuación y locomoción de MREs con diseño auxético, a través de la aplicación de campos magnéticos con dirección e intensidad variables generados por imanes permanentes en movimiento.
- Analizar potenciales aplicaciones de los MREs fabricados como soluciones para desafíos en actuación y locomoción en *soft robots*.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Salvo donde sea indicado, todos los experimentos y pruebas fueron realizados en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

4.1 Síntesis de Nanopartículas de CoFe_2O_4

El procedimiento seguido para este caso se basa principalmente en el trabajo de Biswal et al. (2013) con el método de coprecipitación [81]. Los materiales utilizados fueron los siguientes:

- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich
- Cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Merck
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Agua destilada o desionizada
- Etanol al 95%

En un vaso precipitado, se disuelven a temperatura ambiente 2 [mmol] (0,5812 [g]) de nitrato de cobalto (II) hexahidratado y 1[mmol] (0,7959 [g]) de cloruro de hierro (II) tetrahidratado en 100 [ml] de agua, durante 15 minutos con agitación magnética. Luego, se añade lentamente hidróxido de sodio en solución (concentración 1[M], por ejemplo) hasta alcanzar un $\text{pH} \sim 11$, para promover la decantación de las nanopartículas. El tiempo de reacción es de aproximadamente 1 [h] a una temperatura de 80 a 90 [°C], alcanzada gracias a una placa calefactora.

Posterior a la reacción, se fuerza la sedimentación de las nanopartículas con un imán de neodimio, y se realiza un proceso de lavado, que consiste en descartar la solución básica y añadir agua las veces suficientes hasta que se logre obtener un pH neutro. Luego, el último lavado se realiza con etanol, se vuelven a decantar las nanopartículas, se remueve el líquido y el sólido es secado en una estufa a 60 [°C] durante al menos 12 [h]. El producto final que se obtiene posee una apariencia de polvo negro a café. Cabe destacar que el proceso descrito es fácilmente escalable 2 o 4 veces para obtener más ferrita de cobalto en un solo lote.

4.2 Caracterización de las Nanopartículas de CoFe_2O_4

4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este método de caracterización fue realizado con el microscopio LEO 1420VP, propiedad del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Departamento de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Este dispositivo sirve para obtener imágenes en escalas del orden de los 100 [nm], desde las cuales puede obtenerse una estimación de la forma y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, gracias al barrido con un haz de electrones sobre la muestra, los cuales interactúan con los átomos presentes y luego son captados para procesar la imagen deseada [99].

Sumado a lo anterior, con el mismo equipo es posible obtener un análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) para un mapeo elemental, que entrega un análisis cualitativo de la presencia y porcentaje de los átomos presentes en la muestra, al identificar los rayos X característicos producidos por cada átomo tras el barrido con el haz de electrones [99].

4.2.2 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Esta técnica fue aplicada en el Laboratorio de Magnetismo del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, parte del Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA) [100]. El equipo consiste en un sistema de bobinas conductoras que son capaces de generar campos magnéticos uniformes de alta intensidad [101], que permiten magnetizar hasta el punto de saturación las muestras insertadas.

Así, se logra construir la curva de histéresis en un gráfico de magnetización de la muestra en función de la intensidad de campo magnético aplicado, mediante la cual se logra cuantificar la magnetización de saturación, remanencia magnética y coercitividad, cuyos resultados aportan a determinar si las nanopartículas de ferrita de cobalto son ferrimagnéticas de dominio único o múltiple, o superparamagnéticas [65].

4.3 Fabricación de Siliconas Magnetoreológicas

El siguiente procedimiento se enfoca en la fabricación por moldeo de los composites magnéticos, con geometría de placa de 30 x 30 [mm] y 2 [mm] de grosor. Los materiales utilizados se indican a continuación:

- Ecoflex 00-30. Smooth-On, Inc.
- Nanopartículas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$)
- Imanes de neodimio, 35 [mm] de diámetro x 6 [mm] de grosor.

En un vaso precipitado, se añade una mezcla de aproximadamente 26% p/p de nanopartículas de ferrita de cobalto y la parte A del Ecoflex 00-30 (masa: 0,9 [g]), cuya consistencia es similar a la de un fluido de alta viscosidad. Se mezcla manualmente de forma previa, para luego dejarlo en un baño de ultrasonido durante al menos 15 [min], con el fin de mejorar la dispersión del sólido en la silicona. Posteriormente, se añade la parte B del Ecoflex 00-30, correspondiente al catalizador de platino que permite la reacción de hidrosililación para el entrecruzamiento. Dado que las partes A y B del polímero deben añadirse en una misma proporción, es decir, se deben agregar 0,9 [g] de la parte B, el producto final posee un 15% p/p de ferrita de cobalto.

Al igual que la primera vez, se mezcla manualmente y se vuelve a dejar en el baño de ultrasonido, esta vez no más de 10 [min] ya que el entrecruzamiento está en curso y no se debe manipular por más de 45 [min] a temperatura ambiente [54]. Luego, la silicona -aún líquida- se vierte en un molde negativo de Ecoflex fijo en una placa Petri plástica con las dimensiones mencionadas al inicio. Si no se desea alinear las nanopartículas, se deja reposar durante 1 [h] a temperatura ambiente para mantener el estado líquido y promover la mayor liberación de burbujas de aire posible. Finalmente, se lleva a termina el curado durante 1,5 a 2 [h] en una estufa a 60 [°C].

En caso de que se desee alinear las nanopartículas, se cuenta con un tornillo mecánico modificado, con la capacidad de mantener dos imanes de neodimio enfrentados entre 50 y 70 [mm] aproximadamente, generando un campo magnético similar al expuesto anteriormente en la Figura 15, que es capaz de movilizar las nanopartículas de ferrita de cobalto en la matriz polimérica, y así obtener una silicona con estos sólidos alineados. Para comprobar la eficacia de este procedimiento, se toman fotografías a contraluz de las muestras con una cámara semiprofesional Nikon D5300.

4.4 Medición de Propiedades Mecánicas

Para esta sección, se comparan muestras de las mismas dimensiones de la sección anterior, de Ecoflex 00-30, y las siliconas magnetoreológicas con nanopartículas dispersas aleatoriamente o alineadas. Mediante un ensayo de tracción realizado por el equipo Instron EMIC 23-5D, es posible obtener una curva de esfuerzo-deformación con el fin de estimar el módulo de Young, así como los parámetros del punto de fractura de cada muestra.

Dado que las muestras no siguen las dimensiones requeridas en las normas de ensayo de tracción tradicionalmente utilizadas, es importante notar que la prueba se realiza con una velocidad de 50 [mm/min] a temperatura ambiente, y se repiten 3 veces por cada tipo de muestra. Los datos son entregados y procesados por el *software* de la máquina en formato .xlsx (Microsoft Excel®).

Con ello, se obtienen datos de extensión en el eje de tracción (en [mm]), porcentaje de deformación (en [%]) y esfuerzo (en [MPa]). Así, es posible realizar un ajuste paramétrico para obtener el Módulo de Young (G_0), representada como la constante de la Ecuación 3, presentada por Varga et al. [102], que relaciona el esfuerzo (σ_{el} , en [MPa]) en función de la tasa de deformación $\lambda_x = h_x/h_0$, donde h_x (en [mm]) es el largo de deformación a medida que ocurre la tracción, y h_0 (en [mm]) es el largo original de la muestra:

Ecuación 3: relación entre el esfuerzo σ_{el} y la tasa de deformación λ_x , con el módulo de Young G_0 como constante del modelo. Extraído de [102].

$$\sigma_{el} = G_0(\lambda_x - \lambda_x^{-2}) = G_0D$$

Allí, el término $(\lambda_x - \lambda_x^{-2})$ es agrupado en una única variable llamada D, con el fin de simplificar el ajuste paramétrico en uno de tipo lineal, donde G_0 es la pendiente de la recta obtenida con los datos experimentales.

4.5 Fabricación de Muestras Auxéticas por Corte Láser

Este proceso fue realizado en el Laboratorio B09 del Área de Ingeniería e Innovación de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Este espacio cuenta con una cortadora láser Epilog Legend 360, que permite cortar diversos materiales, entre los cuales se encuentran cauchos y elastómeros. El equipo es conectado a una alimentación de CO_2 , que permite la excitación de estas moléculas para que liberen los fotones que emiten la luz del láser. Además, existe un sistema de enfriamiento por aire mediante un compresor debido al calor liberado por el proceso [103].

Previamente, se escoge el diseño auxético de cortes perpendiculares, similar al tercero mostrado en la Tabla 4. El modelo es dibujado en el programa Solid Edge 2019, y cada cuadrado está fijado para tener una dimensión aproximada de 3 x 3 [mm], quedando un objeto con 10 x 10 cuadrados. Esta plantilla es llevada al *software* del equipo, para luego colocar el elastómero en la zona de corte. Es importante notar que deben ajustarse parámetros de velocidad, potencia y frecuencia del láser, de tal forma de no quemar o dañar el material.

En base a lo observado, dado que los cortes en los extremos suelen tender a romper el elastómero, las muestras finales se modifican para que queden con una dimensión de 24 x 30 [cm], es decir, de 8 x 10 cuadrados. Al estirarse, el diseño debe presentar un comportamiento de cuadrados rotatorios.

4.6 Ensayos de Tracción Mecánica y Magnética en Muestras Auxéticas y Continuas

Una vez fabricadas las muestras auxéticas y continuas, se procede a realizar un ensayo de tracción mecánico que permita obtener el coeficiente de Poisson (ν) alcanzado, al medir la deformación en los ejes transversales, compararlos con las dimensiones originales (quedando representados por ε_x , ε_y o ε_z), y finalmente aplicar la Ecuación 2, correspondiente a la mostrada en el capítulo 2.1:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$$

Respecto a la metodología de los ensayos para obtener este parámetro, en primer lugar, se utiliza el equipo Instron EMIC 23-5D para aplicar una tracción mecánica vertical, donde se estira el material a una tasa de 50 [mm/min] hasta un punto donde se observe que los cuadrados rotatorios del elastómero no puedan seguir moviéndose, quedando totalmente extendidos. Se registran datos de deformación en 4 puntos de extensión diferentes, cada 0,5 [cm] de estiramiento en la dirección de tracción.

En segundo lugar, se reemplaza el sujetador inferior del equipo Instron EMIC 23-5D por un imán de neodimio, con el fin de lograr una tracción vertical por campo magnético. Gracias a que un extremo del material queda libre, es posible determinar la carga (medida en [N]) que ejerce el magneto sobre las muestras continua y auxética, así como la extensión en el eje de deformación logrado. Se recogen valores en 6 distancias diferentes a través del experimento.

En la Figura 28 se encuentra una fotografía del equipo Instron (a), tanto para el ensayo de tracción mecánico (b) como el magnético (c). Las medidas de extensión en cada eje son tomadas desde el centro de cada muestra, a través de un video que registra los experimentos, siendo procesados posteriormente según las proporciones de imagen. Los valores de carga ejercida por el imán son registrados a través del *software* del equipo directamente.

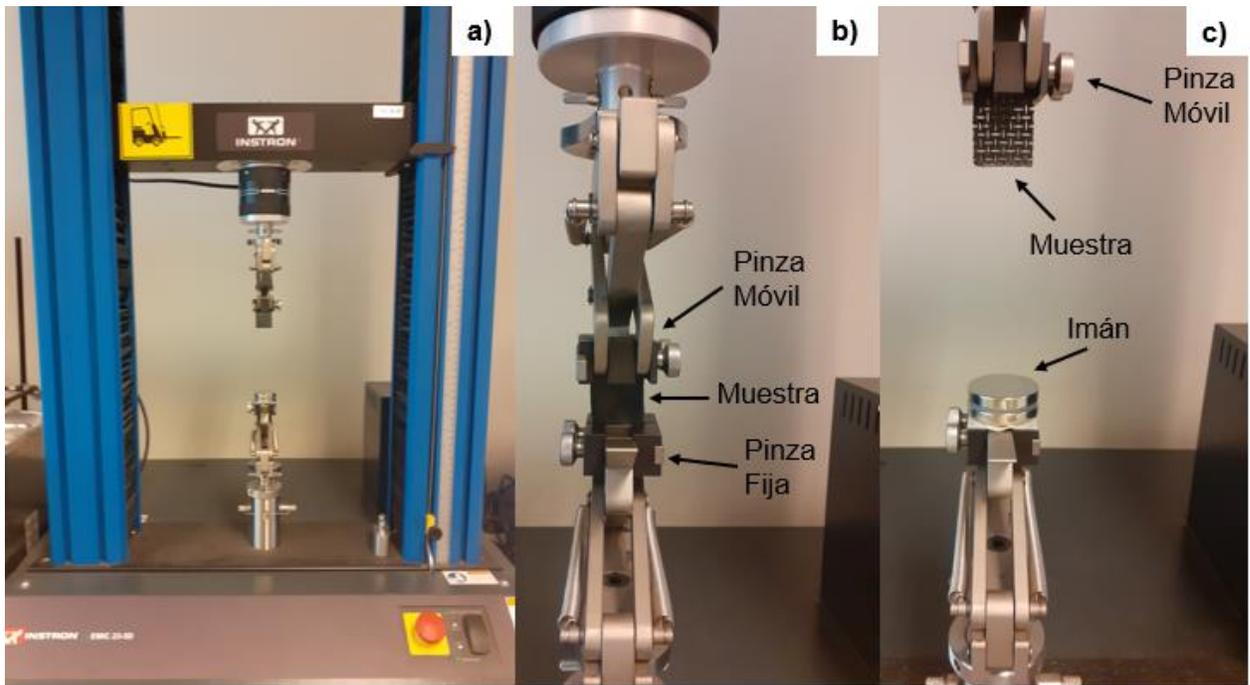


Figura 28: Montaje experimental para los ensayos de tracción mecánica y por campo magnético. (a) Fotografía del equipo Instron EMIC 23-5D utilizado para las pruebas. (b) Esquema del montaje de la prueba de ensayo de tracción mecánico para la medición del coeficiente de Poisson, donde la muestra es sujetadas por dos pinzas, una inferior y fija y otra superior y móvil, que produce la tracción. (c) Esquema del montaje de la prueba de ensayo de tracción magnético, donde la pinza móvil que sujeta la muestra desciende para acercarla al imán en la sección inferior.

4.7 Estudio de Respuesta Remota Frente a un Campo Magnético Móvil

El propósito de estas pruebas es comparar preliminarmente la flexibilidad entre los elastómeros sin cortes y con el diseño auxético. En primer lugar, se estudia la respuesta del compuesto frente a un campo magnético ortogonal a la dirección de avance. Con un tornillo mecánico modificado (Figura 29), se instala un imán de neodimio en el extremo fijo, y el elastómero en el móvil, con un extremo libre. De forma manual, se acerca el material para probar si el extremo suelto se levanta en presencia del campo magnético, quedando en posición horizontal.

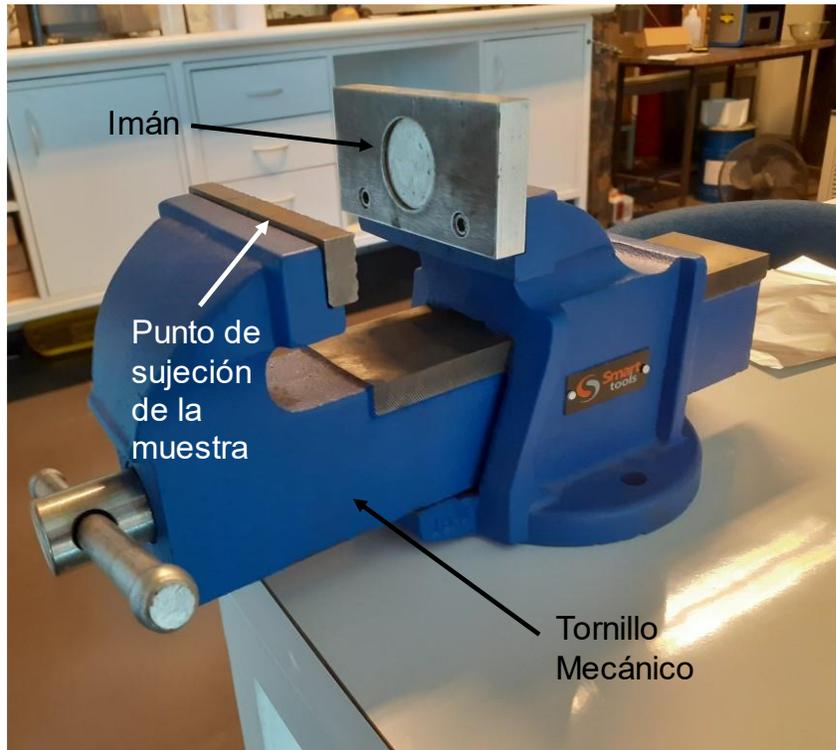


Figura 29: Tornillo mecánico modificado con un imán en el extremo fijo.

En segundo lugar, se realiza un ensayo donde se fija el elastómero en un extremo, dejando el otro libre apuntando al suelo. Luego, se procede a acercar de forma vertical un imán de neodimio, que debe atraer a la muestra sin contacto directo y apuntando con su cara radial siempre al extremo libre de esta, y lograr girar en 270° el extremo móvil para que quede sobre la superficie. Una vez realizado esto, se aleja el magneto y debe observarse si el material vuelve a su posición inicial o no. Puede verse un esquema del diseño experimental en la Figura 30.

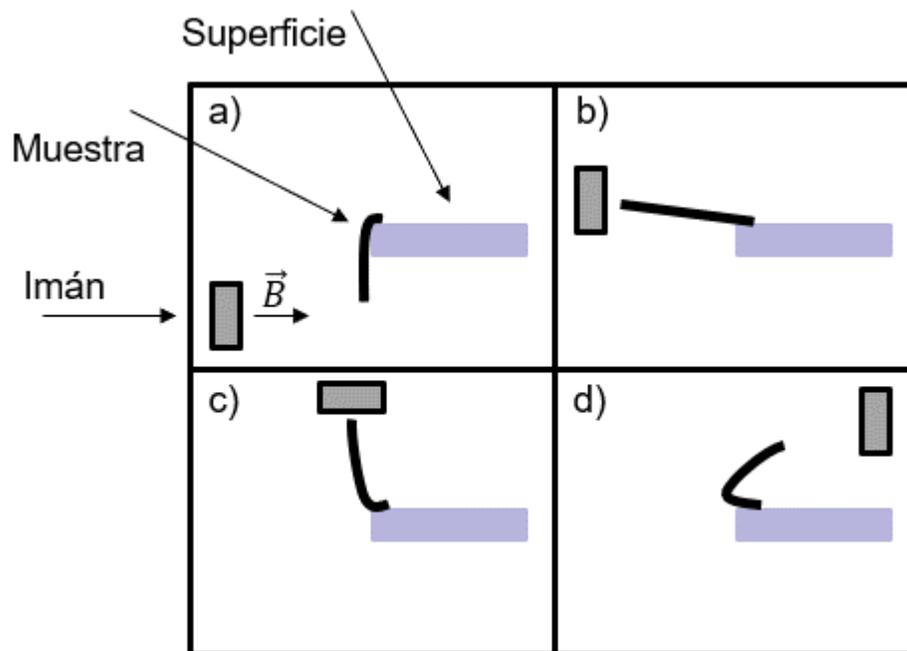


Figura 30: Esquema experimental del estudio de flexibilidad estructural. Allí, se tiene un imán que gira en torno al límite de una superficie donde se encuentra adherida la muestra. A medida que el magneto avanza (a-d), el campo \vec{B} que produce ejerce una fuerza de atracción sobre el MRE, siguiéndolo hacia donde se dirija. Llegada la última parte (d), el imán se aleja y existirían dos opciones: que la muestra vuelva a (a), o que se mantenga doblada y caiga sobre la superficie. Elaboración propia.

4.8 Estudio de Locomoción Unidireccional en Superficie Horizontal

En esta sección, se pretende probar la actuación del elastómero en el caso de locomoción horizontal, y comparar los casos continuo y auxético. Para ello, se disponen de dos pruebas: sin obstáculos y con obstáculos tipo escalón.

4.8.1 Pruebas sin Obstáculos

Se diseñó un dispositivo controlado a través de Arduino, en base a piezas entregadas por el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile, con el fin de diseñar una plataforma horizontal sobre un sistema móvil de imanes. El objetivo es determinar la velocidad con la que las muestras avanzan por un tramo de 10 [cm], impulsados por un imán de neodimio que se mueve por debajo de la plataforma gracias a dos motores *stepper* en paralelo. El montaje experimental puede verse en la Figura 31 y Figura 32.

La importancia de los motores *stepper* o paso a paso, radica en que son equipos que permiten rotaciones de eje precisos, en ángulos que pueden llegar al orden de 1° . Además, tienen la característica de poder girar en ambas direcciones, y de poder ser controlados a través de circuitos digitales, por lo que resultan de alta importancia en aplicaciones ligadas a robótica, pues así el motor puede programarse para rotar de forma precisa sin requerir sensores adicionales [104].

Este equipo es manejado a través de una placa *CNC Shield*, que se conecta a un computador con el software de Arduino, desde el cual se habilita la aplicación *Universal G-Code Sender*, para enviar comandos en formato *G-Code* y así configurar los cambios de posición y velocidad del equipo [105]. En el Anexo A: Funcionamiento de Comandos tipo G-Code, se encuentra un detalle del funcionamiento de este tipo de comandos a lo largo de las pruebas realizadas en este trabajo. Este proceso y el de las próximas secciones, se registra con una cámara Nikon D5300.

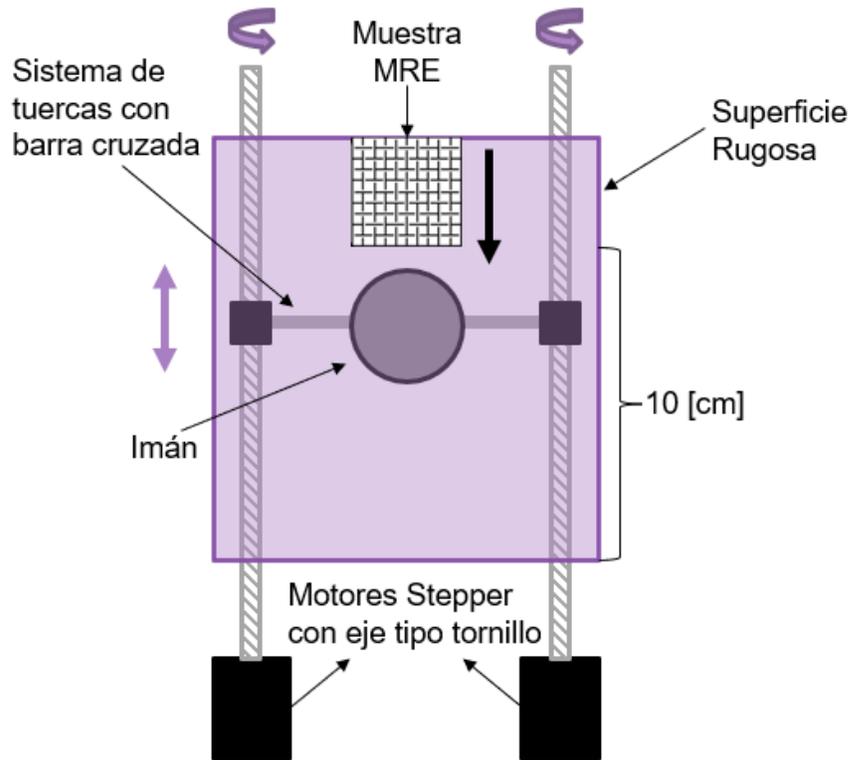


Figura 31: Diseño de la prueba de locomoción rectilínea sin obstáculos. Vista aérea. La flecha morada indica direcciones de desplazamiento del imán, mientras que la flecha negra muestra el desplazamiento resultante de la muestra, la que está depositada sobre una superficie, mientras el imán y los motores se encuentran debajo de ella.

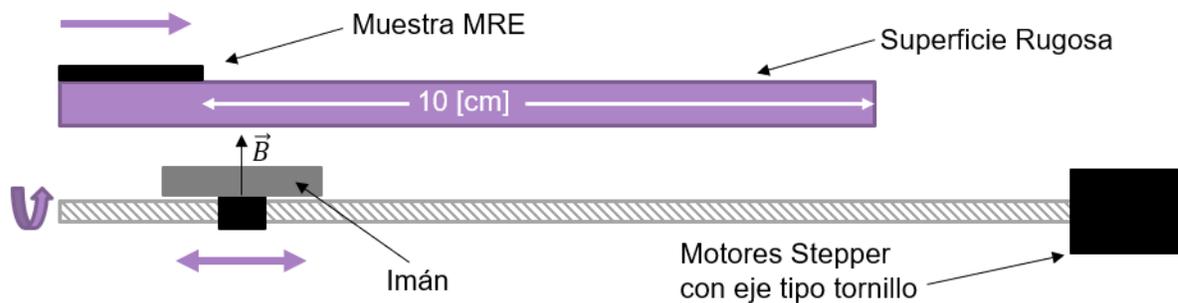


Figura 32: Diseño de la prueba de locomoción rectilínea sin obstáculos. Vista lateral.

En primer lugar, se instala un imán permanente sujeto a un sistema de barras cruzadas que se encuentran conectadas mediante tuercas a ambos motores *stepper*. Luego, se instala la muestra en un extremo de la superficie horizontal, y mediante el movimiento paralelo ida y vuelta del imán se busca que la muestra sea sujeta a fuerzas de atracción y repulsión, las que se generan según la posición del magneto -y, por tanto, de las líneas de campo- respecto a la del elastómero.

Este movimiento es guiado gracias a la programación de una lista de comandos tipo *G-Code*. Dado que en pruebas preliminares se pudo notar que las muestras con cortes auxéticos y sin cortes difieren en su respuesta a campos magnéticos, se crea una lista de comandos ajustada empíricamente para cada caso, y se utilizan ambas para conocer cómo se comportan frente a diferentes velocidades de avance del imán.

Los comandos entregados al sistema permiten que el imán se acerque y se aleje constantemente de la muestra, aunque como esta debiera avanzar con estos desplazamientos, la programación de los códigos debe tener como restricción que siempre el movimiento de ida sea mayor al de vuelta, dejando un desplazamiento neto positivo, logrando así seguir al elastómero satisfactoriamente.

Los resultados entregados en esta sección son, para la muestra continua y con cortes auxéticos: tiempo que tarda en cruzar 10 [cm] en ambas listas de comando; y velocidad promedio de cada experimento. Con ello, se busca establecer si la propiedad auxética permite una locomoción rectilínea más veloz, además de estudiar los fenómenos que rigen las respuestas de estos materiales frente a un campo magnético en movimiento.

4.8.2 Pruebas con Obstáculos

En este caso, se modifica la superficie original para instalar dos escalones de 2 [mm] cada uno, los cuales deben ser superados gracias al efecto de levantamiento mostrado en la subsección anterior. La nueva configuración se muestra en la Figura 33. Se toma y registra el tiempo de cada tramo, y también se crean dos plantillas de comandos ajustados empíricamente para el caso sin cortes y auxético. El principio de movimiento por locomoción rectilínea generado a través del campo magnético del imán es el mismo que para la subsección anterior.

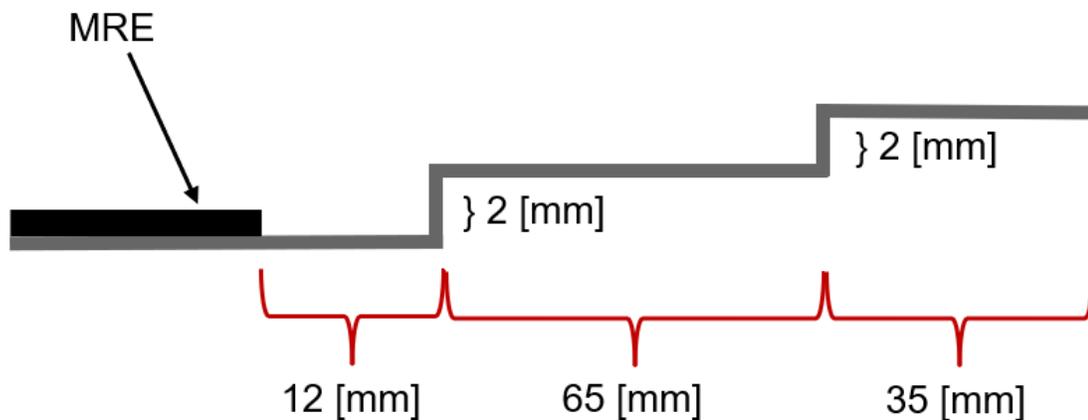


Figura 33: Esquema de la superficie utilizada para la prueba con obstáculos tipo escalón. Las proporciones han sido distorsionadas para enfatizar la presencia de los escalones.

4.9 Estudio de Locomoción por Enrollamiento

Esta prueba tiene como propósito analizar una segunda opción de locomoción, como tipo de actuación frente a campos magnéticos. Así, el enrollamiento de las muestras busca obtener una segunda función con diferentes características. Los esquemas de las pruebas se encuentran en la Figura 34 y Figura 35, que fueron realizadas sobre una superficie de horizontal, utilizando un desplazamiento y una rotación del imán de manera manual.

Inicialmente, se sitúa la muestra en un extremo de la superficie horizontal, y por debajo de esta se acerca un imán permanente. Siguiendo el sentido de avance mostrado en los esquemas de diseño experimental, el magneto se gira de forma antihoraria mientras se aleja del elastómero en dirección horizontal. Con esto, se busca que los cambios en la dirección del campo magnético, sumado a los movimientos de posición de este, afecten a la muestra tal que esta pueda avanzar a través de la superficie.

Por otro lado, también se pretende estudiar si, además del movimiento lineal, se puede lograr que el elastómero se mueva a través de ambos ejes del plano, mediante inclinación o un viraje. Del mismo modo, se investiga la capacidad del desplazamiento en reversa, que consiste en girar el imán de forma horaria, en dirección contraria a la mostrada por las figuras. Con ello, es posible determinar si este tipo de locomoción permite una total movilidad sobre un plano.

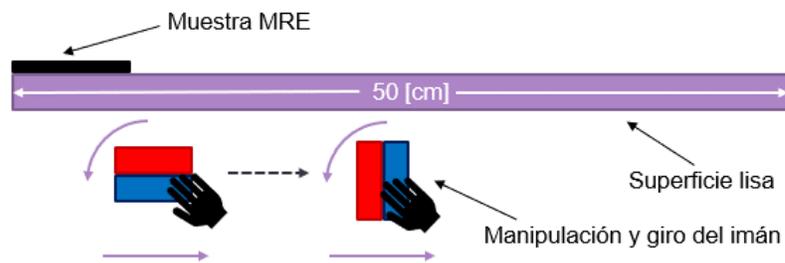


Figura 34: Diseño de la prueba de desplazamiento por enrollamiento. Vista lateral.

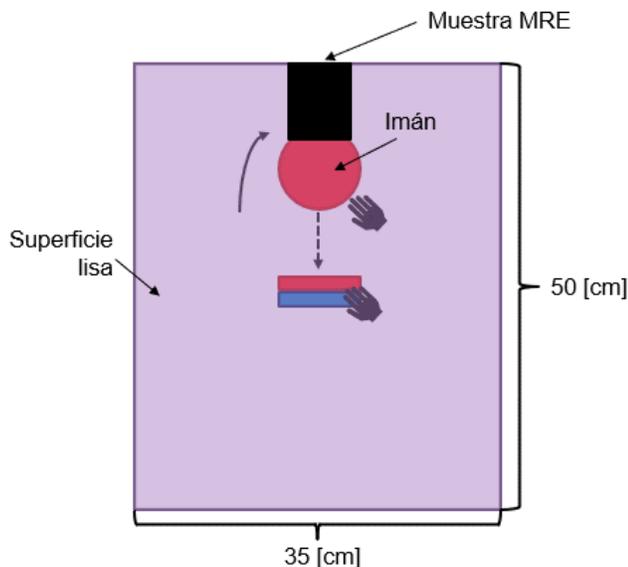


Figura 35: Diseño de la prueba de desplazamiento por enrollamiento. Vista aérea.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Caracterización de las NPs de Ferrita de Cobalto

A continuación, se presentan en la Figura 36 las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la síntesis de ferrita de cobalto. En estas, puede notarse que las partículas poseen un aspecto granular y tienen tamaños variados entre 7 [nm] y 60 [nm], aproximadamente. Otra observación, es que el material se encuentra aglomerado, por lo que se dificulta obtener una correcta estimación del tamaño de partículas. De todos modos, es posible aseverar que el rango presentado está incluido principalmente en la categoría de nanopartículas ferrimagnéticas de dominio único (radio crítico es aprox. 70 [nm]), junto a una menor proporción con comportamiento superparamagnético [83].

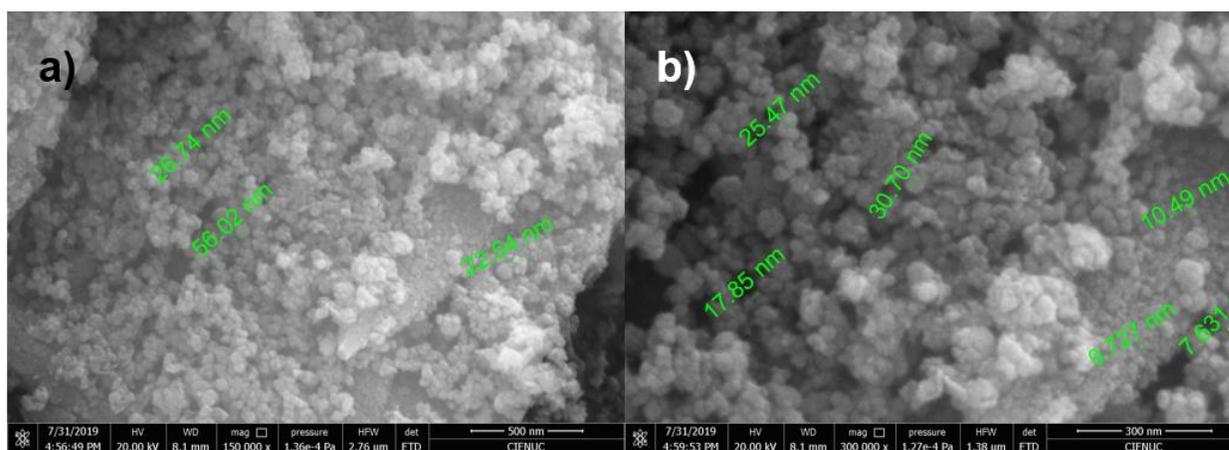


Figura 36: Microscopía electrónica de barrido de la ferrita de cobalto sintetizada por el método de coprecipitación. (a) Aumento de 500 [nm], (b) Aumento de 300 [nm].

Por otro lado, se muestra en la Figura 37 el análisis de dispersión de rayos X (EDS). En este, puede notarse la presencia de cobalto, hierro y oxígeno, componentes atómicos de la ferrita de cobalto. Sin embargo, las proporciones teóricas atómicas (1:2:4) no se condicen con las experimentales encontradas, ya que se detecta una mayor presencia de hierro y oxígeno respecto a la medida para el cobalto. Además, se encuentra presencia de carbono y cobre, los cuales son característicos de la preparación de la muestra para el análisis.

La discordancia mencionada puede ser explicada por diversos factores. En primer lugar, puede notarse que los *peaks* del hierro y cobalto se sobreponen alrededor de 0,7 y 7 [keV] tal como es esperado teóricamente [106], por lo que el equipo pudo haber interpretado incorrectamente las proporciones en la presencia de estos dos átomos. Dado que ambos átomos se encuentran empacados en una estructura cristalina, se vuelve más sensible a este error.

Respecto al oxígeno debe tenerse en cuenta que, debido a su bajo número atómico, se ve dificultado su análisis por la baja capacidad de ionizarlo cuando está enlazado a sustancias más pesadas. Por lo tanto, en la operación de esta herramienta suele existir una estimación indirecta del porcentaje atómico, es decir, se resta del porcentaje total de los demás compuestos que se saben presentes de antemano (cobalto, hierro, carbono, cobre) [107]. Por otro lado, el exceso de oxígeno

también puede ser explicado por la presencia de oxidación en la muestra o la superficie sobre la cual se posiciona [107]. Cabe destacar que, de todos modos, el *peak* del oxígeno alrededor de 0,5 [keV] se condice con la teoría [106].

Por lo tanto, otro factor crucial es el de manipulación del equipo y preparación de la muestra, donde posibles contaminaciones pueden también inducir a ruido en los datos obtenidos. Así, el análisis EDS realizado sólo puede ser visto de forma cualitativa, y se entiende que, para obtener valores más fidedignos, deben estudiarse más sectores de las muestras, así como emplear análisis estadísticos que permitan resolver la sobreposición de los *peaks* y ajustar las mediciones realizadas para el oxígeno.

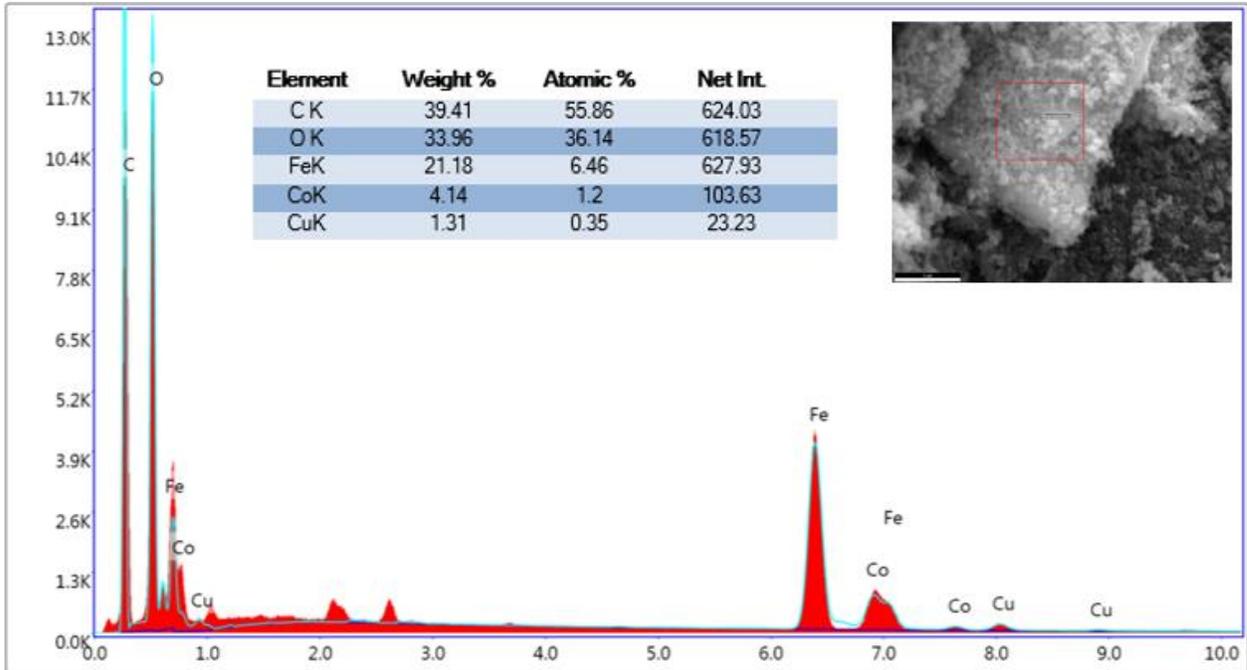


Figura 37: Análisis EDS de las nanopartículas de ferrita de cobalto. La superficie analizada está marcada en rojo en la imagen SEM. El eje X posiciona los *peaks* en [keV].

Para corroborar las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas inferidas con las imágenes SEM, se muestra la magnetometría de muestra vibrante (VSM) realizada en la Figura 38. De este gráfico de histéresis, pueden extraerse tres valores principales: la coercitividad (H_c), con un valor de 362 [Oe]; la remanencia magnética (M_r), medida en 27,8 [emu/g]; y la magnetización de saturación (M_s), estimada en 54,3 [emu/g].

Estos parámetros se pueden comparar con otros estudios mostrados en la Tabla 5, donde se reportan valores de tamaño de nanopartícula, H_c , M_r y M_s . Primero, se muestra el estudio realizado por Biswal et al. (2013), donde se sintetizan nanopartículas en el dominio superparamagnético. Por otro lado, en las otras dos investigaciones se presentan resultados correspondientes a nanopartículas de ferrita de cobalto ferrimagnéticas de dominio único.

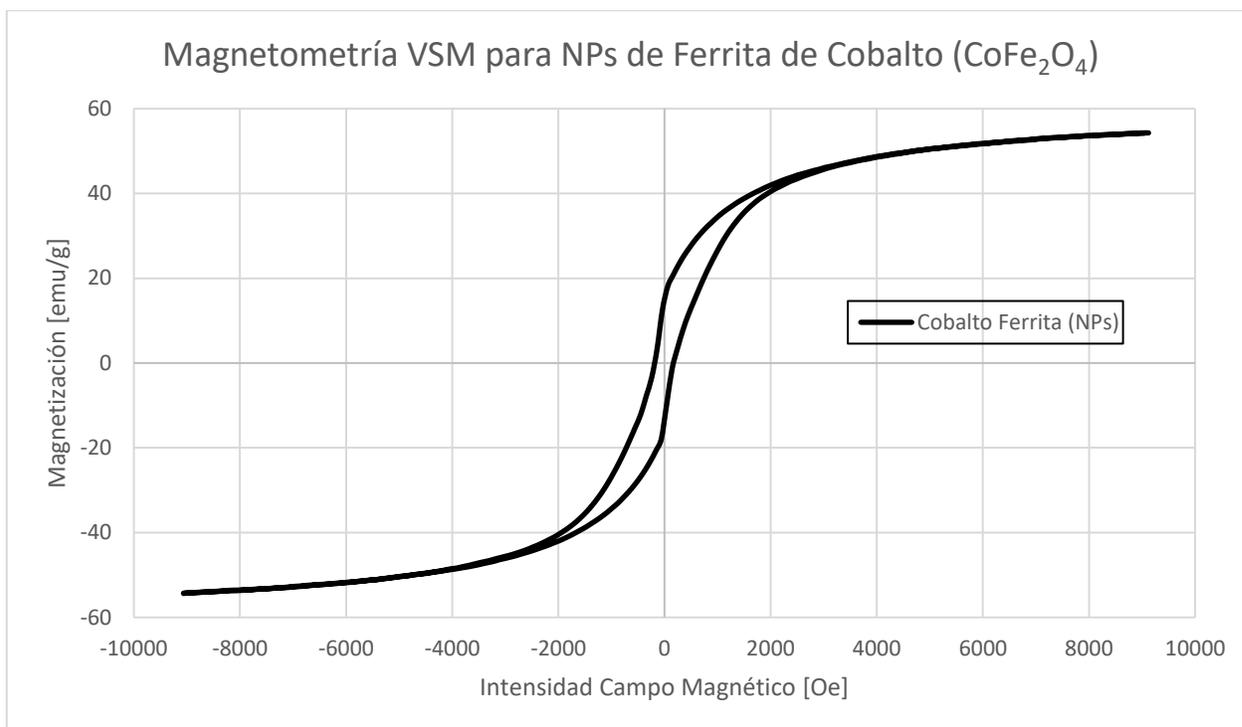


Figura 38: Magnetometría de muestra vibrante de las nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas.

Tabla 5: Comparación de valores de tamaño de partícula, coercitividad (H_c), remanencia magnética (M_r) y magnetización de saturación (M_s), entre el presente estudio y otras investigaciones.

| Estudio | Tamaño [nm] | H_c [Oe] | M_r [emu/g] | M_s [emu/g] |
|-------------------------|-------------|------------|---------------|---------------|
| Memoria de Título | 7 – 60 | 362 | 27,8 | 54 |
| Biswal et al. [81] | 10,7 | 10,3 | - | 36 |
| Hossain et al. [108] | 30 – 40 | 620 | 13,5 | 60 |
| Dhanakotti et al. [109] | 30 – 40 | 947 | 14,4 | 47 |

Desde el punto de vista teórico, puede notarse que la muestra no es superparamagnética, ya que no posee valores de coercitividad o remanencia magnética cercanos a cero [65]. Comparando principalmente los resultados de H_c para otros estudios, se observa que este valor es 36 veces menor en una superparamagnética, mientras que los trabajos presentados por Hossain et al. y Dhanakotti et al. poseen valores en el mismo orden de magnitud que los obtenidos experimentalmente, para los cuatro parámetros. De esto, se concluye que las nanopartículas sintetizadas son predominantemente ferrimagnéticas de dominio único.

5.2 Fabricación de las Siliconas Magnetoreológicas

Siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo 4, se sintetizan siliconas magnetoreológicas de dimensiones 30 [mm] x 30 [mm] x 2 [mm] con 15% p/p de nanopartículas de ferrita de cobalto. La composición de estas muestras consiste en aproximadamente 1,82 [g] de Ecoflex 00-30 y 0,32 [g] de CoFe_2O_4 . La apariencia de estos composites es de láminas lisas de textura similar al Ecoflex, de color negro, tanto en las muestras con nanopartículas dispersas aleatoriamente, como en las alineadas.

En la Figura 39, se muestran fotografías a contraluz de las siliconas fabricadas. En el caso de la estructura alineada, pueden verse patrones en cadena de las nanopartículas, predominantemente a través del eje horizontal. Por otro lado, la estructura dispersa aleatoriamente presenta zonas de aglomeración de nanopartículas de diferentes tamaños, así como se trasluce en un color amarillo a café, donde se deduce la presencia de ferrita de cobalto menos aglomerada.

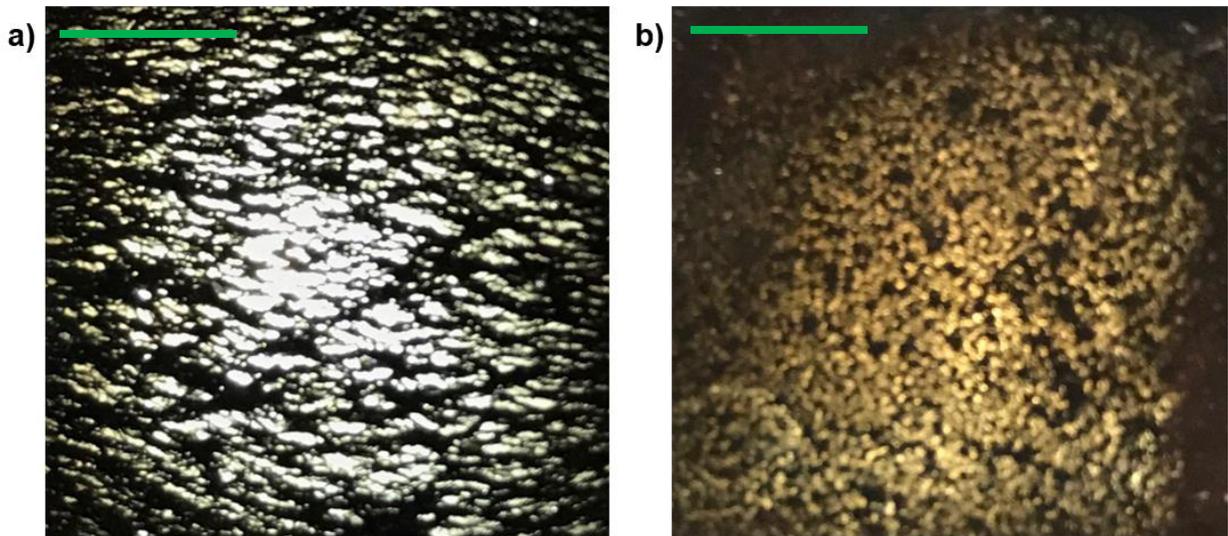


Figura 39: Fotografías a contraluz de las siliconas magnetoreológicas fabricadas. (a) Nanopartículas alineadas horizontalmente, (b) Dispersión aleatoria. Barras de referencia (en verde): 10 [mm].

La diferencia estructural que poseen ambas muestras es evidente, por lo que es esperable que no posean las mismas propiedades mecánicas. A través del caso de dispersión aleatoria, es posible deducir que la presencia de aglomeraciones del orden de 1 [mm] aproximadamente, se debe a dos factores principales. Primero, en una baja interacción de la silicona con la ferrita de cobalto, que hace que esta última tienda a formar fuerzas intermoleculares débiles entre sí misma.

En segundo lugar, se encuentra el método de dispersión utilizado. Se pudo comprobar experimentalmente que un proceso previo de molienda exhaustiva manual de las nanopartículas, antes de ser mezcladas con el Ecoflex, reducía el tamaño de las aglomeraciones. Sin embargo, era posible observar que la ferrita de cobalto se agregaba en presencia de la silicona. El baño de ultrasonido generaba también menores aglomeraciones con respecto a una agitación manual.

Se probaron diferentes métodos para mejorar la dispersión de las partículas, pero con resultados insatisfactorios. Por ejemplo, una limitación constante para mejorar la dispersión fue el aumento de temperatura generado por el baño de ultrasonido sobre la muestra, posterior a añadir el catalizador de entrecruzamiento de la silicona. Este tipo de métodos contribuyen positivamente a la separación de las aglomeraciones por el efecto de cavitación acústica, pero reducen el tiempo de manejo del polímero antes de que transite del estado líquido viscoso inicial, ya que la velocidad de reacción de curado aumenta considerablemente con un incremento de la temperatura.

En el laboratorio se cuenta con un equipo de dispersión ultrasónica que entrega una mayor eficiencia que el baño, además de contar con un espacio para depositar hielo alrededor del vaso precipitado que contiene el líquido para mantenerlo a bajas temperaturas. De todas formas, las zonas de contacto cercano entre el sonotrodo (cilindro que transmite las ondas acústicas) y el polímero en el seno de la solución, se calentaban rápidamente y la silicona comenzaba a entrecruzarse, por lo que el equipo acababa rompiendo la muestra.

Lo anterior también es potenciado por las propiedades térmicas de la ferrita de cobalto, ya que se pudo comprobar que el elastómero aumentaba más su temperatura que el Ecoflex sin nanopartículas bajo el mismo sistema dispersión ultrasónica. El uso de la conductividad térmica de este material ya ha sido reportado en usos médicos como el tratamiento de hipertermia [77].

Finalmente, se determina que para mejorar la dispersión de las nanopartículas es necesario recurrir a otros métodos que no incrementen la temperatura, al momento de agregar el catalizador en la mezcla. Una opción, puede ser enfriar el baño de ultrasonido para que trabaje con temperaturas menores a las del ambiente, y comprobar si de esta forma se evita el entrecruzamiento de la silicona. Según instrucciones del fabricante [56], Ecoflex no se recomienda curar a menos de 20 [°C]. Sin embargo, como este equipo requiere de tiempos mayores para desagregar las nanopartículas, también debe evaluarse un sistema que mantenga frío el sistema continuamente.

5.3 Propiedades Mecánicas

5.3.1 Curva Esfuerzo-Deformación

En la Figura 40 se muestran los ensayos de tracción realizado en Ecoflex puro, mezclado con nanopartículas dispersas, y con alineamiento. Con la ayuda del software de Instron, se estimó el módulo de Young según la Ecuación 3, y estos valores se encuentran en la Tabla 6, junto a los valores del punto de fractura de cada caso.

Tabla 6: Datos de módulo de Young según modelo de Varga et al. [102], y del punto de fractura de las siliconas fabricadas.

| Tipo de Muestra | Módulo de Young [MPa] | Deformación en Fractura [%] | Esfuerzo de Fractura [MPa] |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Ecoflex 00-30 | $0,139 \pm 0,005$ | $163 \pm 12,0$ | $0,339 \pm 0,026$ |
| MRE Aleatorio | $0,110 \pm 0,008$ | $50,2 \pm 6,7$ | $0,047 \pm 0,008$ |
| MRE Alineado | $0,127 \pm 0,008$ | $88,7 \pm 11,3$ | $0,114 \pm 0,013$ |

Ensayo de Tracción Ecoflex 00-30 + 15% p/p CoFe_2O_4

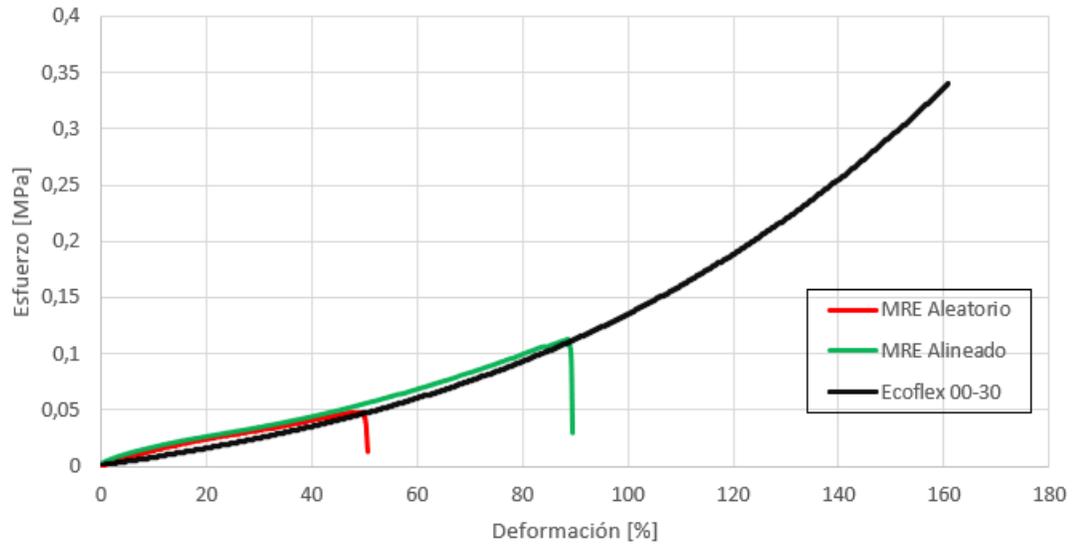


Figura 40: Curvas de esfuerzo-deformación a partir de los ensayos de tracción de las muestras fabricadas.

En los tres parámetros estudiados, se corrobora que existe una mayor resistencia a la fractura en el Ecoflex, seguido del composite con partículas alineadas, quedando último el de dispersión aleatoria. Esto implica que la adición de las nanopartículas de ferrita de cobalto hace que el material se vuelva más frágil, pero que una disposición alineada de estas logra mitigar parte de este efecto. Cabe destacar que el ensayo de tracción sobre la muestra alineada se realizó en la misma dirección en la cual apunta el ordenamiento de las nanopartículas.

El incremento en la fragilidad puede explicarse por la baja interacción de las nanopartículas con la matriz polimérica, lo que impide la presencia de fuerzas cohesivas que contribuyan a la resistencia a la fractura del material [85]. Un efecto derivado de esto es que la presencia de la ferrita de cobalto impida un mismo nivel de entrecruzamiento de la silicona respecto al caso base, lo que se traduce en una pérdida de las propiedades elásticas que aportan estas reacciones de curado.

La presencia de aglomeraciones de ferrita de cobalto, al poseer una dimensión significativa, se convierten en áreas de debilidad del material precursores de la fractura del material, facilitando este proceso [85]. Si a lo anterior se suman capas de aire en la interfase nanopartícula-silicona, o simplemente la presencia de burbujas dentro del composite, las propiedades mecánicas se ven empeoradas. Visualmente, las fracturas de las muestras utilizadas para el ensayo de tracción no presentaron signos de burbujas de aire, pero sí algunas cavidades que desprendían las aglomeraciones de nanopartículas más grandes. Aquellas de menor tamaño parecían no tener mayor influencia sobre la rotura.

Por otro lado, el fenómeno de alineamiento de las partículas mejora estas propiedades mecánicas porque se forma una estructura de cadenas conectadas como una malla a lo largo del material, ya que dentro de esta promueven un ordenamiento apoyado por fuerzas intermoleculares que también deben ser superadas en el ensayo de tracción, para lograr la fractura del composite [74][87][102]. Así, la silicona se vuelve menos frágil que en el caso de dispersión aleatoria, aún cuando persistan potenciales dificultades en la interacción entre la silicona y la ferrita de cobalto.

5.3.2 Coeficiente de Poisson

A modo de comparación inicial, se realiza un ensayo de tracción sobre muestras continuas para determinar el coeficiente de Poisson del compósito previo al cortado láser. En la Tabla 7, se encuentran los datos de longitud de la muestra en el eje de tracción (vertical) y transversal (horizontal) en distintos puntos del ensayo, junto al coeficiente de Poisson calculado, que se mantiene constantemente en 0,2.

Además, en la Figura 41 se encuentra una secuencia de fotografías que muestra el avance del experimento. De esta prueba, es posible determinar que el elastómero se contrae horizontalmente frente a una expansión vertical, como suele suceder en la mayoría de los materiales en la naturaleza [19]. Los valores constantes a través del ensayo son coherentes con esta propiedad, ya que en materiales convencionales (continuos) este parámetro no debiera sufrir cambios [110].

Tabla 7: Datos de las longitudes horizontal y vertical de la muestra continua frente a un ensayo de tracción mecánico, junto al coeficiente de Poisson resultante.

| Longitud Horizontal [cm] | Longitud Vertical [cm] | Coeficiente de Poisson |
|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 2,4 (sin tracción) | 2,1 (sin tracción) | N/A |
| 2,2 | 3,1 | 0,2 |
| 2,0 | 4,1 | 0,2 |
| 1,8 | 5,1 | 0,2 |

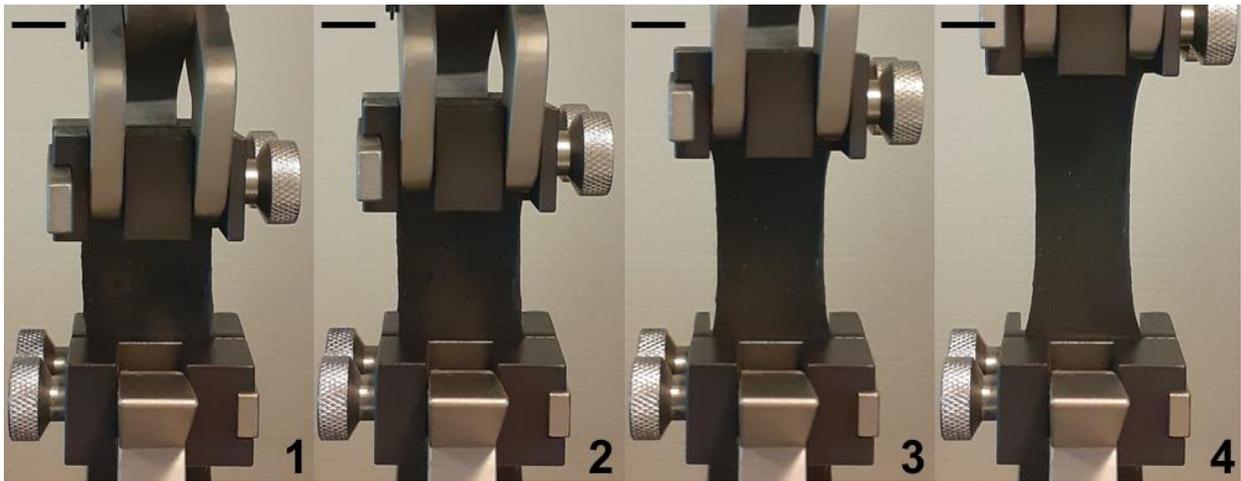


Figura 41: Secuencia fotográfica del ensayo de tracción realizado en la muestra continua para determinar el coeficiente de Poisson. Barra de referencia: 10 [mm].

Una vez fabricadas mediante corte láser, se someten las muestras auxéticas a un ensayo de tracción, para determinar el coeficiente de Poisson (ν) en diferentes puntos de deformación, es decir, donde se va generando un esfuerzo sobre las uniones, lo que se traduce en el estiramiento de estas. Estos valores se pueden encontrar en la Tabla 8. En la Figura 42, se muestra una progresión fotográfica del ensayo de tracción mecánico para uno de los elastómeros auxéticos utilizados.

Tabla 8: Datos de las longitudes horizontal y vertical de la muestra auxética frente a un ensayo de tracción mecánico, junto al coeficiente de Poisson resultante.

| Longitud Horizontal [cm] | Longitud Vertical [cm] | Coefficiente de Poisson |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| 2,4 (sin tracción) | 1,8 (sin tracción) | N/A |
| 2,7 | 2,1 | -1 |
| 2,9 | 2,4 | -0,83 |
| 3,1 | 2,7 | -0,78 |

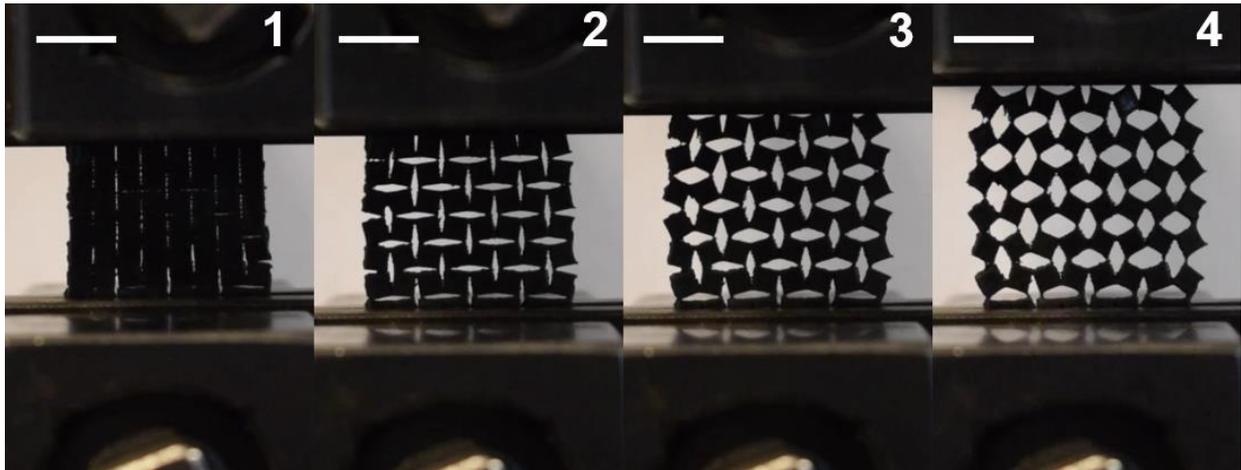


Figura 42: Secuencia del ensayo de tracción mecánica sobre el composite con cortes auxéticos. Barra de referencia: 10 [mm].

En la realización de estos experimentos, fueron utilizadas muestras con nanopartículas distribuidas aleatoriamente y alineadas. De ellas, no se obtuvo una diferencia en el cálculo de ν , lo que se explica con la ausencia de campos magnéticos significativos generados en el sistema, ya que la fuerza de tracción es únicamente mecánica.

Por otro lado, se presenta en la Figura 43 una ampliación de la imagen en el punto de máxima deformación auxética, donde se muestra el estiramiento de las uniones entre los cuadrados rotatorios. Comparado con lo esperado teóricamente, el diseño utilizado llega a $\nu = -1$, situación que sucede cuando los cuadrados rotan 45° , puesto que el giro es completamente libre en un punto de unión infinitesimal [19]. Sin embargo, al medir el giro de las muestras de tracción mecánica, estas alcanzan el rango de 25° - 35° , a consecuencia de las limitaciones en la fabricación puesto que, si se disminuye el tamaño de los puntos de unión entre cuadrados, el metamaterial se vuelve más susceptible a fracturas.

Sumado a lo anterior, puede notarse que la rotación no es homogénea, puesto que los huecos entre los cuadrados no son iguales a lo largo del material, por lo que la respuesta auxética no es simétrica como se sugiere teóricamente [17]. Esto tiene un efecto sobre el coeficiente de Poisson, que aumenta de -1 a -0,78 desde un punto de baja deformación hasta el punto donde los cuadrados dejan de girar y los puntos de unión o bisagras comienzan a sufrir un estiramiento.

Esto puede explicarse por el mecanismo de deformación en un diseño de cuadrados rotatorios, el que puede ser modelado como una combinación de dos fenómenos: la rotación de las bisagras y el estiramiento de los cuadrados [111]. Allí se postula que, al deformarse un material con este diseño, existe una dominancia de alguno de los fenómenos dependiendo de la rigidez de los cuadrados y bisagras.

Por un lado, si los cuadrados son más rígidos que las bisagras, la deformación por rotación domina sobre el estiramiento de los cuadrados y el coeficiente de Poisson es cercano o igual a -1. En el caso contrario, los cuadrados tienden a estirarse sin girar respecto a su posición original, por lo que el coeficiente de Poisson puede llegar a 0, siendo ambos escenarios las cotas correspondientes a un material auxético [111].

Tomando en cuenta los valores mencionados, se puede determinar que al inicio del ensayo se logra una total dominancia de la deformación por rotación de bisagras, lo que implica una mayor rigidez en los cuadrados que en los puntos de unión. Al continuar el experimento, el estiramiento de las bisagras provoca una deformación en los cuadrados, afectando el coeficiente de Poisson. Sin embargo, la rotación continúa sucediendo y dominando, ya que cuando se alcanza su límite, este parámetro ha cambiado sólo un 20% aproximadamente, por lo que sigue estando en un rango más cercano a -1 que 0.

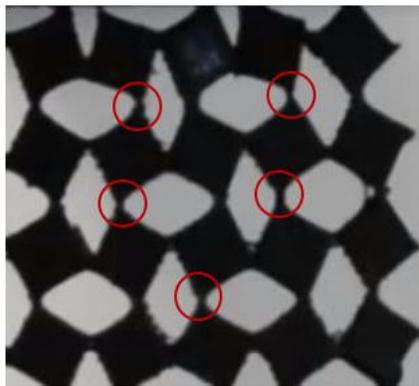


Figura 43: Ampliación del instante N°4 de la Figura 42, para observar puntos de estiramiento de las uniones en los cuadrados rotatorios (círculos rojos). Lo anterior indica que la estructura ya no está rotando, por lo que se ha alcanzado la mayor deformación auxética de las muestras.

En cuanto a aspectos de fabricación, un motivo para evitar minimizar el tamaño de las uniones es que la cortadora láser tiene su margen de error en el orden de las décimas de milímetros, parte de las cifras significativas en el diseño de las muestras auxéticas, ya que los cortes tienen longitudes de 2,4 y 4,8 [mm] aproximadamente. Así, incrementar estos valores podría provocar que la máquina corte los cuadrados completamente, dejando las muestras inutilizables.

Una última acotación respecto a este tema es que la potencia y velocidad del láser mostraron ser valores cruciales para que se corte correctamente sin quemar la silicona. Al comparar el corte de Ecoflex sin nanopartículas, nuevamente pudo observarse que la adición de la ferrita de cobalto incrementaba la conductividad térmica, facilitando que el elastómero se vuelva más susceptible a la inflamación. Por lo tanto, en vez de realizar un corte que permita obtener la muestra en un paso, se prefiere utilizar parámetros de baja potencia y alta velocidad sucesivamente, con intervalos de espacio para enfriar el material.

5.4 Estudio de Respuesta Inteligente bajo Campos Magnéticos

A continuación, se presentan los resultados del ensayo de tracción vertical magnética en el elastómero continuo. En la Tabla 9 se presentan valores de longitud vertical y horizontal a medida que avanza el experimento y la carga ejercida por el imán hacia la muestra, a medida que esta se va acercando al magneto, hasta generar un contacto. Por otro lado, en la Figura 44 se encuentra una secuencia del experimento.

Cabe destacar que la distancia se mide desde el extremo libre del elastómero hasta la superficie del imán, y que la carga medida se encuentra calibrada de modo de obviar el efecto de la gravedad. De forma empírica, se determinó que una distancia inicial de 10 [cm] es suficiente para que el campo magnético no ejerza una fuerza significativa sobre la muestra, pudiendo así separar la fuerza provocada por el peso.

Tabla 9: Datos de las dimensiones de la muestra continua y de la carga ejercida por el imán sobre esta durante el ensayo de tracción vertical por campo magnético, consistente en acercar el elastómero hacia el magneto.

| Distancia Muestra - Imán [cm] | Longitud Horizontal Muestra [cm] | Longitud Vertical Muestra [cm] | Carga [N] |
|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------|
| 10 | 2,4 | 2,8 | 0 |
| 5 | 2,4 | 2,8 | 0,08 |
| 1 | 2,4 | 2,8 | 1,06 |
| 0,8 | 2,4 | 2,8 | 1,25 |
| 0,4 | 2,4 | 2,8 | 1,78 |
| 0 | 2,4 | 2,8 | 3,11 |

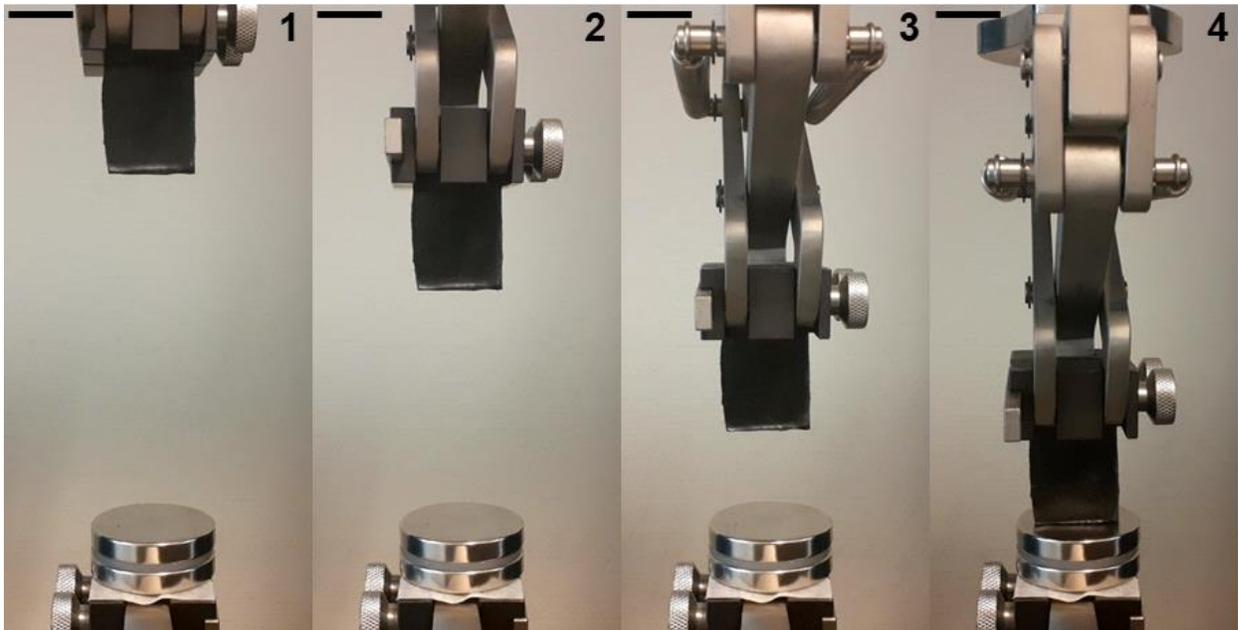


Figura 44: Ensayo de tracción vertical magnético de la muestra continua. Allí, se acercó gradualmente la muestra (superior) hacia un imán de neodimio (inferior). Barra de referencia: 20 [mm].

De los resultados obtenidos, puede observarse que el imán utilizado no genera una deformación visible en el material, por lo que no cambia sus dimensiones a lo largo del experimento. Además, se muestra que la fuerza de atracción ejercida por el imán aumenta considerablemente en el último centímetro de distancia, lo que es coincidente con la intensidad y dirección del campo magnético que genera un imán permanente de estas características [72].

Respecto al ensayo de tracción magnético de la muestra auxética, en la Tabla 10 se encuentran las dimensiones y la carga ejercida sobre el elastómero a medida que se va acercando al imán, junto al coeficiente de Poisson. Las condiciones de esta prueba son idénticas a las de la muestra continua y posee la misma longitud horizontal (2,4 [cm]), pero esta se ve afectada al inicio del experimento por efecto de la gravedad. En la Figura 45 se presenta una secuencia de fotografías.

Tabla 10: Datos de las dimensiones y coeficiente de Poisson de la muestra auxética y de la carga ejercida por el imán sobre esta durante el ensayo de tracción vertical por campo magnético, consistente en acercar el elastómero hacia el magneto.

| Distancia Muestra – Imán [cm] | Longitud Horizontal Muestra [cm] | Longitud Vertical Muestra [cm] | Coficiente de Poisson | Carga [N] |
|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------|
| 10 | 2,6 | 2,6 | -1 | 0 |
| 5 | 2,7 | 2,7 | -1 | 0,07 |
| 1 | 3,0 | 3,0 | -1 | 0,89 |
| 0,8 | 3,0 | 3,1 | -0,86 | 1,03 |
| 0,4 | 3,2 | 3,4 | -0,80 | 1,47 |
| 0,2 (contacto) | 3,2 | 3,6 | -0,67 | 1,65 |

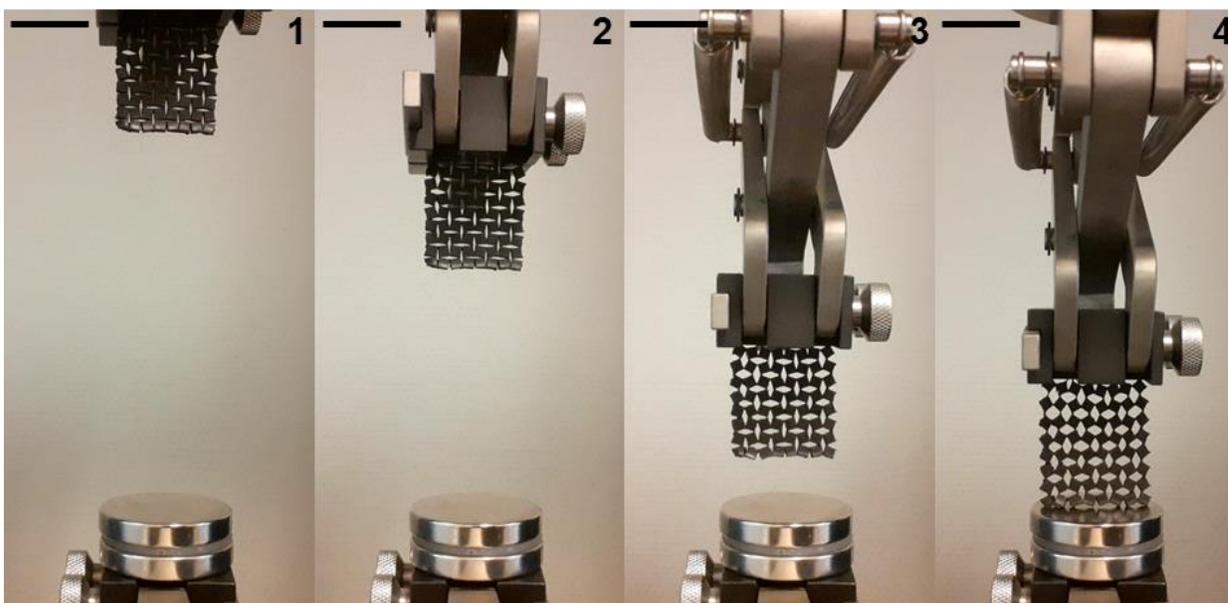


Figura 45: Ensayo de tracción vertical magnético de la muestra auxética. Allí, se acercó gradualmente la muestra (superior) hacia un imán de neodimio (inferior). Barra de referencia: 20 [mm].

En este caso, el imán logra ejercer suficiente fuerza para lograr una deformación medible en la muestra, revelando su comportamiento auxético mediante una respuesta que puede considerarse como inteligente [6]. De la misma forma que fue explicado en la subsección anterior, el coeficiente de Poisson a bajas deformaciones es dominado completamente por la rotación de los cuadrados, motivos por el cual se mantiene constante en -1 a distancias mayores a 1 [cm]. Posterior a ello, se observa el estiramiento de los cuadrados y las bisagras, lo que es concordante con el aumento de este parámetro.

En ambos experimentos, la fuerza de gravedad observada fluctuó en el orden de 10^{-2} [N], por lo que se puede aseverar que el campo magnético que actúa sobre las muestras es la fuerza dominante en el sistema para lograr, por ejemplo, una respuesta auxética inteligente en la muestra cortada por láser.

Respecto a las diferencias en las cargas registradas a lo largo de los ensayos con la muestra continua y auxética, esta podría explicarse por el efecto de los cortes sobre la rigidez y el mecanismo de deformación. La rotación de los cuadrados y su posterior estiramiento genera fuerzas que no sólo apunta verticalmente, sino también de forma horizontal [111], por lo que la carga ejercida por el imán es disipada en una segunda dirección, afectando así el registro de la máquina de tracción que mide las fuerzas, ya que está diseñada para ensayos unidireccionales.

Posteriormente, se realiza el ensayo de tracción magnético horizontal a través del acercamiento de la muestra hacia un imán situado verticalmente en un tornillo mecánico. Para el elastómero continuo, en la Figura 46 (vista lateral) y Figura 47 (Vista aérea) se exponen fotografías del procedimiento experimental, donde la primera muestra el proceso hasta el contacto con el imán, y la segunda presenta hasta el retroceso del elastómero (5-6) posterior al contacto (4). En ellas, la barra roja indica la cara del imán de neodimio que enfrenta a la muestra.

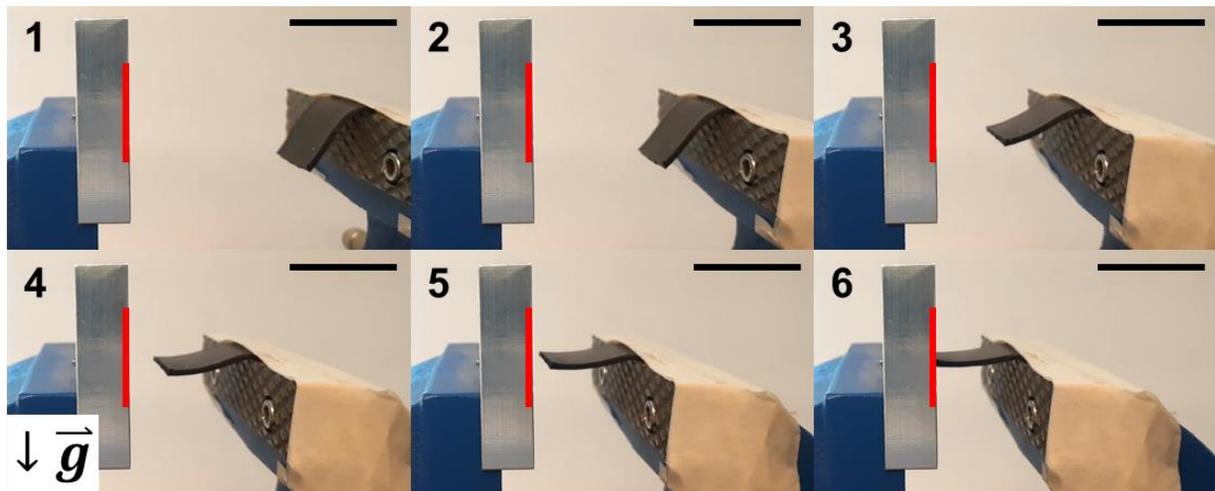


Figura 46: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero continuo. Vista lateral. Esquina inferior izquierda muestra la dirección de la aceleración de gravedad, y la barra vertical roja indica la posición fija del imán en el tornillo mecánico. Barra de referencia: 20 [mm].

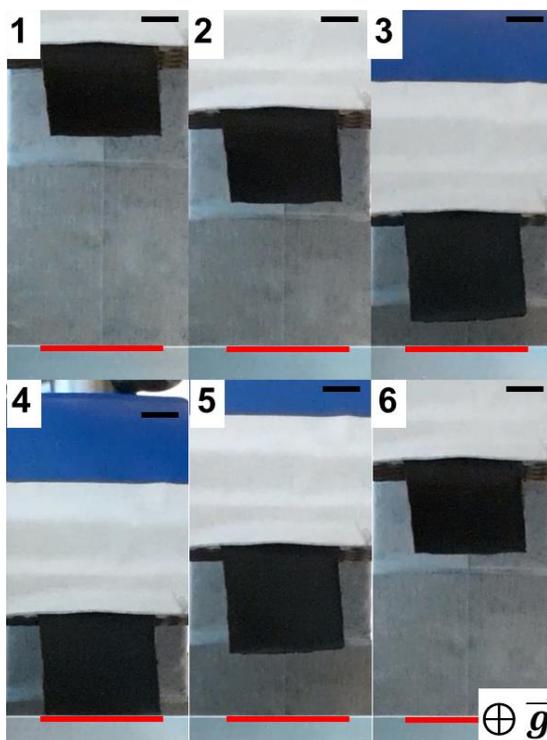


Figura 47: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero continuo. Vista aérea. Esquina inferior derecha muestra la dirección de la aceleración de gravedad, y la barra horizontal roja indica la posición fija del imán en el tornillo mecánico. Barra de referencia: 10 [mm].

De esta prueba, se observa que el campo magnético ejercido por el imán es lo suficientemente fuerte para superar el estado de reposo de la muestra, dominado principalmente por su peso, haciendo que el extremo libre se dirija en el mismo sentido de la gravedad. Dado que se logra cambiar la disposición del elastómero a una posición netamente horizontal gracias a esta perturbación, se considera esta respuesta como inteligente.

En cuanto al experimento con la muestra auxética, se presenta la Figura 48 (vista lateral) y la Figura 49 (vista aérea), relativas al progreso de la prueba. En la primera, se muestran fotogramas del acercamiento del elastómero hasta que alcanza el imán, mientras que en la segunda se añade en la secuencia 5 y 6 el alejamiento posterior al contacto.

A través de las imágenes expuestas, se comprueba que el elastómero auxético, bajo la presencia de un campo magnético, vence el estado de reposo inicial dominado por la gravedad, al igual que el caso continuo recientemente descrito. En ese sentido, la respuesta que entrega el material se puede considerar inteligente, no sólo porque la muestra también se dobla para dirigirse hacia el campo magnético ejerciendo la fuerza de atracción, reaccionando frente a perturbaciones en un eje transversal, sino por la deformación auxética que presenta en sí al hacerlo.

Por otro lado, la respuesta de las nanopartículas en el ensayo de tracción vertical se produce gracias a la forma del campo magnético producido por el imán, que posee una dirección principalmente vertical hacia la silicona. Esta fuerza produce un efecto de atracción sobre las nanopartículas, las que empujan al polímero hacia abajo. En el caso de la muestra auxética, el estiramiento es visible y se traduce también en un giro de los cuadrados.

En las muestras continuas no se aprecia un estiramiento de la silicona en la prueba vertical. Lo anterior implica que las nanopartículas, atrapadas en la matriz polimérica entrecruzada, no alcanzan por sí solas a ejercer una tracción suficiente, lo que evidencia que no se logra vencer la rigidez del elastómero magnetoreológico continuo. En cuanto al caso de cortes auxéticos, estos producen un descenso en la rigidez del material, lo que aumenta la sensibilidad del elastómero a los campos magnéticos.

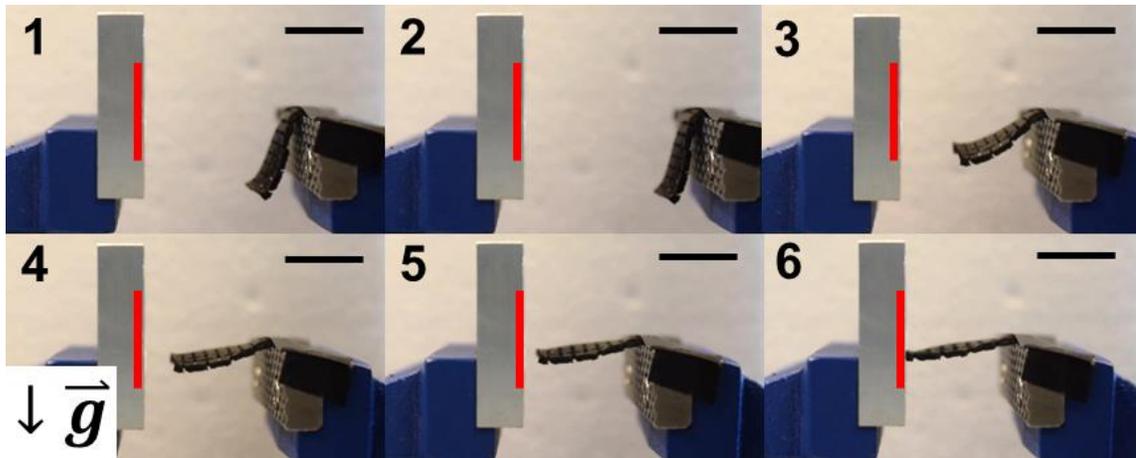


Figura 48: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero auxético. Vista lateral. Esquina inferior izquierda muestra la dirección de la aceleración de gravedad, y la barra vertical roja indica la posición fija del imán en el tornillo mecánico. Barra de referencia: 20 [mm].

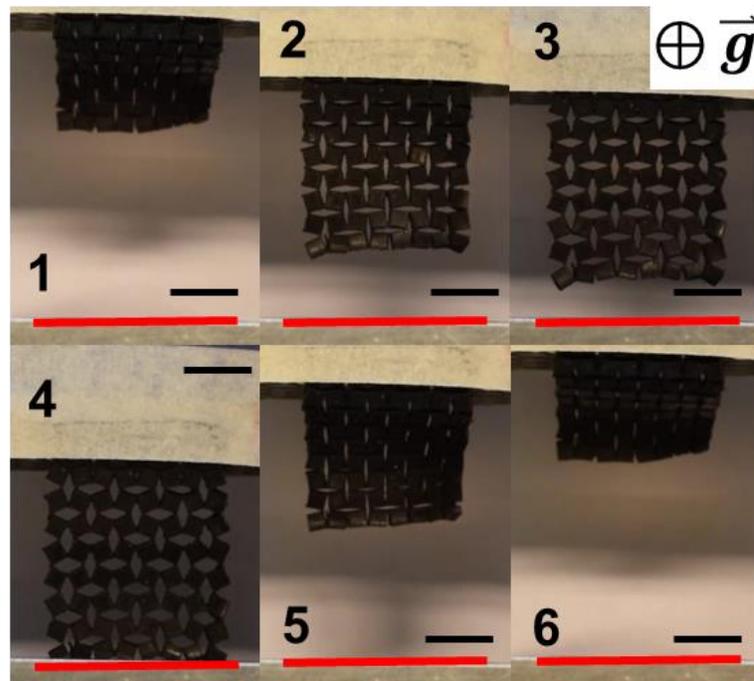


Figura 49: Secuencia del ensayo de tracción magnética horizontal para el elastómero auxético. Vista aérea. Esquina superior izquierda muestra la dirección de la aceleración de gravedad, y la barra vertical roja indica la posición fija del imán en el tornillo mecánico. Barra de referencia: 10 [mm].

Respecto a las propiedades magnéticas presentadas en estos ensayos, se cortaron muestras con nanopartículas alineadas y dispersas aleatoriamente. Sin embargo, no existieron diferencias significativas durante los experimentos realizados que permitieran realizar una comparación entre ambos casos. Si bien el ordenamiento de las nanopartículas cambia cómo y cuánto puede deformar al elastómero [81], el mecanismo de deformación del diseño auxético podría ser la respuesta que disminuye la relevancia del alineamiento de partículas.

Como ya fue mencionado anteriormente, y en base a los coeficientes de Poisson registrados en las pruebas de tracción vertical, la deformación del elastómero auxético en el ensayo horizontal ocurre principalmente por la rotación de los cuadrados, y en menor medida por el estiramiento de estos, gracias a la menor rigidez en las bisagras o puntos de unión. Esta diferencia podría ser lo suficientemente alta para que un cambio en el ordenamiento de las nanopartículas no afecte al mecanismo de deformación, lo que se relaciona a las dimensiones de las bisagras respecto a los cuadrados, donde las primeras poseen un menor tamaño y grosor, haciendo de ellas la parte más débil de las muestras, pero también la más flexible.

De igual forma que en la tracción vertical, la respuesta de las nanopartículas se da por la fuerza de atracción generada por el campo magnético del imán que enfrenta a la muestra. En el ensayo horizontal, la ferrita de cobalto logra impulsar al elastómero para levantarlo y rotarlo para enfrenar el imán, y en el caso de la silicona cortada también activando la respuesta auxética.

En el caso horizontal, la muestra continua es atraída por el imán, pero tampoco se observa un estiramiento como el caso auxético. Eso implica que las nanopartículas insertadas logran deformaciones como doblar el elastómero en ejes transversales al de perturbación para alcanzar al magneto, lo que podría explicarse por las diferencias de área superficial afectada por el campo magnético, y los torques que se generan sobre el material.

En la Figura 50, se puede apreciar un esquema de las zonas de las muestras (continua o auxética) principalmente afectadas por el imán en los ensayos de tracción magnética vertical (1) y horizontal (2). En el primero, la ubicación del elastómero dirigido hacia el centro del imán apunta hacia el área perpendicular, es decir, aquella compuesta por las dimensiones de grosor y ancho, en verde. La mayor fuerza ejercida se da en la sección marcada en verde y es la que tracciona al resto del material, por lo que se puede afirmar que la rigidez de este juega un rol fundamental a la hora de observar un estiramiento u otro tipo de deformación por tracción bajo el imán.

En el segundo caso, al enfrentar la cara del elastómero con mayor área (largo y ancho, en verde), el factor determinante en la reacción al campo magnético es, además de la intensidad en función de la distancia, la dirección de las líneas según la posición de la muestra. Al generar una fuerza de atracción completa sobre la cara expuesta, el extremo libre de la muestra es capaz de sufrir un torque que le permite deformarse en flexión con dicha sección acercándose al extremo del imán (siluetas en gris).

Este doblez, que se logra en el elastómero continuo, permite mostrar que también puede lograr respuestas de tipo inteligente por sí sola. Sin embargo, los cortes permiten una mayor flexibilidad y una respuesta auxética, lo que genera una doble actuación bajo un mismo campo magnético.

Es importante destacar que las pruebas mostradas en esta subsección son las primeras de este trabajo en demostrar que las muestras fabricadas son siliconas magnetoreológicas, pues responden de forma satisfactoria a la aplicación de campos magnéticos. Además, la respuesta de auxeticidad le otorga la categoría de metamaterial inteligente a los elastómeros cortados. Así, las siguientes pruebas se enfocan en mostrar algunas potenciales funcionalidades que podrían traducirse en aplicaciones principalmente en el área de *soft robots*.

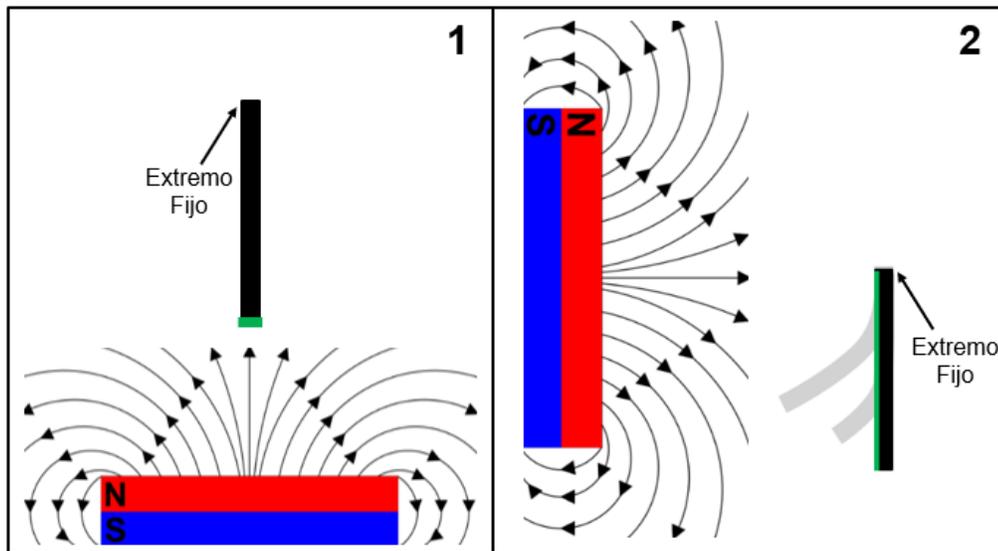


Figura 50: Esquema de las zonas principales de tracción ejercidas por un imán sobre el elastómero según su posición. (1) Caso tracción vertical, (2) Caso tracción horizontal. La zona verde indica la cara expuesta del material directamente al imán.

5.5 Estudio de Respuesta Frente a Campos Magnéticos Móviles

En la Figura 51, se encuentra la secuencia que muestra los resultados para esta prueba en el composite sin cortes. Allí, así como en los demás experimentos de esta sección, se acerca manualmente el imán desde debajo de la muestra (1-2), para luego pasar en frente de esta (3). Posteriormente, el magneto gira en torno al borde de la mesa (4-6), y por último se aleja hasta que ya no genere algún tipo de perturbación significativa en el material (7-8).

En las últimas secuencias del caso continuo, se aprecia que el elastómero no mantiene la posición que el imán le forzó durante las fases 1-6, sino que vuelve al estado de reposo original una vez que se comienza a alejar en 7-8. Esto significa que el material almacena reversiblemente la energía por deformación entregada a través del campo magnético, donde la rigidez del composite juega un rol fundamental para ello. Sin embargo, la respuesta observada califica como inteligente, ya que la silicona logra seguir a través del extremo libre al campo magnético debido a la fuerza de atracción producida, aspecto que puede ser controlado acercando o alejando el imán.

Por otro lado, en la Figura 52 (vista lateral) y Figura 53 (vista aérea) se observa el mismo proceso, pero en el material con cortes auxéticos, donde las etapas 7 y 8 de la primera secuencia (6 de la segunda) muestran que sí se mantiene el nuevo estado, es decir, se pliega sobre sí mismo y no se devuelve, logrando una rotación de 270° respecto al extremo móvil del elastómero.

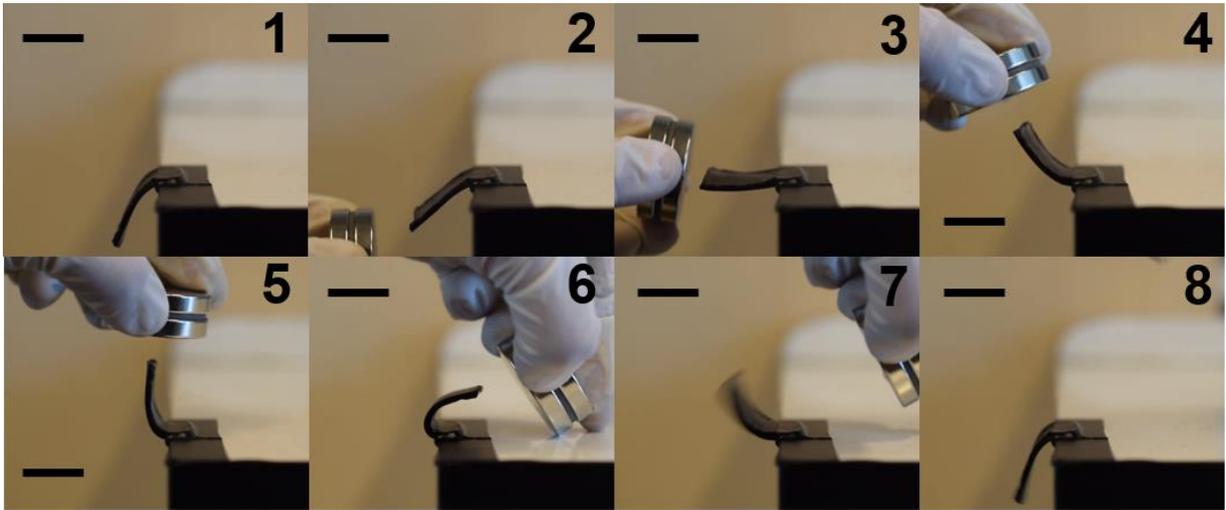


Figura 51: Secuencia de la prueba de flexibilidad estructural para la muestra sin cortes. Barra de referencia: 20 [mm].

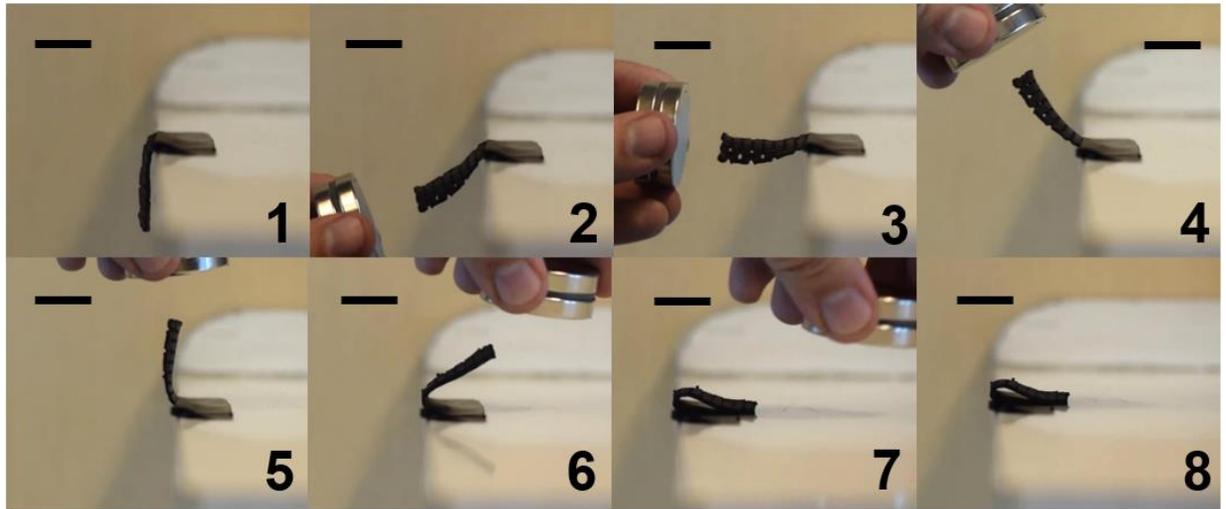


Figura 52: Secuencia de la prueba de flexibilidad estructural para la muestra auxética. Vista lateral. Barra de referencia: 20 [mm].

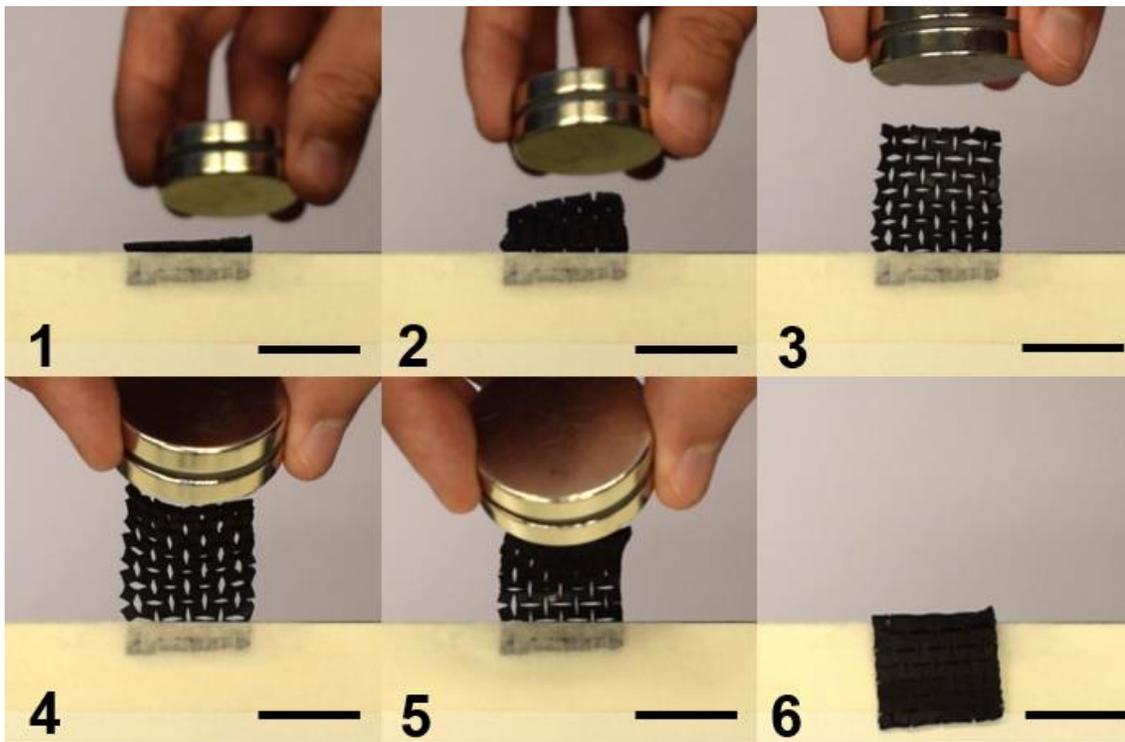


Figura 53: Secuencia de la prueba de flexibilidad estructural para la muestra auxética. Vista aérea. Barra de referencia: 20 [mm].

Comparando la Figura 51 con la Figura 52, las imágenes 1 a 6 mantienen el mismo comportamiento y respuesta inteligente. El principio motor del movimiento de las nanopartículas es el mismo que el detallado en la sección anterior, donde la fuerza de atracción generada por un campo magnético no uniforme las desplaza de su posición original en dirección a este, elongando o flectando al elastómero, produciendo que la matriz polimérica intente recuperar su forma original, debido a su alta elasticidad no-lineal [40][41].

Por lo observado, existe una masa suficiente de nanopartículas dispersas, así como un campo adecuado para que se logre alcanzar una deformación en la silicona, que se ve empujada por la ferrita de cobalto ante el movimiento del imán, en ambos experimentos. Además, otro aspecto notable de esta prueba es la capacidad que entregan los cortes para que la muestra auxética se pliegue sobre sí misma, con respecto al caso continuo. Esto se debe a que funcionan como discontinuidades en el volumen que comprende, donde cada punto de unión no sólo permite el giro de los cuadrados para el efecto auxético, sino que también la rotación del material sobre sí mismo, lo que coincide con la menor rigidez mostrada en las bisagras, según fue explicado anteriormente.

A modo de profundización, en la Figura 54 se muestra una fotografía del elastómero auxético plegado donde se destaca la deformación en el plano largo-grosor. Allí, se marca en rojo las duplas de cuadrados rotatorios unidos mediante sus bisagras. Además, en la zona del pliegue se resalta en amarillo la deformación de los puntos de unión del material, que vista en la cara largo-ancho puede notarse como huecos entre los cuadrados. Esta flexión en las bisagras revela que no sólo sirven como mecanismo para activar la respuesta auxética en un plano (largo-ancho), sino que transversalmente (largo-grosor) también logran un pliegue irreversible del material, dándole un nuevo punto de equilibrio estable, como se aprecia en la imagen.

Estos puntos de unión entre cortes, al ser secciones más delgadas que los cuadrados rotatorios, ceden ante la mayor masa de estos últimos, lo que provoca su deformación irreversible cuando el material es plegado de la forma presentada. Este mecanismo podría ser uno de los principales motivos por los cuales la rigidez disminuye en el diseño auxético, respecto a la muestra original, sin cortes. Nuevamente, en estas pruebas el alineamiento de partículas no entrega una diferencia observable debido al mecanismo de deformación, por lo que se decide trabajar en adelante únicamente con muestras dispersas aleatoriamente, con el fin de simplificar la fabricación.

Por lo tanto, para provocar que la silicona continua se pliegue sobre sí misma y mantenga dicho estado, es necesario mantener constantemente la acción de un campo magnético que provea la fuerza suficiente para lograrlo, mientras que en la auxética la estructura propia del material sostiene la nueva configuración. Así, estas pruebas permiten diferenciar claramente los tipos de muestra por su respuesta frente a una misma perturbación, motivo por el cual se deduce que tienen potenciales en distintas aplicaciones.

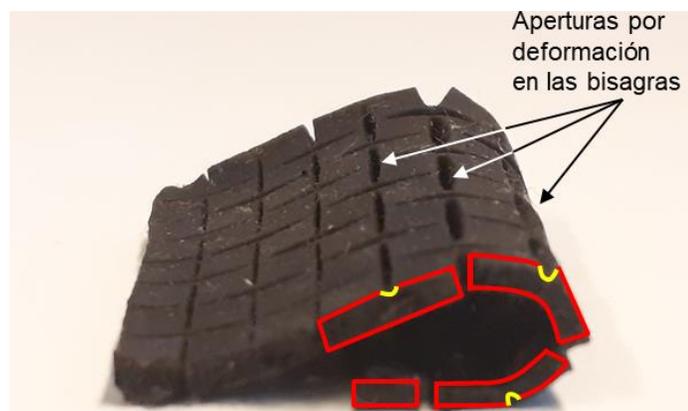


Figura 54: Acercamiento de los dobleces en la muestra auxética. En rojo, se destacan las duplas de cuadrados en el plano largo-grosor unidas por las bisagras, y en amarillo las aperturas que son generadas por el pliegue y que son originadas por la deformación en dichos puntos de unión. También se indican las aperturas que pueden ser observadas en el plano largo-ancho.

5.6 Estudio de Locomoción Unidireccional en Superficie Plana

Previo a la realización de los experimentos mostrados en esta subsección, se observó que la fricción producida entre el elastómero y la superficie es importante para identificar el mecanismo de locomoción que se puede lograr mediante el uso de un campo magnético. Por ejemplo, se expone en la Figura 55 el resbalamiento de una muestra auxética (superior) y otra continua (inferior) a través de una superficie horizontal de polipropileno, a medida que un imán (objeto plateado en las imágenes) que se desliza por debajo de esta, de izquierda (1) a derecha (6).

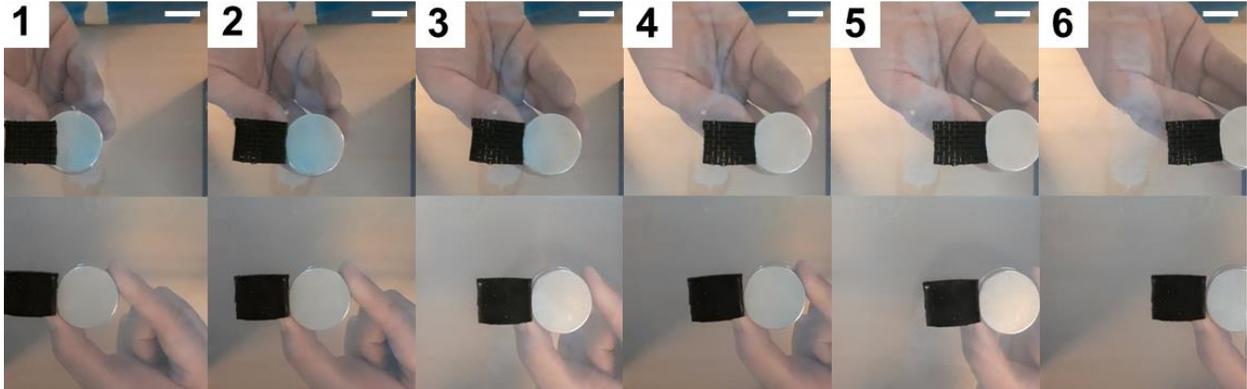


Figura 55: Secuencia de fotografías del resbalamiento de la muestra auxética (superior) y continua (inferior) sobre una superficie de polipropileno, cuando es desplazada por la fuerza de atracción generada por un imán de neodimio (objeto plateado circular) que avanza de izquierda a derecha. Barra de referencia: 20 [mm].

Allí, es posible notar que la locomoción presentada en este caso está dada únicamente por la tendencia de las nanopartículas a ser atraídas por el campo magnético, donde la concentración de estas en el elastómero permite empujar a la matriz polimérica, logrando así superar la fuerza de roce, que entre ambos sólidos es relativamente baja, teniendo en cuenta que se produce un resbalamiento.

El fenómeno recién descrito ya ha sido estudiado y aplicado en otros estudios en composites poliméricos con nanopartículas ferro (o ferri) magnéticas, en medios donde la fricción entre sólidos es inexistente o poco significativa. Por ejemplo, se ha logrado la locomoción de hidrogeles con nanopartículas magnéticas a través de la aplicación computarizada de campos magnéticos en un medio líquido [93], o el desplazamiento a través de un microcanal de un *soft robot* basado en un elastómero magnetoreológico [94]. Dichos estudios fueron revisados en la subsección 2.5.

Dado que no se observaron diferencias de comportamiento entre las muestras continuas y auxéticas en este tipo de locomoción, se decidió realizar las pruebas de superficie plana con y sin obstáculos en superficies con alta rugosidad, con el fin de estudiar si en este caso el desplazamiento de los materiales fabricados en situaciones donde la fuerza de roce sea predominante varía según el diseño de los elastómeros.

Debido a esto, se procede a trabajar con una superficie rugosa compuesta por una lija gruesa N°40, consistente en gránulos de óxido de aluminio depositados en papel [112]. Utilizada generalmente como sólido abrasivo para pulir o limpiar materiales como madera o yeso, este producto está diseñado para generar un alto roce, por lo que resulta de interés para este estudio.

Además, otra modificación es realizada, esta vez relativa al imán utilizado durante los experimentos de la subsección 5.6. El magneto utilizado hasta ahora corresponde a un imán de neodimio de geometría tipo disco, con 35 [mm] de diámetro y 6 [mm] de grosor. Sin embargo, para estas pruebas se decide utilizar un imán en recipiente de acero, correspondiente al mostrado en la Figura 56 (a), junto a un esquema de las líneas de campo magnético que presentan (b) [113].

Este tipo de artículo consiste en un núcleo compuesto por un imán de neodimio, cubierto totalmente por acero o un material ferromagnético, a excepción del centro de una cara (polo norte, en rojo), que puede notarse en la fotografía como el círculo blanco. Gracias a la cara semi descubierta, el campo magnético emitido magnetiza al material del recipiente como un polo sur, provocando que la inversión de las líneas de campo se mantenga principalmente alrededor de la superficie, con una mayor intensidad en los bordes que en el centro. Si bien este fenómeno disminuye el alcance del imán respecto a uno convencional de tipo disco, al concentrar en una zona la fuerza magnética, la intensidad se incrementa allí, haciendo que el imán sea más potente comparativamente [113].

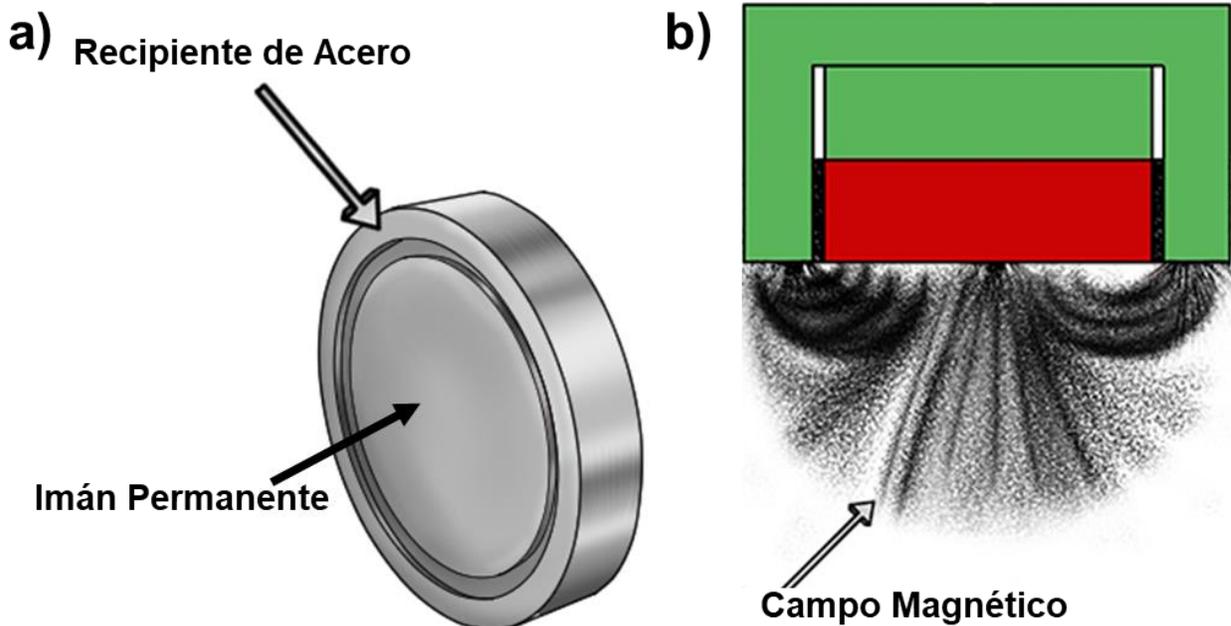


Figura 56: Ilustración de un imán en recipiente de acero. (a) Indicación de las partes que componen al objeto, donde el imán se encuentra al centro, rodeado por el recipiente. (b) Esquema de las líneas de campo magnético. El bloque rojo corresponde al polo norte, y el verde al polo sur. Adaptada y traducida de [113].

Una forma de comparar dos tipos de imanes es mediante el concepto de fuerza de sujeción, que corresponde a la fuerza que debe ser aplicada para despegar un imán desde la superficie de una barra infinitamente grande de hierro puro. Generalmente, se expresa en kilogramos de fuerza [kgf] por empresas comercializadoras de estos materiales [114], y entrega una referencia para conocer si el imán pudiese ser apto para alguna aplicación deseada.

Por ejemplo, la fuerza de sujeción del imán original de este estudio se encuentra aproximadamente en 14,3 [kgf] [115], mientras que el imán en recipiente proveído, de 60 [mm] de diámetro, alcanza los 130 [kgf] [116], es decir, aproximadamente 10 veces más que el original. Dado que las pruebas realizadas en esta sección se realizan sobre una superficie plana, utilizar este tipo de imanes permite que las fuerzas de atracción y repulsión sean mayores, pudiendo observar así con mayor detalle el desempeño de las muestras frente al campo magnético aplicado.

En el resto del trabajo, se sigue prefiriendo el uso del imán de tipo disco, debido a que la mayor fuerza de atracción se concentra en el centro de la cara circular [66], por lo que en experimentos como el de tracción vertical magnética, la muestra no se desvía hacia los bordes mientras se acerca al imán, como lo haría con el tipo recipiente. Así, se mantiene el material recto y no se incrementan los errores de medición experimentales. Sumado a ello, como el imán de tipo disco tiene un mayor alcance de atracción, se facilita la observación en el acercamiento de la muestra a este, como sucede en la prueba de tracción horizontal magnética o de flexibilidad estructural.

5.6.1 Locomoción por Superficie Plana sin Obstáculos

En la Figura 57 se presenta una fotografía aérea del montaje experimental, correspondiente a un tramo horizontal de 10 [cm] desde el punto de inicio hasta la meta (marcados en verde). Debajo de la superficie compuesta por la lija N°40, se encuentra el imán de neodimio instalado en el dispositivo basado en Arduino que permite controlar su recorrido a lo largo del plano. Sobre la línea de partida, se posa la muestra a utilizar durante el experimento (en la figura, se ejemplifica con la auxética).

Una vez instalado el sistema, se procede a estudiar el comportamiento de las muestras continuas (Figura 58) y auxéticas (Figura 59) frente a un imán permanente en constante movimiento ida-vuelta. El primer paso (0) es previo al ciclo de desplazamiento, y corresponde a magnetizar la muestra en la dirección deseada. Para ello, se debe ubicar la muestra (desmagnetizada) por encima del imán, permitiendo que el perfil de magnetización que reciba esté en línea con el campo aplicado.

Posteriormente, se aleja el imán de la muestra hasta una distancia tal que la dirección del campo magnético se invierta a lo largo del extremo derecho de los elastómeros (1), lo que permite observar un levantamiento de dicha sección con respecto a la superficie. Luego, se vuelve a acercar el imán, lo que implica una reversión del cambio en la dirección del campo magnético desde el extremo derecho (2) hasta el izquierdo (3). Gracias a ello, se logra un desplazamiento neto en ambos tipos de muestras, y que puede continuarse al repetir los pasos 1 a 3.

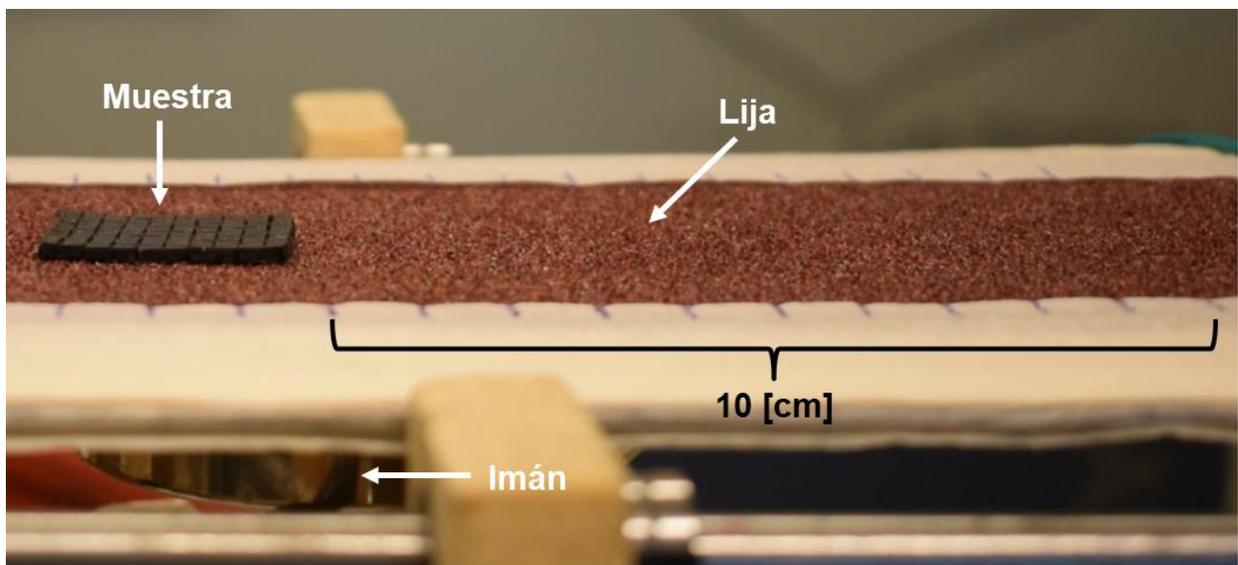
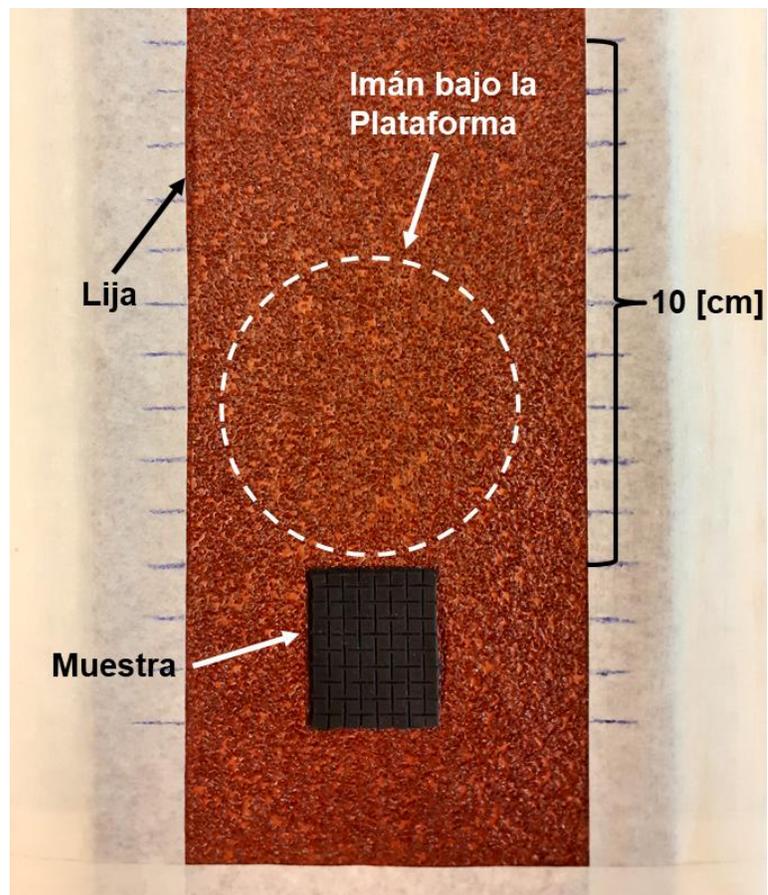


Figura 57: Fotografías del montaje experimental de la prueba de locomoción unidireccional, que indica la posición inicial de la muestra, el tramo de 10 [cm] que compone el recorrido, la lija que cubre la superficie y una silueta en blanco que representa al imán que se ubica por debajo de la plataforma. (Superior) Vista aérea. (Inferior) Vista Lateral.

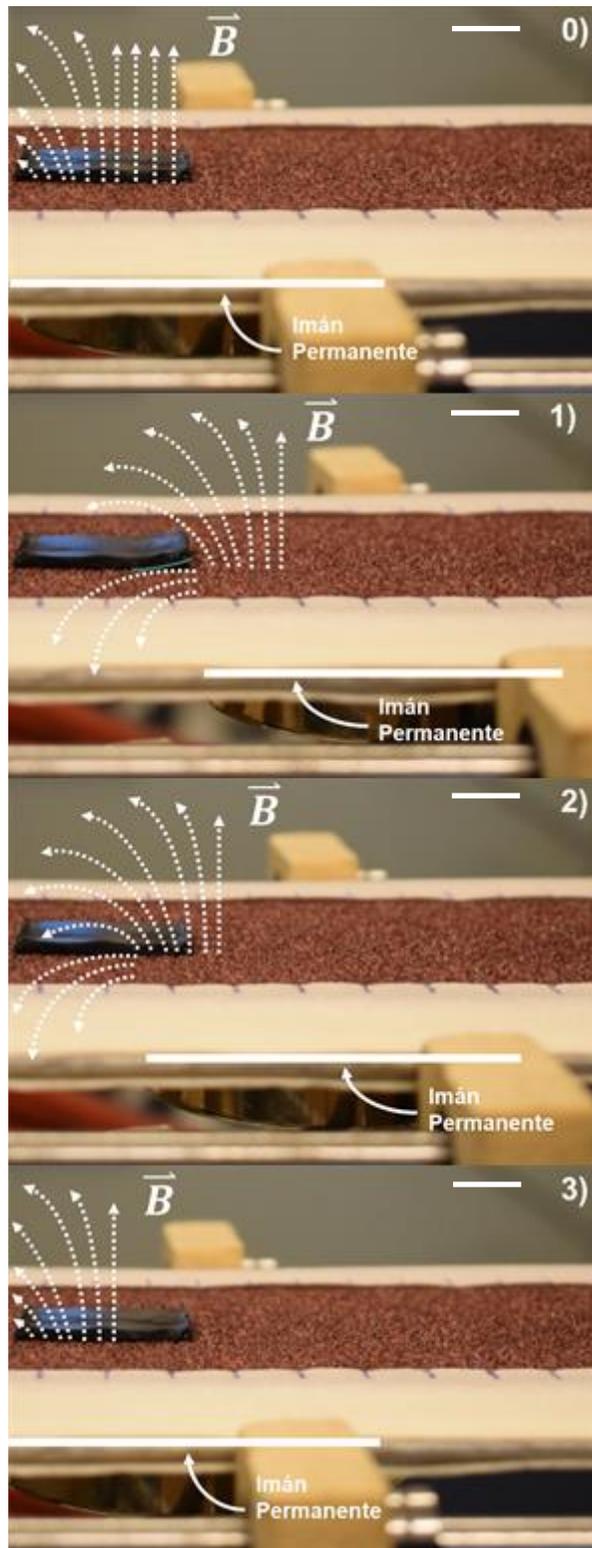


Figura 58: Secuencia fotográfica de un ciclo de movimiento del imán, con la muestra continua. (0) Paso previo, correspondiente a la magnetización de la muestra, donde las líneas punteadas indican una representación de las líneas de campo magnético presentes. (1) Inicio del ciclo, el imán se aleja de la muestra, levantándose su extremo derecho. (2) El imán se vuelve a acercar, y se fotografía el punto donde el elastómero vuelve a estar en contacto completo con la superficie. (3) El imán finaliza el ciclo cuando se vuelve a encontrar debajo de la totalidad de la muestra. Barra de referencia: 10 [mm]

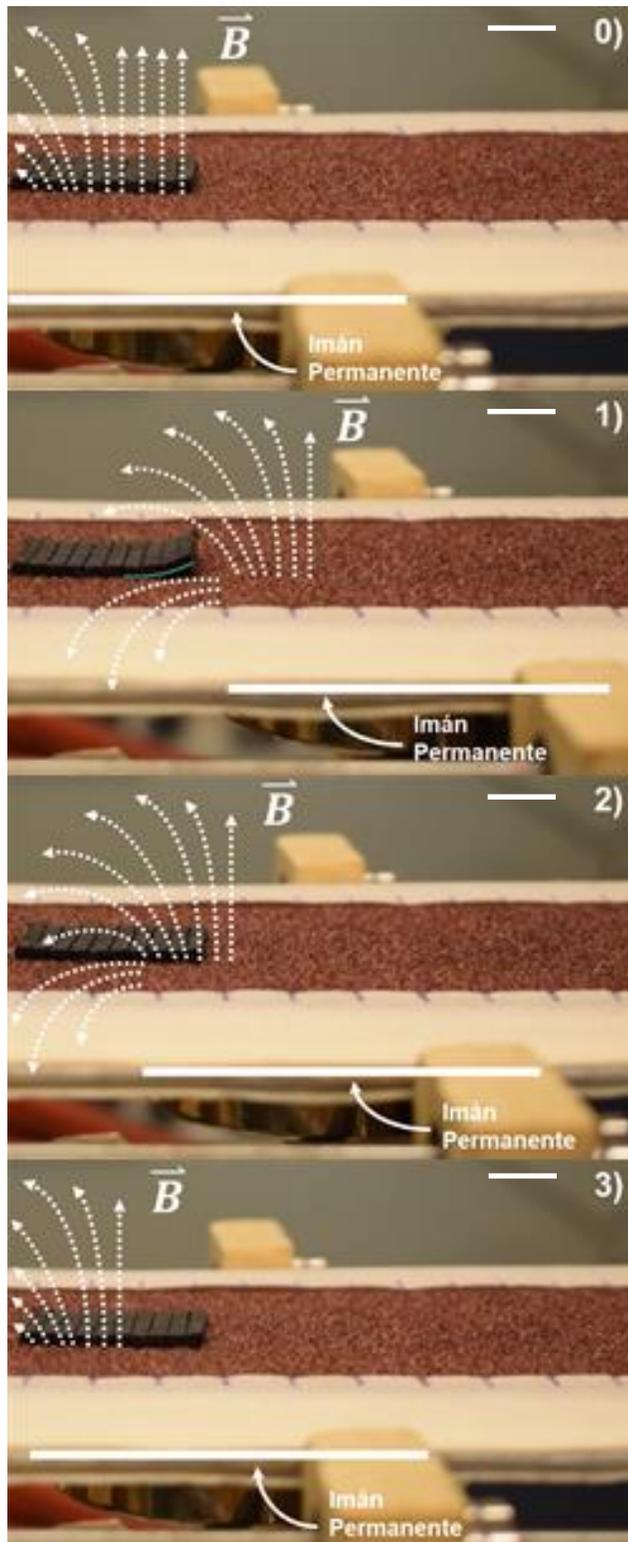


Figura 59: Secuencia fotográfica de un ciclo de movimiento del imán, con la muestra auxética. (0) Paso previo, correspondiente a la magnetización de la muestra, donde las líneas punteadas indican una representación de las líneas de campo magnético presentes. (1) Inicio del ciclo, el imán se aleja de la muestra, levantándose su extremo derecho. (2) El imán se vuelve a acercar, y se fotografía el punto donde el elastómero vuelve a estar en contacto completo con la superficie. (3) El imán finaliza el ciclo cuando se vuelve a encontrar debajo de la totalidad de la muestra. Barra de referencia: 10 [mm]

La importancia del paso de magnetización (0) radica en que las nanopartículas insertadas en el material, al ser ferrimagnéticas de dominio único, tienen la capacidad de retener parte de la magnetización inducida, lo que afecta el comportamiento del compuesto a medida que se aleja o acerca el imán de este, ya que los momentos magnéticos quedan predispuestos a responder de alguna forma específica frente a fuerzas de atracción o repulsión.

Si fuesen superparamagnéticas, sus momentos magnéticos se comportarían de la misma forma mientras el imán se mantenga relativamente cerca, pues de lo contrario, los momentos retornarían a un estado aleatorio de forma inmediata [65], lo que podría causar una alteración en cómo las nanopartículas se comportan frente al campo magnético, y que se traduciría en un cambio de las direcciones de las fuerzas de atracción y repulsión presentes. Por ello, cada vez que suceda eso habría que volver a realizar el paso (0).

Respecto a los pasos 1 a 3 del ciclo, el paso (1) es análogo en ambos casos, puesto que presentan un levantamiento en el extremo que enfrenta al imán. Las líneas de campo magnético indicadas en las figuras permiten graficar el cambio en la dirección dependiendo de la posición relativa entre el imán y la muestra. Esto se construye a partir de la evidencia expuesta en la Figura 60 y las líneas de campo del imán en recipiente ya analizado [113], donde la utilización de una brújula revela una rotación de la flecha que indica la dirección desde el polo norte, a medida que se ubica alrededor del imán. El comportamiento se condice con el campo magnético generado por un imán permanente con una geometría tipo disco [66], según fue ya descrito en la subsección 2.2.2 Imanes Permanentes.

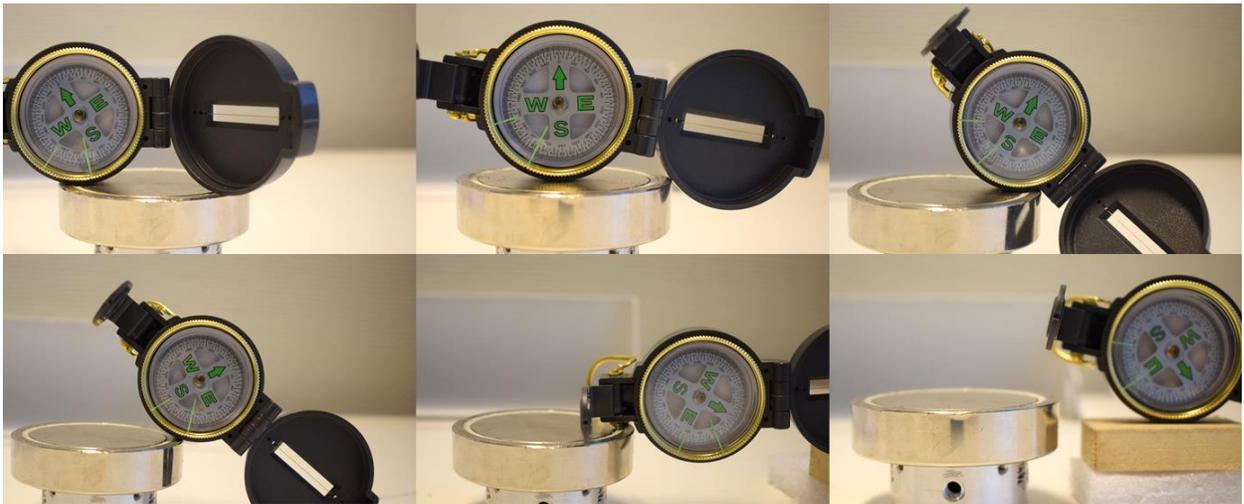


Figura 60: Fotografías de la medición de la dirección del campo magnético del imán en recipiente con una brújula, en diferentes posiciones. La flecha verde indica el "norte", correspondiente a la dirección del campo magnético.

Entonces, el levantamiento generado en las muestras es una respuesta al cambio de dirección de las líneas del campo magnético. Teniendo en cuenta que el paso (0) magnetiza al material en una configuración específica, al desplazar el imán se produce un efecto de repulsión que lleva a las nanopartículas a empujar al elastómero hacia una posición que lo disminuya, y que favorezca un alineamiento coherente con la magnetización del material. Esta etapa del ciclo (1) se nombra durante el resto del trabajo como Levantamiento por Repulsión.

Analizando la respuesta de una muestra continua y una auxética, se pueden apreciar diferencias significativas respecto a cuánto logra levantarse cada una de ellas bajo las mismas condiciones. Tal como se puede ver en la Figura 61, el elastómero continuo logra levantarse 1,2 [mm] (0,6 veces el grosor de la muestra), con un ángulo de 11° medido a una distancia de 5 [mm], mientras que el auxético llega a 2,3 [mm] (1,15 veces el grosor) y un ángulo de 22° .

Esta diferencia en la respuesta está determinada principalmente por la mayor flexibilidad en la muestra auxética, gracias a la existencia de puntos de unión o bisagras, ya que es allí donde ocurre principalmente la deformación del material, funcionando como zonas de pivoteo para levantar el mayor número posible de filas de cuadrados rotatorios, siendo 3 en este caso particular según la imagen. Al contrario, en la muestra continua la deformación no es facilitada por bisagras, por lo que se debe vencer a la rigidez homogénea del elastómero, afectando en cuánto logra levantarse respecto al primer caso.

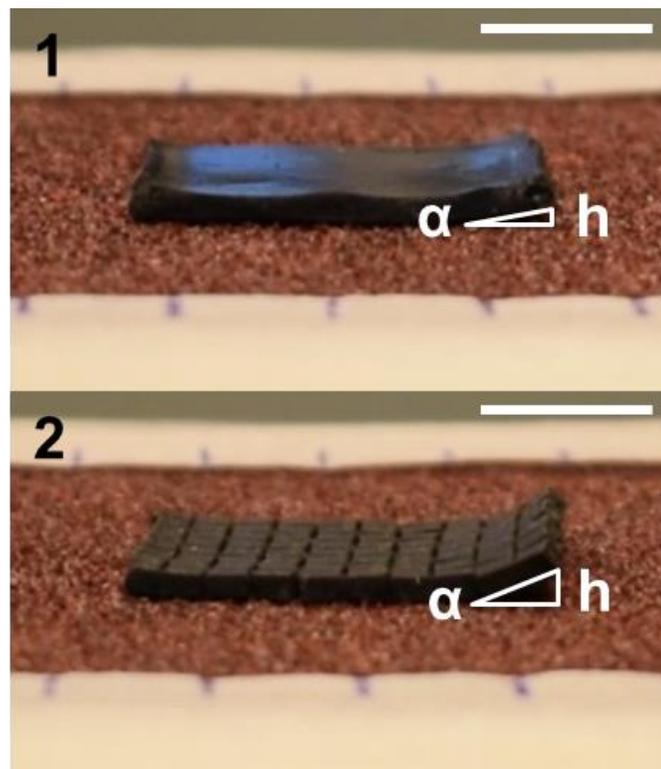


Figura 61: Análisis fotográfico de cuantificación del efecto de la etapa de Levantamiento por Repulsión en la muestra continua (1) y la auxética (2). El ángulo de levantamiento α medido corresponde a aquel opuesto al cateto que representa la altura (h). En ambas imágenes, el valor del cateto l es 5 [mm]. Para el elastómero continuo, $\alpha=11^\circ$ y $h=1,2$ [mm], y para el auxético, $\alpha=22^\circ$ y $h=2,3$ [mm], aproximadamente. Barra de referencia: 10 [mm].

Las etapas 2 y 3 del ciclo son aquellas donde se puede apreciar un avance de la muestra a partir de su posición inicial, aunque el mecanismo de la respuesta varía según el caso. En el continuo, el acercamiento del imán permite que las líneas del campo magnético vuelvan a ser concordantes con las de la magnetización de la muestra, provocando que el elastómero se desplace por el aumento de la fuerza de atracción, haciendo que la zona levantada vuelva a la superficie dirigida hacia el imán. Esta locomoción es facilitada también por la disminución de la fuerza de roce, al existir una menor área de contacto disminuyen las resistencias al movimiento lineal.

Una vez sucedido este desplazamiento, el imán continúa avanzando hasta llegar al otro extremo del material, pero no se observa cambio alguno en este último, lo que se podría explicar por la inexistencia de otro fenómeno actuando más allá del imán atrayendo progresivamente hacia la superficie al elastómero. Dado que entre las etapas 2 y 3 del ciclo no existe una diferencia apreciable, se puede condensar en una única etapa en la muestra continua, la que es nombrada Avance por Atracción.

En la Figura 62, se presenta una secuencia fotográfica de cuatro ciclos de avance con las etapas de Levantamiento por Repulsión y Avance por Atracción. Allí, se destaca la posición del imán en cada una de las imágenes, y se añade una línea punteada blanca para mostrar el avance neto del elastómero continuo, con un valor de 1 [mm] aproximadamente, según se aprecia en la ampliación añadida en los ciclos 1 y 4. Para esta prueba, se programó el desplazamiento del imán de tal forma que pudiera actualizar su posición respecto al movimiento de la muestra.

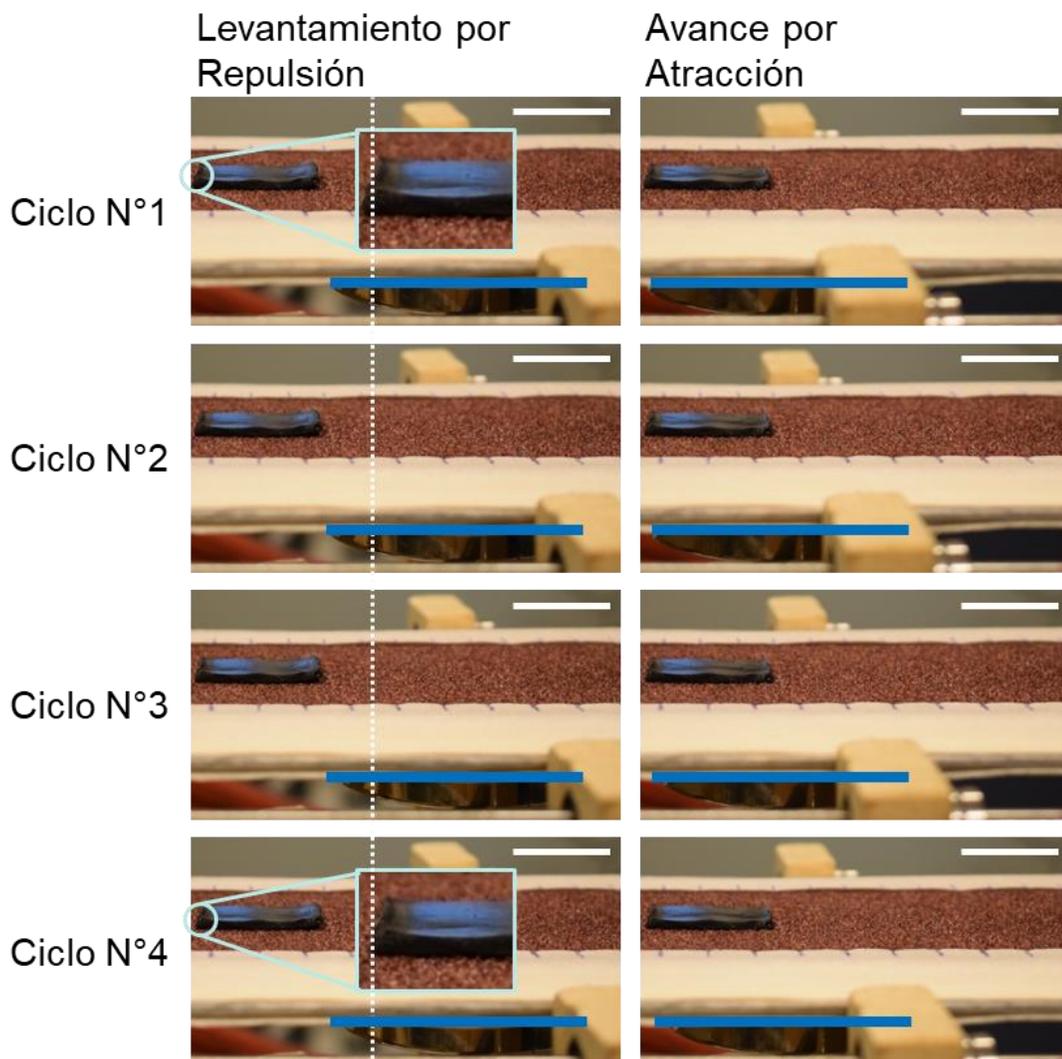


Figura 62: Secuencia de 4 ciclos para el mecanismo de locomoción unidireccional en la muestra continua. En ella, se identifican las 2 etapas principales (de izq. a der.): Levantamiento por Repulsión y Avance por Atracción. En la primera columna, se añade una barra azul para identificar al imán, junto con una barra vertical blanca punteada para explicitar el desplazamiento alcanzado por la muestra, dentro de una ampliación en los ciclos 1 y 4. Barra de referencia: 20 [mm].

Además, se expone en la Figura 63 una ampliación de las fotografías anteriores durante dos ciclos de avance, tanto en vistas lateral como aérea. Allí, se puede apreciar con mayor detalle que no existen deformaciones significativas salvo aquella ocurrida en la etapa de Levantamiento por Repulsión en el extremo derecho. Si bien hay otras zonas que puedan parecer levantadas en el elastómero, como en el extremo derecho de la vista lateral, estas son efecto de las irregularidades en la superficie de la lija.

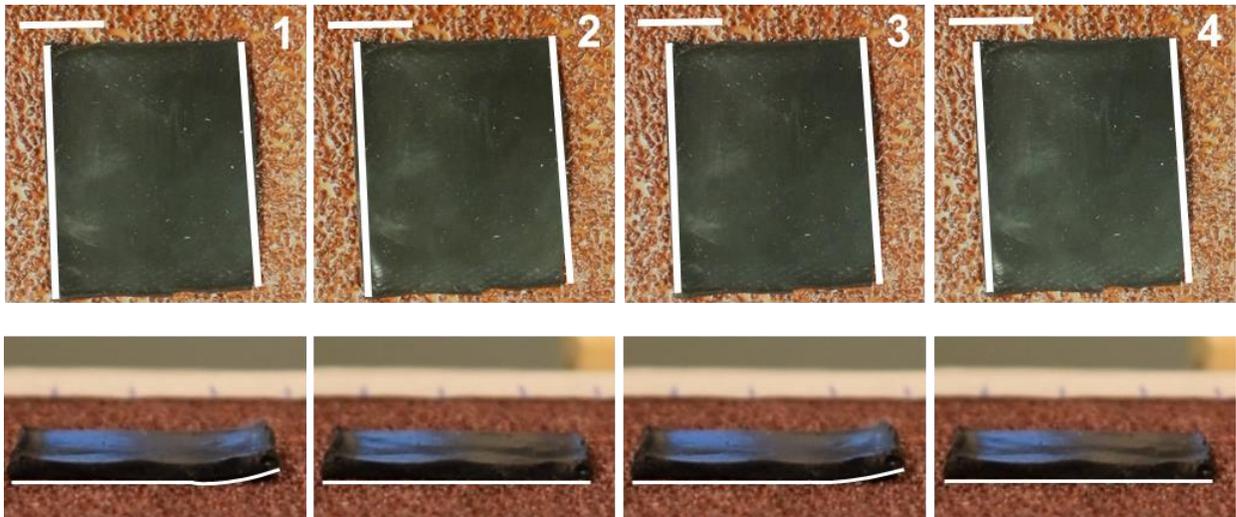


Figura 63: Ampliación de secuencia de avance de la muestra continua para dos ciclos, vistas aérea y lateral. Pasos 1 y 3 corresponden al Levantamiento por Repulsión; y 2 y 4 al Avance por Atracción. Las líneas blancas alrededor de los elastómeros se añaden como guías para notar si existe alguna deformación (curva). Barra de referencia: 10 [mm].

En contraste con ello, la muestra auxética posee un mecanismo de locomoción que permite una diferenciación respecto a lo que sucede en las etapas 2 y 3. El extremo levantado por el efecto de repulsión ya descrito vuelve a la superficie, a medida que el imán se va acercando a este, provocando una deformación visible traducida en la apertura de los cuadrados rotatorios, lo que implica en una expansión en el plano longitud-ancho. A esta etapa se le nombra en adelante como Expansión por Atracción.

Mientras el imán continúa avanzando por debajo de la muestra, es posible notar que los cuadrados se van cerrando gradualmente, generando al final del ciclo un desplazamiento neto del elastómero respecto a su posición inicial. Esta etapa se nombra a continuación como Repliegue por Atracción. En la Figura 64 se presenta una secuencia fotográfica de cuatro ciclos de avance, que destaca la posición del imán con una barra celeste, y el avance neto del material mediante una línea punteada blanca. Al comparar la distancia lograda después de cuatro ciclos de avance respecto al elastómero continuo, el auxético logra desplazarse 5-7 [mm] aproximadamente, o sea, 5-7 veces.

Además, en la Figura 65 se exponen imágenes ampliadas para observar la deformación de la muestra auxética con mayor detalle en cada etapa, donde líneas sólidas blancas alrededor del elastómero resaltan las zonas de mayor relevancia en la vista lateral mientras que, en la superior, líneas punteadas blancas muestran que entre la etapa 2 y 3 existe un avance únicamente respecto al extremo inferior del material, dando cuenta del Repliegue por Atracción. El coeficiente de Poisson calculado durante la Expansión por Atracción es de -1, por lo que la rotación de los cuadrados en la estructura es el fenómeno dominante en la deformación del material [111].

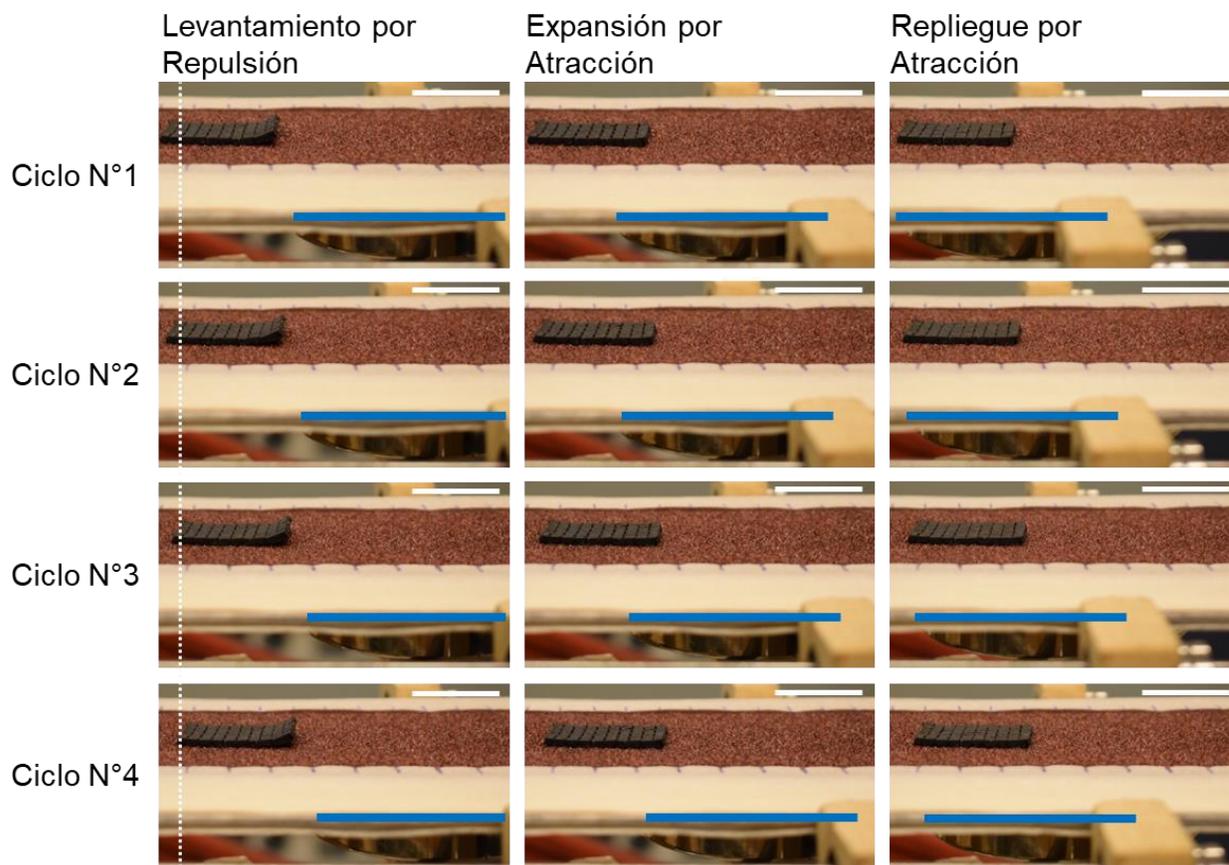


Figura 64: Secuencia de 4 ciclos para el mecanismo de locomoción unidireccional en la muestra auxética. En ella, se identifican las 3 etapas principales (de izq. a der.): Levantamiento por Repulsión, Expansión por Atracción, y Repliegue por Atracción. Se añade una barra azul para identificar al imán, junto con una barra vertical blanca a la izquierda para explicitar el desplazamiento alcanzado por la muestra. Barra de referencia: 20 [mm].

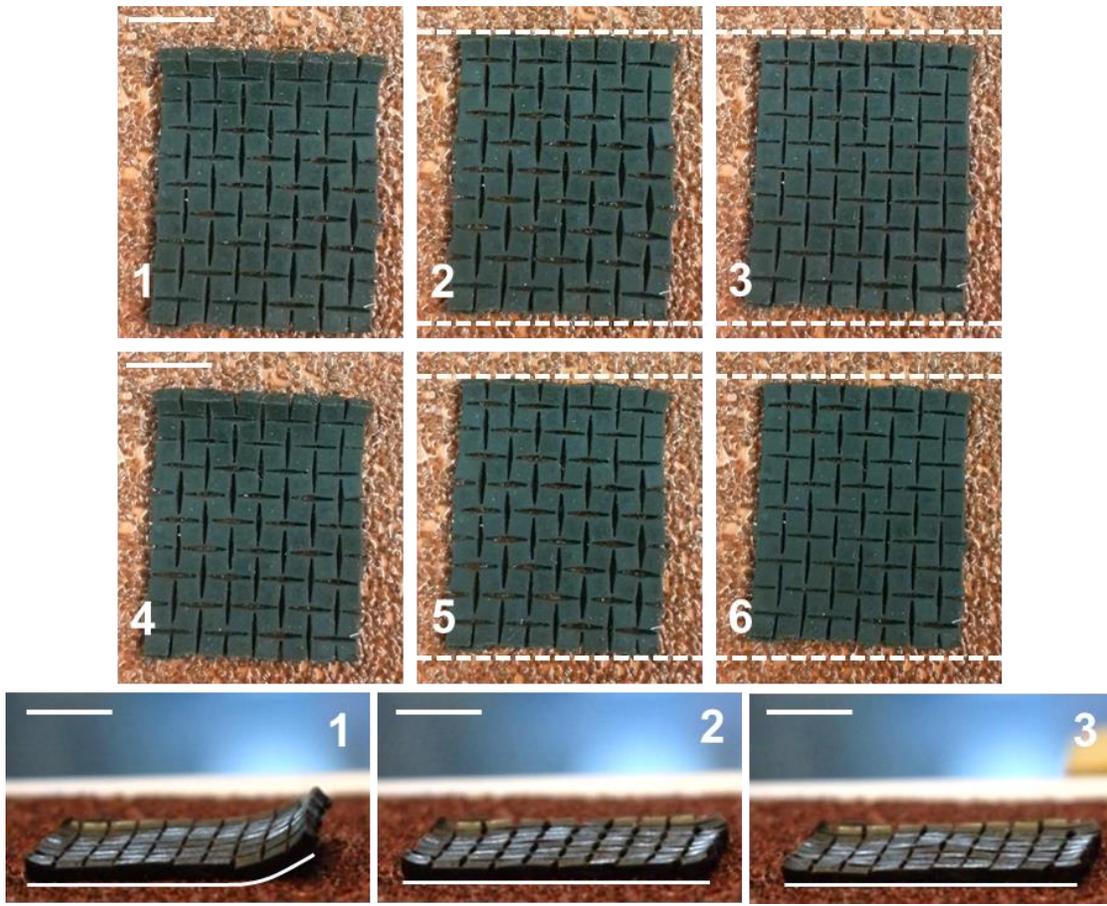


Figura 65: Secuencia de avance de la muestra auxética, vistas ampliadas aérea y lateral. Pasos 1 y 4 corresponden al Levantamiento por Repulsión, 2 y 5 a la Expansión por Atracción, y 3 y 6 al Repliegue por Atracción. Las líneas blancas punteadas en la vista aérea representan una diferencia de avance entre las etapas 2 y 3 (o 5 y 6) en el extremo inferior del elastómero, correspondiente al cierre de los cuadrados rotatorios. La línea blanca debajo del material en la vista lateral sirve como guía para las deformaciones de levantamiento. Barra de referencia: 10 [mm].

Para comprender a cabalidad el mecanismo de locomoción de la muestra auxética, se considera necesario estudiar lo que sucede en cada instante posterior a la etapa de Levantamiento por Repulsión. En primer lugar, es posible notar que, durante el retorno del extremo levantado hacia la superficie, el material se desplaza hacia delante y se expande, lo que se registra en la Figura 66, donde la distancia es medida desde la zona trasera. Lo anterior podría explicarse por el mismo motivo del avance de la muestra continua, es decir, el Levantamiento por Repulsión disminuye el área de contacto con la superficie, lo que disminuye el roce que se contrapone a la fuerza de atracción que acerca al elastómero hacia el imán.

Si se compara el desplazamiento neto de las muestras continuas y auxéticas cuando sucede la situación recién descrita, las últimas logran de por sí una distancia mayor, de 0,6 a 1 [mm] aproximadamente, respecto a la alcanzada por las primeras, que alcanzan recién luego de cuatro ciclos a esa distancia. Esto se puede relacionar con el análisis previo relativo al grado de levantamiento que ocurre en cada caso, donde el elastómero auxético, por la flexibilidad otorgada a través de las bisagras en su diseño de cuadrados rotatorios, logra levantarse en una mayor proporción, reduciendo aún más el área de contacto con la superficie, lo que se relaciona directamente con el roce ejercido mientras avanza.

Considerando que las muestras fabricadas poseen masa y dimensiones aproximadamente iguales para evitar que sean un factor relevante, se determina que la flexibilidad del diseño es la causa principal que afecta significativamente al desempeño de este mecanismo de locomoción rectilínea. En esta deformación la propiedad auxética no es aprovechada, puesto que el levantamiento y caída de un extremo del elastómero no es propia del plano donde este fenómeno se presenta (largo-ancho).

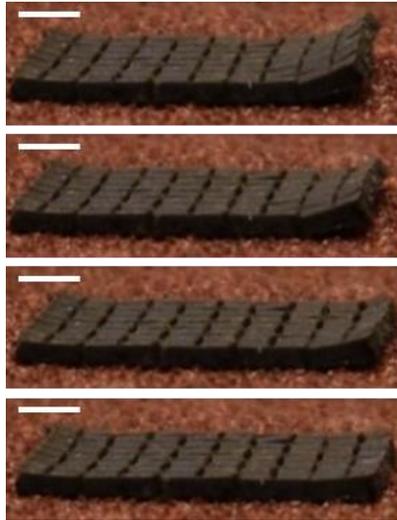


Figura 66: Secuencia fotográfica de la muestra auxética durante la transición entre el Levantamiento por Repulsión y Expansión por Atracción. Las imágenes están ordenadas temporalmente partiendo por la superior. En el extremo izquierdo, se puede notar con mayor claridad un desplazamiento de 0,8 [mm] aproximadamente. La última fotografía marca también el punto de mayor expansión auxética, aumentando la longitud de 30 [mm] a 32 [mm], aproximadamente. Barra de referencia: 5 [mm].

En segundo lugar, una vez que la muestra vuelve a estar completamente apoyada sobre la superficie, se observa el punto de mayor expansión auxética durante la locomoción, aumentando de los 30 [mm] originales de longitud a 32 [mm] aproximadamente, es decir, alrededor de un 5% más. La apertura de los cuadrados rotatorios se genera por el estiramiento de las bisagras debido a la fuerza de atracción del imán mientras se vuelve a acercarse al material, y a la fuerza de roce mientras se desplaza, tal como se describe en el esquema de la Figura 67 que muestra el mecanismo de deformación presente en este caso.

Allí, se presenta en flechas negras la fuerza de atracción magnética provocada por el imán y en rojas la fuerza de roce. A nivel de la muestra completa, esto se traduce en una respuesta auxética sufrida en las dimensiones del ancho y largo del material, expandiéndose en ambos ejes. Debido a su alta flexibilidad y capacidad de sufrir deformaciones bajo esfuerzos relativamente bajos [111] según lo observado en pruebas anteriores en este trabajo, se considera que las bisagras o puntos de unión entre los cuadrados rotatorios juegan un rol fundamental para que se genere la expansión observada.

Basado en ello, es que sobre cada unidad básica del diseño auxético utilizado se ejercería una tracción bidireccional sobre las bisagras, dada por el desplazamiento del material generado por las dos fuerzas mencionadas recientemente. Esto se traduciría, entonces, en un estiramiento de los puntos de unión, dando lugar a la apertura del elastómero y con ello la expansión auxética [111], tal como se busca explicitar en la ampliación del esquema en la figura.

La fuerza de roce se considera fundamental, entendiendo que en una superficie con mínima fricción sólo se produce un resbalamiento, y como la fuerza de atracción disminuye en intensidad según la cercanía al imán que la produce, existen zonas donde el roce debiera ser más significativo, oponiendo así una mayor resistencia al movimiento en un extremo del elastómero comparado con su contraparte, que acaba de volver a la superficie tras haber estado levantado por los efectos de la repulsión y, por ende, con mínimo roce estático.

Además, la propiedad auxética en este diseño es crucial puesto que, si el elastómero no pudiera abrirse rotando los cuadrados, no podría aprovechar las fuerzas ejercidas, tal como sucede en la muestra continua, donde los esfuerzos generados por el roce y la atracción magnética no alcanzan a provocar una deformación visible en ella, al actuar únicamente sobre porciones de mayor masa y área como lo es la muestra completa, respecto a las bisagras, que por sus dimensiones son más susceptibles, según se ha observado, incluso más que los cuadrados unidos por ellas.

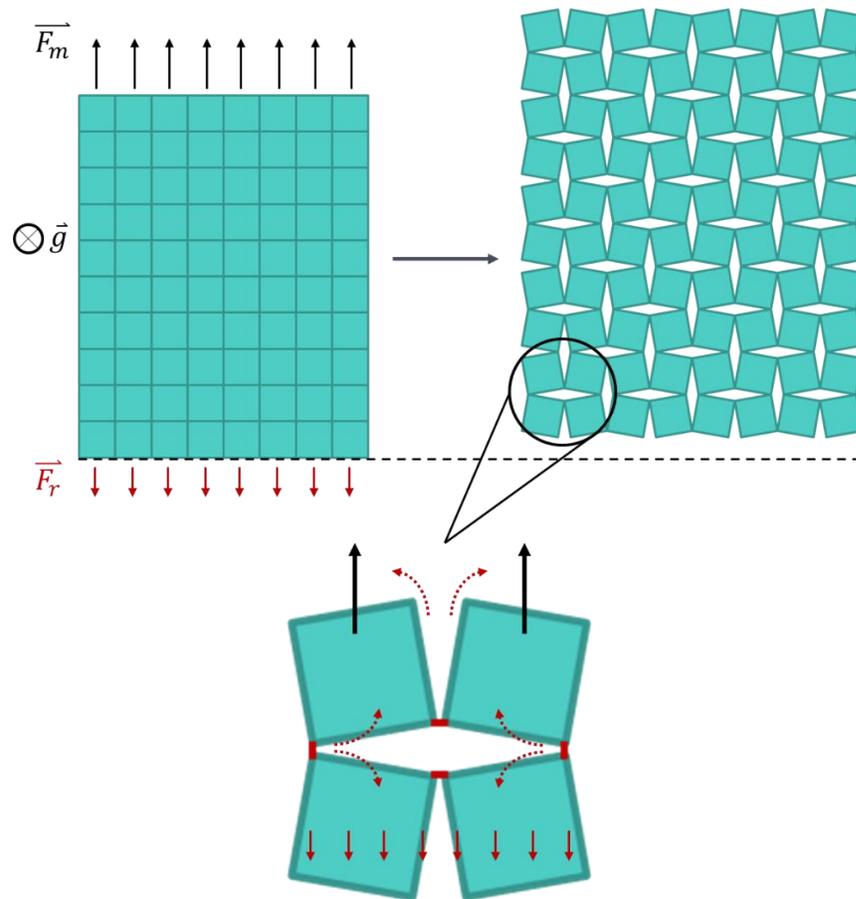


Figura 67: Análisis de las fuerzas presentes que generan la expansión auxética en el elastómero durante la prueba de locomoción unidireccional. En la zona superior, se muestra el efecto de las dos fuerzas principales: la de atracción magnética (\vec{F}_m) provocada por el imán y representada por las líneas negras; y la de roce (\vec{F}_r), representada por las líneas rojas. Posterior a la etapa de Levantamiento por Repulsión, estas fuerzas hacen avanzar y deforman al elastómero según se ilustra en el cambio de izquierda a derecha, mostrando así lo que sucede a nivel global en el material. En la zona inferior, se encuentra una ampliación sobre una unidad básica de los cuadrados rotatorios, donde los puntos de unión (marcados en rojo), debido a su mayor flexibilidad respecto a los cuadrados sufren una tracción por ambas fuerzas presentes, estirándose y provocando así la rotación de los cuadrados, según se indica con las flechas curvas punteadas en rojo. En la imagen, se indica también la dirección de la aceleración de gravedad (\vec{g}), que apunta hacia dentro de la página. El grado de estiramiento en el dibujo de la estructura auxética se amplifica con fines explicativos.

En último lugar, el desplazamiento se acaba con el Repliegue por Atracción una vez que el imán comienza a pasar por debajo de la muestra gradualmente. En una secuencia de fotogramas expuesta en la Figura 68, se alcanza a notar el cierre paulatino de los cuadrados rotatorios hasta completar el ciclo de la rutina del imán, quedando el material en su configuración original, desplazado 1 a 2 [mm] desde la posición anterior.

Durante el cierre de los cuadrados, el extremo delantero se mantiene en la misma posición, mientras que el resto del material es el que se va plegando hacia este, dando lugar al avance observado. Una vez que el imán comienza a ubicarse por debajo de más zonas del elastómero, estas se van quedando quietas debido a la dirección de la fuerza de atracción magnética, que presiona a la muestra hacia la superficie, como grafican las líneas de campo. Por otro lado, la sección del material que aún no se encuentra por encima del imán sigue sufriendo una fuerza de atracción que provoca su avance a lo largo de la superficie, venciendo la fuerza de roce presente.

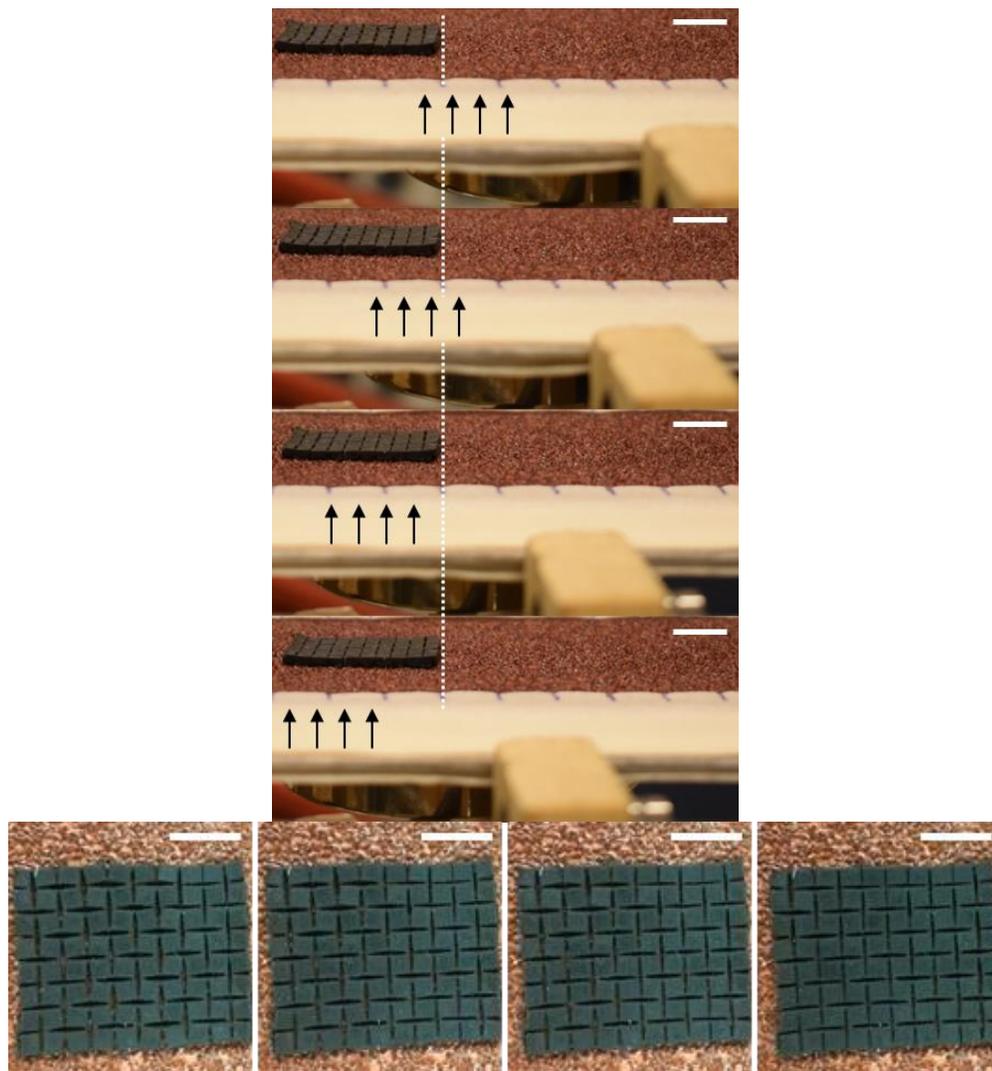


Figura 68: Secuencia del Repliegue por Atracción en la muestra auxética. (Superior) Vista lateral, se indica con flechas negras la dirección del campo magnético que ejerce la fuerza de atracción sobre el elastómero, y la línea punteada blanca indica que el extremo delantero no se desplaza durante esta etapa. (Inferior) Vista aérea, el extremo derecho es el delantero, y el izquierdo el trasero, notándose allí que existe un repliegue de los cuadrados. Barras de referencia: 10 [mm].

El desplazamiento de la muestra permitido a través de una porción fija (delantera) y otra móvil (trasera), se asemeja a otros mecanismos de locomoción encontrados en la naturaleza, o en innovaciones tecnológicas que también utilizan como principio el aprovechamiento de la fricción o roce sobre una superficie.

Por ejemplo, este tipo de movimiento es común en especies como orugas o reptiles, y consiste en el levantamiento de uno de sus extremos, para luego generar contracciones musculares que permiten el avance de dicha zona y la propagación del levantamiento en sentido contrario, hacia el resto del cuerpo [117]. En la Figura 69, se muestra la locomoción rectilínea de una boa constrictora que se inicia desde su cabeza, donde la luz morada del fondo indica la posición de la onda en función del tiempo, caracterizando el desplazamiento recién descrito.

La base de esta locomoción se encuentra en las diferencias en la fuerza de roce presentes durante el desplazamiento. La sección en contacto con la superficie que se sitúa junto después de la cabeza propaga la contracción muscular empujando a esta última hacia el suelo, mientras que otra contracción mantiene la siguiente parte del cuerpo levantada, logrando así el ciclo que se puede modular como una onda. La zona levantada, al poseer menos roce, puede sufrir una tracción fácilmente, mientras que el sitio de contracción logra el suficiente agarre sobre la superficie, de tal forma que no ocurre un resbalamiento cuando el músculo genera la perturbación [117].

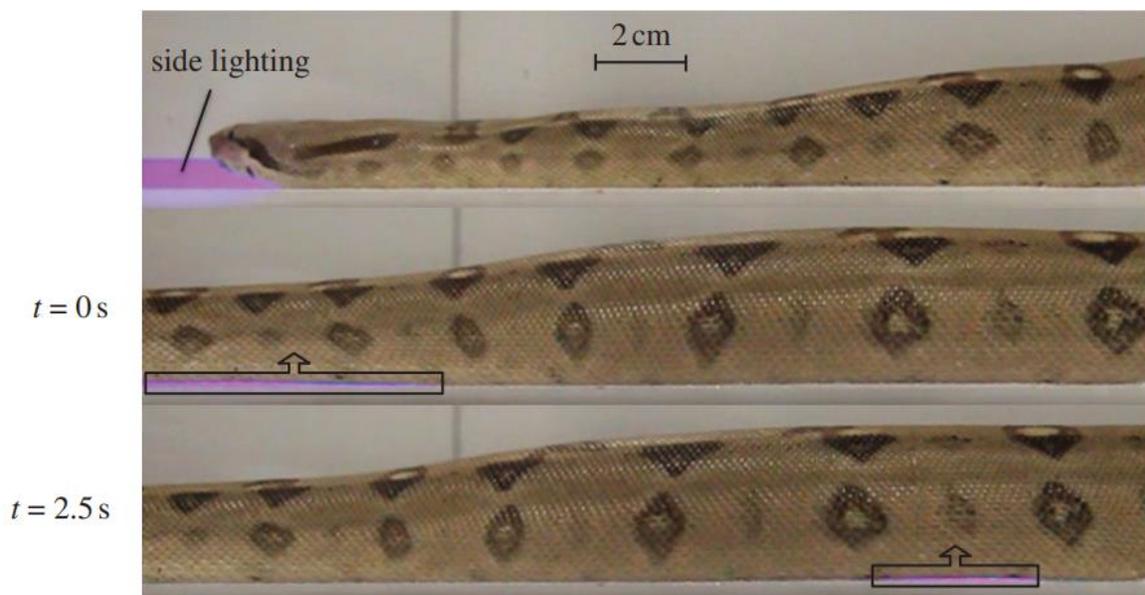


Figura 69: Movimiento por reptación o locomoción rectilínea de una boa constrictora. Se coloca una luz morada detrás del animal para mostrar los puntos de levantamiento del cuerpo generados por la onda de desplazamiento. Extraída de [117].

La importancia del aumento de la fricción en situaciones de locomoción también se encuentra en el acto de caminar, ya que el pie que se encuentra fijo en contacto con la superficie no debe resbalar antes de que el pie levantado en movimiento logre el siguiente paso, pues de lo contrario se aumenta el riesgo de accidentes por caída [118]. En ese sentido, investigaciones relativas a la ciencia del deporte han desarrollado artículos como zapatos con nuevas tecnologías para aumentar la fricción.

En la Figura 70 se muestra el diseño conceptual de una suela de zapatilla deportiva inspirada en el arte del kirigami, consistente en la creación de figuras tridimensionales a partir del corte y pliegue de una o más hojas de papel. El artículo desarrollado en reposo tiene la apariencia de un zapato regular, sin embargo, cuando sufre esfuerzos debido a las pisadas al caminar, la suela cambia su estructura plana transformándola en puntas que se incrustan en la superficie, imitando casos de la naturaleza, como las garras retractables de un guepardo [118].

Debido a esta alteración, la zapatilla enfrenta al suelo generando una mayor fricción y, por lo tanto, aumenta la resistencia a que un pie se resbale mientras el otro se encuentra en movimiento para completar un paso al caminar. Otro ejemplo similar es de un calzado comercializado por la marca Nike, que posee una suela con un diseño auxético, tal como se puede observar en la Figura 71 [119].

Este producto busca aumentar el roce al contacto con la superficie mediante la expansión de la suela al pisar, tanto en el eje de desplazamiento de la persona (en rojo) como en el lateral (en verde). Esta última, según los creadores, permite una mayor área de contacto a diferencia de una suela convencional, donde esta se ve usualmente levemente reducida o sin cambios durante la acción de caminar. Así, la fuerza de roce es aumentada y con ello se dificulta la posibilidad de sufrir accidentes por resbalamiento [120].

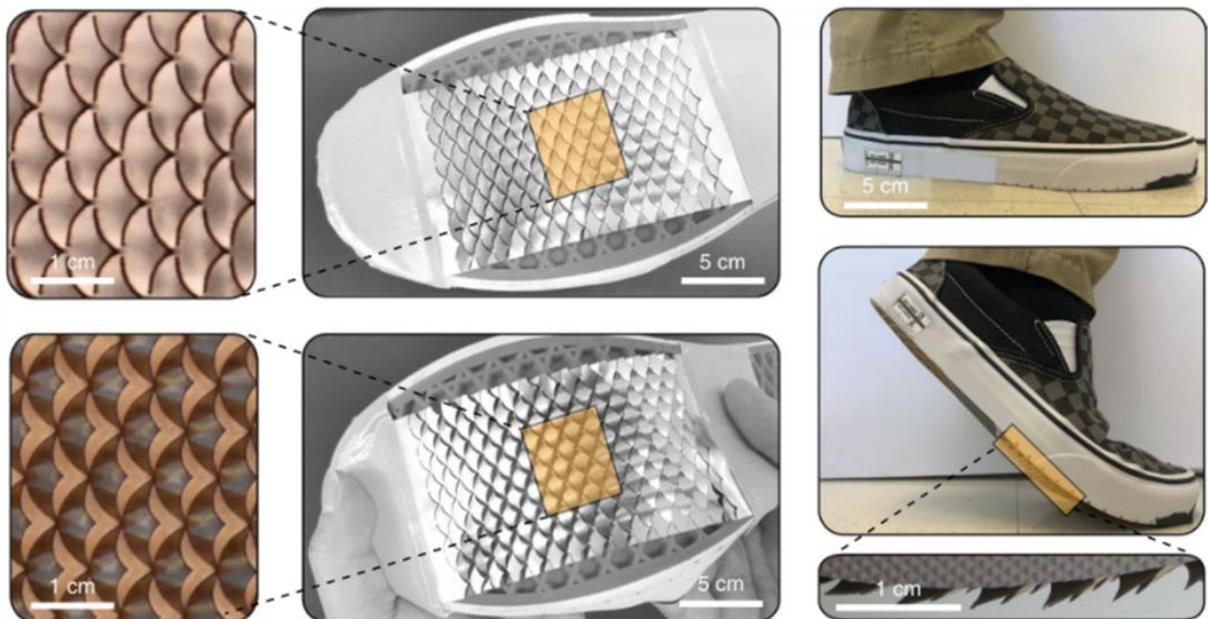


Figura 70: Diseño de zapato con suela inspirada en kirigami para aumentar la fricción en contacto con el suelo. Las imágenes superiores muestran la estructura del artículo cuando se encuentra en reposo. Las inferiores muestran cómo se comportan bajo un esfuerzo de tracción, que genera la liberación de puntas retráctiles que se adhieren al suelo al pisar. Extraído de [118].

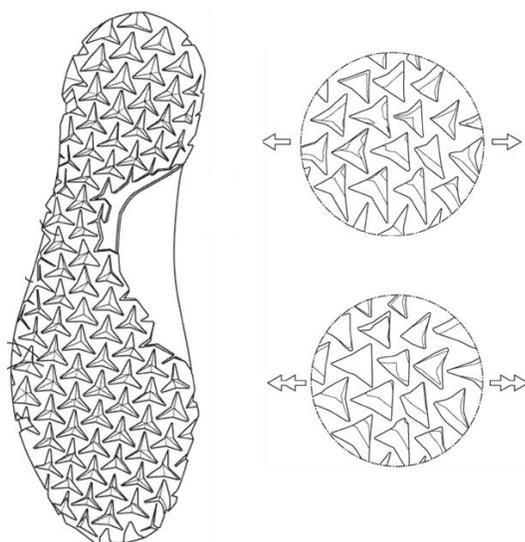


Figura 71: Diseño patentado por Nike Inc. de una zapatilla deportiva con una suela compuesta por una estructura auxética. A la derecha, se muestra una simulación de la expansión frente a un esfuerzo de tracción, notándose la expansión a lo largo y ancho de la suela. Extraído de [120].

Si bien los resultados obtenidos en este trabajo no son similares a lo visto en los ejemplos recién expuestos, puede notarse que el mecanismo de locomoción mientras sucede la etapa de Repliegue por Atracción ocupa principios similares a otros casos de estudios en biomecánica o en las ciencias del deporte. Esto permite resaltar que el elastómero auxético fabricado entrega una respuesta inteligente frente a campos magnéticos.

A modo de resumen del análisis realizado, se presentan en la Figura 72 (vista lateral) y Figura 73 (vista aérea) esquemas conceptuales del mecanismo de locomoción rectilínea auxética, basados en un ciclo completo de movimiento del imán, partiendo desde la etapa preliminar de magnetización de la muestra. Las flechas rojas muestran el campo magnético generado, las flechas verdes la dirección de avance del imán, y el objeto negro corresponde a la muestra auxética.

En las figuras, la vista lateral grafica los efectos del Levantamiento por Repulsión y la dirección estimada de las líneas de campo magnético según lo observado en las pruebas. La muestra se indica como una línea negra que cuando se expande presenta una mayor longitud y que se desplaza tras las etapas 2 y 3. En cambio, la vista aérea se enfoca en mostrar la deformación gradual del elastómero a medida que se levanta, expande o repliega, indicando de forma general la dominancia en las fuerzas de atracción magnética (roja) y de roce (azul) desde la etapa 2 en adelante, donde la primera es la que se traduce en desplazamiento y la segunda en detenimiento.

Respecto al mecanismo, la locomoción funciona de la siguiente manera: posterior a la magnetización de la muestra, el ciclo comienza con el alejamiento del imán del elastómero, hasta un punto donde se observa el levantamiento del extremo derecho (1-Levantamiento por Repulsión). Luego, el magneto se acerca, ocurriendo un primer avance generado por la fuerza de atracción, junto a la expansión auxética del material (2-Expansión por Atracción). Posteriormente, el imán se sigue acercando hasta llegar al otro extremo de la muestra, que sufre la rotación de sus cuadrados de vuelta a su posición original (3-Repliegue por Atracción) a medida que el magneto avanza.

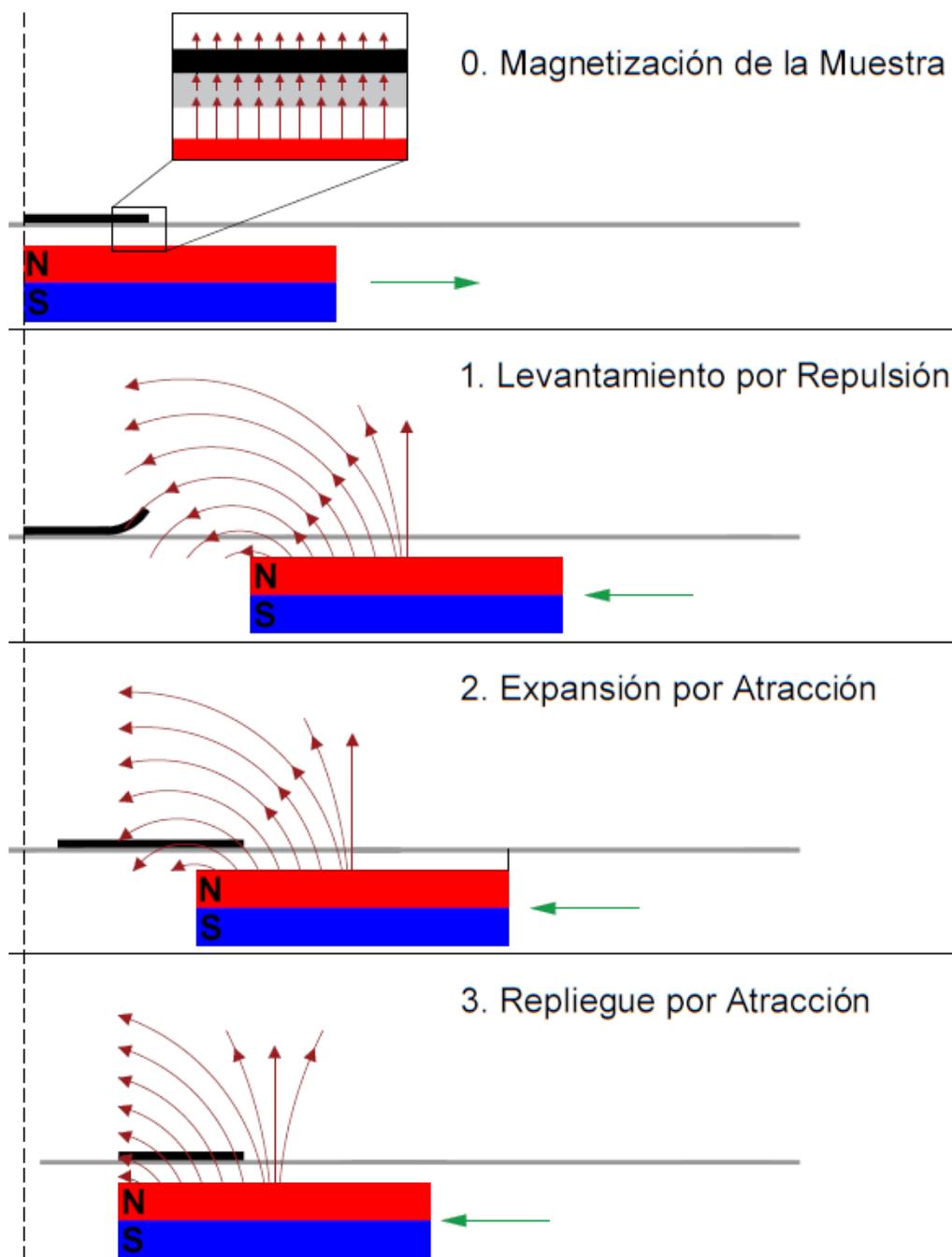


Figura 72: Esquema del mecanismo de locomoción rectilínea en la muestra auxética, vista lateral. Las flechas verdes muestran la dirección de desplazamiento del imán, las flechas rojas al campo magnético, y el objeto negro lineal a la izquierda de cada paso corresponde a la muestra auxética. El proceso inicia con la magnetización (0), donde el imán se ubica por debajo del elastómero, generando un campo magnético en dirección vertical sobre este. Luego, se inicia el ciclo alejando el imán hasta que se produce el fenómeno de Levantamiento por Repulsión (1), donde el extremo del material que enfrenta al imán se levanta por la inversión en la dirección del campo magnético. Posteriormente, el magneto se sigue acercando hasta empezar a pasar por debajo de la muestra, provocando que su extremo levantado vuelva a la superficie y que se desplace respecto a su posición inicial. Además, los efectos de las fuerzas de atracción magnética y roce generan una expansión auxética, dando lugar a la etapa de Expansión por Atracción (2). Finalmente, el imán continúa avanzando hasta llegar al extremo trasero del elastómero, y mientras ocurre dicha situación, los cuadrados rotatorios vuelven a su posición inicial por efectos de la atracción magnética que sufren, ocurriendo así el Repliegue por Atracción (3), donde el extremo delantero se mantiene fijo en la misma posición que en la etapa anterior, y el trasero es el que se desplaza. Elaboración propia.

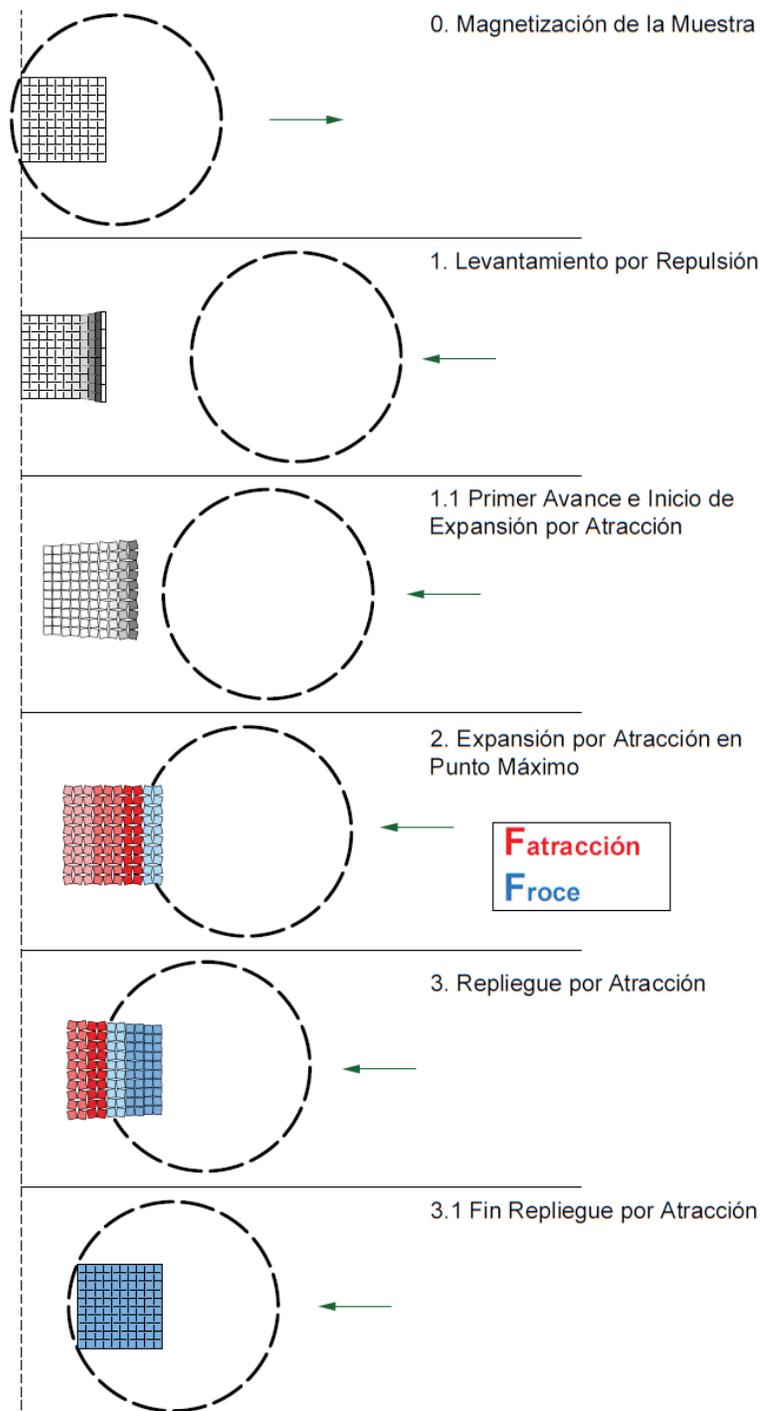


Figura 73: Esquema del mecanismo de locomoción rectilínea en la muestra auxética, vista aérea. Aquí, también se presenta la Magnetización de la Muestra (0), y se añade dos instantes del Levantamiento por Repulsión, cuando el elastómero se levanta en el extremo derecho (1) y luego avanza y comienza a expandirse (1.1). Luego, se expone la Expansión por Atracción (2) cuando el material se encuentra lo más expandido posible. Allí, se indica en azul las zonas donde el imán se encuentra por debajo de la muestra, ejerciendo la fuerza de atracción perpendicularmente respecto a la superficie, aumentando el roce en dicha sección y logrando así que se mantenga en la misma posición. Por otro lado, en rojo se representa la parte del elastómero que sigue sufriendo un desplazamiento por la fuerza de atracción. Estas zonas van cambiando a medida que se pasa a la etapa de Repliegue por Atracción (3), donde los cuadrados se siguen cerrando paulatinamente hasta que el imán queda por debajo completamente de la muestra (3.1). La reducción de tonalidad en el color rojo refiere a la disminución de la fuerza de atracción al alejarse del imán, y en el color azul indica que se encuentra en el borde del imán. Elaboración propia.

A un nivel más general, las pruebas de locomoción rectilínea lograron mostrar que, bajo la misma rutina de movimiento del imán, el elastómero continuo se desplaza una menor distancia por ciclo que su contraparte auxética. Debido a ello, se procede a realizar experimentos donde se busca que las muestras superen un tramo de 10 [cm] mediante ciclos sucesivos del imán, con el fin de comparar los tiempos en los que demoran en completar el recorrido utilizando el mecanismo de locomoción estudiado recientemente.

Para construir esta prueba, se programan dos rutinas diferentes para el desplazamiento del imán, siguiendo lo explicado en la subsección 4.8, donde una se ajusta empíricamente al avance neto de la muestra continua por ciclo, mientras la otra hace lo mismo con la auxética, con el fin de tener un escenario favorable para cada caso. Luego, ambos tipos de elastómeros son sujetos a prueba bajo ambas rutinas, registrando el tiempo y velocidad promedio de cada experimento, como puede verse en la Tabla 11.

Allí, se refleja lo expuesto en el Anexo A: Funcionamiento de Comandos tipo G-Code, donde la lista de comandos *G-code* ajustada para el elastómero continuo permite un menor avance neto del imán por ciclo respecto al caso auxético, a lo largo del recorrido. Consecuencia de ello es que el imán se desplaza una mayor distancia por ciclo que la muestra continua cuando se utiliza la lista de comandos ajustada para la auxética, impidiendo que la muestra alcance la meta debido a que ya no existe un campo magnético que actúe significativamente sobre ella. En la Figura 74 se presentan fotografías que ilustran desde una vista aérea y lateral la situación recién expuesta.

En las imágenes presentadas puede notarse que en los primeros instantes ($t = 10$ [s]), las muestras mantienen una distancia relativamente cercana, lo que se explica por la cercanía que alcanza el imán con ambas muestras al seguir actuando cerca del inicio del recorrido. Luego, en los próximos momentos ($t = 40, 70$ [s]) ya se observa claramente que el campo magnético producido ya se encuentra lo suficientemente lejos de la muestra continua, reflejándose en una reducción en su velocidad respecto a la auxética. Ya hacia $t = 100$ [s], el imán ya se encuentra alejado de este material, por lo que no se alcanza a completar el tramo propuesto.

Los resultados de esta última prueba muestran que los elastómeros fabricados -continuos y auxéticos- pueden lograr una respuesta inteligente sostenida mediante el mecanismo de locomoción presentado para cada una de ellas. Sin embargo, el mayor desplazamiento neto por ciclo de la muestra auxética permite un menor tiempo de recorrido lineal, haciendo de esta una opción más conveniente que su contraparte en cuanto a velocidad.

Tabla 11: Resultados de las pruebas de locomoción rectilínea a través de una superficie rugosa plana, en un tramo de 10 [cm]. Se presentan dos tipos de prueba que se ejecutan tanto en muestras continuas como auxéticas, y consiste en desplazarlas mediante sucesivos ciclos de movimiento del imán para estudiar el mecanismo de locomoción recién estudiado. La primera prueba consiste en lograrlo mediante una rutina del magneto ajustada para seguir la tasa de desplazamiento por ciclo de la muestra continua, mientras que la segunda es análoga, pero realizada con la tasa del elastómero auxético.

| Tipo de prueba | Tiempo de Recorrido [min] en cada Tipo de Muestra | | Velocidad Promedio [mm/min] en cada Tipo de Muestra | |
|--|---|----------|---|----------|
| | Continua | Auxética | Continua | Auxética |
| Comandos ajustados para muestra sin cortes | 27,9 | 21,1 | 3,6 | 4,7 |
| Comandos ajustados para muestra auxética | - | 4,0 | - | 25 |

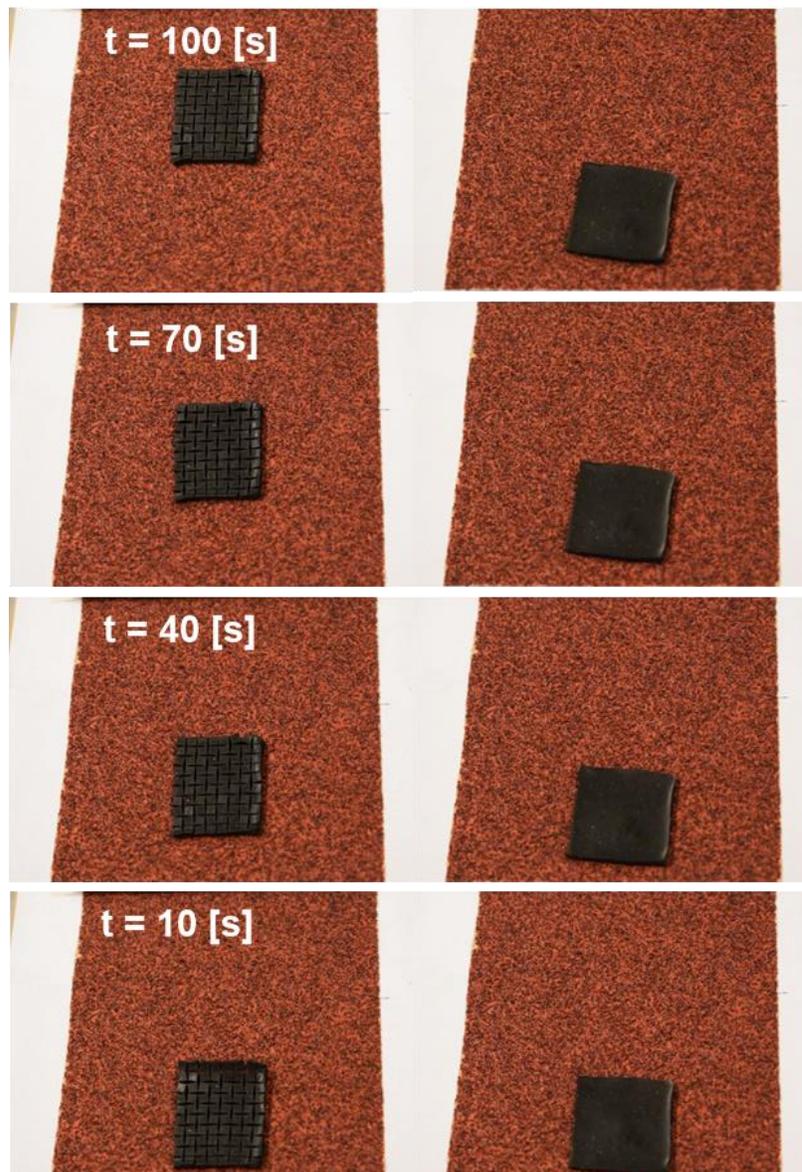


Figura 74: Fotografías de posición de las muestras auxética (izq.) y continua (der.) en diferentes tiempos. Secuencia realizada a partir de la prueba con la lista de comandos ajustada para la muestra auxética.

5.6.2 Locomoción por Superficie Plana con Obstáculos tipo Escalón

Con el fin de profundizar el estudio anterior, se diseñó la prueba de locomoción rectilínea por superficie plana con escalones de 2 [mm], mismo grosor de las muestras. En la Figura 75 se exponen fotografías del montaje experimental, donde la muestra se ubica a 12 [mm] del primer escalón, dando origen al primer tramo de avance. Alcanzado dicho punto, el elastómero debe subir a la siguiente plataforma, que posee un largo de 30 [mm]. Finalmente, pasado el último escalón, debe avanzar 35 [mm] para llegar a la meta. Una secuencia de posición del material auxético en función del tiempo se presenta en la Figura 76.

En la Tabla 12 se encuentran los resultados divididos por tramos, para la lista de comandos optimizada para la muestra auxética. El set de pruebas enfocada en el caso sin cortes fue desechado porque estas siliconas no lograban subir los escalones por poseer un menor levantamiento por repulsión. Incluso, disminuyendo la altura de los obstáculos hasta 1 [mm] no se cumplía el objetivo.

Según lo mostrado en la secuencia de la Figura 77, dentro de los primeros dos minutos el elastómero continuo queda atrapado en el primer escalón, debido a que la etapa de Levantamiento por Repulsión presentada no logra que el extremo delantero del material ascienda a una altura suficiente, lo que provoca un atrapamiento en el obstáculo señalado. Esto se puede revisar con mayor detalle en los instantes capturados en la Figura 78, donde las fotografías muestran el estancamiento y la incapacidad de levantar al elastómero una vez alcanzado el escalón que lleva al segundo tramo de la prueba.

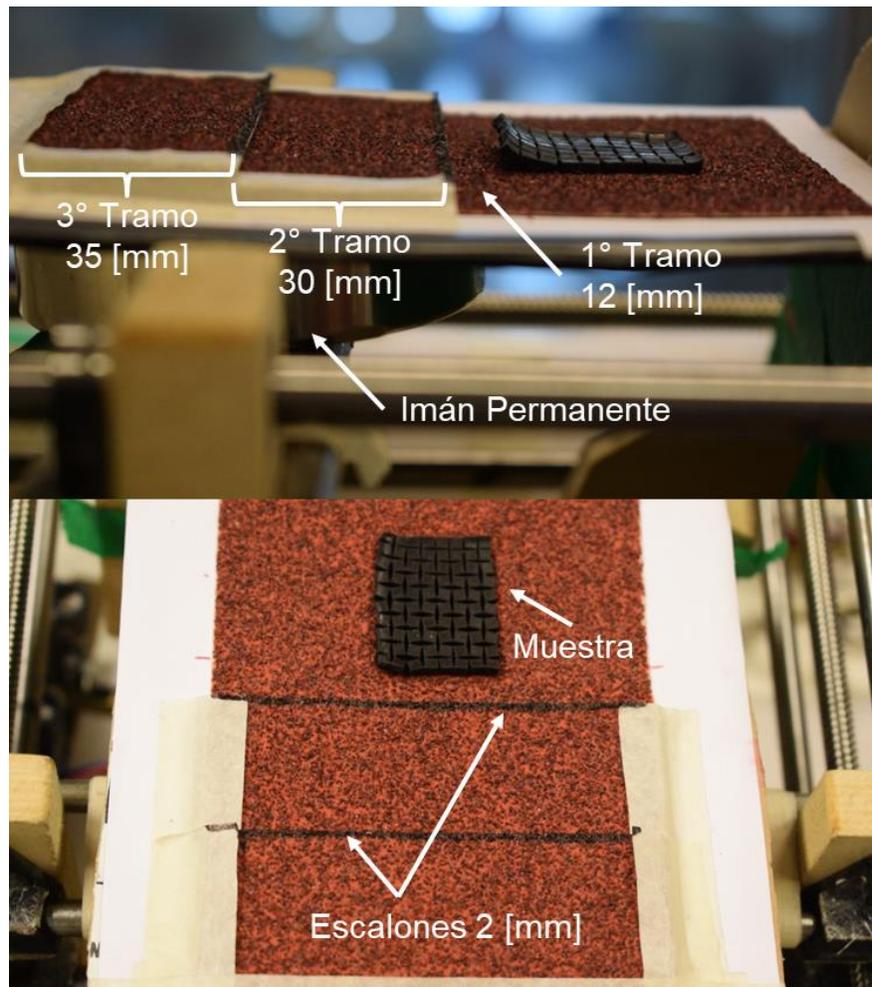


Figura 75: Montaje experimental de la prueba de locomoción rectilínea en superficie con dos escalones. Vista lateral (superior) y aérea (inferior).

Tabla 12: Resultados de las pruebas de locomoción rectilínea en superficie con dos escalones, para las muestras continua (sin cortes) y auxética. L es la longitud del tramo, y H la altura a la que se encuentra con respecto a la base de la plataforma.

| Tramo | Tiempo de Recorrido [min] | | Velocidad Promedio [mm/min] | |
|---|---------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| | Continua | Auxética | Sin cortes | Auxética |
| Primer Tramo: $L = 12$ [mm] $H = 0$ [mm] | 1,17 | 0,45 | 10,3 | 26,7 |
| Segundo Tramo: $L = 30$ [mm] $H = 2$ [mm] | - | 3,33 | - | 9,0 |
| Tercer Tramo: $L = 35$ [mm] $H = 4$ [mm] | - | 11,1 | - | 3,15 |
| Longitud Total: 112 [mm] | N/A | 14,9 | N/A | 15,2 |

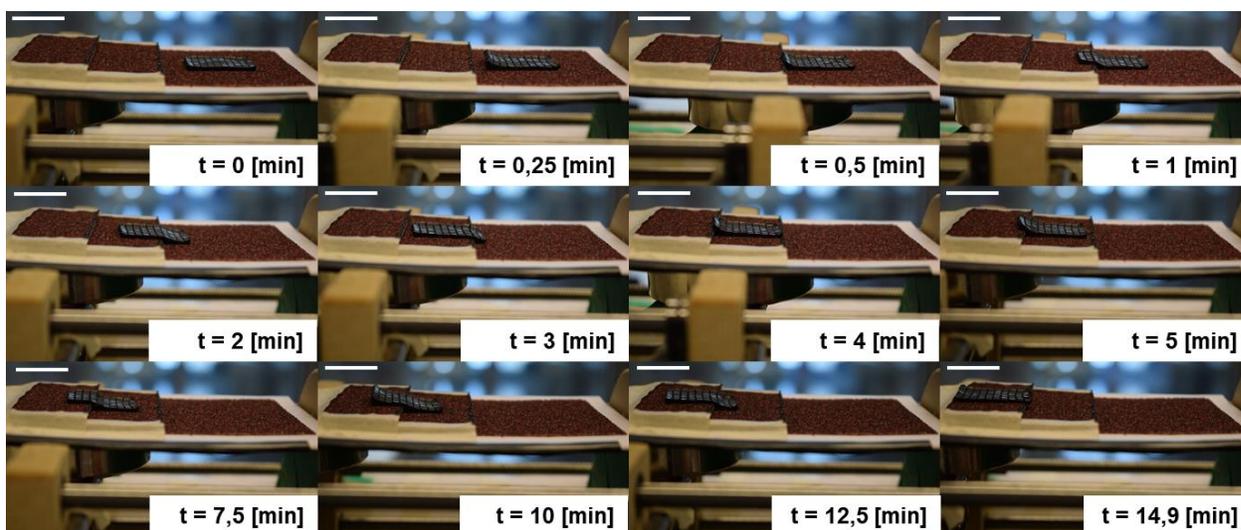


Figura 76: Secuencia de fotografías de la prueba de locomoción rectilínea con dos escalones, para la muestra auxética. Barra de referencia: 20 [mm].

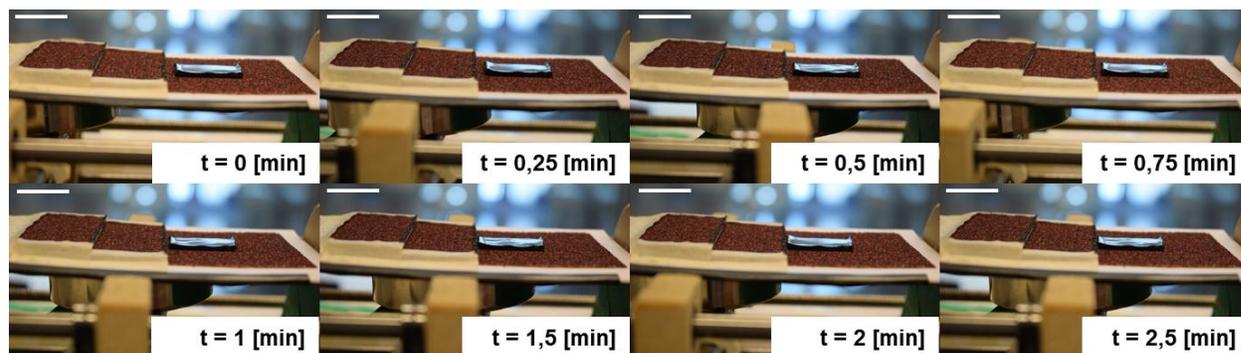


Figura 77: Secuencia de fotografías de la prueba de locomoción rectilínea con dos escalones, para la muestra continua. Barra de referencia: 20 [mm]

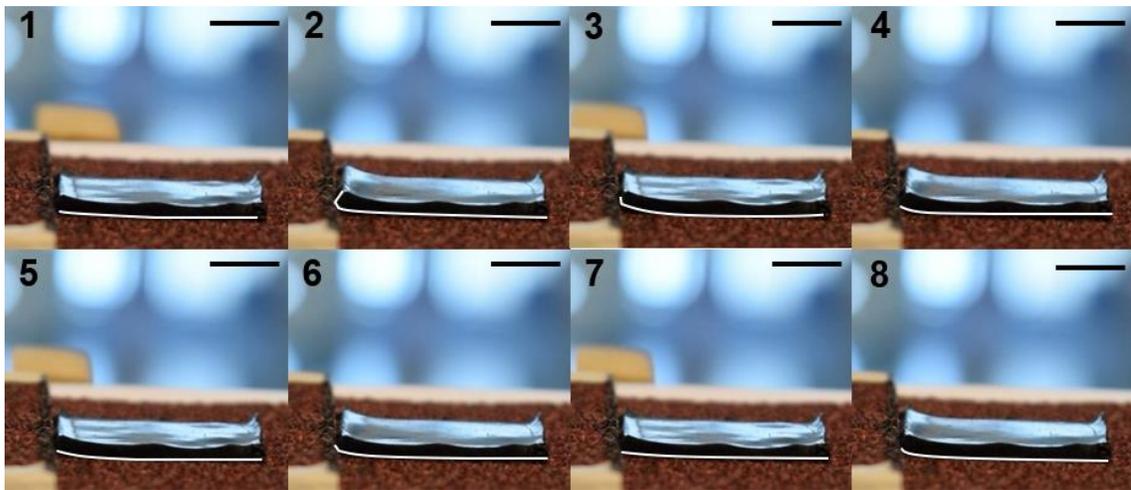


Figura 78: Secuencia de avance de la muestra sin cortes en la prueba de locomoción rectilínea en superficie con escalones. Números impares representan puntos de avance (1, 3) o estancamiento (5, 7). Números pares inicialmente muestran indicios de levantamiento (2, 4), pero luego también presentan el estancamiento (6, 8). Barras de referencia: 10 [mm].

El principio motriz de esta prueba en el caso auxético es el mismo que el de locomoción rectilínea en superficie plana, donde las nanopartículas ejercen un movimiento de la matriz polimérica guiados por la atracción o repulsión generada por el campo magnético, logrando así las etapas de Levantamiento por Repulsión, Expansión por Atracción y Repliegue por Atracción ya expuestas en la sección anterior.

El estancamiento de la muestra sin cortes se da por la menor flexibilidad en su estructura, que no permite un levantamiento suficiente para subir el escalón. En cambio, la silicona auxética logra pasar los obstáculos, pero en el proceso se ralentiza su avance. Primero, porque a medida que asciende se aleja del imán, por lo que la fuerza motriz se debilita, reduciendo los efectos de atracción y repulsión que permiten la reptación, lo que se traduce en caídas en la velocidad promedio por tramo.

En segundo lugar, mientras el elastómero cruza el obstáculo y se mantiene entre dos tramos de diferente altura, el levantamiento y expansión que permite el avance del material se vuelve menos efectivo, porque el extremo que va delante, al cerrar los cuadrados rotatorios luego de la expansión, no sólo debe arrastrar la parte trasera, sino que también subir la zona inclinada entre los dos tramos.

En la Figura 79, se observan los primeros instantes de paso a través del escalón, donde la expansión del material que sigue después del levantamiento logra situarlo sobre la plataforma superior. Luego, al continuar avanzando, la secuencia de avance funciona según lo descrito en la Figura 80, donde la zona delantera funciona con los pasos ya descritos (1 a 3), mientras que la parte trasera se hunde por efecto de la atracción generada por el imán que se acerca a la silicona (4), permitiendo el avance del extremo trasero al verse empujado hacia la pared del escalón. Una compilación de 4 ciclos seguidos se presenta en la Figura 81 para graficar lo sucedido en este tipo de desplazamiento intermedio.

Finalmente, existe un último punto intermedio donde la zona trasera pende del borde de la plataforma, la que se mueve hacia la pared si el imán la atrae durante su movimiento, tal como se ve en la Figura 82. Dado que corresponde a una sección menor respecto a las dimensiones de la muestra, no ocurren efectos significativos que puedan afectar el normal desplazamiento, por lo que el comportamiento general sigue siendo como el de movimiento rectilíneo en una superficie plana.

Este funcionamiento entre escalones, que divide al elastómero en dos zonas de avance independiente, es el mecanismo que permite superar estos obstáculos, adaptándose a las condiciones de la superficie, en lo que puede considerarse un comportamiento inteligente. Por lo tanto, se considera que la muestra auxética es la más adecuada en este tipo de locomoción. Además, se pudo demostrar que responde correctamente a diferentes intensidades de campo magnético, parámetro que se podría manipular para realizar movimientos más precisos o maximizar la velocidad de movimiento.

Esto último ha podido ser cuantificado respecto al ángulo promedio de levantamiento que alcanza la muestra en cada una de las plataformas (Figura 83), así como en la máxima expansión que logra al comenzar el avance sobre la superficie (Figura 84). Las diferencias presentadas, al ser potencialmente significativas, podrían ser estudiadas en mayor profundidad para definir los alcances de este tipo de locomoción en función de la distancia entre imán y elastómero.

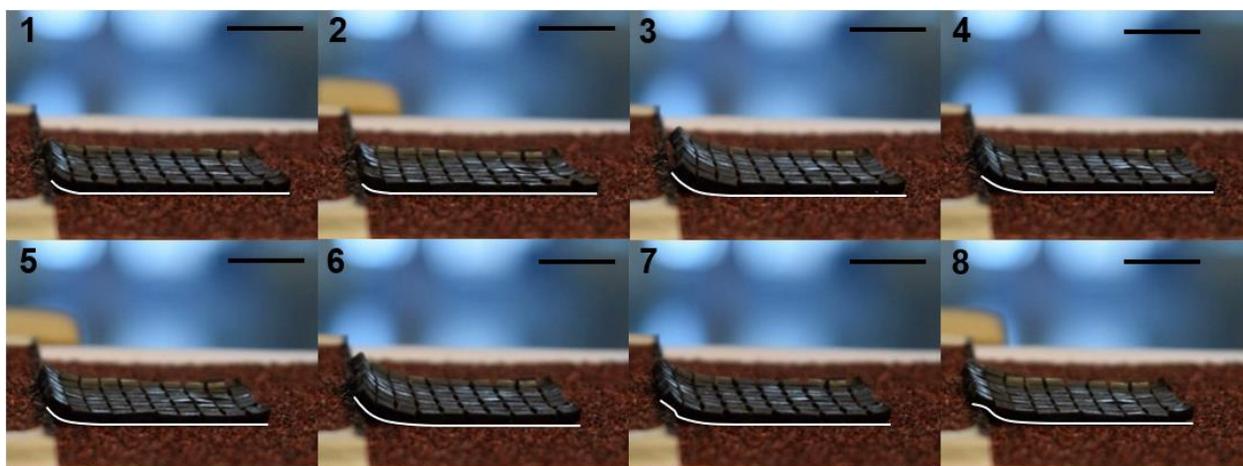


Figura 79: Secuencia de avance de la muestra auxética en la prueba de locomoción rectilínea en superficie con escalones, al inicio de la superación del obstáculo. Números 1, 4 y 7 corresponden a la Expansión por Atracción de la silicosa; 2, 5 y 8 al Avance y Repliegue; y 3 y 6 al Levantamiento por repulsión. Barras de referencia: 10 [mm].

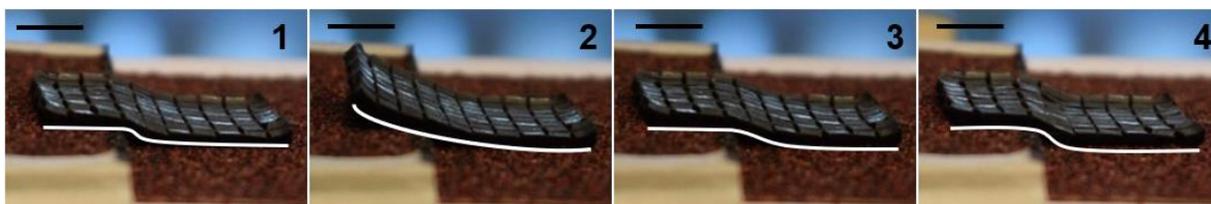


Figura 80: Secuencia de avance de la muestra auxética entre dos escalones, durante la superación del obstáculo. (1) Estado inicial, (2) Levantamiento por repulsión, (3) Expansión, Avance y Repliegue por Atracción del tramo delantero (izquierda), (4) Hundimiento de la zona intermedia y avance del extremo inferior. Barras de referencia: 10 [mm]

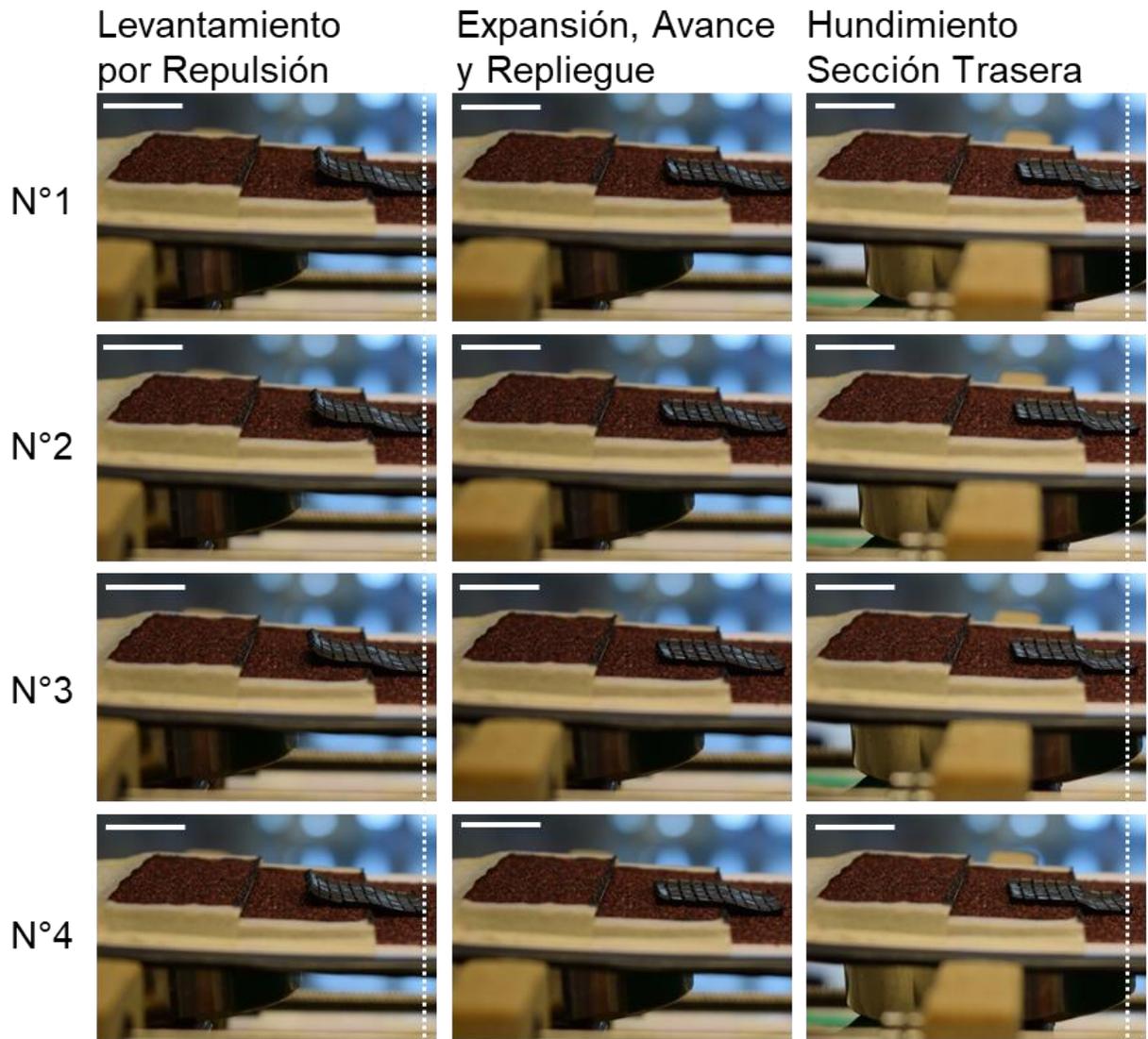


Figura 81: Secuencia de 4 ciclos para el mecanismo de locomoción rectilínea con dos escalones en la muestra auxética. En ella, se identifican las 3 etapas principales (de izq. a der.): Levantamiento por Repulsión; Expansión, Avance y Repliegue (Atracción); y Hundimiento de Sección Trasera (Atracción). En la primera y tercera columna, se añade una barra vertical blanca para explicitar el desplazamiento alcanzado por la muestra. Barra de referencia: 20 [mm].

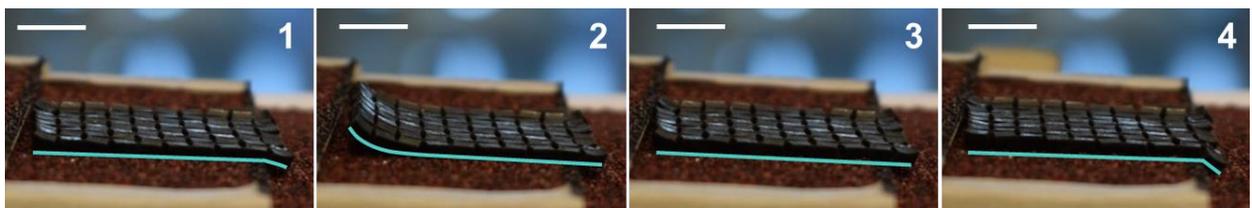


Figura 82: Secuencia de avance de la muestra auxética entre dos escalones, finalizando la superación del obstáculo. (1) Estado inicial, (2) Levantamiento por repulsión, (3) Expansión por Atracción, (4) Avance y Repliegue, junto al Hundimiento del extremo inferior. Barras de referencia: 10 [mm].

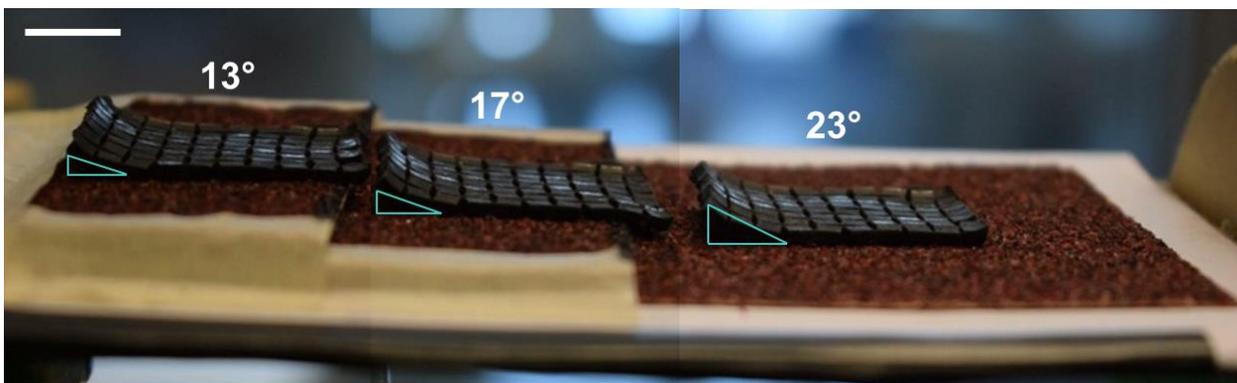


Figura 83: Imagen compuesta para comparar los ángulos de levantamiento de la muestra según el escalón en que está. Barra de referencia: 10 [mm].

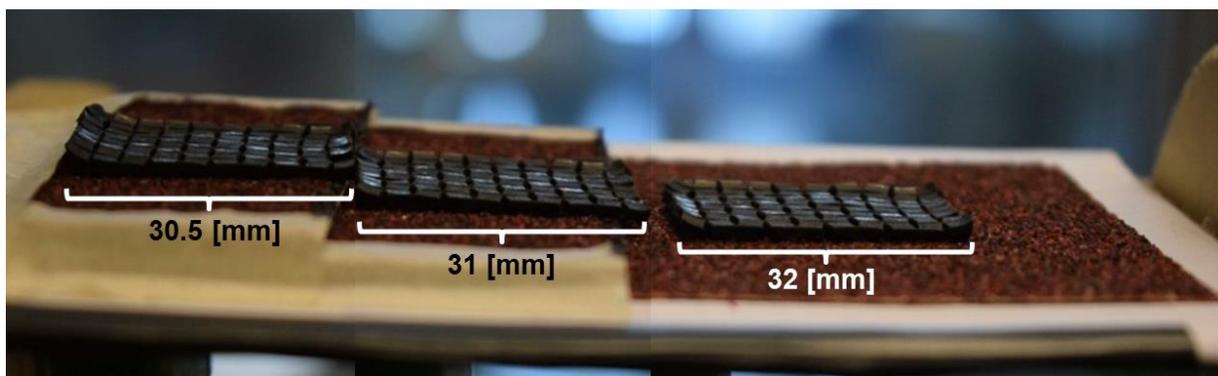


Figura 84: Imagen compuesta para comparar la máxima expansión alcanzada en la muestra según el escalón en que está.

5.6.3 Locomoción por Enrollamiento

Esta prueba fue realizada únicamente en la muestra auxética, debido a que la silicona sin cortes no era lo suficientemente susceptible al campo magnético aplicado para que pudiera plegarse sobre sí misma, al igual que en los experimentos de la subsección 5.5. En la Figura 85 se encuentra la secuencia del enrollamiento de la muestra auxética, donde cada imagen representa un giro en 90° del imán.

Una de las ventajas que se pudo observar, fue la capacidad de invertir instantáneamente la dirección de avance de la silicona enrollada, cambiando el movimiento del imán. Por otro lado, el posicionamiento del magneto levemente a la izquierda o derecha del eje de desplazamiento permite que se desvíe, logrando así que el rango de acción del enrollamiento sea en todo el plano horizontal. Algunas imágenes que muestran lo mencionado están en la Figura 86.

Tal como fue diseñado en función del comportamiento de las nanopartículas respecto al giro del campo magnético producido por un imán, la dirección de pliegue del elastómero va en sentido contrario al del magneto, ya que la ferrita de cobalto tiende a seguir las líneas de campo y fuerza al material completo a moverse para lograrlo.

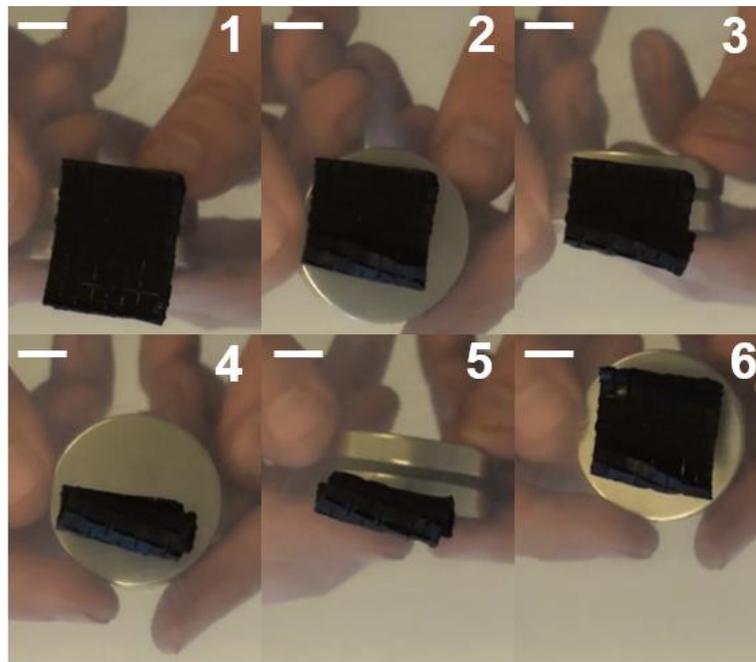


Figura 85: Secuencia del enrollamiento de la muestra auxética. Cada etapa corresponde a un giro en 90° del imán. Barra de referencia: 10 [mm].

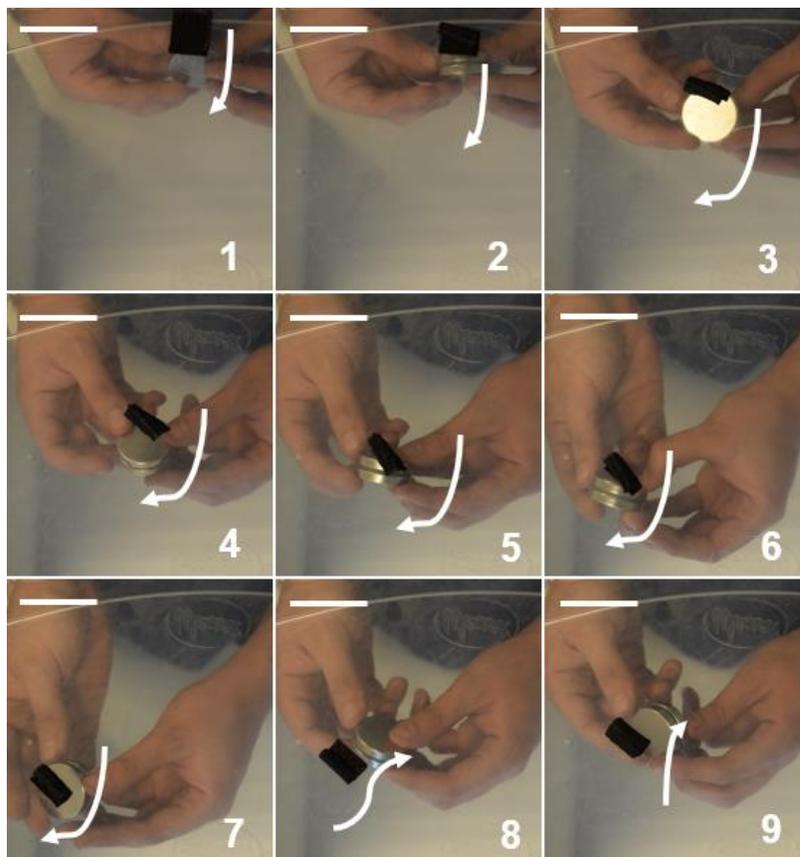


Figura 86: Secuencia de desplazamiento por enrollamiento, a través del plano horizontal (1-9). En las imágenes 6 a 9, se puede apreciar el cambio de sentido de avance de la silicona. Barra de referencia: 50 [mm].

En la Figura 87 (vista lateral) y Figura 88 (vista aérea), se encuentran esquemas donde se analiza la dirección del campo magnético, y cómo las nanopartículas reaccionan frente a ello. En primer lugar, y al igual que en la prueba de locomoción rectilínea, es importante la magnetización inicial de la muestra (1). Posteriormente, el avance y giro en 180° indicado genera un pliegue del extremo izquierdo (2), ya que se busca reducir el efecto de la repulsión.

Un segundo movimiento como el mencionado antes, permite que el material se enrolle completamente (3), siendo esta la posición que favorece más la existencia de fuerzas de atracción respecto a las de repulsión, al reducir su extensión sobre la superficie. Finalmente, nuevos giros en 180° y avances logran que la muestra avance en una disposición compacta tipo cilíndrica.

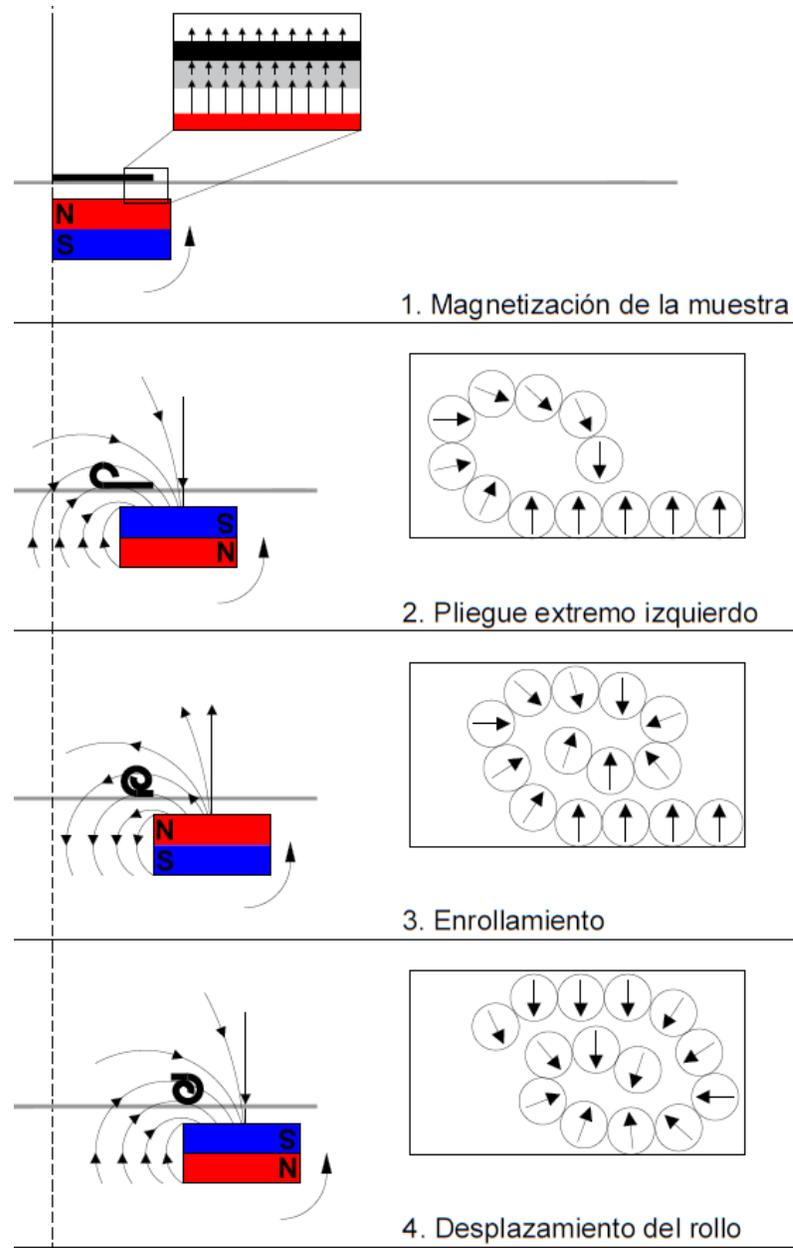


Figura 87: Esquema del mecanismo de locomoción por enrollamiento en la muestra auxética. Vista Lateral.

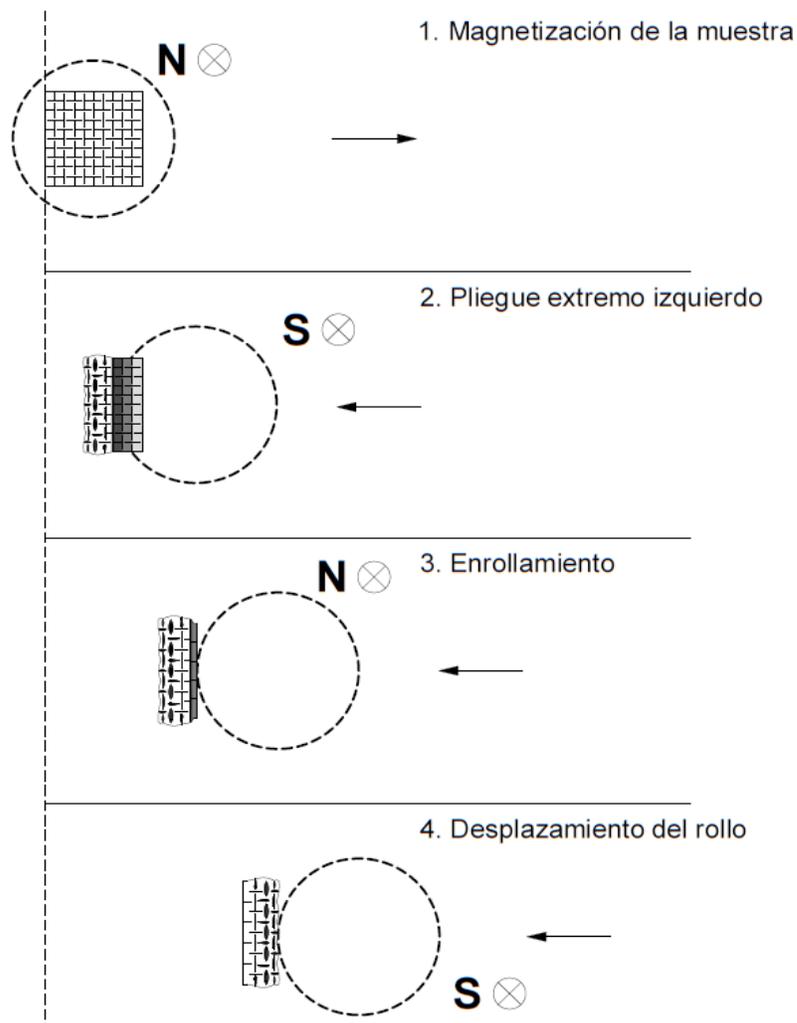


Figura 88: Esquema del mecanismo de locomoción por enrollamiento en la muestra auxética. Vista aérea.

En cuanto a las características de las nanopartículas, la baja remanencia presentada entrega a la silicona una mayor adaptabilidad a los cambios del campo aplicado. Si bien no son superparamagnéticas, el dominio único ferrimagnético pierde rápidamente su magnetización, lo que aportó en la facilidad de que el elastómero enrollado pueda devolverse o invertir el sentido de la dirección de desplazamiento. Debido a esto, la etapa inicial de magnetización de la muestra resulta de alta importancia para ejecutar el experimento correctamente, de igual forma como fue explicado en la subsección 5.6.1 en su propio ciclo de desplazamiento.

Con los resultados de esta prueba, se puede afirmar que la silicona magnetoreológica auxética diseñada es capaz de cumplir con dos tipos de funciones de locomoción, donde el enrollamiento es una opción con mayor potencialidad, por su mayor velocidad y versatilidad de movimiento, junto a una adaptabilidad a superficies lisas y rugosas, según lo que pudo observarse. Por ejemplo, se logró que en 10 [s] se cruzaran los mismos 10 [cm] de la prueba de locomoción unidireccional en superficie plana, donde la misma muestra auxética demoró más de 240 [s].

Lo anterior, en parte, es consecuencia de que un ciclo de desplazamiento en los experimentos de la subsección 5.6.1 logra un desplazamiento de 5-7 [mm] sobre la muestra, mientras que la locomoción por enrollamiento alcanza 20-30 [mm]. Sumado a ello, la velocidad de ejecución de cada ciclo sobre el imán es diferente, debido a que el imán es manipulado por un sistema computarizado en un caso, y manualmente en otro, por lo que se requeriría otro método para llevar a cabo la prueba de enrollamiento para comparar adecuadamente, automatizando la fuerza motriz que hace rotar al imán.

Cabe mencionar, de todos modos, que la prueba realizada para el enrollamiento, al haber sido realizada con un movimiento manual de los imanes, puede incluir sesgos de operación, mismo motivo por el cual el giro no posee una velocidad constante, ni el desplazamiento una dirección completamente recta. En ese sentido, el uso de herramientas como el equipo servo utilizado para la prueba de locomoción rectilínea es una opción que puede eliminar este problema. El diseño de un experimento automatizado requiere también realizar modificaciones sobre el dispositivo para que soporte, además del movimiento lineal del imán, un giro a una velocidad controlable.

5.7 Discusiones Generales y Potenciales Aplicaciones

En base a todos los ensayos de desempeño llevados a cabo en las muestras fabricadas, puede afirmarse que corresponden a siliconas magnetoreológicas, ya que ambos casos estudiados responden a perturbaciones generadas por campos magnéticos. Sin embargo, desde el punto de vista de inteligencia de un material, el caso continuo sólo logra una locomoción rectilínea en superficies planas a una menor velocidad respecto al auxético. Además, este último también puede sortear obstáculos de tipo escalón y enrollarse sobre sí mismo para avanzar a mayor velocidad.

En ese sentido, al evaluar cómo responde cada muestra, se le puede atribuir el carácter de inteligente al caso de diseño de cuadrados rotatorios. Si bien los cortes proveen de un efecto de expansión auxética que permite una locomoción rectilínea más veloz, también otorgan una mayor flexibilidad a la estructura que lo vuelve más versátil en la respuesta a campos magnéticos. Entonces, el diseño sí influye en el material y se puede categorizar como inteligente.

Tal como fue mencionado previamente, en estos estudios no se lograron obtener diferencias significativas que pudieran ser reportadas en muestras con dispersión aleatoria o alineada, salvo en el ensayo de tracción mecánica. Ya se abordó que el mecanismo de deformación es dominado por la rotación de las bisagras en la muestra auxética, motivo por el cual el alineamiento de los cuadrados podría resultar sin efectos visibles, sin embargo, se propone a continuación otro factor de potencial relevancia que podría contribuir a buscar mejoras en la fabricación de las muestras.

Este aspecto refiere a las aglomeraciones de las nanopartículas presentes en la matriz polimérica, por lo que se considera importante abordar métodos de dispersión más efectivos, para conseguir datos más concluyentes. Además, mejorar esto podría también aportar al estudio de mayor concentración en peso de nanopartículas, ya que valores sobre 15% en la situación actual producen aglomeraciones que se comportan como patrones de fractura.

Por otro lado, el método o el diseño del alineamiento podrían no ser los adecuados para las funciones estudiadas. Tal como se vio en el primer caso de estudio en la sección 2.5, la impresión 3D modificada podría dar direcciones específicas a cada cuadrado rotatorio de la silicona auxética [92]. Por ejemplo, al cortar por láser la muestra alineada en este estudio, cada cuadrado, al girarse en el estudio de locomoción rectilínea, cambia la dirección de las nanopartículas hacia fuera del campo magnético emitido (Figura 89, parte a).

Entonces, si el alineamiento se ejecuta para que los cuadrados girados tengan las nanopartículas en dirección al campo magnético (Figura 89, parte b), podría incurrir en una mayor velocidad o movimiento en la locomoción rectilínea, así como un mejor desempeño en las otras pruebas. Esto podría ser modelado y ejecutado para profundizar el estudio realizado en este trabajo.

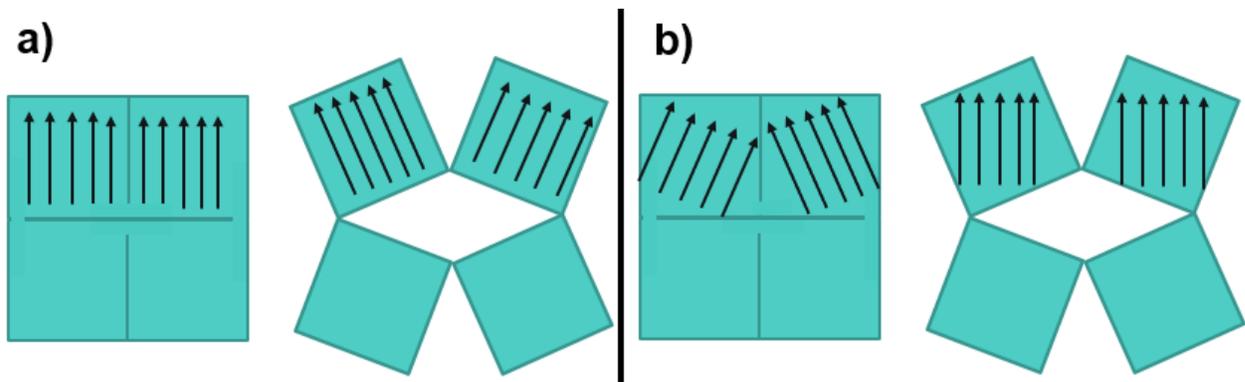


Figura 89: Dirección de las nanopartículas magnéticas alineadas cuando se gira la estructura de cuadrados rotatorios. (a) Alineamiento realizado en este trabajo. (b) Propuesta de alineamiento. Elaboración propia.

En cuanto a las pruebas, se destaca la potencialidad de poder realizar los ensayos de tracción magnética y locomoción rectilínea de forma automatizada, ya que se provee una herramienta libre de sesgos de operación en el movimiento de los imanes. Las pruebas de flexibilidad estructural y desplazamiento por enrollamiento, por tanto, son más conceptuales y no entregan resultados cuantitativos de su desempeño.

Las pruebas de locomoción unidireccional y enrollamiento pueden ser comparables a algunas secciones de los casos de estudio presentados en el estado del arte. Por ejemplo, la locomoción rectilínea es realizada sobre un espacio confinado en el trabajo de Hu et al. [98], pero como se nota en la Figura 27e, los extremos con el centro del material se turnan como puntos de contacto con la superficie, requiriendo una altura mínima de funcionamiento mayor a su grosor. En cambio, la locomoción rectilínea mostrada en este trabajo, si bien posee una etapa de levantamiento por repulsión, se sostiene que podría avanzar de todos modos en espacios donde sea limitado, pero a una menor velocidad, tal como sucede cuando se aleja del imán en la prueba con escalones.

Al comparar las imágenes de dicho estudio con la etapa de Levantamiento por Repulsión de la prueba de locomoción rectilínea (Figura 90), se puede notar que el *soft robot* fabricado por los investigadores, para avanzar arrastrándose por un tubo, necesita al menos 5 veces su grosor como altura de levantamiento para lograrlo. En cambio, el elastómero auxético de este trabajo necesita aproximadamente 2,5 veces su grosor sin restricciones.

Si bien las dimensiones de ambos materiales se encuentran en diferentes órdenes de magnitud, es importante considerar dos factores para escalar a menores tamaños el elastómero fabricado y confirmar si lo notado en la Figura 90 preliminarmente es relevante: en primer lugar, verificar experimentalmente si puede avanzar en espacios confinados con una altura menor a la lograda sin restricciones. En segundo lugar, estudiar la síntesis de muestras de menor tamaño, pero manteniendo la relación de aspecto. Así, se podría verificar la potencialidad mostrada.

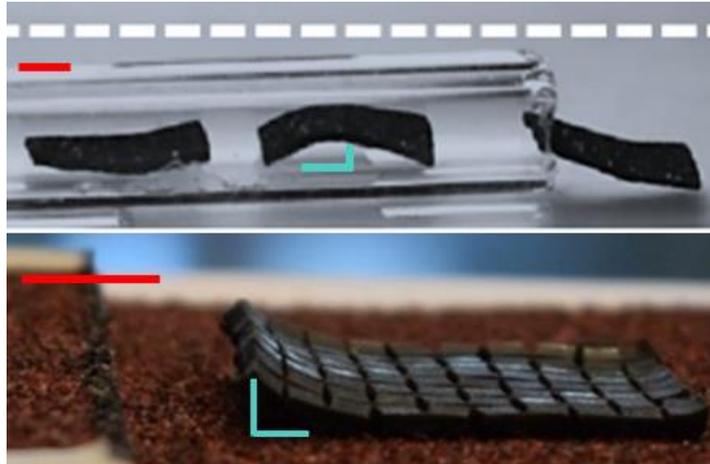


Figura 90: Comparación de relación grosor - altura de levantamiento en dos elastómeros magnetoreológicos. Superior: muestra fabricada por Hu et al. [98]. Inferior: muestra auxética fabricada en este trabajo. Las barras celestes muestran los puntos de cálculo de máxima altura respecto a la superficie. Barras de referencia (rojo): 1 [mm] superior, 10 [mm] inferior.

Respecto al enrollamiento, Kim et al. (Figura 23c) [92] y Hu et al. [98] (Figura 27a) reportan actuaciones de este tipo. Del primero, se puede obtener que el material fabricado en este trabajo tiene la potencialidad de transportar una carga, por lo que una opción de estudio de desempeño puede ser evaluar esta función, y reportar cuántas veces su propia masa puede acarrear, así como probar materiales con diferente forma y conocer la adaptabilidad que posee la muestra.

En el segundo, se rescata la diferencia en la actuación. Los investigadores producen una actuación con movimiento circular, pero a través de un cambio de forma del elastómero a una de medio anillo que rueda a través de una superficie. En el caso estudiado en este trabajo, el material se pliega sobre sí mismo para avanzar. Se estiman al menos dos factores: la flexibilidad otorgada por el diseño auxético; y la actuación magnética, ya que cambia el material de las nanopartículas ($CoFe_2O_4$ en vez de $NdFeB$), la concentración, el tamaño (ambos menores), el tipo de alineamiento y el uso de un electroimán que produce un campo más fuerte que el generado por los imanes permanentes.

Entonces, las muestras fabricadas sin cortes auxéticos podrían ser estudiadas sobre campos magnéticos más potentes, para comprobar si es factible conseguir un movimiento circular similar al mostrado por Hu et al. También, estas comparaciones muestran las diferencias en el uso de electroimanes y magnetos permanentes, ya que el primero requiere de una estación fija para producir los campos magnéticos, por la dependencia de fuentes de energía. En cambio, los imanes permanentes pueden ser instalados donde se requiera y el material, por sus propiedades, es el que entrega el campo.

Como fue mencionado anteriormente, en el uso del baño de ultrasonido y la cortadora láser se pudo observar que las muestras fabricadas conducían mejor la temperatura que el Ecoflex por sí solo, ya que se calentaban con mayor facilidad. Teniendo en cuenta el Efecto Gough-Joule estudiado en el capítulo 2, se podría estudiar el levantamiento de objetos bajo una fuente de calor en la muestra auxética, y compararlo con un caso sin nanopartículas para determinar su eficiencia y potenciales aplicaciones, como en el área de las válvulas inteligentes y dispositivos de sellado y seguridad [41].

En cuanto a las potenciales aplicaciones en *soft robots*, dado que se destaca en la muestra auxética la posibilidad de contar con dos tipos de actuación en lo que respecta a funciones de locomoción, se prevé que los materiales fabricados podrían acoplarse a sistemas que en su conjunto compongan un *soft robot*, apoyando en las tareas de desplazamiento.

Por ejemplo, el cambio de geometría de placa a cilíndrica en el enrollamiento permite una versatilidad en cuanto a la superación de obstáculos, entendiéndose que la primera es capaz de generar movimientos precisos en superficies rugosas y atravesar cavidades más estrechas, mientras que la segunda entrega un desplazamiento más veloz y con la capacidad de acarrear objetos en su interior, lo que podría ser potencialmente útil en aplicaciones como el transporte y liberación de drogas en biomedicina.

Por otro lado, la expansión auxética podría ser utilizada para cubrir o atrapar elementos con superficies sinclásticas, expandiendo las posibilidades de actuación más allá de la locomoción, activando esta función a través de campos magnéticos. Esta es otra aplicación que podría ser evaluada conceptualmente. Además, los huecos formados por el giro de los cuadrados rotatorios le otorgan una forma de malla auxética, que puede ser utilizada en procesos como tamizado o retención de sólidos, cuidando en fortalecer los puntos de unión del diseño en cuestión.

En las aplicaciones biomédicas de *soft robots*, el uso del material fabricado no ha sido evaluado. Si bien se ha probado la utilización de la ferrita de cobalto y las siliconas tipo PDMS como el Ecoflex en esta área por separados, deben considerarse aspectos que escapan de los objetivos de este trabajo, como la biocompatibilidad del composite, posibles necesidades como recubrir la superficie de las nanopartículas, y la escalabilidad de los diseños en cuanto a métodos de fabricación, propiedades magnéticas, mecánicas, entre otros, para que puedan funcionar en escalas más pequeñas como la de los tejidos vivos.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo, se logró fabricar siliconas magnetoreológicas, mediante un proceso que inició con la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto, las cuales fueron caracterizadas como ferrimagnéticas, de dominio único y de tamaños entre 7 y 60 [nm] aproximadamente. Luego, se efectuaron pruebas de propiedades mecánicas y estudios de actuación de los elastómeros frente a campos magnéticos generados por un imán permanente.

Comparando muestras de Ecoflex, y composites con nanopartículas alineadas y dispersas aleatoriamente en una concentración de 15% p/p, se efectuaron ensayos de tracción, donde el principal resultado es el incremento de la fragilidad de la silicona cuando se añade la ferrita de cobalto en la matriz polimérica, ya que la deformación a la fractura del Ecoflex (163%) disminuyó casi a la mitad en el caso de nanopartículas alineadas (88,7%) y a casi un tercio en dispersión aleatoria (50,2%).

Por otro lado, se fabricaron muestras auxéticas con diseño de cuadrados rotatorios para estudiar si esta propiedad mejoraba las respuestas frente a campos magnéticos. Para ello, se realizaron estudios sobre imanes fijos y en movimiento que revelaron una mayor flexibilidad, capacidad de plegarse sobre sí misma y seguir adecuadamente la fuerza de atracción ejercida. El elastómero continuo comparte este último aspecto. Estos resultados permitieron en dicho punto asegurar que el material fabricado posee una respuesta inteligente frente a campos magnéticos.

Posteriormente, se realizaron pruebas de locomoción unidireccional en un tramo de una superficie plana y rugosa, mediante el movimiento de un imán comandado por un sistema automatizado, que mostraron que el caso de cortes auxéticos era más veloz, incluso cuando el magneto estaba programado para optimizar el movimiento del elastómero original, que demoró 28 [min] frente a los 21 [min] de la silicona con diseño de cuadrados rotatorios.

También se comparó la capacidad de subir escalones de tamaño igual al grosor de la muestra, donde la auxética fue la única en superar la prueba, demostrando así que los cortes realizados aportan en la flexibilidad estructural, mostrando la capacidad de adaptarse a más condiciones de terreno. Esto se debe a que el diseño permite que el material responda a efectos de atracción y repulsión estirando y levantando parte de este gracias a su mecanismo de deformación basado en la rotación de las bisagras, venciendo el roce superficial con mayor facilidad.

Finalmente, fue ejecutada una prueba de desplazamiento por enrollamiento, donde la muestra auxética logró plegarse sobre sí misma para avanzar como un cilindro gracias a la rotación de un imán que provocaba un constante cambio en la polaridad, ya que los cortes funcionan como discontinuidades que permiten la rotación en los puntos de unión de cada cuadrado. Esta funcionalidad tiene el potencial de ser más veloz que la locomoción rectilínea, junto a una mayor adaptabilidad a tipos de superficie.

Estas pruebas demuestran que los composites fabricados corresponden a siliconas magnetoreológicas, pues responden a campos magnéticos. El diseño auxético realizado sobre las muestras le entrega una actuación específica, por lo que también posee características de metamaterial e inteligencia.

De todos modos, el estudio realizado en este trabajo sólo es capaz de entregar posibles aplicaciones en *soft robots*, debido a que de por sí los materiales fabricados carecen de un propósito como la medición de condiciones del ambiente, biomedicina, estudio de biomimética, entre otros. Entonces, los elastómeros mostrados pueden ser aplicados como componentes de *soft robots*, donde destacan el transporte y liberación de sustancias, sistemas de locomoción del dispositivo, etc.

Existen otras posibles aplicaciones, dadas las propiedades del material fabricado, pero que requieren de estudios que profundicen estos aspectos, que se podrían abordar en trabajos futuros. Por ejemplo, se encuentran el aumento en la conductividad térmica, el recubrimiento o atrapado de objetos con superficies sinclásticas, y la adaptación de las siliconas magnetoreológicas para su evaluación en aplicaciones biomédicas.

Por último, se recomienda abordar e investigar procedimientos para mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, ya sea a través de la técnica utilizada de ultrasonido, u otra que permita además un correcto entrecruzamiento de la silicona. Dado que no se consiguió evidencia que el alineamiento de partículas tuviera un efecto significativo sobre la actuación en las pruebas realizadas, también se sugiere estudiar otros patrones de alineamiento, así como otras metodologías, como el uso de electroimanes o la impresión 3D modificada para realizar esta función mientras se deposita la tinta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Callister Jr., W. D. & Rethwisch, D. G. 2014. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 9ª Edición. EE. UU., John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Askeland, D. R. & Wright, W. J. 2016. *The Science and Engineering of Materials*. 7ª Edición. EE. UU. Cengage Learning.
- [3] National Science Foundation. 2020. *General Material Classifications*. [En línea] <<https://bit.ly/3dhlanZ>> [Fecha de consulta: 19 de marzo de 2020]
- [4] Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE). 2018. *Global Material Resources Outlook to 2060 – Economic Drivers and Environmental Consequences: Highlights*. [En línea] <<http://oe.cd/materials-outlook>> [Fecha de consulta: 19 de marzo de 2020]
- [5] Grand View Research. 2018. *Composites Market Size, Share and Trends Analysis Report by Product (Carbon, Glass), by Resin, by Manufacturing Process, by Application, by End Use, and Segment Forecasts, 2018-2024*. [En línea] <<https://bit.ly/3a3URje>> [Fecha de consulta: 19 de marzo de 2020]
- [6] Bogue, R. 2012. *Smart materials: a review of recent developments*. *Assembly Automation*, 32(1): 3–7
- [7] Hossain, M. S., Gonzalez, J. A., Hernandez, R. M., Shuvo, M. A. I., Mireles, J., Choudhuri, A., Lin, Y. & Wicker, R. B. 2016. *Fabrication of smart parts using powder bed fusion additive manufacturing technology*. *Additive Manufacturing*, 10(1): 58–66.
- [8] Urban, M. W. 2006. *Intelligent Polymeric Coatings; Current and Future Advances*. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 46(4): 329–339.
- [9] Bogue, R. 2014. *Smart materials: a review of capabilities and applications*. *Assembly Automation*, 34(1): 16–22.
- [10] Tibbits, S. 2014. *4D Printing: Multi-Material Shape Change*. *Architectural Design*, 84(1): 116–121
- [11] Momeni, F., M.Mehdi Hassani, N. S., Liu, X., & Ni, J. 2017. *A review of 4D printing*. *Materials & Design*, 122(1): 42–79.
- [12] Kuang, X., Roach, D. J., Wu, J., Hamel, C. M., Ding, Z., Wang, T., Dunn, M. L. & Qi, H. J. 2018. *Advances in 4D Printing: Materials and Applications*. *Advanced Functional Materials*, 1805290

- [13] Lee, C., Kim, M., Kim, Y. J., Hong, N., Ryu, S., Kim, H. J., & Kim, S. 2017. *Soft robot review*. International Journal of Control, Automation and Systems, 15(1): 3–15.
- [14] Jin, H., Dong, E., Xu, M., Liu, C., Alici, G., & Jie, Y. 2016. *Soft and smart modular structures actuated by shape memory alloy (SMA) wires as tentacles of soft robots*. Smart Materials and Structures, 25(8): 085026.
- [15] Yu, X. et al. 2017. *Mechanical Metamaterials Associated with Stiffness, Rigidity and Compressibility: A Brief Review*. Progress in Materials Science 94(1): 114-173.
- [16] Cai, W. & Shalaev, V. 2010. *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*. EE. UU. Springer-Verlag. pp. 195
- [17] Simovski, C. R. & Tretyakov, S. A. 2009. *Historical Notes on Metamaterials*. En: Capolini, F. (editor). *Theory and Phenomena of Metamaterials*. EE. UU. CRC Press – Taylor & Francis Group. pp. 1-1 – 1-15
- [18] Ziolkowski, R. W. & Engheta, N. 2006. *Introduction, History and Selected Topics in Fundamental Theories of Metamaterials*. En: *Metamaterials: Physics and Engineering Explorations*. EE. UU. IEEE Press – John Wiley & Sons Inc.
- [19] Saxena, K. et al. 2016. *Three Decades of Auxetics Research – Materials with Negative Poisson's Ratio: A Review*. Advanced Engineering Materials 18(11): 1847-1870.
- [20] Kapnisi, M. et al. 2018. *Auxetic Cardiac Patches with Tunable Mechanical and Conductive Properties toward Treating Myocardial Infarction*. Advanced Functional Materials, 28(21): 1800618.
- [21] Soman, P. et al. 2012. *Spatial tuning of negative and positive Poisson's ratio in a multi-layer scaffold*. Acta Biomaterialia, 8(7): 2587–2594.
- [22] Ali, M. N. & Rehman, I. U. 2011. *An Auxetic Structure Configured as Oesophageal Stent with Potential to be Used for Palliative Treatment of Oesophageal Cancer; Development and In Vitro Mechanical Analysis*. Journal of Materials Science 22(11): 2573-2581.
- [23] Ali, M. N., Busfield, James J. C. & Rehman, I. U. 2014. *Auxetic Oesophageal Stents: Structure and Mechanical Properties*. Journal of Materials Science 25(2): 527-553
- [24] Duncan, O. et al. 2017. *Fabrication, Characterisation and Modelling of Uniform and Gradient Auxetic Foam Sheets*. Acta Materialia, 126(1): 426-437.
- [25] Sanami, M. et al. 2014. *Auxetic Materials for Sports Applications*. Procedia Engineering, 72(1): 453–458.
- [26] Toronjo, A. para Under Armour Inc. 2012. *Articles of Apparel Including Auxetic Materials*. EP Patent 2702884A1.

- [27] Under Armour Inc. 2019. *UA Magnético Premiere FG* [en línea]. <<https://undrarmr.co/2Uqeg7v>> [Fecha de consulta: 20 de marzo de 2020]
- [28] Hook, P. para Auxetix Ltd. 2011. *Uses of Auxetic Fibres*. US Patent 8002879B2.
- [29] Rana, S., Magalhaes, R. & Fangueiro, R. 2017. *Advanced Auxetic Fibrous Structures and Composites for Industrial Applications*. Publicación presentada en la Séptima Conferencia Internacional en Mecánica y Materiales en Diseño - Alfubeira, Portugal. [en línea] <<https://bit.ly/3abZzf1>> [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2020]
- [30] Liu, Q. 2006. *Literature Review: Materials with Negative Poisson's Ratios and Potential Applications to Aerospace and Defence* [en línea] <<https://bit.ly/2xi7cli>> [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2020]
- [31] Martin, P. para 3M Innovative Properties Company. 2015. *Filtering Face-Piece Respirator Having an Auxetic Mesh in the Mask Body*. US Patent 8967147B2.
- [32] Mark, A. G., Palagi, S., Qiu, T., & Fischer, P. 2016. *Auxetic metamaterial simplifies soft robot design*. 2016 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA).
- [33] Schaffner, M., Faber, J. A., Pianegonda, L., Rühls, P. A., Coulter, F., & Studart, A. R. 2018. *3D printing of robotic soft actuators with programmable bioinspired architectures*. *Nature Communications*, 9(1)
- [34] Rus, D., & Tolley, M. T. 2015. *Design, fabrication and control of soft robots*. *Nature*, 521(7553): 467–475.
- [35] Schmitt, F., Piccin, O., Barbé, L., & Bayle, B. 2018. *Soft Robots Manufacturing: A Review*. *Frontiers in Robotics and AI*, 84(5) pp. 15.
- [36] Wang, H., Totaro, M., & Beccai, L. 2018. *Toward Perceptive Soft Robots: Progress and Challenges*. *Advanced Science*, 1800541.
- [37] Organización Mundial de la Salud. 2006. *Electromagnetic Fields and Public Health – Static Electric and Magnetic Fields*. [En línea] <<https://bit.ly/2QABZk3>> [Fecha de consulta: 22 de marzo de 2020]
- [38] Ahamed, R., Choi, S.-B., & Ferdous, M. M. 2018. *A state of art on magneto-rheological materials and their potential applications*. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 29(10): 2051–2095.
- [39] Ubaidillah, Sutrisno, J., Purwanto, A., & Mazlan, S. A. 2014. *Recent Progress on Magnetorheological Solids: Materials, Fabrication, Testing, and Applications*. *Advanced Engineering Materials*, 17(5): 563–597.

- [40] Böse, H., Rabindranath, R., & Ehrlich, J. 2012. *Soft magnetorheological elastomers as new actuators for valves*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 23(9): 989–994.
- [41] Young, R. J. & Lovell, P. A. 2011. *Introduction to Polymers*. 3ª Edición. EE. UU. CRC Press.
- [42] Holden, G. 2011. *Thermoplastic Elastomers*. En: Kutz, M. (Editor), Applied Plastics Engineering Handbook. pp. 77–91.
- [43] Redwing, R. 2020. *Mechanical Behavior of Polymers*. [En línea] <<https://bit.ly/2WSOwDM>> [Fecha de consulta: 23 de marzo de 2020]
- [44] Illinois Tool Works Inc. 2020. *Modulus of Elasticity*. [En línea] <<https://bit.ly/33UcXC5>> [Fecha de consulta: 23 de marzo de 2020]
- [45] Brzinski III, T. A. & Daniels, K. E. 2015. *Stretching Rubber, Stretching Minds: a Polymer Physics Lab for Teaching Entropy*. [En línea] <<https://arxiv.org/pdf/1508.00538.pdf>> [Fecha de consulta: 23 de marzo de 2020]
- [46] Aboudi, J., Arnold, S. M., & Bednarczyk, B. A. 2013. *Finite Strain Micromechanical Modeling of Multiphase Composites*. En: Micromechanics of Composite Materials. pp. 577–676.
- [47] Polymer Properties Database. 2015. *Elastomers*. [En línea] <<https://bit.ly/2Jnp7tJ>> [Fecha de consulta: 23 de marzo de 2020]
- [48] Zhalmuratova, D. & Chung, H. 2020. *Reinforced Gels and Elastomers for Biomedical and Soft Robotics Applications*. ACS Applied Polymer Materials, 2(3): 1073-1091
- [49] Sackmann, E. K., Fulton, A. L., & Beebe, D. J. 2014. *The present and future role of microfluidics in biomedical research*. Nature, 507(7491): 181–189.
- [50] Berthier, R., Young, E. W. & Beebe, D. 2012. *Engineers Are from PDMS-land, Biologists Are from Polystyrenia*. Lab On a Chip, 12(7): 1224-1237.
- [51] Lake, J. R., Heyde, K. C. & Ruder, W. C. 2017. *Low-cost Feedback-controlled Syringe Pressure Pumps for Microfluidics Applications*. PLOS ONE, 12(4): e0175089
- [52] American Chemical Society. 2014. *Polydimethylsiloxane*. [En línea] <<https://bit.ly/2X0xd3r>> [Fecha de consulta: 24 de marzo de 2020]
- [53] Polymer Properties Database. 2015. *Q-Silicone Rubber Polymethyl Silicone*. [En línea] <<https://bit.ly/3dMAqtw>> [Fecha de consulta: 24 de marzo de 2020]

- [54] Smooth-On, Inc. 2020. *Ecoflex™ Series*. [En línea] <<https://bit.ly/340HfDi>> [Fecha de consulta: 24 de marzo de 2020]
- [55] Deriabin, K. V., Lobanovskaia, E. K., Novikov, A. S., & Islamova, R. M. 2019. *Platinum-catalyzed reactions between Si-H groups as a new method for cross-linking of silicones*. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 17: 5545-5549.
- [56] Smooth-On, Inc. 2018. *Ecoflex™ Series – Product Overview*. [En línea] <<https://bit.ly/2UVrDwM>> [Fecha de consulta: 24 de marzo de 2020]
- [57] Wallin, T. J., Pikul, J., & Shepherd, R. F. 2018. *3D printing of soft robotic systems*. *Nature Reviews Materials*, 3(6): 84–100.
- [58] Wang, Y., Gregory, C., & Minor, M. A. 2018. *Improving Mechanical Properties of Molded Silicone Rubber for Soft Robotics Through Fabric Compositing*. *Soft Robotics*, 5(3): 272–290.
- [59] Onal, C. D., & Rus, D. 2012. *A modular approach to soft robots*. 2012 4th IEEE RAS & EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics (BioRob), pp. 1040-1045.
- [60] Agarwal, G., Besuchet, N., Audergon, B., & Paik, J. 2016. *Stretchable Materials for Robust Soft Actuators towards Assistive Wearable Devices*. *Scientific Reports*, 6(1): 34224
- [61] Steck, D., Qu, J., Kordmahale, S. B., Tscharnuter, D., Muliana, A., & Kameoka, J. 2018. *Mechanical responses of Ecoflex silicone rubber: Compressible and incompressible behaviors*. *Journal of Applied Polymer Science*, 47025.
- [62] Engelhardt, S., Sauerzapf, S., Preim, B., Karck, M., Wolf, I., & De Simone, R. 2019. *Flexible and comprehensive patient-specific mitral valve silicone models with chordae tendineae made from 3D-printable molds*. *International Journal of Computer Assisted Radiology and Surgery*, 14(7): 1177-1186.
- [63] Fassler, A., & Majidi, C. 2013. *Soft-matter capacitors and inductors for hyperelastic strain sensing and stretchable electronics*. *Smart Materials and Structures*, 22(5), 055023.
- [64] Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI). 2013. *High-Accuracy Magnetic Property Measurement Method by Separating Spin and Orbital Magnetic Moments (Press Release)*. [En línea] <<https://bit.ly/3b15jsc>> [Fecha de consulta: 25 de marzo de 2020]
- [65] Saini, S., Frankel, R., Stark, D., & Ferrucci, J. 1988. *Magnetism: a primer and review*. *American Journal of Roentgenology*, 150(4): 735–743.
- [66] Buschow, K. H. & de Boer, F. R. 2004. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. EE. UU., Kluwer Academy Publishers.

- [67] Sarkar, J. 2014. *Ferromagnetic Sputtering Targets and Thin Films for Silicides and Data Storage*. *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*, 501–565.
- [68] Akbarzadeh, A., Samiei, M., & Davaran, S. 2012. *Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine*. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 144.
- [69] Dong, Q., Meng, Z., Ho, C.-L., Guo, H., Yang, W., Manners, I., Xu, L. & Wong, W.-Y. 2018. *A molecular approach to magnetic metallic nanostructures from metallopolymer precursors*. *Chemical Society Reviews*, 47(13): 4934–4953.
- [70] Harris, I. R. 2012. *Rare-earth Magnets: Properties, Processing and Applications*. En: Kilner, J., Skinner, S., Irvine, S. & Edwards, P. *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*. pp. 600-639.
- [71] Webcraft GmbH. 2020. *Tienda Supermagnete*. [En línea] <<https://www.supermagnete.es>> [Fecha de consulta: 26 de marzo de 2020]
- [72] Coey, J. M. 2009. *Magnetism and Magnetic Materials*. Reino Unido, Cambridge University Press
- [73] Stickman Physics. 2020. *Magnetic Fields*. [En línea] <<https://bit.ly/2Y1WdlZ>> [Fecha de consulta: 1 de abril de 2020]
- [74] Zrinyi, M. 2014. *Magnetically responsive polymer gels and elastomers: properties, synthesis and applications*. *Smart Polymers and Their Applications*, 134–165.
- [75] Bedanta, S., & Kleemann, W. 2008. *Supermagnetism*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1), 013001.
- [76] Bruls, D. M., et al. 2009. *Rapid integrated biosensor for multiplexed immunoassays based on actuated magnetic nanoparticles*. *Lab on a Chip*, 9(24), 3504.
- [77] Goetze, T., Gansau, C., Buske, N., Roeder, M., Görnert, P., & Bahr, M. 2002. *Biocompatible magnetic core/shell nanoparticles*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 399–402.
- [78] Kiran, V. S., & Sumathi, S. 2017. *Comparison of catalytic activity of bismuth substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by combustion and co-precipitation method*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 113–119.
- [79] Baldi, G., Bonacchi, D., Innocenti, C., Lorenzi, G., & Sangregorio, C. 2007. *Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(1), 10–16.

- [80] Soler, M. A. G., Melo, T. F. O., da Silva, S. W., Lima, E. C. D., Pimenta, A. C. M., Garg, V. K., Oliveira, A. C. & Morais, P. C. 2004. *Structural stability study of cobalt ferrite-based nanoparticle using micro Raman spectroscopy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, 2357–2358.
- [81] Biswal, D., Peeples, B. N., Peeples, C., & Pradhan, A. K. 2013. *Tuning of magnetic properties in cobalt ferrite by varying Fe +2 and Co +2 molar ratios*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 345, 1–6.
- [82] Zeng, X. et al. 2017. *Direct observation of cation distributions of ideal inverse spinel CoFe₂O₄ nanofibres and correlated magnetic properties*. Nanoscale, 9(22), 7493–7500.
- [83] Sharifi, I., Shokrollahi, H., & Amiri, S. 2012. *Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324(6), 903–915.
- [84] Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., & Couvreur, P. 2012. *Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications*. Chemical Reviews, 112(11), 5818–5878.
- [85] Šupová, M., Martynková, G. S., & Barabaszová, K. 2011. *Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review*. Science of Advanced Materials, 3(1), 1–25.
- [86] Akpan, E. I., Shen, X., Wetzel, B., & Friedrich, K. 2019. *Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites*. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles, 47–83.
- [87] Soledad Antonel, P., Jorge, G., Pérez, O. E., Butera, A., Gabriela Leyva, A., & Martín Negri, R. 2011. *Magnetic and elastic properties of CoFe₂O₄- polydimethylsiloxane magnetically oriented elastomer nanocomposites*. Journal of Applied Physics, 110(4), 043920.
- [88] Ren, X. et al. 2018. *Auxetic Metamaterials and Structures: A review*. Smart Materials and Structures. 27(2): 023001
- [89] Bertoldi, K., Vitelli, V., Christensen, J., & van Hecke, M. 2017. *Flexible mechanical metamaterials*. Nature Reviews Materials, 2(11), 17066.
- [90] Sculpteo – BASF. 2018. *3D Printing and Laser Cutting: Which Manufacturing Technique Should You Use for Your Project?* [En línea] <<https://bit.ly/3gitQv5>> [Fecha de consulta: 10 de abril de 2020]
- [91] Luis, E., Pan, et al. 2019. *Silicone 3D Printing: Process Optimization, Product Biocompatibility, and Reliability of Silicone Meniscus Implants*. 3D Printing and Additive Manufacturing, 6(6), 319–332.

- [92] Kim, Y., Yuk, H., Zhao, R., Chester, S. A., & Zhao, X. 2018. *Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials*. *Nature*, 558(7709), 274–279.
- [93] Fusco, S., Sakar et al. 2013. *An Integrated Microrobotic Platform for On-Demand, Targeted Therapeutic Interventions*. *Advanced Materials*, 26(6), 952–957.
- [94] Xu, T., Zhang, J., Salehizadeh, M., Onaizah, O., & Diller, E. 2019. *Millimeter-scale flexible robots with programmable three-dimensional magnetization and motions*. *Science Robotics*, 4(29), eaav4494.
- [95] Zhang, J., & Diller, E. 2018. *Untethered Miniature Soft Robots: Modeling and Design of a Millimeter-Scale Swimming Magnetic Sheet*. *Soft Robotics*, 5(6): 761-776.
- [96] Wu, C., Zhang, Q., Fan, X., Song, Y., & Zheng, Q. 2019. *Smart magnetorheological elastomer peristaltic pump*. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 30(7): 1084-1093.
- [97] Lum, G. Z., Ye, Z., Dong, X., Marvi, H., Erin, O., Hu, W., & Sitti, M. 2016. *Shape-programmable magnetic soft matter*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(41), E6007–E6015.
- [98] Hu, W., Lum, G. Z., Mastrangeli, M., & Sitti, M. 2018. *Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion*. *Nature*, 554(7690), 81–85.
- [99] Departamento de Física PUC. 2020. *Microscopio Electrónico*. [En línea] <<https://bit.ly/3isgezsm>> [Fecha de consulta: 11 de abril de 2020]
- [100] CEDENNA. 2020. *Magnetómetro VSM*. [En línea] <<https://bit.ly/2VO6hmi>> [Fecha de consulta: 11 de abril de 2020]
- [101] Universidad de Oviedo. 2020. *Servicios Científico Técnicos – Equipos*. [En línea] <<https://bit.ly/2YWXL6a>> [Fecha de consulta: 11 de abril de 2020]
- [102] Varga, Z., Filipcsei, G., & Zrínyi, M. 2006. *Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus*. *Polymer*, 47(1), 227–233.
- [103] Epilog Laser. 2020. *Legend 36EXT Tech Specs*. [En línea] <<https://bit.ly/37aDtsR>> [Fecha de consulta: 11 de abril de 2020]
- [104] Mecatrónica LATAM. 2020. *Motor Paso a Paso*. [En línea] <<https://bit.ly/3lg0bou>> [Fecha de consulta: 11 de abril de 2020]
- [105] Impresora 3D Online. 2020. *Comandos G-Code para Impresoras 3D*. [En línea] <<https://bit.ly/33tcKqn>> [Fecha de consulta: 11 de abril de 2020]

- [106] Jeol Ltd. 2019. *Periodic Table for EDS Analysis*. [En línea] <<https://bit.ly/2Z4uJSt>> [Fecha de consulta: 11 de abril de 2020]
- [107] Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. 2012. *Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?* *Scanning*, 35(3), 141–168.
- [108] Hossain, A., Sarker, M. S. I., Khan, M. K. R., Khan, F. A., Kamruzzaman, M., & Rahman, M. M. 2018. *Structural, magnetic, and electrical properties of sol–gel derived cobalt ferrite nanoparticles*. *Applied Physics A*, 124(9), 608.
- [109] Dhanakotti, R. B. et al. 2015. *Structural and magnetic properties of cobalt-doped iron oxide nanoparticles prepared by solution combustion method for biomedical applications*. *International Journal of Nanomedicine*, 10, 189-198
- [110] Rosato, D., & Rosato, D. 2003. *Design Parameter*. En: *Plastics Engineered Product Design*. 1ª Edición, EE. UU., Elsevier Science. pp. 161–197.
- [111] Attard, D., Manicaro, E., Gatt, R., & Grima, J. N. 2009. *On the properties of auxetic rotating stretching squares*. *Physica Status Solidi (b)*, 246(9), 2045–2054.
- [112] SODIMAC S.A. 2020. *Lija A-257 madera grano 040*. [En línea] <<https://bit.ly/3peeAnn>> [Fecha de consulta: 15 de abril de 2020]
- [113] Hanseng Magnetech Co. Ltd. 2016. *How Does Pot Magnet Work?* [En línea] <<https://bit.ly/2O0tzEz>> [Fecha de consulta: 28 de abril de 2020]
- [114] Webcraft GmbH. 2020. *¿De cuánta Fuerza Dispone este Imán?* [En línea] <<https://bit.ly/3bfdiEG>> [Fecha de consulta: 29 de abril de 2020]
- [115] Webcraft GmbH. 2020. *Cálculo de Fuerza de Sujeción Imán Disco 35 [mm] Diámetro, 6 [mm] Grosor*. [En línea] <<https://bit.ly/38anZ9D>> [Fecha de consulta: 1 de mayo de 2020]
- [116] Webcraft GmbH. 2020. *Imán en Recipiente con Vástago Roscado $\varnothing = 60$ [mm]*. [En línea] <<https://bit.ly/3uTNJ3F>> [Fecha de consulta: 1 de mayo de 2020]
- [117] Marvi, H., Bridges, J., & Hu, D. L. 2013. *Snakes mimic earthworms: propulsion using rectilinear travelling waves*. *Journal of The Royal Society – Interface*. 10(84), 20130188.
- [118] Babaei, S. et al. 2020. *Bioinspired Kirigami Metasurfaces as Assistive Shoe Grips*. *Nature Biomedical Engineering*. 4, 778-786.
- [119] Nike Inc. 2016. *The New Dimensions of Nike Free*. [En línea] <<http://swoosh.com/239gLfI>> [Fecha de consulta: 7 de mayo de 2020]
- [120] Cross, T. et al. para Nike Inc. 2015. *Auxetic Structures and Footwear with Soles Having Auxetic Structures*. WO Patent 2016144413A1

ANEXOS

Anexo A: Funcionamiento de Comandos tipo G-Code

En los montajes experimentales diseñados para este trabajo, se utiliza un sistema computarizado que se maneja a través de una placa Arduino CNC Shield. Este dispositivo es utilizado principalmente para la construcción de impresoras 3D y cortadoras láser, por lo que la programación del movimiento de los motores u otros componentes de un equipo se rigen en un espacio dominado por el plano cartesiano (ejes X, Y, Z). Una de las maneras de enviar comandos a estas placas es mediante los códigos G o *G-Code*, que permiten, entre otras acciones, establecer movimientos de un punto a otro (tanto rectilíneo como circular) y la velocidad de ejecución.

Para este caso específico, los motores *stepper* se encuentran conectados para ser manejados por un eje cartesiano en particular (X), aunque su movimiento no se traduce dentro de un plano, ya que ambos motores se encuentran unidos por una barra cruzada, que obliga a ambos a moverse simultáneamente, y desplazan esta barra en un movimiento lineal. Un esquema de esto se puede ver en la Figura Anexo 1. A través de la aplicación *Universal G-Code Sender*, se envían los datos a la placa CNC, que se encuentra conectada a los motores.

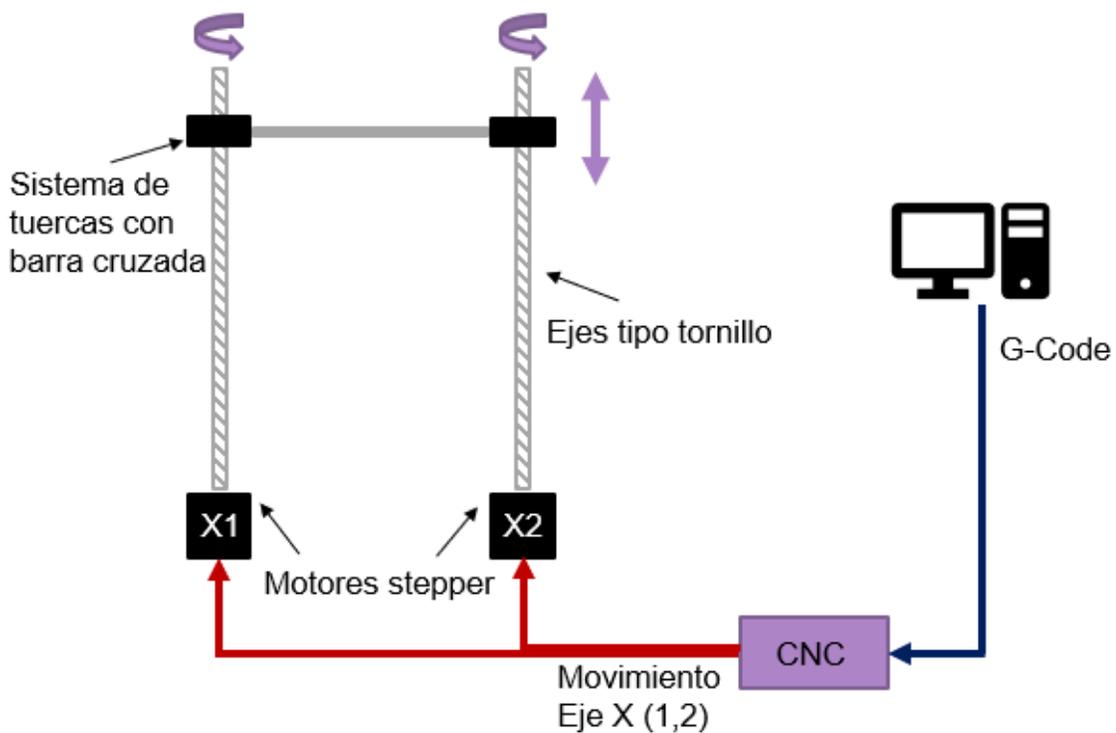


Figura Anexo 1: Esquema del procesamiento de G-Code en el montaje experimental. Desde un computador, se envía una lista de comandos hacia la placa CNC, para que esta los traduzca en un movimiento solidario entre los motores X1 y X2, gracias a la unión de estos mediante una barra cruzada. Elaboración propia.

En consideración de lo anterior, los comandos enviados a través del computador tienen la siguiente estructura:

```
G21; La unidad de desplazamiento se fija en milímetros
G90; Movimiento absoluto, es decir, que todos son respecto a la posición inicial

G1 X10 F300; Desplazamiento lineal a X = 10[mm], a una tasa de 300 [mm/min]
G1 X-2.5 F400; También se pueden usar números negativos y decimales
```

Como puede observarse, es importante en la ejecución de los experimentos definir una posición inicial estándar, para que el código sea coherente cada vez que se utilice. Aquellos números insertados en X que sean mayores a 0 implican una posición hacia delante del origen, mientras que los negativos corresponden hacia atrás. En este trabajo, la posición inicial de la barra cruzada se ubica en la sección más cercana a los motores *stepper*, ya que así se ha encontrado que sólo se requiere trabajar con números positivos.

El *G-Code* está diseñado para trabajar con movimientos lineales, y no motores como los utilizados en este trabajo, por lo que la posición o velocidad que se indiquen afectarán al giro del eje y no al de la barra cruzada directamente, es decir, si se ejecuta un movimiento a $X = 10$ [mm], significará que el eje del motor rotará hasta cumplir ese valor, haciendo que la barra, por tanto, se desplace en una magnitud diferente.

Según lo mostrado en los capítulos de Metodología y Resultados y Discusiones, para los experimentos de desplazamiento tipo locomoción rectilínea (con y sin obstáculos), se generan listas de comando especializadas para los dos tipos de muestras: continua y auxética. A continuación, se muestra un extracto de estas listas, ya que también son evidencia de las diferencias de respuesta frente al movimiento ida y vuelta del imán, para lograr el mecanismo deseado:

```
G21 G90; Configuración de parámetros. LISTA COMANDOS MUESTRA AUXÉTICA
G1 X0 F300; Llamado al origen (ubicado en la meta), en caso de estar repitiendo experimento
G1 X25 F300; Desplazamiento suficiente para alcanzar la muestra
G1 X16.30 F300; Primer desplazamiento de ida, en dirección a la meta
G1 X24.65 F300; Primer desplazamiento de vuelta, en dirección al inicio
G1 X15.95 F300; Desplazamiento neto entre ida y vuelta es de 0,35 en unidades de X/ciclo
G1 X24.30 F300; Velocidad configurada para mostrar adecuadamente la loc. rectilínea
G1 X15.60 F300
G1 X23.95 F300
G1 X15.25 F300
G1 X23.60 F300
G1 X14.90 F300
```

```

G21 G90; Configuración de parámetros. LISTA COMANDOS MUESTRA CONTINUA
G1 X0 F300; Llamado al origen (ubicado en la meta), en caso de estar repitiendo experimento
G1 X25 F300; Desplazamiento suficiente para alcanzar la muestra
G1 X16.3 F300; Primer desplazamiento de ida, en dirección a la meta
G1 X24.9 F300; Primer desplazamiento de vuelta, en dirección al inicio
G1 X16.2 F300; Desplazamiento neto entre ida y vuelta es de 0,1 en unidades de X/ciclo
G1 X24.8 F300; Velocidad configurada para mostrar adecuadamente la loc. rectilínea
G1 X16.1 F300
G1 X24.7 F300
G1 X16.0 F300
G1 X24.6 F300
G1 X15.9 F300

```

Allí, es posible obtener que, en unidades de X, en la muestra auxética se puede trabajar con un desplazamiento neto ida-vuelta de 0,35, mientras que en la continua es de 0,1. Esto significa que el imán tarda más tiempo en llevar el elastómero a la meta en el último caso, evidenciando la ventaja en velocidad del diseño auxético.

Cabe destacar que en ambas listas de comando existen puntos en los que se retrasa el imán a una posición neta anterior, debido a que la rugosidad de la superficie no es homogénea. Esto hace que la muestra -sea continua o auxética- pase por puntos donde avanza más lento que lo esperado, por lo que el imán debe ser ajustado para no avanzar más rápido y dejar atrás al elastómero. Un ejemplo de código se encuentra a continuación. Teniendo todas estas consideraciones, fue posible obtener las dos listas de comandos utilizadas en el presente trabajo, además de aquellas utilizadas en la prueba de locomoción rectilínea con obstáculos, ya que poseen las mismas características.

```

G1 X11.00 F300; vuelta
G1 X2.30 F300; ida
G1 X10.65 F300; Punto próximo de ajuste, punto de vuelta
G1 X1.95 F300; ida
G1 X10.30 F300
G1 X1.60 F300
G1 X9.95 F300
G1 X1.25 F300
G1 X9.60 F300
G1 X0.90 F300; Hasta este punto, el desplazamiento es normal
G1 X10.65 F300; Ajuste de posición, se vuelve a un punto anterior
G1 X1.95 F300; También se ajusta movimiento de ida
G1 X10.30 F300; Continúa desplazamiento con normalidad
G1 X1.60 F300
G1 X9.95 F300
G1 X1.25 F300; ESTE EJEMPLO PROVIENE DE LA LISTA DE COMANDOS MUESTRA AUXÉTICA

```