



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO
DE RECURSOS NATURALES

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos
Naturales

Línea de investigación en Ingeniería

TÍTULO

**“Nanocompositos a base de polímeros biodegradables
reforzados con nanopartículas de sílice”**

PRESENTA:

Fernando Pérez Ortega

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Miguel Chávez Gutiérrez



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

*ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS*

Ciudad de México, a de del

El Colegio de Profesores de Posgrado de en su Sesión
(Unidad Académica)

No. celebrada el día del mes de conoció la
solicitud presentada por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Pérez	Apellido Materno:	Ortega	Nombre (s):	Fernando
-------------------	--------------	-------------------	---------------	-------------	-----------------

Número de registro:

del Programa Académico de Posgrado:

Referente al registro de su tema de tesis; acordando lo siguiente:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Objetivo general del trabajo de tesis:

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director: 2° Director:

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director(a) de tesis

2° Director de tesis (en su caso)

Dr. Miguel Chávez Gutiérrez

Aspirante

Presidente del colegio

Fernando Pérez Ortega

Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: para examinar la tesis titulada:
 del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Pérez	Apellido Materno:	Ortega	Nombre (s):	Fernando
-------------------	-------	-------------------	--------	-------------	----------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 19 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI** **NO** **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*
Debido a que el porcentaje total de similitud con otros trabajos es bajo (19%), y está asociado a la presentación de las referencias y citas, además, en ninguno de los casos reportados la similitud es mayor al 1% para cada obra.

****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **SUSPENDER** **NO APROBAR** la tesis por **UNANIMIDAD** o **MAYORÍA** en virtud de los motivos siguientes:

La tesis satisface los requerimientos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes

COMISIÓN REVISORA DE TESIS

Dr. Miguel Chávez Gutiérrez
Director de Tesis
Nombre completo y firma

Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero
Nombre completo y firma

Dr. Francisco Castellanos León
Nombre completo y firma

Dr. Rafael Alavez Ramírez
Nombre completo y firma

Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez
Nombre completo y firma

Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez
Nombre completo y firma
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 24 del mes agosto del año 2020, el (la) que suscribe Fernando Pérez Ortega alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales con número de registro B170220, adscrito a Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Miguel Chávez Gutiérrez y cede los derechos del trabajo intitulado "Nanocompositos a base de polímeros biodegradables reforzados con nanopartículas de sílice", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección fernando.per.ort@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Fernando Pérez Ortega

Nombre y firma

Agradecimientos

A mis padres, Ramiro Pérez Gijón y Catalina Ortega Contreras. A mi hermana, Desiré Aide Pérez Ortega. Ya que sin ellos, esto simplemente no habría sido posible.

Al Dr. Miguel Chávez Gutiérrez, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y estar bajo sus enseñanzas. Por una muestra admirable de paciencia y tolerancia.

A la comisión revisora de tesis, por sus observaciones, siempre con el objetivo de mejorar el trabajo.

Al Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez, por realizar la caracterización morfológica de los compositos.

Al Dr. Francisco Castellanos León, por alentarme a ser mejor.

A mis compañeros de trabajo, Axel y Uriel, por todo el apoyo brindado.

Al equipo de trabajo del laboratorio I-114 del Instituto de Química de la Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), por instruirme, apoyarme, acompañarme, divertirme y más.

A CONACYT (251504 y 264110) y al Instituto Politécnico Nacional (SIP 20201696 y SIP 20195515), por los fondos para el desarrollo del proyecto de maestría.

Al CIIDIR Oaxaca, por la prestación de sus instalaciones y servicios para el desarrollo del proyecto.

Currículum vitae

Formación académica:

Maestría

Instituto Politécnico Nacional Unidad CIIDIR Oaxaca

“Nanocompositos a base de polímeros biodegradables reforzados con nanopartículas de sílice”

Director de tesis: Dr. Miguel Chávez Gutiérrez

2017-2020

Estancia académica en la Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo, Brasil del 21 de enero al 14 de junio de 2019.

Licenciatura

Universidad Tecnológica de los Valles Centrales de Oaxaca

“Estudio de las propiedades térmicas de un material compuesto”

Ingeniería en Energía Renovable

2017

Publicaciones

Gutiérrez, M.C., Pérez-Ortega, F. & Felisberti, M.I. (2018). Effects of the presence of cellulose and curauá fibers in the thermal and mechanical properties of eco-composites based on cellulose acetate. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17 (2), 533-546

Congresos:

F. Pérez-Ortega, M. Calvillo, A.R. Hernández-Martínez, M.C. Gutiérrez, "Estudio del comportamiento mecánico dinámico y termoxidativo del almidón de maíz reforzado con nano-partículas de sílice", XXXI SPM 2018, Puebla, Puebla, 14-18 octubre, Poster.

F. Pérez-Ortega, A. Ruiz-Jiménez, M. Caballero-Caballero, M.C. Gutiérrez, "Study of the coefficient of linear thermal expansion of high density polyethylene matrix composites materials reinforced with agave bagasse fibers", Polymat 2017, Huatulco, México, 10-14 octubre 2017, Poster.

F. Pérez-Ortega, A. Ruiz-Jiménez, M. Caballero-Caballero, M.C. Gutiérrez, "Estudio de la respuesta dinámica mecánica de materiales compositos de polietileno con fibras de agave", 1er Congreso Nacional Agave-Mezcal, Oaxaca, México, 28-29 septiembre 2017, Poster.

F. Pérez-Ortega, M.I. Felisberti, M.C. Gutiérrez, "Influencia de las fibras de celulosa sobre la conductividad térmica del acetato de celulosa a diferentes temperaturas, en materiales compuestos", SLAP 2016, Cancún, México, 23-27 octubre 2016, Poster.

Resumen

El interés por desarrollar materiales biodegradables a partir de recursos renovables ha incrementado en años recientes. Lo anterior debido a la acumulación de residuos materiales no biodegradables en los ecosistemas terrestres y acuáticos. Lo cual afecta la calidad de vida de las especies que habitan dichos ecosistemas. Los polímeros termoplásticos son una clase de materiales importantes para la ingeniería, con gran variedad de aplicaciones, como el diseño de electrodomésticos y artículos para el hogar, así como en elementos estructurales, debido a sus propiedades mecánicas, además de brindar aislamiento térmico y eléctrico, etc. Sin embargo, gran parte de los polímeros termoplásticos no son biodegradables. Por lo tanto, es de interés industrial y académico desarrollar nuevos materiales termoplásticos, basados en polímeros biodegradables y que den solución a la problemática ambiental. En la presente investigación, fueron desarrollados materiales termoplásticos a base de polímeros biodegradables, como son el almidón de maíz y el acetato de celulosa. Ambos presentan alta disponibilidad y bajo costo. El primero presenta una estructura semicristalina, mientras que el segundo posee una estructura amorfa. Estos polímeros fueron reforzados con tres concentraciones de nanopartículas de sílice hidrófila, y tres concentraciones de nanopartículas de sílice hidrófoba. La sílice es conocida por su dureza y alta disponibilidad, de manera que el objetivo de esta investigación fue estudiar la influencia de diferentes concentraciones (2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso) de nanopartículas de sílice (hidrófila/hidrófoba), en la conductividad térmica de matrices poliméricas biodegradables con estructura semicristalina y amorfa, para así proponer aplicaciones de estos materiales, principalmente como aislantes térmicos con alto desempeño mecánico. La conductividad térmica de estos materiales fue determinada por calorimetría diferencial de barrido modulado y observada a diferentes temperaturas (20, 40, 60, 80, 100 °C). De igual manera, los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, pruebas mecánicas estáticas, análisis termogravimétrico, análisis termomecánico y análisis dinámico mecánico. Los resultados mostraron que bajas concentraciones de nanopartículas de sílice hidrófoba en una matriz de almidón de maíz termoplástico, permiten su aplicación como aislante térmico, con valores de conductividad térmica de $0.074 \pm 0.001 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, cuando los aislantes térmicos tradicionales, como las espumas de poliuretano, presentan valores

alrededor de $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Adicionalmente, estos composites presentan mejores propiedades mecánicas y mayor estabilidad térmica. Por otro lado, altas concentraciones de nanopartículas de sílice hidrófila producen efectos similares a los obtenidos con bajas concentraciones de nanopartículas hidrófobas. Por lo tanto, resulta más eficiente, desde el punto de vista costo-beneficio, la utilización de nanopartículas de sílice hidrófobas para mejorar la capacidad de aislamiento térmico y aumentar las propiedades mecánicas del almidón de maíz termoplástico. Por último, la conductividad térmica de los nanocompositos de matriz de acetato de celulosa aumentó con una concentración baja de nanopartículas de sílice hidrófoba, no obstante, la presencia de estas nanopartículas no mejoró las propiedades mecánicas del acetato de celulosa. Los nanocompositos de nanopartículas hidrófilas y matriz amorfa no mostraron diferencias significativas en la conductividad térmica, ni en las propiedades mecánicas. Esto debido a la estructura amorfa del acetato de celulosa, que permite que este polímero posea baja conductividad térmica en comparación a polímeros semicristalinos como el almidón de maíz, y a la dispersión de las nanopartículas en la matriz.

Abstract

Interest in developing biodegradable materials from renewable resources has increased in recent years. This is due to the accumulation of non-biodegradable material residues in terrestrial and aquatic ecosystems. This affects the quality of life of the species that inhabit these ecosystems. Thermoplastic polymers are a kind of important engineering materials, with a wide variety of applications, such as the design of household appliances and household items, as well as structural elements, due to its mechanical properties, in addition to providing thermal and electrical insulation, etc. However, much of thermoplastic polymers are not biodegradable. Therefore, it is of industrial and academic interest to develop new thermoplastic materials based on biodegradable polymers, which provide a solution to environmental problems. In the present investigation, thermoplastic materials based on biodegradable polymers were developed, such as corn starch and cellulose acetate. Both have high availability and low cost. However, the first has a semi-crystalline structure, while the second has an amorphous structure. These polymers were reinforced with three concentrations of hydrophilic silica nanoparticles, and three concentrations of hydrophobic silica nanoparticles. Silica is known for its hardness and high availability in such a way that the objective of this research was to study the influence of this material in the form of nanoparticles at different concentrations (2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso) on the thermal conductivity of biodegradable polymer matrices, with a semi-crystalline or amorphous structure, so propose applications of these materials, mainly as thermal insulators with high mechanical performance. The thermal conductivity of the materials was determined by differential scanning modulated calorimetry and it was observed at different temperatures (20, 40, 60, 80, 100 °C). Similarly, the materials obtained were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, static mechanical tests, thermogravimetric analysis, thermomechanical analysis, and mechanical dynamic analysis. The results showed that low concentrations of hydrophobic silica nanoparticles in a thermoplastic corn starch matrix allow its application as a thermal insulator, with thermal conductivity values of $0.074 \pm 0.001 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, when traditional thermal insulators, like polyurethane foams, present values around $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Additionally, these nanocomposites have better mechanical properties and greater thermal stability. On the other hand, high concentrations of hydrophilic silica nanoparticles produce similar effects

to those obtained with low concentrations of hydrophobic nanoparticles. Therefore, it is more efficient, from the cost-benefit point of view, the use of hydrophobic silica nanoparticles to improve the thermal insulation capacity and increase the mechanical properties of thermoplastic corn starch. Finally, the thermal conductivity of cellulose acetate matrix nanocomposites increased with a low concentration of hydrophobic silica nanoparticles, however, the presence of these nanoparticles did not improve the mechanical properties of cellulose acetate. The nanocomposites of hydrophilic nanoparticles and amorphous matrix did not show significant differences in thermal conductivity or mechanical properties. This is due to the amorphous structure of cellulose acetate, which allows this polymer to have low thermal conductivity compared to semi-crystalline polymers such as corn starch, and to the dispersion of the nanoparticles in the matrix.

Índice

Introducción general	21
Referencias	23
Capítulo 1. Nanocompositos de matriz de almidón de maíz termoplástico reforzado con nanopartículas de sílice	27
Nanocompositos de matriz de almidón de maíz termoplástico reforzado con nanopartículas de sílice.....	28
1. Introducción.....	29
2. Diseño experimental	33
2. 1. Materiales	33
2. 2. Caracterización de las materias primas	33
2. 3. Preparación de los nanocompositos	34
2. 4. Caracterización de los nanocompositos.....	35
2. 4. 1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
2. 4. 2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	35
2. 4. 3. Propiedades mecánicas a tensión	36
2. 4. 4. Análisis termogravimétrico (TGA)	36
2. 4. 5. Análisis termomecánico (TMA).....	36
2. 4. 6. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	37
2. 4. 7. Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC).....	37

3. Resultados y discusiones	37
3. 1. Caracterización de las materias primas	37
3. 1. 1. Análisis termogravimétrico (TGA)	37
3. 2. Nanocompositos.....	40
3. 2. 1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
3. 2. 2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	42
3. 2. 3. Propiedades mecánicas	44
3. 2. 4. Análisis termogravimétrico (TGA)	46
3. 2. 5. Análisis termomecánico.....	50
3. 2. 6. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	52
3. 2. 7. Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC).....	54
4. Conclusiones.....	58
Agradecimientos	60
Referencias	60
Capítulo 2. Nanocompositos de matriz de acetato de celulosa termoplástico reforzado con nanopartículas de sílice	67
Nanocompositos de matriz de acetato de celulosa reforzados con nanopartículas de sílice	68
1. Introducción.....	69
2. Diseño experimental	71
2. 1. Materiales	71

2. 2. Preparación de los nanocompositos	72
2. 3. Caracterización de los materiales.....	73
2. 3. 1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	73
2. 3. 2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	73
2. 3. 3. Propiedades mecánicas	74
2. 3. 4. Análisis termomecánico (TMA).....	74
2. 3. 5. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	74
2. 3. 6. Análisis termogravimétrico (TGA)	75
2. 3. 7. Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC).....	75
3. Resultados y discusiones	75
3. 1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	75
3. 2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	78
3. 3. Propiedades mecánicas	80
3. 4. Análisis termomecánico (TMA)	81
3. 5. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	83
3. 6. Análisis termogravimétrico (TGA)	85
3. 7 Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC)	87
4. Conclusiones.....	91
Agradecimientos	92
Referencias	93

Capítulo 3. Conclusiones generales	97
Material suplementario	99
Espectro de infrarrojo de las nanopartículas	100
Espectro de infrarrojo del almidón de maíz termoplástico y en polvo	101
Espectro de infrarrojo del acetato de celulosa termoplástico y en polvo	102
Análisis termogravimétrico del almidón de maíz termoplástico y en polvo	102
Análisis termogravimétrico del acetato de celulosa termoplástico y en polvo	103
Capacidad calorífica y conductividad térmica del almidón termoplástico y nanocompositos	104
Capacidad calorífica y conductividad térmica del acetato de celulosa y nanocompositos	105
Referencias	106

Índice de figuras

Capítulo 1

Fig. 1. Curvas de análisis termogravimétrico de los materiales: a) PAM (□), b) BS-50 (□), R-972 (□).....39

Fig. 2. Micrográficas de SEM de los nanocompositos de matriz de almidon de maíz termoplástico: a) AM2.5BS, b) AM2.5R, c) AM7.5BS, d) AM7.5R.....41

Fig. 3. Espectro de infrarrojo de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (□), AM2.5BS (□), AM5BS (□), AM7.5BS (□).....43

Fig. 4. Curvas de análisis termogravimétrico de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (□), AM2.5BS (□), AM5BS (□), AM7.5BS (□), AM2.5R (□), AM5R (□), AM7.5R (□).....49

Fig. 5. Análisis dinámico mecánico de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) Módulo de almacenamiento, b) Módulo de pérdida: AM (□), AM2.5BS (□), AM5BS (□), AM7.5BS (□), AM7.5R (□).....54

Fig. 6. Capacidad calorífica de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila; AM (—■—), AM2.5BS (—■—), AM5BS (—■—), AM7.5BS (—■—); b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (—●—),

AM2.5R (—■—), AM5R (—■—), AM7.5R (—■—)
).....56

Fig. 7. Conductividad térmica de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila; AM (—■—), AM2.5BS (—■—), AM5BS (—■—), AM7.5BS (—■—); b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (—■—), AM2.5R (—■—), AM5R (—■—), AM7.5R (—■—)
).....58

Capítulo 2

Fig. 1. Espectro de infrarrojo de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice de hidrófoba; ACT (□), AC2.5BS (□), AC5BS (□), AC7.5BS (□), AC2.5R (□), AC5R (□), AC7.5R (□).....77

Fig. 2. Micrografías de SEM de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: nanocompositos de nanopartículas de sílice hidrófilas: a) AC2.5BS (x10k), b) AC2.5BS (x150k), c) AC5BS (x10k), d) AC5BS (x150k), e) AC7.5BS (x10k), f) AC7.5BS (x150k).....79

Fig. 3. Curvas del análisis dinámico mecánico de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) Módulo de almacenamiento en función de la temperatura, b) Módulo de pérdida en función de la temperatura; ACT (□), AC7.5BS (□), AC7.5R (□).....84

Fig. 4. Curvas de análisis termogravimétrico de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; ACT (□), AC2.5BS (□), AC5BS (□), AC7.5BS (□), AC2.5R (□), AC5R (□), AC7.5R (□).....87

Fig. 5. Capacidad calorífica de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; ACT (—■—), AC2.5BS (—■—), AC5BS (—■—), AC7.5BS (—■—), AC2.5R (—■—), AC5R (—■—), AC7.5R (—■—).....89

Fig. 6. Conductividad térmica de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; ACT (—■—), AC2.5BS (—■—), AC5BS (—■—), AC7.5BS (—■—), AC2.5R (—■—), AC5R (—■—), AC7.5R (—■—).....91

Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1. Composición de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico.....35

Tabla 2. Propiedades mecánicas a tensión del almidón termoplástico y sus nanocompositos.....46

Tabla 3. Temperatura de transición vítrea (T_g) y coeficiente de expansión térmica lineal (α) del almidón de maíz termoplástico y sus nanocompositos.....52

Capítulo 2

Tabla 1. Composición de los nanocompositos de matriz de acetato de celulosa.....73

Tabla 2. Propiedades mecánicas a tensión del acetato de celulosa y sus nanocompositos.....81

Tabla 3. Coeficiente de expansión térmica lineal (α) y temperatura de transición vítrea (T_g) del acetato de celulosa termoplástico y sus nanocompositos.....83

Abreviaturas

SEM – Microscopía electrónica de barrido

FTIR - (Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier)

TGA – Análisis termogravimétrico

TMA – Análisis termomecánico

DMA – Análisis dinámico mecánico

MDSC – Calorimetría diferencial de barrido modulado

PAM – Polvo de almidón de maíz

NPs – Nanopartículas

BS-50 – Nanopartículas hidrófilas

R-972 – Nanopartículas hidrófobas

ACT – Acetato de celulosa termoplástico

α – Coeficiente de expansión térmica lineal

Tg – Temperatura de transición vítrea

Cp – Capacidad calorífica (Calor específico)

λ – Conductividad térmica

Introducción general

Los polímeros termoplásticos son una clase importante de materiales para ingeniería, ya que presentan bajo costo, facilidad de procesamiento, versatilidad, estabilidad química, etc [1]. Sin embargo, gran parte de los polímeros termoplásticos utilizados en industrias como la automovilística, la electrónica, de la construcción, de deportes, etc., son derivados del petróleo y no son biodegradables. Además, su reciclaje puede resultar difícil, debido a que podrían contener compuestos tóxicos [2]. La acumulación de estos materiales en los ecosistemas es un problema cuya solución requiere del desarrollo de nuevos materiales termoplásticos basados en polímeros biodegradables. Los termoplásticos no biodegradables pueden causar la muerte de organismos al ser ingeridos, pudiendo provocar asfixia, o al introducir agentes contaminantes como los ftalatos, un aditivo tóxico de algunos polímeros termoplásticos [3]. Tales aditivos podrían migrar desde el material hacia el medio ambiente, contaminando cuerpos de agua y tierras de cultivo [4,5]. No obstante, existen polímeros naturales mediante los cuales es posible obtener materiales termoplásticos biodegradables (bioplásticos), utilizando aditivos plastificantes (no tóxicos) y bajo condiciones específicas de presión y temperatura [6,7]. Los bioplásticos, además de ser biodegradables, presentan baja densidad, bajo costo, alta disponibilidad de materia prima, y no requieren del desarrollo de tecnología nueva para su procesamiento. Ya que estos pueden ser procesados con la tecnología utilizada en el procesamiento de los termoplásticos convencionales (polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, etc.), como son los procesos de extrusión, inyección, compresión, etc. [6]

Además de las características anteriores, los bioplásticos poseen una baja conductividad térmica (λ) ($0.1 \sim 0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [1], con valores muy cercanos a los valores de la conductividad térmica de los aislantes térmicos tradicionales, como la espuma de poliuretano, cuyo valor de conductividad térmica es de alrededor de $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Así, la λ de los bioplásticos los hace ideales para aplicaciones que requieran de aislamiento térmico. La λ de los polímeros depende de factores como temperatura, peso molecular, condiciones de procesamiento, etc [9]. En general, la λ muestra una dependencia fuerte de la morfología del polímero [1,9]. Por lo cual, aunque de manera general los polímeros son considerados materiales amorfos, existen también polímeros semicristalinos, los cuales

presentan regiones en las cuales las cadenas poliméricas están alineadas u ordenadas, a diferencia de un polímero amorfo, en el cual las cadenas poliméricas están orientadas al azar [1,10], estas diferencias serán determinantes en la conducción de la energía térmica por el material. En los polímeros, la transferencia de energía térmica es realizada principalmente por fonones. Estos pueden interpretarse como ondas de energía térmica que se desplazan en el interior del material [11]. Los fonones son conducidos de manera más eficiente por las regiones cristalinas del material, respecto de las regiones amorfas, donde son dispersados, causando baja conductividad térmica [1,8]. Por esta razón, incrementar la cristalinidad es un método utilizado para aumentar la λ en polímeros termoplásticos [12]. Sin embargo, este método no es muy eficiente para mejorar la λ en polímeros que ya poseen un porcentaje alto de cristalinidad [13]. Por lo tanto, es necesario utilizar otros métodos para aumentar la λ del material. Por otro lado, las espumas de poliuretano o poliestireno han sido utilizadas tradicionalmente como aislantes térmicos, no obstante, estos materiales no son biodegradables y presentan un bajo desempeño mecánico. Generalmente, para reforzar mecánicamente a los polímeros, se utilizan rellenos con propiedades mecánicas altas respecto a las matrices poliméricas. Además, la utilización de rellenos puede aumentar o disminuir la λ de los polímeros. Lo cual depende de factores como la λ de los rellenos, la cantidad de los mismos y su interacción con el polímero, etc., permitiendo la aplicación del polímero como aislante térmico o como disipador de calor, según sea el caso. Adicionalmente, estos materiales podrían presentar mejoras en sus propiedades mecánicas, si los rellenos actúan como fase de refuerzo.

La utilización de rellenos o refuerzos de dimensiones nanométricas (generalmente < 100 nm) da origen a un nanocomposito [14]. El empleo de nanorellenos para modificar la λ de los polímeros ha ganado interés, debido a que los nanorellenos mejoran las propiedades utilizando pequeñas cantidades de los mismos. Cuando lo que se busca es aumentar la λ del polímero, lo ideal es utilizar nanorellenos con alta conductividad térmica, como el grafeno o los nanotubos de carbono, los cuales pueden presentar valores mayores a $1000 \text{ W m}^{-1}\text{C}^{-1}$. Por otro lado, cuando lo que se requiere es mantener baja o disminuir la conductividad térmica, se deben emplear nanorellenos con una λ baja, como es el caso de las nanopartículas cerámicas [8,15,16]. Entre estas, la sílice es un material conocido por su dureza y abundancia, estando presente en la naturaleza en forma de arena, cuarzo, etc., y

con una conductividad térmica aproximada de $1 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [1,17]. Además, la sílice es empleada para reforzar las propiedades mecánicas en composites de matriz polimérica. Por otra parte, el mecanismo de transferencia de calor en composites basados en polímeros aún no está establecido. Las ideas principales sobre los procesos de transferencia de calor en composites de polímero se basan en la formación de una red de conducción de energía térmica en el material [8,18]. Por lo tanto, el calor sería transferido a través de la red formada por los rellenos [1]. En el presente trabajo fueron preparados nanocompositos de matriz polimérica biodegradable por el proceso de extrusión-inyección. Para lo cual fueron utilizados como matrices almidón de maíz y acetato de celulosa termoplásticos, y como refuerzo concentraciones distintas de NPs de sílice hidrófila e hidrófoba. El objetivo principal del trabajo fue estudiar la influencia de tres concentraciones (2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso) de nanopartículas de sílice de diferente tipo (hidrófila/hidrófoba), en la conductividad térmica de una matriz polimérica semicristalina y una matriz polimérica amorfa, ambas biodegradables, para así discutir los posibles mecanismos de conducción térmica en los nanocompositos y proponer aplicaciones de estos, principalmente como aislantes térmicos, con alto desempeño mecánico.

El presente trabajo está integrado por tres capítulos principales. En el Capítulo 1 es discutida la influencia de concentraciones distintas de NPs inorgánicas de sílice hidrófila e hidrófoba en la conductividad térmica de un polímero semicristalino y biodegradable (almidón de maíz termoplástico). En el Capítulo 2 se estudio el efecto de concentraciones distintas de NPs inorgánicas de sílice hidrófila e hidrófoba en la conductividad térmica de una matriz amorfa biodegradable (acetato de celulosa termoplástico). Finalmente, en el Capítulo 3, se presentan las conclusiones generales.

Referencias

- [1] C. Huang, X. Qian, R. Yang, Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites, Mater. Sci. Eng. R Reports. 132 (2018) 1–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.06.002>.

- [2] J.H. Song, R.J. Murphy, R. Narayan, G.B.H. Davies, Biodegradable and Compostable Alternatives to Conventional Plastics, *Philos. Trans. Biol. Sci.* 364 (2009) 2127–2139. <http://www.jstor.org/stable/40485986>.
- [3] M.R. Gregory, Environmental Implications of Plastic Debris in Marine Settings—Entanglement, Ingestion, Smothering, Hangers-On, Hitch-Hiking and Alien Invasions, *Philos. Trans. Biol. Sci.* 364 (2009) 2013–2025. <http://www.jstor.org/stable/40485979>.
- [4] E.L. Teuten, J.M. Saquing, D.R.U. Knappe, M.A. Barlaz, S. Jonsson, A. Björn, S.J. Rowland, R.C. Thompson, T.S. Galloway, R. Yamashita, D. Ochi, Y. Watanuki, C. Moore, P.H. Viet, T.S. Tana, M. Prudente, R. Boonyatumanond, M.P. Zakaria, K. Akkhavong, Y. Ogata, H. Hirai, S. Iwasa, K. Mizukawa, Y. Hagino, A. Imamura, M. Saha, H. Takada, Transport and Release of Chemicals from Plastics to the Environment and to Wildlife, *Philos. Trans. Biol. Sci.* 364 (2009) 2027–2045. <http://www.jstor.org/stable/40485980>.
- [5] C.M. Rochman, E. Hoh, B.T. Hentschel, S. Kaye, Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 1646–1654. <https://doi.org/10.1021/es303700s>.
- [6] K. Müller, C. Zollfrank, M. Schmid, Natural Polymers from Biomass Resources as Feedstocks for Thermoplastic Materials, *Macromol. Mater. Eng.* 304 (2019) 1800760. <https://doi.org/10.1002/mame.201800760>.
- [7] Y. Zuo, J. Gu, H. Tan, Y. Zhang, Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: Relation between degree of plasticization and properties, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 30 (2015) 423–428. <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1164-z>.
- [8] L. Zhang, H. Deng, Q. Fu, Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites, *Compos. Commun.* 8 (2018) 74–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.11.004>.
- [9] P. Dashora, G. Gupta, On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers, *Polymer (Guildf.)* 37 (1996) 231–234. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81092-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81092-5).

- [10] D.M. Price, M. Jarratt, Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites, *Thermochim. Acta.* 392–393 (2002) 231–236. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00105-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00105-3).
- [11] T. Wieme, D. Tang, L. Delva, D.R. D’hooge, L. Cardon, The relevance of material and processing parameters on the thermal conductivity of thermoplastic composites, *Polym. Eng. Sci.* 58 (2018) 466–474. <https://doi.org/10.1002/pen.24667>.
- [12] S. Shen, A. Henry, J. Tong, R. Zheng, G. Chen, Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities., *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 251–255. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.27>.
- [13] B. Zhu, J. Liu, T. Wang, M. Han, S. Valloppilly, S. Xu, X. Wang, Novel Polyethylene Fibers of Very High Thermal Conductivity Enabled by Amorphous Restructuring., *ACS Omega.* 2 (2017) 3931–3944. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00563>.
- [14] K.B. Nilagiri Balasubramanian, T. Ramesh, Role, effect, and influences of micro and nano-fillers on various properties of polymer matrix composites for microelectronics: A review, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 1568–1585. <https://doi.org/10.1002/pat.4280>.
- [15] A.R.J. Hussain, A.A. Alahyari, S.A. Eastman, C. Thibaud-Erkey, S. Johnston, M.J. Sobkowicz, Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity, *Appl. Therm. Eng.* 113 (2017) 1118–1127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.041>.
- [16] Y. Su, D. Reay, S. Riffat, Recent research developments in polymer heat exchangers – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 60 (2016) 1367–1386. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.024>.
- [17] A. Tessema, D. Zhao, J. Moll, S. Xu, R. Yang, C. Li, S.K. Kumar, A. Kidane, Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites, *Polym. Test.* 57 (2017) 101–106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.015>.

[18] K. Wu, C. Lei, R. Huang, W. Yang, S. Chai, C. Geng, F. Chen, Design and Preparation of a Unique Segregated Double Network with Excellent Thermal Conductive Property, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16586>.

**Capítulo 1. Nanocompositos de matriz de almidón de maíz
termoplástico reforzado con nanopartículas de sílice**

(Para enviar a la revista *Composites Science and Technology*)

Nanocompositos de matriz de almidón de maíz termoplástico reforzado con nanopartículas de sílice

Fernando Pérez Ortega^a, Miguel Chávez Gutiérrez^{b*}

^a*Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR Oaxaca, Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, C. P. 71230, México.*

^{b*}*CONACYT-Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR Oaxaca, Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, C. P. 71230, México. michavezg@ipn.mx*

Resumen

La acumulación de materiales plásticos en los rellenos sanitarios conlleva a problemáticas ambientales, que pudieran resolverse con la sustitución de estos materiales por el uso de polímeros biodegradables. Sin embargo, para que estos materiales puedan tener el desempeño de los plásticos tradicionales, es necesario reforzarlos, con uno o varios materiales o aditivos. En general, los polímeros son materiales con baja conductividad térmica, de baja densidad y fácil procesamiento. La conductividad térmica de los polímeros densos oscila alrededor de $0.1 \sim 0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, mientras que la conductividad de los aislantes térmicos tradicionales, que suelen ser materiales porosos, como las espumas de poliuretano, es de $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Por lo cual, en este trabajo fueron preparados nanocompositos biodegradables a base de almidón de maíz termoplástico, obtenidos por el proceso de extrusión-inyección. Los materiales fueron reforzados con tres concentraciones de nanopartículas de sílice hidrófila, y tres concentraciones de nanopartículas de sílice hidrófoba; al 2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso. La conductividad térmica de los materiales fue

determinada por calorimetría diferencial de barrido modulado a cinco temperaturas diferentes; 20, 40, 60, 80 y 100 °C. Además, los materiales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, ensayo de resistencia a la tensión, análisis termogravimétrico, análisis termomecánico y análisis dinámico mecánico. En los nanocompositos fue observada una buena distribución de las nanopartículas hidrófobas a bajas concentraciones, mejorando las propiedades mecánicas y disminuyendo la conductividad térmica del almidón termoplástico ($0.07 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 20 °C), hasta valores cercanos a la conductividad de los aislantes térmicos tradicionales ($0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Así, los materiales presentan potencial para ser aplicados como aislantes térmicos con desempeño mecánico alto, en comparación con los aislantes térmicos tradicionales.

Palabras clave: nanocompositos, conductividad térmica, almidón de maíz termoplástico, nanopartículas de sílice, polímeros semicristalinos.

1. Introducción

El almidón es un polisacárido que se produce principalmente en tubérculos y leguminosas, constituyendo una reserva de energía de estos organismos. Este compuesto está formado principalmente por dos polímeros naturales; amilosa y amilopectina. Mientras que la amilosa presenta una estructura lineal amorfa, la amilopectina posee una estructura entrecruzada semicristalina [1]. Por esta razón, el almidón es considerado un polímero semicristalino. Es decir, presenta regiones en las cuales las cadenas poliméricas presentan un orden de largo alcance, en comparación con el resto del material, donde las cadenas poliméricas están orientadas al azar o de forma desordenada. Además, el almidón es un

polímero que presenta alta disponibilidad, biodegradabilidad y un bajo costo [2,3]. Aunque el almidón nativo no es un material plástico, bajo ciertas condiciones de humedad, temperatura y/o presión, así como en presencia de plastificantes, éste adquiere las propiedades de un material termoplástico [4,5], conformando un bioplástico, los cuales se definen como materiales plásticos derivados de organismos como bacterias, vegetales y animales [6]. Así, el almidón representa una buena alternativa para el desarrollo de plásticos biodegradables. El uso de estos materiales responde a la problemática de la acumulación de materiales plásticos no biodegradables, generalmente derivados del petróleo, en tiraderos de basura y en los ecosistemas acuáticos y terrestres. La acumulación de estos materiales afecta a organismos, causando su muerte por ingesta o asfixia, o debido a la presencia de aditivos tóxicos como los plastificantes ftálicos, presentes en estos materiales y que pueden migrar hacia el medio ambiente, etc. [7–9]

En la literatura, los estudios de películas poliméricas de almidón son abundantes, en comparación al estudio de piezas tridimensionales de almidón termoplástico. Estos trabajos estudian principalmente la permeabilidad al vapor de agua, o a gases como el oxígeno o el dióxido de carbono, etc., debido a sus aplicaciones como empaques alimenticios [10]. De igual manera, las propiedades ópticas y mecánicas de películas basadas en almidón termoplástico son estudiadas [11–13]. Por otra parte, también se han desarrollado compositos basados en almidón termoplástico reforzado con fibras vegetales. Reyes-Samilpa et al. [4], prepararon y caracterizaron compositos de almidón de maíz termoplástico reforzado con fibras vegetales de agave por el proceso de extrusión-inyección. Los compositos de fibras presentaron mejores propiedades termomecánicas

comparados con el almidón de maíz termoplástico, como menor coeficiente de expansión térmica, mayor resistencia a la tensión y menor % de deformación. Además, los composites de fibras presentaron mayor resistencia a la degradación térmica y menor solubilidad.

Las propiedades térmicas son importantes en los polímeros, pues permiten mejorar las condiciones de procesamiento o ampliar sus aplicaciones. La conductividad térmica (λ) es una medida de la capacidad de un material para conducir el calor. En los polímeros, la transferencia de energía térmica es realizada mediante fonones. Estos pueden interpretarse como partículas de energía térmica que se propagan en el interior del material [14]. En el caso de los polímeros semicristalinos, los fonones son conducidos de manera más eficiente por las regiones cristalinas del material, en relación con las regiones amorfas, donde son dispersados, ocasionando que la λ disminuya. Generalmente, el aumento en la cristalinidad de un polímero incrementa el valor de la λ , debido a que la cristalinidad aumenta la rigidez del material. No obstante, la distribución de las regiones cristalinas en la masa amorfa del polímero puede influir negativamente en la conductividad térmica, si las regiones cristalinas están aglomeradas o no uniformemente distribuidas [15]. Otro método para modificar la conductividad térmica de los polímeros es la incorporación de rellenos (fibras, partículas, etc.), dando origen a un composito. Los principales rellenos utilizados para modificar la conductividad térmica de los polímeros son clasificados en metálicos, cerámicos y carbónicos. Los rellenos metálicos y carbónicos, dada su alta conductividad térmica, son utilizados principalmente para incrementar la conductividad térmica de los polímeros. Por otro lado, si se quiere tener una conductividad térmica baja, es mejor emplear nanopartículas cerámicas. La sílice es un material cerámico de alta disponibilidad

y dureza, con baja conductividad térmica, encontrándose en la naturaleza en forma de arena, cuarzo, etc. Este material tiene diversas aplicaciones en la industria, como son la fabricación de vidrios y concretos, entre otros materiales.

El uso de rellenos de dimensiones nanométricas, o nanorellenos (< 100 nm), ha ganado interés, debido a que mejoran las propiedades de los polímeros termoplásticos utilizando bajas concentraciones de los mismos, en comparación con los rellenos de tamaño micro o macro, debido a su mayor área superficial. En el caso de la conductividad térmica, los nanorellenos pueden establecer una red dentro del polímero mediante la cual es conducida la energía térmica de manera más eficiente. Sin embargo, aun si los nanorellenos establecen una red de conducción, la λ del composito puede resultar baja, debido a la resistencia térmica entre los nanorellenos. Por otra parte, si la red de conducción no es establecida por los nanorellenos, la interfase polímero-relleno puede generar resistencia térmica, haciendo que la λ sea baja [16]. Por lo cual, controlar la conductividad térmica de materiales poliméricos permitiría obtener un grupo de materiales con diversas aplicaciones, desde aislantes térmicos hasta disipadores ó intercambiadores de calor de peso ligero, resistentes a la corrosión, fáciles de procesar y de bajo costo, [16–18].

En el presente trabajo, nanocompositos de matriz de almidón de maíz termoplástico reforzado con nanopartículas (NPs) inorgánicas de sílice hidrófila e hidrófoba fueron preparados por el método de extrusión/inyección. El objetivo principal del trabajo fue estudiar la conductividad térmica de un polímero termoplástico semicristalino reforzado con tres diferentes concentraciones (2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso) de NPs de sílice de distinto tipo (hidrófila/hidrófoba), permitiendo aplicar estos materiales como aislantes

térmicos con propiedades mecánicas más altas que los aislantes tradicionales, como las espumas de poliuretanos.

2. Diseño experimental

2. 1. Materiales

Almidón de maíz marca Meyer fue utilizado para obtener la matriz de los nanocompositos. Agua purificada fue utilizada para ajustar el contenido de humedad del almidón de maíz. Como plastificante fue utilizado glicerol marca Meyer. Para reforzar el almidón fueron utilizadas nanopartículas de sílice comerciales marca Aerosil; hidrófilas (BS-50) e hidrófobas (R-972).

2. 2. Caracterización de las materias primas

El contenido inicial de humedad del polvo de almidón de maíz (PAM) fue determinado por medio del método de secado en horno (ARSA), de acuerdo con la NOM-116-SSA1-1994. Para lo cual fueron colocadas tres charolas de aluminio, previamente deshidratado, con 1 g de PAM cada una a 105 °C durante 5 h. Posteriormente, las muestras fueron colocadas en un desecador por 20 min y luego pesadas en una balanza analítica. El proceso fue repetido hasta que la diferencia entre los pesos de las muestras fue menor a 0.005 g. Igualmente, el PAM fue sometido a análisis termogravimétrico. Para lo cual fue utilizado un equipo de TA Instruments (TGA 2950). El ensayo fue realizado en atmósfera oxidante, de 25 a 700 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Al mismo tiempo, las nanopartículas (NPs) de sílice fueron caracterizadas mediante termogravimetría, para lo cual fue utilizado un equipo de TA Instruments (TGA 2950). El análisis termogravimétrico de las NPs fue

realizado bajo atmósfera oxidante en el rango de 25 a 700 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

2. 3. Preparación de los nanocompositos

El contenido de humedad del PAM fue ajustado al 20 % en peso, 24 h después, se añadió 10 % en peso de glicerol. La mezcla fue agitada con una espátula durante 10 min. Posteriormente, las NPs correspondientes (hidrófilas/hidrófobas) fueron agregadas en las siguientes cantidades; 2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso. Las mezclas obtenidas fueron agitadas con una espátula por 10 min. En seguida, fueron pasadas por un colador de malla sencilla (1x1 mm) para obtener un tamaño homogéneo de grano antes del procesamiento por extrusión-inyección. Las mezclas fueron procesadas utilizando las condiciones de Reyes-Samilpa et al. [4]. Para el procesamiento fue utilizado un extrusor Xplore (MC-5) operando a una velocidad de giro del tornillo de 100 rpm y 100 °C en las 3 zonas de temperatura. El tiempo de permanencia de cada mezcla en la cámara de extrusión fue de 1 min. Después, el material obtenido de la extrusión fue introducido en un inyector Xplore (IM5.5). La temperatura en el barril y el molde fue de 90 y 35 °C, respectivamente. Los especímenes para ensayos de tensión fueron formados de acuerdo con la norma ASTM D638. La **Tabla 1** muestra la composición de los materiales obtenidos.

Tabla 1. Composición de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico

Material	Agua (% en peso)	Glicerol (% en peso)	Sílice hidrófila [BS-50] (% en peso)	Sílice hidrófoba [R-972] (% en peso)
AM	20	10	0	0
AM2.5BS	20	10	2.5	0
AM5BS	20	10	5	0
AM7.5BS	20	10	7.5	0
AM2.5R	20	10	0	2.5
AM5R	20	10	0	5
AM7.5R	20	10	0	7.5

2. 4. Caracterización de los nanocompositos

2. 4. 1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica de los nanocompositos y del almidón termoplástico fue realizada con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL (JSM-IT300) operando a 10 kV. Previamente, los especímenes fueron fracturados con nitrógeno líquido y recubiertos con una capa de oro de 20 nm, para lo cual fue utilizado un pulverizador marca Denton Vacuum (Desk V).

2. 4. 2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La interacción entre los componentes de los materiales fue observada con un espectrómetro de Agilent (Cary 630) operando en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} . El equipo fue operado en

la modalidad de reflectancia total atenuada (ATR). Los cuerpos de prueba fueron películas de 0.5 mm de espesor.

2. 4. 3. Propiedades mecánicas a tensión

El ensayo mecánico a tensión fue realizado en una máquina de ensayos universal Instron (EMIC 23-30), utilizando una célula de carga de 5 kN y una velocidad de deformación de 10 mm min⁻¹. Previo al ensayo, los cuerpos fueron condicionados durante 72 h a 25 °C y 50 % de humedad relativa, de acuerdo con la norma D618-08. Al menos 5 especímenes de cada material fueron ensayados, de acuerdo con la norma ASTM D638.

2. 4. 4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El ensayo de análisis termogravimétrico de los materiales fue realizado en un equipo de TA Instruments (TGA 2950). El ensayo fue desarrollado bajo atmósfera oxidante en el rango de 25 a 700 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

2. 4. 5. Análisis termomecánico (TMA)

El coeficiente de expansión térmica lineal (α) de los materiales a 20 °C fue medido en un analizador termomecánico de TA Instruments (TMA Q400). El ensayo fue realizado con una sonda de macroexpansión en un rango de temperatura de de 0 a 100 °C, con una tasa de calentamiento de 5 °C y una fuerza de 0.02 N. Los cuerpos de prueba fueron cilindros de 3.5 mm de altura y 5 mm de diámetro, los cuales fueron obtenidos de los cuerpos para el ensayo de tensión.

2. 4. 6. Análisis dinámico mecánico (DMA)

El cambio en las propiedades mecánicas de los materiales con la temperatura fue evaluado mediante análisis dinámico mecánico, utilizando un equipo de Rheometrics Scientific (DMTA V). El rango del ensayo fue de -50 a 150 °C, con una tasa de calentamiento de 3 °C min⁻¹, una frecuencia de 1 Hz y una amplitud del 0.02%. Las dimensiones de los especímenes en los sujetadores del equipo fueron 20 x 10 x 4 mm.

2. 4. 7. Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC)

La capacidad calorífica (C_p) y la conductividad térmica (λ) de los materiales fue determinada mediante MDSC a cinco temperaturas diferentes, para lo cual fue utilizado un equipo de TA Instruments (MDSC 2910). Isotermas de 20 min en 20, 40, 60, 80 y 100 °C, con una amplitud de ± 0.5 °C y un periodo de 80 s, fueron realizadas de acuerdo con la norma ASTM E1952-11. Una atmósfera de argón a 50 mL min⁻¹ fue utilizada durante el ensayo. Los especímenes de prueba fueron obtenidos a partir de los cuerpos para los ensayos de tensión. Un cuerpo espeso (4 mm) y uno fino (0.5 mm), ambos cilindros de 6 mm de diámetro fueron ensayados

3. Resultados y discusiones

3. 1. Caracterización de las materias primas

3. 1. 1. Análisis termogravimétrico (TGA)

La **Fig. 1(a)** muestra la pérdida de peso en función de la temperatura para el polvo de almidón de maíz (PAM). La pérdida de peso asociada a la pérdida de humedad (desorción de agua) del PAM a 105 °C fue del 11 % en el TGA. Este resultado es congruente con el obtenido por el método de secado por horno, con el cual se obtuvo un porcentaje de

humedad del 10 % en el PAM. Por otra parte, la primera etapa de termodegradación del PAM finaliza alrededor de los 130 °C, con una pérdida de peso del 12 %, la cual es asociada a la deshidratación del material. La segunda etapa de pérdida de peso sucede de los 270 a los 360 °C, con una pérdida de peso del 81 %, atribuida a la ruptura de los enlaces intramoleculares de las cadenas poliméricas [19]. La degradación térmica total del PAM concluyó a los 492 °C.

La **Fig. 1(b)** muestra la pérdida de peso en función de la temperatura para las NPs de sílice hidrófilas (BS-50) e hidrófobas (R-972). Las NPs BS-50 presentan una pérdida de peso mayor que las NPs R-972, alrededor de los 120 °C, lo que podría estar relacionado con la pérdida de humedad en las NPs, siendo mayor en las NPs BS-50 por su carácter hidrófilo. Por otro lado, ambas NPs pierden peso entre los 310 y los 360 °C. La pérdida de peso en esta etapa es mayor en las NPs R-972. Además, estas NPs presentan otra etapa de degradación entre los 520 y los 680 °C. Las diferentes etapas de pérdida de peso en las NPs R-972 podrían corresponder a la pérdida de los grupos funcionales no polares y polares en la superficie de las NPs, respectivamente. Por otra parte, la pérdida de peso a 700 °C fue del 1.6 y 1 %, para las NPs BS-50 y R-972, respectivamente. La pérdida mayor de peso en las NPs BS-50 es asociado a un mayor contenido de humedad adsorbida en estas NPs, respecto de las NPs R-972 [20,21]. Por otro lado, Ekín et al. [22] reportaron el análisis termogravimétrico de las NPs R-972 en el rango de 25 a 825 °C bajo atmósfera oxidante. No fue observada pérdida significativa de peso en el TGA, lo que concuerda con el presente trabajo, donde la pérdida de peso de las NPs R-972 fue del 1 % a 700 °C.

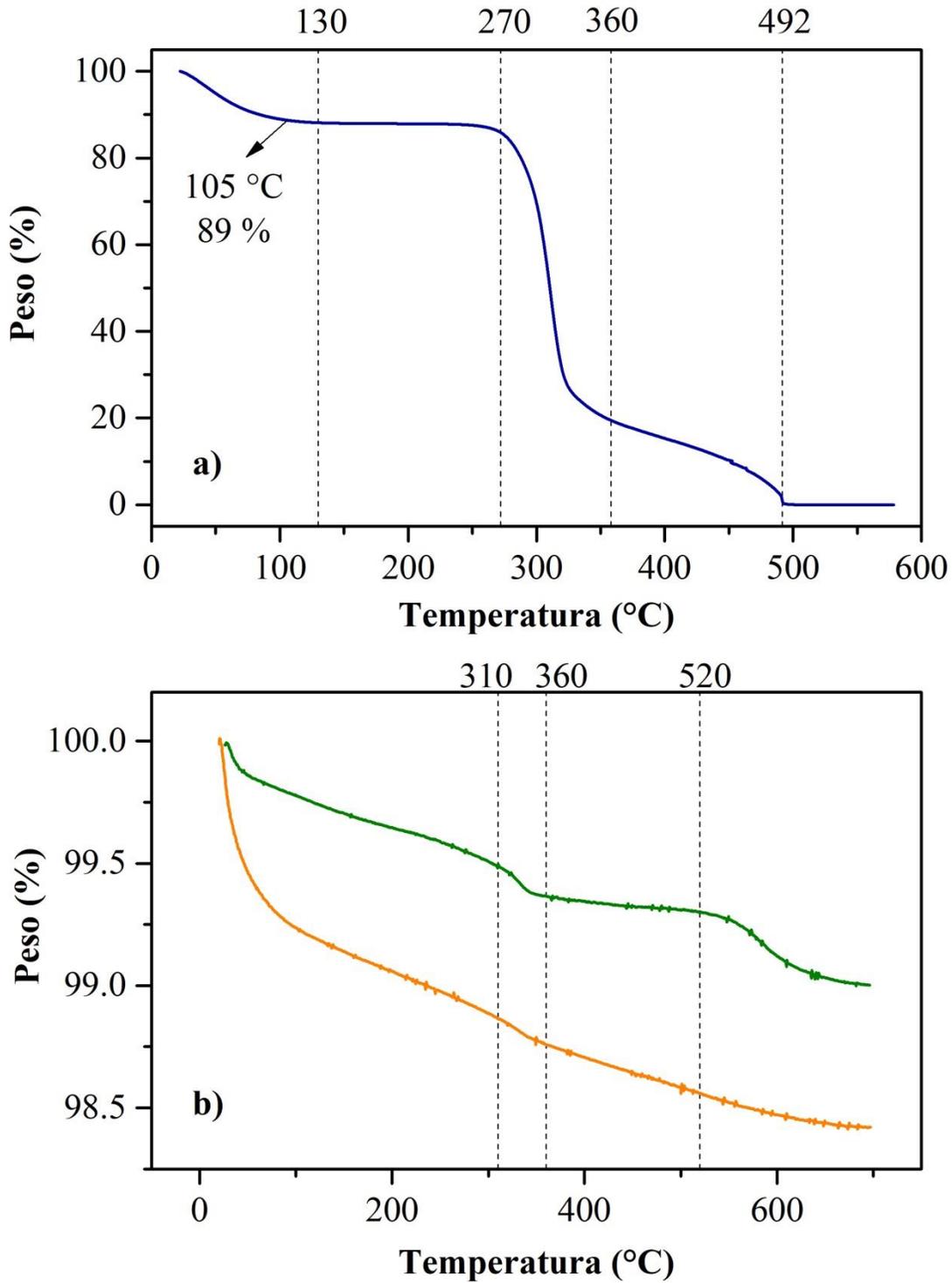


Fig. 1. Curvas de análisis termogravimétrico de los materiales: a) PAM (—), b) BS-50 (—), R-972 (—).

3. 2. Nanocompositos

3. 2. 1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La **Fig. 2** muestra las micrografías de los nanocompositos AM2.5BS, AM2.5R, AM7.5BS y AM7.5R. Las NPs BS-50 en la matriz de almidón termoplástico forman agregados, los cuales aumentan de tamaño con la concentración de NPs. La aglomeración de las NPs BS-50 es atribuida a la cantidad de grupos OH en su superficie, lo cual favorece la formación de puentes de hidrógeno entre las NPs [20,23]. Emel'yanov et al. [21] prepararon nanocompositos de matriz epóxica (bisfenol) reforzados con concentraciones distintas de NPs BS-50. Las NPs formaron aglomerados cuando la concentración aumentó de 0.005 a 0.5 % en volumen, aumentando el diámetro de las NPs de 90 nm a 400 nm. Por otro lado, en el composito AM2.5R las NPs hidrófobas presentan una distribución poco homogénea. La mala exfoliación de las NPs R-972 en AM2.5R podría estar relacionada con el procesamiento de extrusión, que resultaría más eficiente en altas concentraciones de estas NPs, tal como fue observado en AM7.5R. Herrera-Kao et al. [24] utilizaron concentraciones distintas (1, 5 y 7.5 % en peso) de NPs de sílice R-972 para reforzar una matriz de Bisfenol-A policarbonato procesado en fundido con un equipo plasticorder Brabender. Observaron una mejor distribución de las NPs en concentraciones altas de las mismas. Sin embargo, el tamaño de partícula observado fue mayor a 16 nm, que es el tamaño principal reportado por el fabricante, lo que indica que las NPs R-972 formaron agregados. Por otra parte, la superficie del almidón de maíz termoplástico con 2.5 % de NPs, sin importar el tipo (BS-50/R-972), presenta un aspecto liso, en comparación con la superficie de los nanocompositos con 7.5 % de NPs, la cual exhibe mayor rugosidad. La retrogradación en la matriz durante el procesamiento, por efecto de la presencia de las NPs

y la formación de agregados de estas en el material, podría explicar este comportamiento [19,25]. Además, los nanocompositos de ambas NPs presentaron grietas. No obstante, estas son más notorias en los nanocompositos de NPs hidrófobas, indicando existe mayor compatibilidad entre las NPs hidrófilas y la matriz, que las NPs hidrófobas y la matriz.

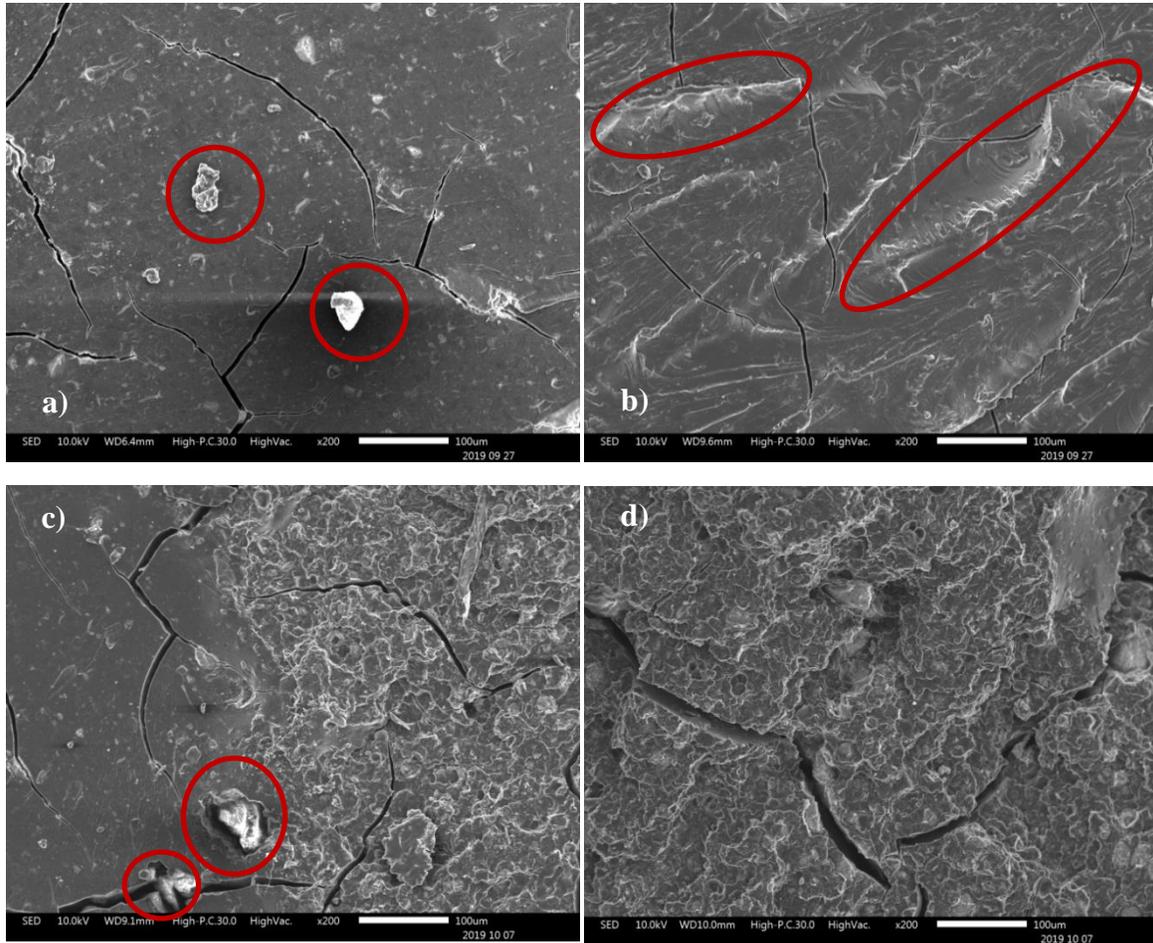


Fig. 2. Micrografías de SEM de los nanocompositos de matriz de almidón de maíz termoplástico: a) AM2.5BS, b) AM2.5R, c) AM7.5BS, d) AM7.5R.

3. 2. 2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La **Fig. 3(a)** y **3(b)** muestran los espectros de infrarrojo del almidón de maíz termoplástico y sus nanocompositos de NPs hidrófilas e hidrófobas, respectivamente. Respecto al almidón termoplástico, la banda en 990 cm^{-1} es asociada a las vibraciones C-O-H, y está relacionada con la estructura amorfa del almidón [26,27]. La banda en 3270 cm^{-1} representa las vibraciones de los grupos O-H, relacionados con la afinidad por el agua del almidón [28]. Mano et al. [29], reportaron una señal entre 3900 y 3300 cm^{-1} , la cual es atribuida al estiramiento O-H. Además, observaron señales intensas en 2920 y 1640 cm^{-1} , las cuales son asignadas al estiramiento C-H y al doblamiento y estiramiento $\delta(\text{O-H})$. Lo anterior concuerdan con los resultados de la presente investigación, debido a que se presentan los grupos funcionales del almidón de maíz. Por otro lado, los nanocompositos presentan bandas en 457 , 800 y 1259 cm^{-1} , las cuales son asociadas a los grupos funcionales Si-O-Si, Si(CH₃) y -CH₃- en las NPs de sílice [30]. Estas señales aparecen cuando la concentración de ambas NPs es mayor a 2.5 %. No obstante, en el composito AM7.5R estas bandas son más intensas, respecto a los otros. Esto estaría asociada a una interacción más débil entre las NPs hidrófobas y la matriz, respecto al almidón reforzado con NPs hidrófilas y a concentraciones más bajas. Como se ha observado en las micrografías SEM de los nanocompositos.

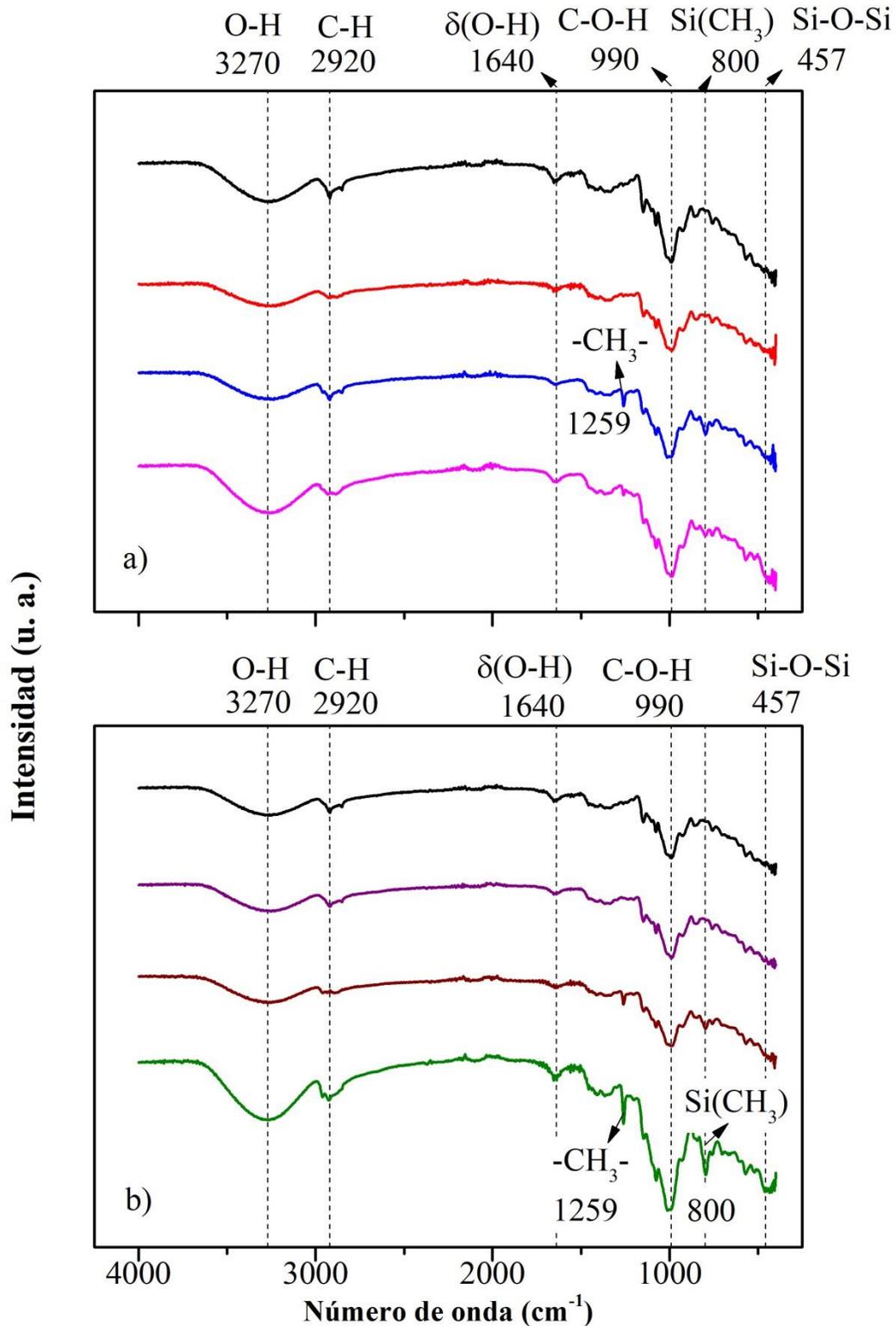


Fig. 3. Espectro de infrarrojo de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (—), AM2.5BS (—), AM5BS (—), AM7.5BS (—), AM2.5R (—), AM5R (—), AM7.5R (—).

3. 2. 3. Propiedades mecánicas

La **Tabla 2** presenta los valores de las propiedades mecánicas de los materiales; módulo de Young, resistencia a la tensión y deformación en la ruptura. Las NPs de sílice hidrófoba (R-972) aumentaron el módulo de Young y la resistencia a la tensión de la matriz, principalmente a bajas concentraciones (2.5 % y 5 % en peso), debido a una mayor exfoliación de estas NPs, comparadas con las NPs hidrófilas (BS-50), las cuales forman agregados, como fue discutido en el análisis de las imágenes obtenidas por SEM. Por otro lado, las propiedades de tensión del almidón termoplástico decrecen con bajas concentraciones (2.5 % en peso) de NPs BS-50, probablemente como consecuencia de la aglomeración de estas NPs. La formación de agregados podría aumentar el volumen libre entre las cadenas poliméricas, causando que el material sea más flexible. Sin embargo, una mayor cantidad (7.5 % en peso) de NPs BS-50 refuerza mecánicamente a la matriz, asociado a una mejor distribución de los agregados en altas concentraciones, por lo cual el balance de estos efectos determinara las propiedades mecánicas a la tensión de estos materiales. En general, la deformación en la ruptura presentó un comportamiento inverso al módulo de Young y a la resistencia a la tensión en la ruptura, como es de esperarse. Además, la deformación en la ruptura tiende a disminuir con el aumento en la concentración de NPs hidrófilas. Es posible que estas NPs absorban agua de la matriz, lo que explicaría porque la deformación en la ruptura decrece drásticamente con 7.5 % en peso de NPs BS-50. El agua tiene un efecto plastificante en la matriz, por lo que, al reducirla cantidad de esta en la matriz, disminuye su elasticidad [31]. En contraste, las NPs hidrófobas podrían tener un efecto lubricante en la matriz, por ello se observa que la deformación tiende a incrementarse en la matriz con el aumento en la concentración de NPs

R-972. Sin embargo, la deformación de los nanocompositos de NPs R-972 sigue siendo menor que la del almidón de maíz termoplástico. Debido a la presencia las NPs hidrófobas, que ocupan los espacios que estarían ocupados por moléculas de agua[32].

Torabi et al. [33] prepararon películas de almidón de papa termoplástico reforzadas con NPs de sílice hidrófila. Las películas fueron preparadas por el método de casting. Una mezcla de sorbitol y glicerol (3:1) fue empleada como plastificante. La resistencia a la tensión de las películas incrementó proporcionalmente con la concentración de nanopartículas (1, 2, 3 y 5 % en peso). En la presente investigación fue observado el mismo comportamiento a bajas concentraciones (2.5 y 5 % en peso) para ambos tipos de NPs. Sin embargo, los compositos de NPs hidrófobas presentan valores más altos, respecto de los nanocompositos de sílice hidrófila, asociada a la mejor exfoliación, como ha sido discutido previamente. Los materiales desarrollados por Torabi et al. presentan valores de resistencia a la tensión mayores a 30 MPa. Las diferencias con la presente investigación estarían relacionadas con la fuente de origen del almidón, el método de preparación, la cantidad y mezcla de plastificantes, así como con la geometría de los cuerpos de prueba, principalmente.

Tabla 2. Propiedades mecánicas a tensión del almidón termoplástico y sus nanocompositos

Material	Módulo (MPa)	Tensión en la ruptura (MPa)	Deformación en la ruptura (%)
AM	112.998 ± 4.608	7.763 ± 1.111	72.495 ± 6.217
AM2.5BS	78.157 ± 16.768	9.784 ± 0.780	51.448 ± 9.865
AM5BS	117.575 ± 22.501	12.798 ± 2.111	20.647 ± 10.383
AM7.5BS	218.442 ± 19.515	14.147 ± 0.750	10.890 ± 1.181
AM2.5R	221.845 ± 2.431	14.422 ± 1.295	11.168 ± 0.746
AM5R	229.514 ± 15.559	15.865 ± 1.637	17.193 ± 4.008
AM7.5R	195.003 ± 9.284	11.583 ± 0.900	21.130 ± 3.072

3. 2. 4. Análisis termogravimétrico (TGA)

La **Fig. 4(a)** y **4(b)** muestra las curvas de la primera derivada del peso en función de la temperatura para los nanocompositos de NPs BS-50 y R-972, respectivamente. Cada pico en las curvas de TGA corresponde a una etapa del proceso de degradación térmica de los materiales. Fueron observadas 3 etapas principales de degradación térmica en el almidón de maíz termoplástico y sus nanocompositos. López et al. [19], reportaron las curvas de TGA del almidón de maíz termoplástico reforzado con NPs de talco al 1, 3 y 5 % en peso. Observaron 3 etapas principales de pérdida de peso en el almidón termoplástico, sin importar la concentración de nanopartículas de talco, como se observa en la presente investigación. Para el almidón termoplástico, la primera etapa esta asociada a la pérdida de

humedad, y tiene lugar abajo de los 170 °C [29]. La segunda etapa ocurre alrededor de 320 °C, y esta relacionada con la ruptura de los enlaces covalentes (C-C) de las cadenas poliméricas del almidón [34]. Este resultado coincide con el reportado por López et al. [19]. Es durante esta etapa cuando ocurre la mayor pérdida de peso, aprox. 75 % en la presente investigación. Este resultado es congruente con el reportado por otros autores [29]. Por otro lado, entre los 275 y 295 °C fue observada una etapa que antecede a la degradación del almidón, esta etapa es atribuida a la pérdida de glicerol [4]. Por otra parte, la degradación final del AM termoplástico ocurre en dos etapas, a 450 y 464 °C, lo cual podría estar relacionado con la tasa de degradación de la amilosa y la amilopectina, la cual sería diferente para cada compuesto, comenzando con la degradación de la amilosa, debido a su estructura lineal [29].

En cuanto a los nanocompositos de NPs de sílice hidrófila, estas aumentan la temperatura a la cual suceden las etapas de termodegradación en el almidón termoplástico, siendo el nanocomposito AM5BS el que presenta la mayor temperatura de degradación (386 °C), en comparación con el almidón termoplástico (320 °C). Para la comparación fue tomada la temperatura donde ocurre la mayor pérdida de peso. Asimismo, la temperatura de degradación final aumenta proporcionalmente con la concentración de NPs BS-50. Lo cual es asociado a la estabilidad térmica de las NPs. El uso de NPs de sílice hidrófobas (Aerosil R-972) en compositos a base de tereftalato de polietileno ha sido reportado anteriormente. En dicha investigación fue observado que la primera etapa de termodegradación ocurre a una temperatura mayor cuando incrementa la concentración de NPs de 0 a 5 % en peso [20]. En el presente trabajo fue observado que para la formulación AM2.5R, la primera

etapa de pérdida de peso ocurrió a mayor temperatura (183 °C), respecto de AM (171 °C). Sin embargo, la temperatura a la cual ocurre la primera etapa de termodegradación disminuyó con el aumento en la concentración de NPs. En el nanocomposito AM7.5R esta ocurre a menor temperatura (168 °C) respecto de AM. Además, la última etapa de degradación ocurre a mayor temperatura con el incremento en la concentración de NPs hidrófobas, debido a que las NPs mejoran la estabilidad termodegradativa del almidón termoplástico, asociada a la interacción o exfoliación que presentan las NPs, según sea el caso.

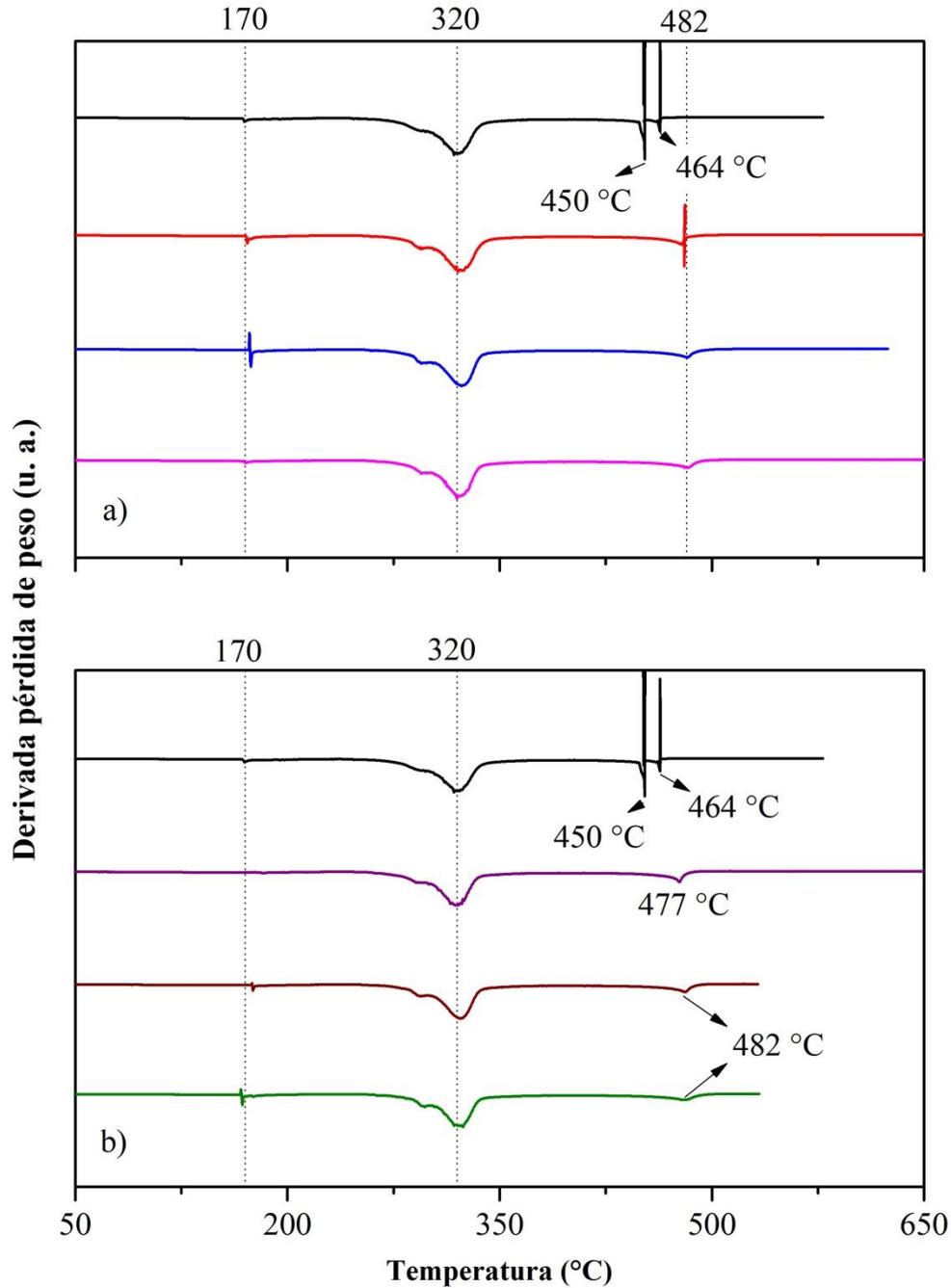


Fig. 4. Curvas de análisis termogravimétrico de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (—), AM2.5BS (—), AM5BS (—), AM7.5BS (—), AM2.5R (—), AM5R (—), AM7.5R (—).

3. 2. 5. Análisis termomecánico

La estabilidad dimensional de los materiales en función de la temperatura fue determinada mediante TMA. La **Tabla 3** muestra la temperatura de transición vítrea (T_g) y el coeficiente de expansión térmica lineal (α) medido a 20 °C. En general, no fueron observados cambios drásticos en los valores de la T_g obtenidos por TMA para el almidón y sus nanocompositos, independientemente del tipo y concentración de NPs. No obstante, el nanocomposito AM7.5BS presentó un descenso de 4 °C en T_g . Un posible aumento en el volumen libre, causado por los aglomerados de NPs a altas concentraciones, explicaría esta diferencia de 4 °C en la T_g del almidón termoplástico, como fue discutido en las propiedades mecánicas de los nanocompositos AM7.5BS, y por SEM, dónde fueron observados estos agregados. Por otra parte, Herrera-Kao et al. [24] prepararon compositos de policarbonato reciclado y diferentes concentraciones (1, 5, 7.5 %) de NPs de sílice hidrófoba (R-972). Los materiales fueron procesados en fundido en una cámara de mezclado de 25 cm³. El mezclado fue efectuado a 230 °C durante 5 min a 70 rpm. Se formaron películas mediante moldeo por compresión a 240 °C, con un tiempo de compresión de 6 min y una presión de 10,000 Psi. Observaron que la T_g de los nanocompositos, la cual midieron por DSC, disminuyó 1 °C con 1 % de NPs, y 2 °C con 7.5 % de NPs. Los resultados son congruentes con la presente investigación, donde fue observado un descenso de 1 °C en la T_g del almidón termoplástico con 7.5 % de NPs hidrófobas.

El coeficiente de expansión térmica lineal de los nanocompositos presenta valores mayores, principalmente a bajas concentraciones de NPs, sin importar el tipo (hidrófila/hidrófoba),

respecto del valor para el almidón termoplástico. Las NPs de sílice presentan baja expansión térmica, y generalmente son utilizadas para mejorar la estabilidad dimensional en materiales poliméricos. Por ejemplo, ha sido reportado un valor de $-2.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ para el coeficiente de expansión térmica de las NPs BS-50 [35]. Sin embargo, el α de los nanocompositos depende de diversos factores, no solamente de las propiedades de los componentes. También influyen la presencia de aditivos y las condiciones de procesamiento. Es posible que bajas concentraciones de NPs tengan un efecto lubricante en la matriz, permitiendo el deslizamiento de las cadenas poliméricas, por lo que α es mayor en bajas concentraciones de NPs. Además, altas concentraciones de NPs podrían saturar el volumen libre, disminuyendo la expansión térmica de los materiales. En general, se observó el mismo comportamiento para α en los nanocompositos, independientemente del tipo de NPs utilizadas.

Tabla 3. Temperatura de transición vítrea (Tg) y coeficiente de expansión térmica lineal (α) del almidón de maíz termoplástico y sus nanocompositos

Material	Tg por	Tg por	α ($\mu\text{m } ^\circ\text{C}^{-1}$)
	TMA ($^\circ\text{C}$)	DMA ($^\circ\text{C}$)	
AM	70	71	0.234 ± 0.01
AM2.5BS	71	65	0.370 ± 0.018
AM5BS	68	70	0.35 ± 0.037
AM7.5BS	66	66	0.281 ± 0.03
AM2.5R	68	*	0.346 ± 0.037
AM5R	69	*	0.288 ± 0.031
AM7.5R	69	54	0.260 ± 0.012

*No fue posible determinar los valores

3. 2. 6. Análisis dinámico mecánico (DMA)

La **Fig. 5** muestra el módulo de almacenamiento (E') y el módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura para el almidón de maíz termoplástico y sus nanocompositos. No fue observado reforzamiento mecánico significativo en las curvas de E' para los compositos de NPs hidrófilas, debido a que los valores de E' para los nanocompositos de sílice son del mismo orden que los valores para AM. Por otro lado, fue observado refuerzo mecánico en el composito AM7.5R. Lo anterior concuerda con lo observado en el ensayo de tensión, en el cual los nanocompositos de sílice hidrófila presentaron valores inferiores del módulo de

Young, respecto de los nanocompositos de sílice hidrófoba. Por otra parte, Herrera-Kao et al. [24] observaron que no había variación significativa en el módulo de almacenamiento de compositos de matriz de policarbonato con diferente cantidad (1, 5, 7.5 %) de NPs de sílice hidrófoba (Aerosil R-972). Asimismo, no observaron diferencias en la Tg de la matriz de policarbonato con el aumento en la concentración de NPs. Los valores de Tg observados por DMA para los materiales preparados en esta investigación son presentados en la **Tabla 3**. La Tg fue afectada por la presencia de las NPs. Ambos tipos de NPs tienden a disminuir la Tg del almidón termoplástico, siendo el composito AM7.5R el que presenta el mayor descenso, respecto de AM. Las diferencias con lo reportado por Herrera-Kao et al. [24] estarían relacionadas con la mayor rigidez del policarbonato y la ausencia de ayudantes de procesamiento (plastificantes), por lo que probablemente se necesitarían mayores cantidades de NPs de sílice para modificar la Tg.

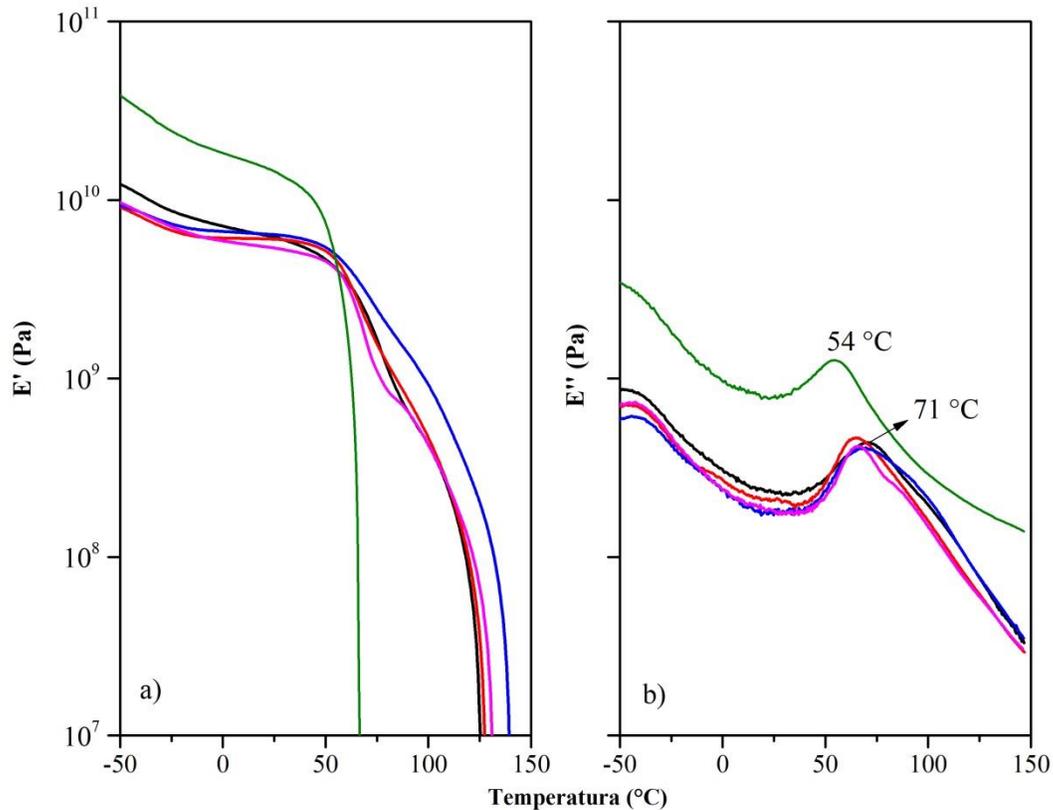


Fig. 5. Análisis dinámico mecánico de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico: a) Módulo de almacenamiento, b) Módulo de pérdida; AM (—), AM2.5BS (—), AM5BS (—), AM7.5BS (—), AM7.5R (—).

3. 2. 7. Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC)

La **Fig. 6** muestra la capacidad calorífica (C_p) en función de la temperatura para el almidón de maíz termoplástico y sus nanocompositos de sílice. La C_p del almidón termoplástico y los nanocompositos aumenta con la temperatura. La capacidad calorífica mide la facultad de un material para llevar energía a sus grados de libertad internos, lo cual está relacionado con su estructura molecular. Al aumentar la temperatura, aumentan los grados de libertad o movilidad de las cadenas poliméricas, lo que explica el incremento en C_p en función de la temperatura para los materiales. Por otro lado, la capacidad calorífica de los nanocompositos que contienen sílice hidrófila es mayor que la del almidón termoplástico,

con un incremento aproximado del 20%, 160% y 100% para AM2.5BS, AM5BS y AM7.5BS, respectivamente, por lo que el incremento en C_p no es lineal, respecto de la concentración de NPs hidrófilas. De lo anterior puede deducirse que la variación en la conductividad térmica de los compositos no será lineal, respecto de la concentración de NPs hidrófilas, dada la relación inversa entre C_p y λ . Por otro lado, la existencia de agregados, como se observó en la microscopía electrónica de barrido, podría aumentar el volumen libre en los nanocompositos, favoreciendo la movilidad de las cadenas poliméricas, aumentando la capacidad calorífica. De igual manera, en los sistemas almidón-agua-glicerol, la capacidad calorífica podría depender de como cada fase absorbe energía, lo que a su vez podría depender de la estructura granular del almidón [36]. Asimismo, las NPs de sílice hidrófilas pueden contribuir a incrementar el contenido de agua en los nanocompositos [37]. Dada la capacidad calorífica del agua ($4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$), es posible que contribuya a incrementar el C_p de los nanocompositos. Tan et al. reportaron el C_p del almidón de maíz con diferentes concentraciones de agua. Sus resultados muestran que el C_p del almidón es proporcional a la cantidad de agua [36]. La caída en C_p para AM7.5BS, respecto de AM5BS, podría deberse a que el volumen libre se satura de NPs, restringiendo los grados de libertad de las cadenas poliméricas.

En cuanto a la capacidad calorífica de los nanocompositos de sílice hidrófoba, la C_p aumenta con la temperatura, como fue discutido para el almidón de maíz termoplástico y los nanocompositos de sílice hidrófila. El nanocomposito AM2.5R presenta un incremento del 130% en C_p , respecto de AM. Este resultado es coherente con los resultados de TMA y SEM, donde fue observado un α mayor, así como acumulación de las NPs en el

nanocomposito AM2.5R, comparado con la matriz de almidón termoplástico y el resto de los nanocompositos de sílice hidrófoba. Por otro lado, se observa que con el incremento en la cantidad de NPs el Cp se hace más cercano al de la matriz. Probablemente debido a que las NPs restringen los movimientos moleculares del polímero, debido a que el volumen libre se satura de NPs.

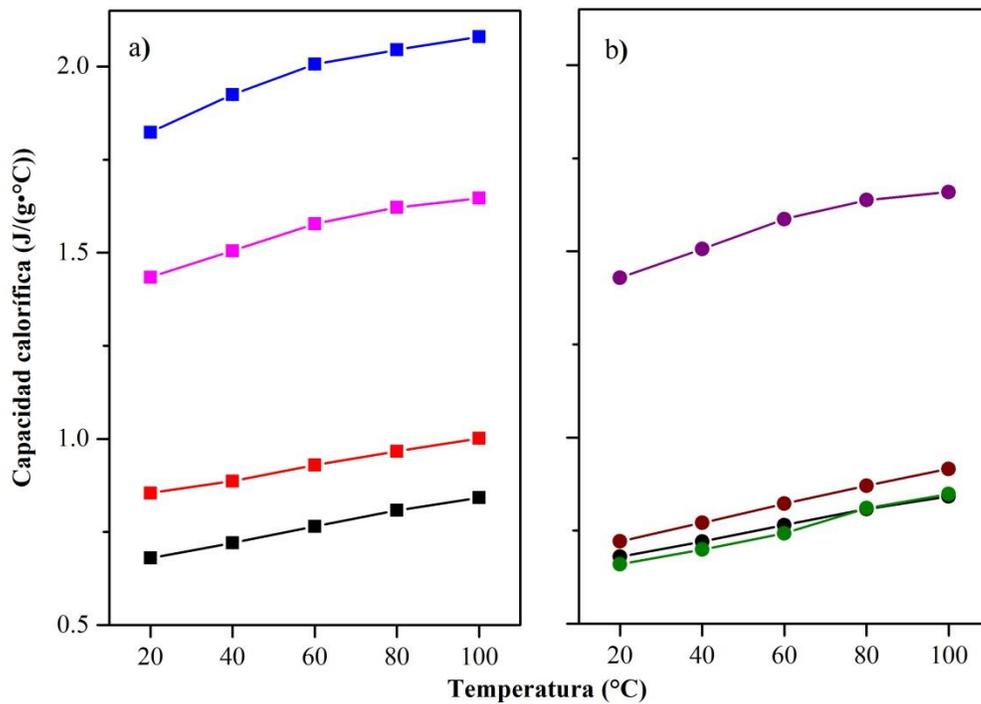


Fig. 6. Capacidad calorífica de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico:

a) nanocompositos de sílice hidrófila; AM (—■—), AM2.5BS (—■—), AM5BS (—■—), AM7.5BS (—■—)

b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (—●—), AM2.5R (—●—), AM5R (—●—), AM7.5R (—●—)

La **Fig. 7** muestra la conductividad térmica (λ) en función de la temperatura para el almidón de maíz termoplástico y sus nanocompositos. La λ tiende a incrementar con la temperatura en todos los materiales. Este comportamiento es característico de los polímeros semicristalinos [16]. En los compositos, los rellenos pueden establecer una red interna que conduzca la energía térmica en el material. En concentraciones bajas de NPs es menos

probable la formación de la red de conducción [16]. Sin embargo, en la presente investigación, una distribución homogénea de las NPs hidrófilas en AM2.5BS tendría mayores probabilidades de establecer una red de conducción, a diferencia de concentraciones mayores donde las NPs BS-50 forman agregados aislados, como fue observado en el análisis SEM. Lo anterior explicaría el aumento en λ (alrededor de 20 %) para AM2.5BS, así como el descenso (42 y 21 %, respectivamente) en AM5BS y AM7.5BS, con relación a AM. Cuando no se establece una red entre las NPs, existe resistencia térmica en la interfase nanopartícula-matriz [38], por lo cual el carácter hidrófilo de las NPs determina dicho comportamiento. No obstante, a pesar de que la conductividad térmica podría ser mayor en nanocompositos cuyos rellenos formen una red, la conductividad puede seguir siendo baja, debido a la resistencia térmica entre rellenos [16]. Por otra parte, el carácter hidrófobo y la distribución heterogénea de las NPs en AM2.5R, dificulta la formación de la red de conducción térmica entre las NPs, explicando el descenso en la λ . Mientras que la mejor distribución en las altas concentraciones daría lugar a la formación de la red, conservando los valores de la conductividad térmica de la matriz, tal como fue observado para AM5R y AM7.5R. El comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura para los nanocompositos de NPs R-972 presenta una diferencia respecto al comportamiento de la matriz, observándose una ligera caída entre 60 y 80 °C, asociada a la Tg de los nanocompositos. Este comportamiento es típico de polímeros amorfos, los cuales suelen presentar valores inferiores de conductividad térmica, en comparación con polímeros semicristalinos [17], lo que sugiere que las NPs R-972 podrían disminuir la fase cristalina del almidón de maíz termoplástico. Por lo cual estas NPs resultan más eficientes para disminuir la conductividad térmica, en comparación con

las NPs BS-50. El nanocomposito AM2.5R es el material que presenta valores similares de conductividad térmica ($0.074 \pm 0.001 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) a los aislantes térmicos tradicionales ($0.03\text{-}0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), como la espuma de poliuretano o poliestireno, sin embargo, este nanocomposito tiene la ventaja de presentar mejores propiedades mecánicas, al ser comparado con el resto de los nanocompositos estudiados, así como con los aislantes térmicos tradicionales.

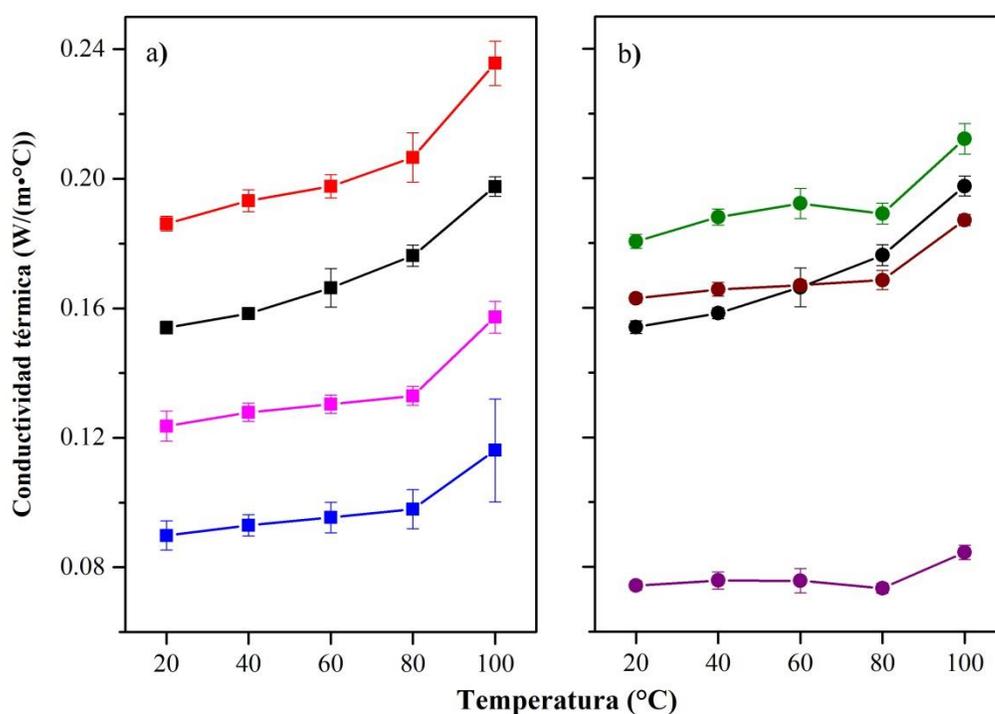


Fig. 7. Conductividad térmica de los nanocompositos de almidón de maíz termoplástico:
a) nanocompositos de sílice hidrófila; AM (—■—), AM2.5BS (—■—), AM5BS (—■—), AM7.5BS (—■—)
b) nanocompositos de sílice hidrófoba; AM (—●—), AM2.5R (—●—), AM5R (—●—), AM7.5R (—●—)

4. Conclusiones

Las NPs R-972 mostraron una distribución homogénea en la matriz de almidón termoplástico en concentraciones altas (7.5 % en peso) y una distribución heterogénea en concentraciones bajas (2.5 % en peso). A diferencia de las NPs BS que no presentaron una

distribución homogénea independiente de la concentración. No obstante, las NPs BS-50 presentaron mejor interacción con la matriz de almidón, respecto de las NPs R-972, sin importar la concentración de NPs.

El composito con 2.5 % en peso de NPs R-972 presentó un mejor balance de sus propiedades mecánicas, en comparación con el resto de los compositos y el almidón termoplástico, lo cual resulta ventajoso debido al costo de producción, cuando se utilizan bajas cantidades de NPs. Además, cuando se analiza el comportamiento termodegradativo del almidón termoplástico, el tipo y la concentración de NPs no modifica significativamente este comportamiento. En cuanto al coeficiente de expansión térmica lineal (α), ambas NPs incrementaron los valores para éste en el almidón termoplástico, especialmente en concentraciones bajas (2.5 % en peso) y sin importar el tipo de las NPs, debido al efecto de lubricación y saturación del volumen libre que confieren las NPs.

La C_p de los compositos y el almidón termoplástico aumenta con la temperatura, independientemente del tipo de nanopartículas y de la concentración de estas. Sin importar el tipo de nanopartículas, se observa que C_p aumenta con bajas concentraciones de estas, y disminuye con el incremento en la concentración de nanopartículas. Las concentraciones más bajas (2.5%) de NPs utilizadas en este trabajo fueron más eficientes para modificar la conductividad térmica del almidón termoplástico, mientras que las partículas R-972 consiguieron los valores más bajos para la conductividad térmica, las NPs BS-50 resultaron en los valores mayores de λ . Una concentración de 2.5 % en peso de NPs R-972 disminuyó la λ del almidón de maíz termoplástico hasta el orden de los valores de λ para materiales aislantes térmicos tradicionales, como las espumas de poliuretano o poliestireno. Así, el

composito con 2.5 % en peso de NPs R-972 presentó el mejor balance entre las propiedades mecánicas y de aislamiento térmico, por lo cual dicho material tiene el potencial para ser aplicado como aislante térmico biodegradable con alto desempeño mecánico alto, en sustitución de los aislantes térmicos tradicionales como las espumas poliméricas provenientes del petróleo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT (251504 y 264110) y al Instituto Politécnico Nacional (SIP 20201696 y SIP 20195515), por los fondos para el desarrollo del proyecto de maestría, al Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez y al M. en C. Frank Manuel León Martínez, por la caracterización morfológica de los materiales. Por último, a la técnico Fabiana Amorim del IQ de la UNICAMP, por los análisis de DMA de los materiales. Pérez-Ortega agradece al CONACyT y al IPN por las becas para la realización de los estudios de maestría y estancia de investigación.

Referencias

- [1] P. Liu, L. Yu, X. Wang, D. Li, L. Chen, X. Li, Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios, *J. Cereal Sci.* 51 (2010) 388–391. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcs.2010.02.007>.
- [2] T. Sartori, F.C. Menegalli, Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid, *Food Hydrocoll.* 55 (2016) 210–219. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2015.11.018>.

- [3] S.M. Neale, The elasticity and tensile strength of starch, *J. Text. Inst. Trans.* 15 (1924) T443–T452. <https://doi.org/10.1080/19447022408661315>.
- [4] A. Reyes-Samilpa, D. P. Ferreira, M. Texeira, R. Fangueriro, M.C. Gutiérrez, P. D, Accelerated aging effect in the physical and thermo-mechanical properties of biocomposites based on maize starch reinforced with Agave salmiana leaf fiber, *Ind. Crops Prod.* (2020). (Enviado)
- [5] Y. Zuo, J. Gu, H. Tan, Y. Zhang, Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: Relation between degree of plasticization and properties, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 30 (2015) 423–428. <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1164-z>.
- [6] S.M. Emadian, T.T. Onay, B. Demirel, Biodegradation of bioplastics in natural environments, *Waste Manag.* 59 (2017) 526–536. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>.
- [7] M.R. Gregory, Environmental Implications of Plastic Debris in Marine Settings—Entanglement, Ingestion, Smothering, Hangers-On, Hitch-Hiking and Alien Invasions, *Philos. Trans. Biol. Sci.* 364 (2009) 2013–2025. <http://www.jstor.org/stable/40485979>.
- [8] E.L. Teuten, J.M. Saquing, D.R.U. Knappe, M.A. Barlaz, S. Jonsson, A. Björn, S.J. Rowland, R.C. Thompson, T.S. Galloway, R. Yamashita, D. Ochi, Y. Watanuki, C. Moore, P.H. Viet, T.S. Tana, M. Prudente, R. Boonyatumanond, M.P. Zakaria, K. Akkhavong, Y. Ogata, H. Hirai, S. Iwasa, K. Mizukawa, Y. Hagino, A. Imamura, M. Saha, H. Takada, Transport and Release of Chemicals from Plastics to the Environment and to Wildlife, *Philos. Trans. Biol. Sci.* 364 (2009) 2027–2045. <http://www.jstor.org/stable/40485980>.

- [9] C.M. Rochman, E. Hoh, B.T. Hentschel, S. Kaye, Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 1646–1654. <https://doi.org/10.1021/es303700s>.
- [10] D. Valdés, S. Baños, D. Fernández Váldez, A. Ocampo, A. Pereira, A. Falcón, Películas y recubrimientos comestibles: una alternativa favorable en la conservación poscosecha de frutas y hortalizas, 24 (2015) 52–57.
- [11] J.H. Song, R.J. Murphy, R. Narayan, G.B.H. Davies, Biodegradable and Compostable Alternatives to Conventional Plastics, *Philos. Trans. Biol. Sci.* 364 (2009) 2127–2139. <http://www.jstor.org/stable/40485986>.
- [12] L. Dai, C. Qiu, L. Xiong, Q. Sun, Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles, *Food Chem.* 174 (2015) 82–88. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2014.11.005>.
- [13] L.A. Castillo, S. Farenzena, E. Pintos, M.S. Rodríguez, M.A. Villar, M.A. García, O. V. López, Active films based on thermoplastic corn starch and chitosan oligomer for food packaging applications, *Food Packag. Shelf Life.* 14 (2017) 128–136. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2017.10.004>.
- [14] T. Wieme, D. Tang, L. Delva, D.R. D’hooge, L. Cardon, The relevance of material and processing parameters on the thermal conductivity of thermoplastic composites, *Polym. Eng. Sci.* 58 (2018) 466–474. <https://doi.org/10.1002/pen.24667>.

- [15] B. Zhu, J. Liu, T. Wang, M. Han, S. Valloppilly, S. Xu, X. Wang, Novel Polyethylene Fibers of Very High Thermal Conductivity Enabled by Amorphous Restructuring., ACS Omega. 2 (2017) 3931–3944. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00563>.
- [16] C. Huang, X. Qian, R. Yang, Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites, Mater. Sci. Eng. R Reports. 132 (2018) 1–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.06.002>.
- [17] A.R.J. Hussain, A.A. Alahyari, S.A. Eastman, C. Thibaud-Erkey, S. Johnston, M.J. Sobkowicz, Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity, Appl. Therm. Eng. 113 (2017) 1118–1127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.041>.
- [18] Y. Su, D. Reay, S. Riffat, Recent research developments in polymer heat exchangers – A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 60 (2016) 1367–1386. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.024>.
- [19] O. V López, L.A. Castillo, S.E. Barbosa, M.A. Villar, M. Alejandra García, Processing–properties–applications relationship of nanocomposites based on thermoplastic corn starch and talc, Polym. Compos. 39 (2018) 1331–1338. <https://doi.org/10.1002/pc.24073>.
- [20] M.P. Gashti, S. Moradian, A. Rashidi, M.-E. Yazdanshenas, Various nano-silica particles affecting dyeability of poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposite films, Fibers Polym. 14 (2013) 743–751. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-0743-x>.

- [21] I.D. Simonov-Emel'yanov, A.A. Pykhtin, A.N. Kovaleva, Residual stresses in nanocomposites in curing epoxy oligomers, *Nanotechnologies Russ.* 11 (2016) 801–804. <https://doi.org/10.1134/S1995078016060173>.
- [22] N. Ekin, M. İçduygu, A. Gultek, Investigation of long-term water absorption behavior of carbon fabric reinforced epoxy composites containing hydrophobic nanosilica, *TURKISH J. Chem.* 40 (2016) 321–331. <https://doi.org/10.3906/kim-1507-37>.
- [23] J.E. Morris, Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging BT - Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging, in: J.E. Morris (Ed.), Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 1–44. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90362-0_1.
- [24] W. Herrera-Kao, M. Aguilar-Vega, Efecto de los aditivos de proceso sobre las propiedades de nanocompuestos de policarbonato con nanopartículas inorgánicas , *Rev. Mex. Ing. Química* . 7 (2008) 163–170.
- [25] C. de Melo, P.S. Garcia, M.V.E. Grossmann, F. Yamashita, L.H. Dall'Antônia, S. Mali, Properties of extruded xanthan-starch-clay nanocomposite films, *Brazilian Arch. Biol. Technol.* 54 (2011) 1223–1333. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-89132011000600019&nrm=iso.
- [26] B.A. Sofi, I.A. Wani, F.A. Masoodi, I. Saba, S. Muzaffar, Effect of gamma irradiation on physicochemical properties of broad bean (*Vicia faba* L.) starch, *LWT - Food Sci. Technol.* 54 (2013) 63–72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.05.021>.

- [27] I.A. Wani, M. Jabeen, H. Geelani, F.A. Masoodi, I. Saba, S. Muzaffar, Effect of gamma irradiation on physicochemical properties of Indian Horse Chestnut (*Aesculus indica* Colebr.) starch, *Food Hydrocoll.* 35 (2014) 253–263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.002>.
- [28] L. Li, H. Chen, M. Wang, X. Lv, Y. Zhao, L. Xia, Development and characterization of irradiated-corn-starch films, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.060>.
- [29] J.F. Mano, D. Koniarova, R.L. Reis, Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14 (2003) 127–135. <https://doi.org/10.1023/A:1022015712170>.
- [30] T. Kang, I. Jang, S.-G. Oh, Surface modification of silica nanoparticles using phenyl trimethoxy silane and their dispersion stability in N-methyl-2-pyrrolidone, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 501 (2016) 24–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.060>.
- [31] L. Godbillot, P. Dole, C. Joly, B. Rogé, M. Mathlouthi, Analysis of water binding in starch plasticized films, *Food Chem.* 96 (2006) 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.054>.
- [32] D. Zou, H. Yoshida, Size effect of silica nanoparticles on thermal decomposition of PMMA, *J. Therm. Anal. Calorim. - J Therm Anal Calorim.* 99 (2010) 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0531-4>.

- [33] Z. Torabi, A. MohammadiNafchi, The Effects of SiO₂ Nanoparticles on Mechanical and Physicochemical Properties of Potato Starch Films, *JCHR*. 3 (2013).
- [34] X. Liu, Y. Wang, L. Yu, Z. Tong, L. Chen, H. Liu, X. Li, Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions, *Starch - Stärke*. 65 (2013) 48–60. <https://doi.org/10.1002/star.201200198>.
- [35] P. Sonje U., Characterization of polymeric composites with low CTE ceramic particulate fillers, Michigan State University, 2001.
- [36] I. Tan, C. Wee, P. Sopade, P. Halley, Estimating the Specific Heat Capacity of Starch-Water-Glycerol Systems as a Function of Temperature and Compositions, *Starch - Stärke*. 56 (2004) 6–12. <https://doi.org/10.1002/star.200300209>.
- [37] F. Xie, E. Pollet, P.J. Halley, L. Avérous, Starch-based nano-biocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1590–1628. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.002>.
- [38] J.J. Borjas-Ramos, L.F. Ramos-de-Valle, M.G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, E.M. Saucedo-Salazar, G. Soria-Argüello, Thermal Conductivity of Nanocomposites Based in High Density Polyethylene and Surface Modified Hexagonal Boron Nitride via Cold Ethylene Plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.* 38 (2018) 429–441. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9864-0>.

**Capítulo 2. Nanocompositos de matriz de acetato de celulosa
termoplástico reforzado con nanopartículas de sílice**

(Para enviar a la revista *Composites Science and Technology*)

Nanocompositos de matriz de acetato de celulosa reforzados con nanopartículas de sílice

Fernando Pérez Ortega^a, Miguel Chávez Gutiérrez^{b*}

^aInstituto Politécnico Nacional, CIIDIR Oaxaca, Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, C. P. 71230, México.

^bCONACYT-Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR Oaxaca, Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, C. P. 71230, México. michavezg@ipn.mx

Resumen

El aumento en la contaminación ambiental y el agotamiento de los recursos naturales ha renovado el interés por la aplicación de materiales biodegradables, como es el caso de los bioplásticos, que buscan sustituir a los plásticos provenientes del petróleo. Además de ser biodegradables, estos materiales presentan ventajas como bajo costo, baja densidad, altas propiedades específicas, facilidad de procesamiento, etc. En la presente investigación fueron desarrollados nanocompositos de matriz de acetato de celulosa reforzado con nanopartículas de sílice hidrófila e hidrófoba. Con el objetivo de estudiar el efecto de tres concentraciones (2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso) de cada tipo de nanopartícula en la conductividad térmica de una matriz polimérica amorfa como el acetato de celulosa. La conductividad térmica fue determinada mediante calorimetría diferencial de barrido modulado a diferentes temperaturas. Los materiales fueron obtenidos por el método de extrusión-inyección y caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, propiedades mecánicas a

tensión y de resistencia al impacto, análisis termomecánico, análisis dinámico mecánico y análisis termogravimétrico. Los resultados mostraron que bajas concentraciones de NPs de sílice, sin importar su tipo (hidrófila/hidrófoba), incrementan la conductividad térmica de la matriz de acetato de celulosa termoplástico. Por otro lado, una concentración alta de NPs, sin importar su tipo, no presenta diferencias significativas en la conductividad térmica, respecto de la matriz. Además, no fueron observadas mejoras en las propiedades mecánicas. Sin embargo, los incrementos en los valores de la conductividad térmica de los nanocompositos a bajas concentraciones de partículas de sílice no son suficientes para que estos materiales puedan ser utilizados como disipadores de energía ($50\text{-}400\text{ W m}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Palabras clave: nanocompositos, acetato de celulosa, nanopartículas, conductividad térmica, polímeros amorfos.

1. Introducción

El uso extendido de los plásticos no biodegradables provenientes del petróleo ha derivado en un aumento de la contaminación ambiental, ya que estos materiales impactan de forma negativa en la salud de los ecosistemas al ser descartados de manera inadecuada [1]. Sin embargo, los polímeros y los compositos de matriz polimérica son ampliamente aplicados en diversas industrias, desde componentes estructurales hasta productos electrónicos o contenedores de desechos, etc., [1–3], debido a su balance en sus propiedades mecánicas y térmicas, así como sus bajos costos y fácil procesabilidad, por lo que no es posible prescindir de ellos [2-3]. Dado que el petróleo es un recurso no renovable, es importante el desarrollo de plásticos provenientes de recursos renovables. Generalmente, estos plásticos son biodegradables, y son conocidos como bioplásticos, pues son producidos a partir de

polímeros biodegradables como el ácido poliláctico, la policaprolactona, el almidón, el acetato de celulosa, entre otros [4]. El acetato de celulosa es un polímero amorfo, es decir, sus cadenas poliméricas no se encuentran distribuidas de manera ordenada o formando un orden de largo alcance. Este derivado de la celulosa es obtenido a partir de la madera, el algodón y otros residuos lignocelulósicos [4]. Es producido mediante la sustitución de los grupos OH presentes en la celulosa por grupos acetato, por lo que presenta menor afinidad por el agua que la celulosa [5]. El acetato de celulosa presenta alta rigidez y alta resistencia a la tensión. Además, es ampliamente utilizado en la producción de membranas para procesos de separación, como osmosis inversa [6], o la separación de productos derivados del petróleo (como olefinas), debido a su micro morfología porosa [7]. Igualmente, es empleado como aislante térmico y acústico. En los polímeros en general, la energía térmica es conducida por medio de fonones, los cuales pueden interpretarse como partículas asociadas a ondas de energía acústica que se propagan en el interior del material. Los fonones son dispersados por una estructura amorfa, causando baja conductividad térmica en el material [8]. Por lo que, debido a su estructura amorfa, el acetato de celulosa posee una conductividad térmica baja (alrededor de $0.112 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [9].

En las últimas décadas, la nanotecnología ha permitido modificar las propiedades de los materiales tradicionales como son; los polímeros, metales y cerámicos, mediante la incorporación de cantidades bajas de elementos de tamaño nanométrico (generalmente < 100 nm). Estos materiales son conocidos como nanocompositos. Así, ha sido reportada la utilización de nanopartículas minerales, como las nanopartículas de sílice, para mejorar las propiedades funcionales de membranas de acetato de celulosa [4]. Además de mejorar la

resistencia a la tensión en películas de acetato de celulosa. La utilización de nanopartículas también puede modificar otras propiedades, como la conductividad térmica y la capacidad calorífica, los cuales son parámetros importantes en el procesamiento y aplicación de un material. Recientemente, el interés por desarrollar bioplásticos con propiedades mejoradas ha incrementado, de manera que estos puedan competir con los plásticos tradicionales no biodegradables. De igual manera, el desarrollo de polímeros que brinden disipación térmica o aislamiento térmico similar al de los aislantes tradicionales, pero con mejor desempeño mecánico, ha sido investigado [9].

En la presente investigación, fue evaluado el efecto de concentraciones diferentes de nanopartículas de sílice hidrófilas e hidrófobas en la conductividad térmica de un polímero biodegradable y amorfo, tal como es el acetato de celulosa termoplástico, producido por el método de extrusión-inyección. Con el propósito de sugerir nuevas aplicaciones de este material en la industria de los plásticos, debido a que presenta buenas propiedades mecánicas, comparables a las de los polímeros provenientes del petróleo, con la ventaja de ser biodegradable y proveniente de residuos agroindustriales.

2. Diseño experimental

2. 1. Materiales

Acetato de celulosa de Eastman Company (CA-398-3) fue utilizado como matriz de los nanocompositos. El acetato de celulosa fue plastificado utilizando glicerol marca Fermont y reforzado con nanopartículas comerciales de sílice: hidrófilas (Aerosil BS-50) e hidrófobas (Aerosil R-972).

2. 2. Preparación de los nanocompositos

Los nanocompositos fueron preparados por el método de extrusión-inyección. Previo al procesamiento, el acetato de celulosa fue mezclado con 30 % en peso de glicerol, de acuerdo con las condiciones de procesamiento utilizadas por Gutiérrez et al. [9]. La mezcla se agitó con una espátula durante 10 min. Posteriormente, fueron agregadas las NPs según el tipo (BS-50 o R-972) y la cantidad (2.5 %, 5 % y 7.5 % en peso) correspondiente, y se continuó agitando durante 10 min. Las mezclas obtenidas fueron pasadas por un colador de malla sencilla (1x1 mm) para obtener un tamaño de grano homogéneo. La extrusión fue desarrollada en un extrusor Xplore (MC-5). El perfil de temperatura durante la extrusión fue de 180, 190 y 200 °C, desde la alimentación hasta la salida. La velocidad de giro del tornillo fue de 150 rpm durante la alimentación, y de 250 rpm durante el procesamiento. El tiempo de permanencia de las mezclas en la cámara de extrusión fue de 3 min. El material extruido fue introducido en una inyectora Xplore (IM5.5). Durante la inyección, la temperatura del barril y molde fue de 200 y 50 °C, respectivamente [9]. La presión de inyección fue de 680 MPa. Fueron formados cuerpos para ensayos mecánicos de tensión-deformación tipo V para los nanocompositos de NPs BS-50, y tipo IV para los nanocompositos de NPs R-972, así como cuerpos para ensayos de resistencia al impacto, de acuerdo con las normas ASTM D638-10 y ASTM D 256, respectivamente. La **Tabla 1** muestra la nomenclatura y composición de los materiales obtenidos.

Tabla 1. Composición de los nanocompositos de matriz de acetato de celulosa

Material	Glicerol (% en peso)	Sílice hidrófila [BS-50] (% en peso)	Sílice hidrófoba [R-972] (% en peso)
ACT	30	0	0
AC2.5BS	30	2.5	0
AC5BS	30	5	0
AC7.5BS	30	7.5	0
AC2.5R	30	0	2.5
AC5R	30	0	5
AC7.5R	30	0	7.5

2. 3. Caracterización de los materiales

2. 3. 1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Un equipo Agilent (Cary 630) operado en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) fue utilizado para observar los grupos funcionales presentes en el material. El ensayo fue conducido en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} . Los cuerpos de ensayo fueron películas de 0.5 mm de espesor.

2. 3. 2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El estudio morfológico por SEM de los nanocompositos fue realizado en un equipo marca JEOL (JSM-6060-LV) operado a 8 kV. Las superficies observadas corresponden a las fracturas transversales a la dirección de la inyección. Las fracturas fueron realizadas con

nitrógeno líquido. Las superficies observadas fueron cubiertas con una capa de oro de aproximadamente 200 nm.

2. 3. 3. Propiedades mecánicas

Ensayos mecánicos a tensión fueron realizados en una máquina de ensayos universal Instron (EMIC 23-20) con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de deformación de 10 mm min⁻¹. Antes del ensayo, los cuerpos fueron acondicionados durante 72 h a 25 °C y 50 % de humedad relativa, de acuerdo con la norma ASTM D618-08. Fueron ensayados al menos 5 cuerpos para cada formulación, de acuerdo con la norma ASTM D638-10.

Los ensayos de resistencia al impacto fueron realizados en una máquina EMIC de tipo péndulo. Un péndulo equivalente a 2.7 J fue utilizado, de acuerdo con la norma ASTM D256. Los cuerpos de ensayo fueron mellados para dirigir la energía del impacto.

2. 3. 4. Análisis termomecánico (TMA)

Un analizador termomecánico de TA Instruments (TMA Q400) fue utilizado para la caracterización termomecánica de los materiales. El ensayo fue realizado con una sonda de macroexpansión, en un rango de temperatura de 0 a 100 °C, con una tasa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ y una fuerza de 0.02 N. Los cuerpos de prueba fueron cilindros de 3.5 mm de altura y 5 mm de diámetro.

2. 3. 5. Análisis dinámico mecánico (DMA)

El ensayo de DMA de los materiales fue realizado en un equipo de Rheometrics Scientific (DMTA V). El ensayo fue conducido de 0 a 150 °C, con una tasa de calentamiento de 3 °C

min^{-1} , una frecuencia de 1 Hz, y una amplitud del 0.02%. Las dimensiones de los especímenes en las mordazas del equipo fueron 34 x 4.8 x 2 mm.

2. 3. 6. Análisis termogravimétrico (TGA)

El ensayo de TGA de los materiales fue realizado en un equipo de TA Instruments (TGA 2950). El ensayo fue efectuado en el rango de 25 a 700 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C min^{-1} bajo atmósfera oxidante.

2. 3. 7. Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC)

La capacidad calorífica (C_p) y la conductividad térmica (λ) de los materiales fueron determinadas a diferentes temperaturas mediante MDSC, para lo cual fue utilizado un equipo de TA Instruments (MDSC 2910). Se realizaron isotermas de 20 min en 20, 40, 60, 80 y 100 °C, con una amplitud de ± 0.5 °C y un periodo de 80 s, de acuerdo con la norma ASTM E1952-11. Durante el ensayo, una atmósfera de argón a 50 mL min^{-1} fue utilizada. Los especímenes fueron obtenidos a partir de los cuerpos para los ensayos de tensión. Se utilizó un cuerpo espeso (6 mm) y uno fino (0.5 mm), ambos con diámetro de 6 mm.

3. Resultados y discusiones

3. 1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La **Fig. 1** muestran el espectro de infrarrojo del acetato de celulosa y los nanocompositos reforzados con NPs de sílice. El acetato de celulosa termoplástico produce las bandas características de los polisacáridos. Vallejos et al. [13], reportaron el espectro de infrarrojo del acetato de celulosa de Eastman (CA-398-3). Los grupos funcionales fueron asignados

de la siguiente manera. La banda extensa entre 3050 y 3700 cm^{-1} está relacionada con los grupos hidroxilo, mientras que el pico observado entre 2800 y 3000 cm^{-1} es asociado a las vibraciones de los grupos metilo (C-H). De igual manera, los picos en 1370 y 1435 corresponden al doblamiento simétrico y no simétrico de los grupos metilo [13,14], respectivamente. Además, las bandas en 1234, 1160 y 1049 cm^{-1} , corresponden al estiramiento asimétrico de los grupos carboxilo, al enlace glicosídico C-O-C y el estiramiento asimétrico C-O-C, respectivamente. La banda intensa observada en 1746 cm^{-1} es asociada a los grupos carbonilos, presente en los grupos acetilo del polímero [13,15]. El espectro obtenido en la presente investigación corresponde con el reportado por Vallejos et al. [13]. Por otra parte, el espectro obtenido en el presente trabajo es muy similar al reportado por Etemadi et al [16] en nanocompositos de acetato de celulosa y nanopartículas de diamante preparados por el método de inversión de fase. En ambos grupos de nanocompositos fue observada una banda en 457 cm^{-1} , la cual es característica del grupo Si-O-Si de la sílice, posiblemente debido a que las NPs no presentan buena interacción con la matriz. Sin embargo, en el nanocomposito AC2.5R, además de esta banda, se presenta una banda en 800 cm^{-1} , la cual corresponde al grupo funcional Si(CH₃) de la sílice, lo que podría significar que la interacción entre NPs y matriz es débil a bajas concentraciones de las NPs R-972. Por último, se observó que la banda correspondiente a los grupos hidroxilo en los nanocompositos de NPs BS-50, se desplaza de 3377 a 3299 cm^{-1} para AC2.5BS, y a 3340 cm^{-1} en AC5BS y AC7.5BS, debido a que hay una mayor interacción partícula matriz a bajas concentraciones que a altas, de NPs hidrófilas. De acuerdo con Suit et al. [17] el desplazamiento en las bandas puede ser atribuido a la formación de enlaces de hidrógeno entre las nanopartículas y la matriz, un desplazamiento

mayor, estaría relacionada a una mayor interacción. En el caso de los nanocompositos de NPs R-972, la banda correspondiente a los grupos hidroxilo se desplaza a 3403 cm^{-1} en AC2.5R, y a 3335 cm^{-1} y 3323 para AC5R y AC7.5R, respectivamente, observándose el mismo efecto a bajas concentraciones.

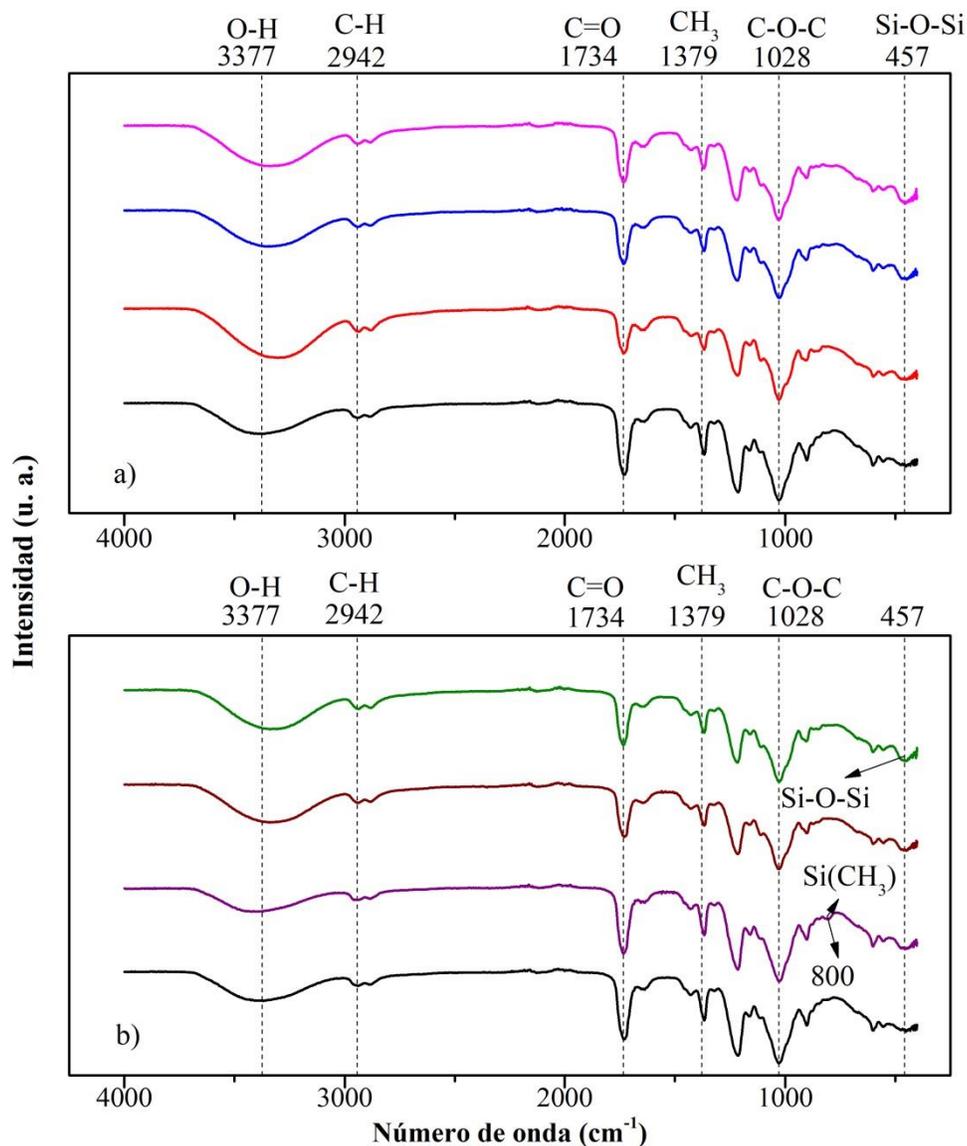


Fig. 1. Espectro de infrarrojo de los nanocompositos de acetato de celulosa teroplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; ACT (—), AC2.5BS (—), AC5BS (—), AC7.5BS (—), AC2.5R (—), AC5R (—), AC7.5R (—).

3. 2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La **Fig. 2** muestra las micrografías de los nanocompositos de sílice hidrófila (BS-50). Las NPs BS-50 y el acetato de celulosa presentan compatibilidad aceptable. No fueron observados espacios entre las NPs y la matriz. Sin embargo, las NPs no se observan embebidas en la matriz. Por otro lado, en AC2.5BS y AC5BS fueron observados tamaños de partícula de sílice entre 60 y 150 nm. En cambio, en AC7.5BS fueron observados agregados de hasta 500 nm (Fig. 3(e)). Simonov-Emel'yanov et al. [11] prepararon nanocompositos de matriz epóxica reforzados con NPs de sílice BS-50. Los materiales fueron mezclados mecánicamente a 80 °C durante 20 min. Posteriormente las mezclas fueron enfriadas a 10 °C y mezcladas durante 30 min. Los autores reportaron un tamaño inicial NPs de ~ 45 nm. Asimismo, observaron aglomerados de nanopartículas, los cuales aumentaron su diámetro de 90 a 400 nm, cuando la concentración de nanopartículas incrementó de 0.005 a 0.5 % en volumen [11]. Por otra parte, Sonje et al. [2] reportaron un tamaño inicial entre 300 y 600 nm para las nanopartículas BS-50, en compositos a base de matriz epóxica, en los cuales también fueron observados aglomerados. La aglomeración de las nanopartículas es atribuida a los grupos hidroxilo en su superficie, lo que genera interacciones entre las nanopartículas. [2,12], esto concuerda con el corrimiento observado en algunas bandas de FTIR.

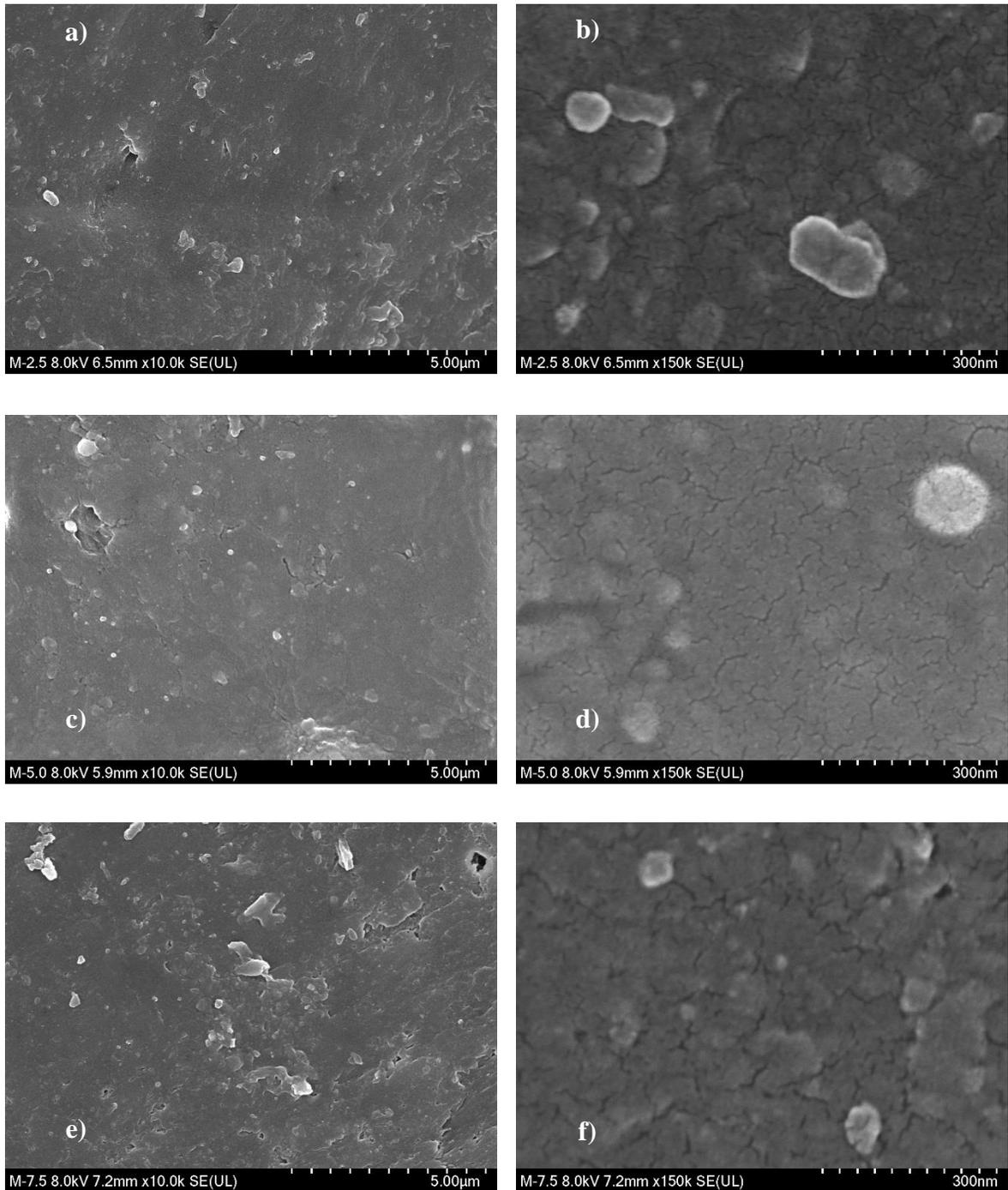


Fig. 2. Micrograffías de SEM de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: nanocompositos de nanopartículas de sílice hidrófilas: a) AC2.5BS (x10k), b) AC2.5BS (x150k), c) AC5BS (x10k), d) AC5BS (x150k), e) AC7.5BS (x10k), f) AC7.5BS (x150k).

3. 3. Propiedades mecánicas

La **Tabla 2** muestra los valores para el módulo de Young, la deformación en la ruptura y la resistencia al impacto de los materiales. No fue observado un cambio significativo en el módulo de Young y la deformación en la ruptura de los nanocompositos de NPs BS-50, respecto de ACT. Lo anterior podría explicarse a partir del balance entre el volumen libre generado por las NPs y su aglomeración, debido a la interacción entre las NPs y la matriz, como fue discutido en el análisis FTIR. Por otro lado, la resistencia al impacto de AC7.5BS decrece alrededor de 30 %, respecto de ACT, probablemente debido al mayor tamaño de los agregados de NPs, cuando aumenta la concentración de éstas, como fue observado en las micrografías de SEM. Los agregados en la matriz funcionarían como puntos de propagación de grietas, observando una caída en la resistencia al impacto a concentraciones altas de NPs BS-50, y manteniendo la resistencia al impacto del acetato de celulosa en concentraciones bajas de las NPs BS-50, donde los aglomerados son menores y la interacción entre la matriz y la NPs es suficiente para no actuar como un punto de fractura. Por otra parte, el módulo de Young del nanocomposito AC5R disminuyó aproximadamente 23 % en relación con ACT, y alrededor de 19 % para AC7.5R. El módulo de Young del composito AC2.5R no presentó diferencia significativa en comparación con ACT. De igual manera, la deformación en ruptura del acetato de celulosa no sufre cambios con la presencia de las NPs a diferentes concentraciones, como consecuencia de la débil interacción entre matriz y NPs. Por último, la resistencia al impacto de los nanocomposito AC5R y AC7.5R es aproximadamente 25 % menor comparada con la resistencia de ACT, a diferencia del composito AC2.5R, que no presenta cambios significativos respecto al valor

para ACT. La falta de compatibilidad entre las NPs R-972 y la matriz, como fue discutido en el análisis FTIR, explicaría este comportamiento.

Tabla 2. Propiedades mecánicas a tensión del acetato de celulosa y sus nanocompositos

Composito	Módulo (MPa)	Deformación en la ruptura (%)	Resistencia al impacto (J m^{-1})
ACT (Tipo V)	270.194 ± 18.553	26.176 ± 1.95	37.184 ± 5.212
AC2.5BS	274.616 ± 8.679	27.536 ± 2.204	38.898 ± 4.036
AC5BS	248.532 ± 8.302	27.434 ± 1.701	36.286 ± 0.411
AC7.5BS	264.575 ± 6.362	26.903 ± 1.636	25.981 ± 0.434
ACT (Tipo IV)	177.124 ± 15.22	36.301 ± 2.964	37.184 ± 5.212
AC2.5R	171.965 ± 8.361	38.521 ± 3.987	35.591 ± 1.48
AC5R	148.504 ± 8.34	41.103 ± 6.505	28.685 ± 1.362
AC7.5R	150.88 ± 12.193	39.642 ± 2.519	27.266 ± 0.851

3. 4. Análisis termomecánico (TMA)

La **Tabla 3** muestra el coeficiente de expansión térmica lineal (α) y la temperatura de transición vítrea (T_g) del acetato de celulosa y sus nanocompositos de sílice. En cuanto a los nanocompositos de sílice BS-50, se observa que el composito AC2.5BS tiene un valor de α 24 % mayor, respecto al valor para ACT. Asimismo, α aumenta alrededor de 31 % en los nanocompositos AC5BS y AC7.5BS. El incremento de α en los nanocompositos de

sílice hidrófila podría explicarse a partir del aumento en el volumen libre debido a la presencia de las NPs, de acuerdo con el análisis SEM [12]. La existencia de agua en la interfase entre NPs hidrófilas y la matriz daría origen a la formación de huecos en el composito, aumentando el volumen libre en el material [19]. Por lo cual, una caída significativa en la Tg es observada en los compositos AC2.5BS y AC5BS (alrededor de 64 °C), mientras que el valor de Tg para AC7.5BS es el mismo que para ACT (73 °C). Por otro lado, en el composito AC2.5R se observó un aumento en el α de más del 100%, mientras que AC5R no presenta diferencia significativa y AC7.5R presenta un incremento aproximado del 20 %, respecto de ACT. El incremento en α de los nanocompositos de sílice R-972 a bajas concentraciones estaría relacionado con el aumento en el volumen libre, como se observa en la caída de la Tg de 73 a 62 °C.

Tabla 3. Coeficiente de expansión térmica lineal (α) y temperatura de transición vítrea (Tg) del acetato de celulosa termoplástico y sus nanocompositos

Composito	α ($\mu\text{m } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Tg ($^\circ\text{C}$)
AC	0.308 ± 0.027	73
AC2.5BS	0.381 ± 0.008	65
AC5BS	0.406 ± 0.008	64
AC7.5BS	0.404 ± 0.008	73
AC2.5R	0.645 ± 0.013	62
AC5R	0.2911 ± 0.03	*
AC7.5R	0.371 ± 0.007	75

*No fue posible determinar valor

3. 5. Análisis dinámico mecánico (DMA)

El módulo de almacenamiento (E') y pérdida (E'') en función de la temperatura para el acetato de celulosa y los nanocompositos AC7.5BS y AC7.5R es mostrado en la **Fig. 3**. La Tg de los materiales fue tomada como la temperatura a la cual se observa el máximo en E'' . La Tg del nanocomposito AC7.5BS es igual que la Tg del acetato de celulosa ($117\text{ }^\circ\text{C}$), en cambio la Tg de AC7.5R disminuye ligeramente ($111\text{ }^\circ\text{C}$). Esta diferencia estaría asociada al efecto lubricante de las NPs R-972, observado en otros compositos, y observado en las propiedades mecánicas a tensión y TMA. Por otro lado, Gutiérrez et al. [9] reportaron un

valor de 80 °C para la Tg del acetato de celulosa con 30 % en peso de triacetato de glicerol, las diferencias están asociadas al tipo de plastificante utilizado, por lo cual se considera que el glicerol no es un plastificante eficiente para el procesamiento de acetato de celulosa, en comparación a otros plastificantes biodegradables como el triacetato de glicerol, debido a que esta última es una molécula con un volumen estérico mayor, lo cual permite generar un volumen libre mayor entre las cadenas poliméricas. Por último, el composito de NPs BS-50 presenta un módulo de almacenamiento del mismo orden del ACT, a diferencia del composito con NPs R-972, que presenta una disminución significativa en el valor del módulo, posiblemente asociado a la baja interacción entre las NPs hidrófobas y el acetato de celulosa termoplástico, en comparación con la interacción con las NPs hidrófilas [9].

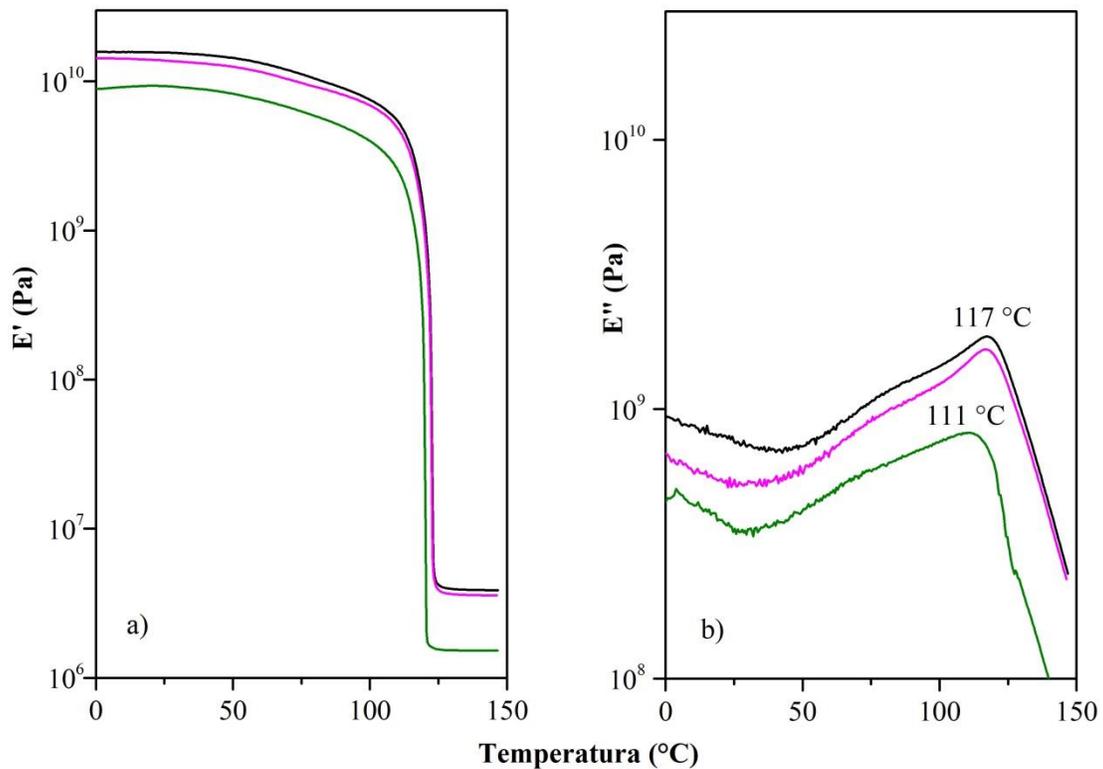


Fig 3. Curvas del análisis dinámico mecánico de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) Módulo de almacenamiento en función de la temperatura, b) Módulo de pérdida en función de la temperatura; ACT (—), AC7.5BS (—), AC7.5R (—).

3. 6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La pérdida de masa de los materiales como una función de la temperatura fue determinada mediante termogravimetría. La **Fig. 4** muestra la primera derivada del peso en función de la temperatura para el acetato de celulosa y los nanocompositos de NPs de sílice. Se observa que el acetato de celulosa se termodegrada en 2 principales etapas. Meireles et al. [18] realizaron el TGA de membranas de acetato de celulosa en el rango de 25 a 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en una atmósfera de nitrógeno. Reportaron 2 principales etapas de degradación del acetato de celulosa. De acuerdo con su investigación, la primera etapa ocurre entre 180 y 240 °C, y podría relacionarse con la condensación de grupos acetilo. La segunda fase de degradación ocurre entre 300 y 400 °C, y corresponde a la ruptura de las cadenas poliméricas. En la presente investigación, la ruptura de las cadenas poliméricas fue observada a 368 °C en el acetato de celulosa. Por otra parte, Gutiérrez et al. [9] reportaron 3 etapas de degradación del acetato de celulosa con 30 % de triacetato de glicerol como plastificante. La primera pérdida de masa fue atribuida a la pérdida de humedad (100 °C), la segunda a la volatilización del plastificante (280 °C) y la última etapa la ruptura de las cadenas poliméricas (360 °C). En la presente investigación, se observó una pérdida de masa del 7 % a 157 °C, asociado a la pérdida de humedad. Asimismo, una pérdida de peso del 14 % observada a los 280 °C, correspondiente a la volatilización del plastificante. La tercera etapa de pérdida de masa fue observada a 320 °C, con una pérdida de masa de 66 %, debido a la ruptura de las cadenas poliméricas. Y por último la carbonización de los residuos fue observada a temperaturas mayores a 450 °C en los nanocompositos de sílice BS-50. Los procesos de termodegradación ocurren a menor temperatura en el nanocomposito AC7.5BS, lo cual

podría estar asociado a una mayor absorción de humedad por parte de las partículas y bajas interacciones entre la matriz y las NPs BS-50 [19]. Por otro lado, se observó una pérdida de masa del 14 % a 190 °C en los nanocompositos de sílice R-972, a diferencia de los nanocompositos de sílice BS-50, donde no fue observado un cambio en la pendiente de la primera derivada antes de 284 °C. La pérdida de masa en 190 °C podría deberse a la volatilización de los grupos no polares en la superficie de las NPs R-972. Por otra parte, se observan las etapas de degradación en 284 °C relacionada con la volatilización del plastificante, 368 °C, con el cizallamiento de las cadenas poliméricas, y por último la carbonización de los residuos arriba de 500 °C. No se observaron diferencias significativas respecto a la concentración de NPs R-972, como si fue observado para el conjunto de compositos de NPs BS-50. Es decir, los nanocompositos de NPs R-972 son más estables térmicamente, debido a la baja interacción entre las fases.

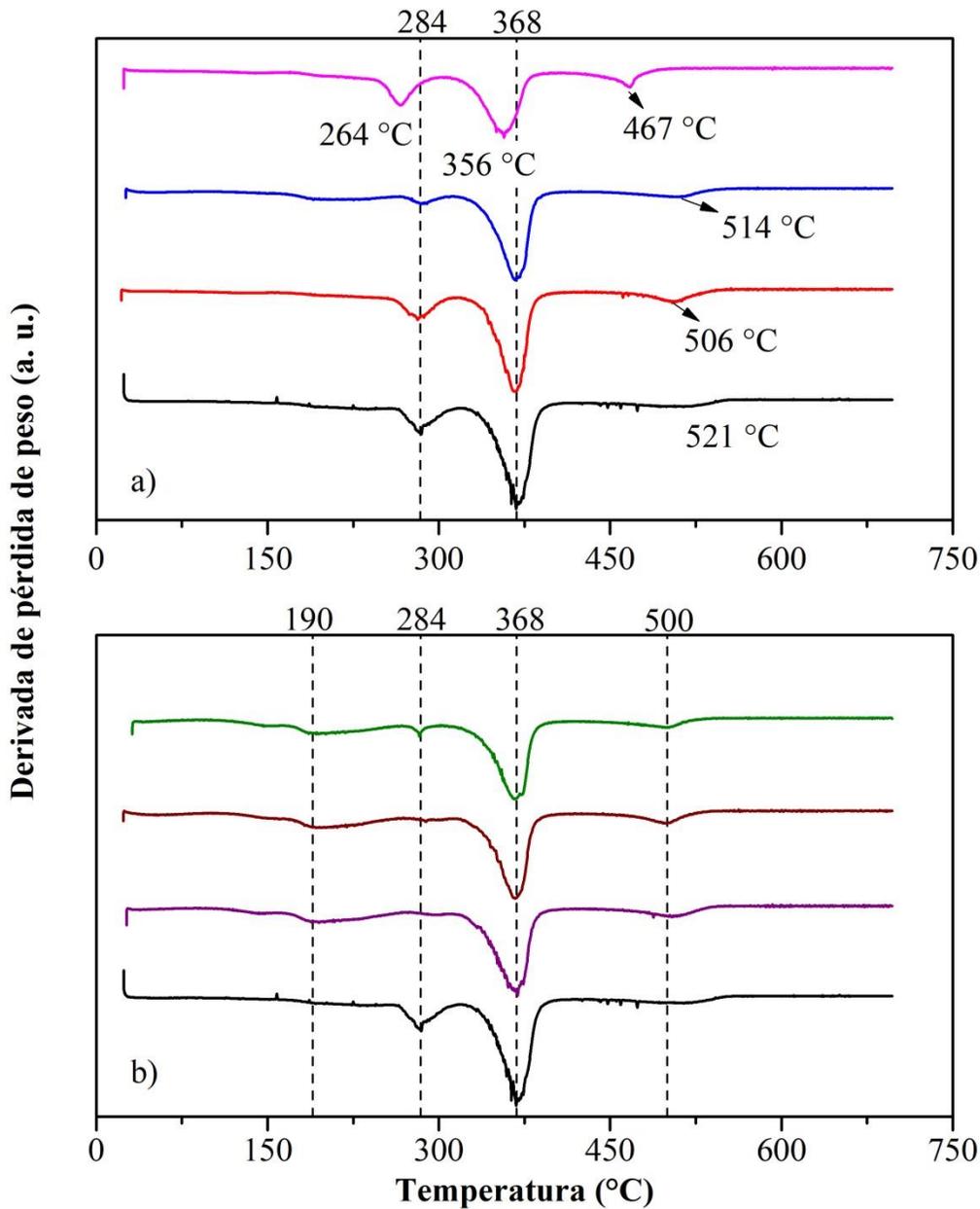


Fig. 4. Curvas de análisis termogravimétrico de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba;

ACT (—), AC2.5BS (—), AC5BS (—), AC7.5BS (—),
 AC2.5R (—), AC5R (—), AC7.5R (—).

3. 7 Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC)

La **Fig. 5** muestra la capacidad calorífica (C_p) del acetato de celulosa termoplásticos y sus nanocompositos de NPs de sílice BS-50 y R-972. La C_p de los nanocompositos tiende a

incrementar con la temperatura, al igual que en el acetato de celulosa. La capacidad calorífica es una función de los grados de libertad. Los polímeros presentan diferentes grados de libertad antes y después de Tg. Por encima de Tg, la movilidad de las cadenas poliméricas aumenta, es decir, presentan mayores grados de libertad, causando un aumento en la capacidad calorífica [20]. En general, la movilidad de las cadenas poliméricas aumenta con la temperatura [20]. Por otro lado, el valor de la Cp disminuyó aproximadamente 40 % para el composito AC2.5BS, en comparación con el ACT, mientras que en los compositos AC5BS y AC7.5BS, el valor del Cp disminuyó aproximadamente 20 y 5 %, respectivamente. La disminución en Cp puede explicarse a partir de la restricción de los movimientos moleculares del polímero debido a la presencia de las NPs y su efecto estérico. Sin embargo, el incremento en Cp al aumentar la concentración de NPs BS-50 de 2.5 a 7.5 % podría estar relacionado con una mayor lubricación de las cadenas poliméricas a mayores concentraciones de NPs, como se ha discutido para los análisis de TMA y DMA de los nanocompositos de sílice BS-50. Por otro lado, el Cp en función de la temperatura de los nanocompositos de sílice hidrófoba mostró un comportamiento similar al de los nanocompositos de sílice hidrófila; la Cp aumenta con la temperatura. Sin embargo, la disminución de la Cp de los nanocompositos es mayor que para los compositos con NPs BS-50. Este efecto podría relacionarse al hecho de que estas NPs son menos eficientes para lubricar las cadenas poliméricas y en consecuencia, se observa una mayor rigidez del material que no permite el aumento en los grados de libertad de las cadenas poliméricas.

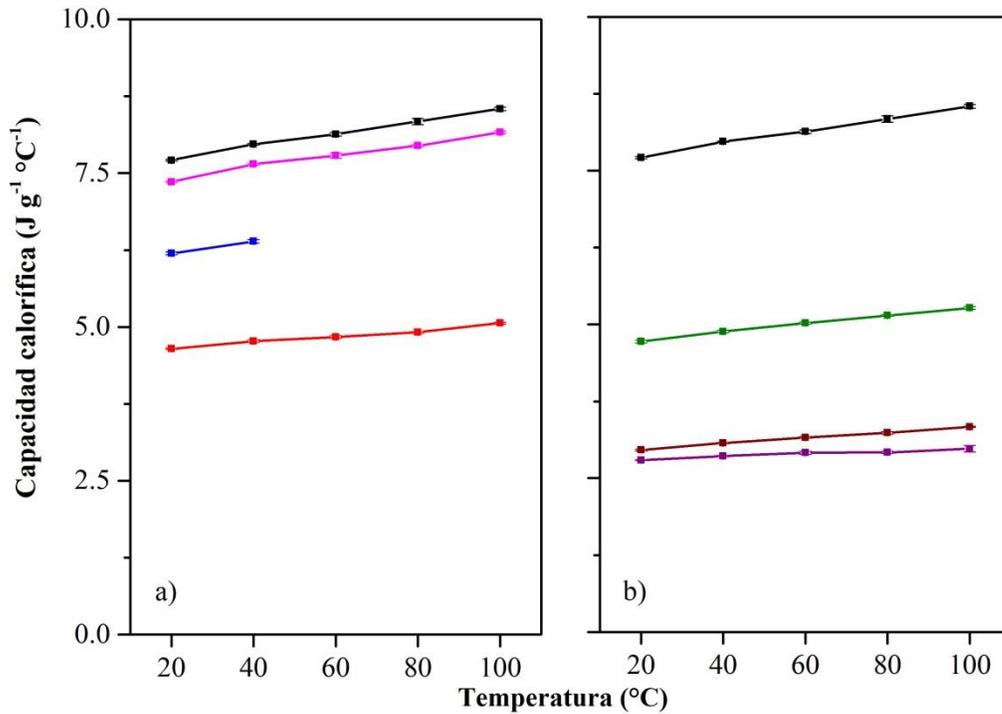


Fig. 5. Capacidad calorífica de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; ACT (—■—), AC2.5BS (—■—), AC5BS (—■—), AC7.5BS (—■—), AC2.5R (—■—), AC5R (—■—), AC7.5R (—■—).

La **Fig. 6** presenta la conductividad térmica del acetato de celulosa termoplástico y sus nanocompositos de sílice. La conductividad térmica incrementó alrededor de 17 % para el composito con 2.5 % de NPs BS-50, mientras que AC5BS y AC7.5BS no mostraron diferencia significativa con la matriz. El incremento en λ en AC2.5BS concuerda con el descenso en C_p . Una buena distribución de las NPs en bajas concentraciones favorecería la formación de una red entre las NPs, lo que podría incrementar λ , al contribuir en la propagación de los fonones. Asimismo, en la literatura ha sido reportado un valor de λ de aproximadamente $1 \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para las NPs BS-50 [2], el cual es más alto que el valor para el acetato de celulosa ($0.11 \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a $20 \text{ } ^\circ\text{C}$) [9], por lo que la formación de una red entre las NPs podría aumentar la λ del material.

La aglomeración de las NPs en concentraciones altas dificultaría la formación de una red que se distribuya homogéneamente en toda la matriz, explicando el comportamiento observado para AC5BS y AC7.5BS. Por otra parte, el acetato de celulosa reforzado con NPs R-972 presentó un incremento aproximado del 25 % en λ con 2.5 y 5 % en peso de NPs. En concentraciones altas de NPs no presentó diferencia significativa con la matriz. Como fue observado en el modulo de Young , los compositos con bajas concentraciones de NPs R-972 conservaron más eficientemente esta propiedad. En polímeros amorfos, la conservación o incremento de la rigidez de un material es favorable para la transmisión de la conductividad térmica mediante los fonones [9]. Por último, es importante observar que el comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura para todos los materiales a base de acetato de celulosa presentan el comportamiento típico de polímeros amorfos, el cual consiste en el aumento de λ en función de la temperatura hasta la Tg, donde se observa una caída, debido al aumento en los grados de libertad de las cadenas poliméricas, y con ellos la pérdida de las propiedades mecánicas que permiten la propagación de los fonones, posteriormente continua el aumento de λ en función de la temperatura [8,9, 20].

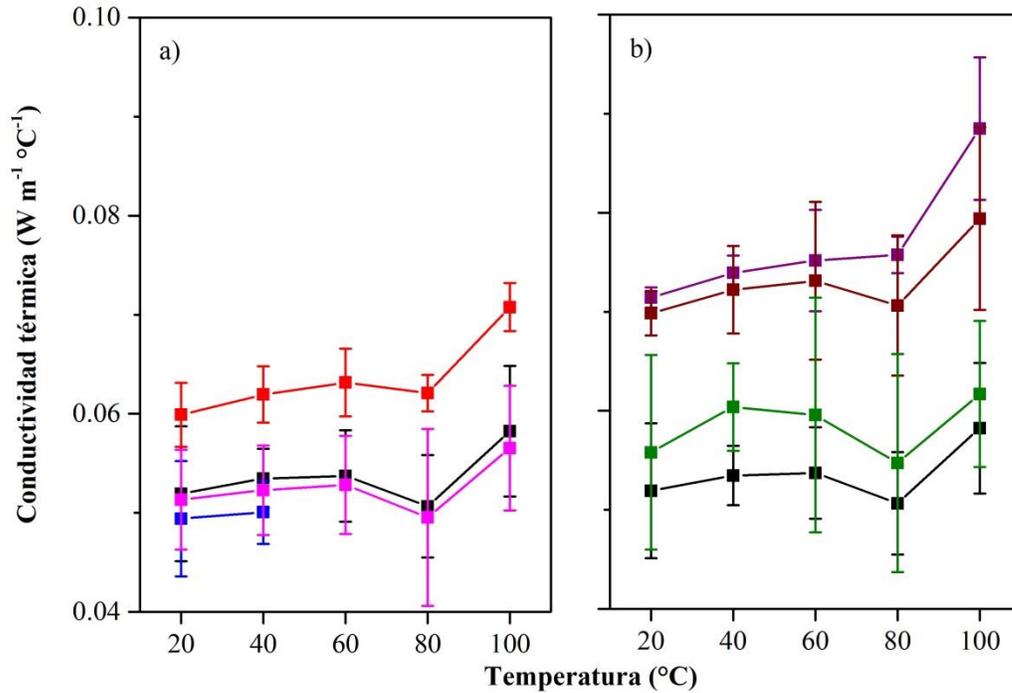


Fig. 6. Conductividad térmica de los nanocompositos de acetato de celulosa termoplástico: a) nanocompositos de sílice hidrófila, b) nanocompositos de sílice hidrófoba; ACT (—■—), AC2.5BS (—■—), AC5BS (—■—), AC7.5BS (—■—), AC2.5R (—■—), AC5R (—■—), AC7.5R (—■—).

4. Conclusiones

Las nanopartículas hidrófilas (BS-50) mostraron compatibilidad con la matriz. No obstante, estas forman agregados que aumentan de tamaño con la concentración de NPs. Debido a esto, no fueron observadas mejoras significativas en las propiedades mecánicas de tensión para estos nanocompositos a diferentes concentraciones de estas NPs, respecto al ACT. Por otro lado, los nanocompositos de NPs hidrófobas (R-972) conservaron las propiedades mecánicas del ACT a bajas concentraciones de NPs. Sin embargo, a altas concentraciones de NPs las propiedades mecánicas de estos nanocompositos disminuyen, por efecto de la baja compatibilidad de partículas hidrófobas con un polímero parcialmente hidrófilo como el acetato de celulosa.

El comportamiento termodegradativo del ACT es afectado negativamente por la presencia de las NPs BS-50, a diferencia de las NPs R-972, siendo sus compositos más estables térmicamente. Una explicación estaría asociada a la mayor absorción de agua por parte de las NPs BS-50. Por otra parte, ambos tipos de NPs aumentan el coeficiente de expansión térmica lineal del ACT, lo cual podría ser producto de la interacción débil entre las nanopartículas y la matriz de acetato de celulosa termoplástico.

El acetato de celulosa y sus nancompositos presentan el comportamiento típico de polímeros amorfos, cuando se observa la conductividad térmica en función de la temperatura, independientemente del tipo de NPs. El comportamiento consiste en un aumento de la λ cuando la temperatura aumenta, con una caída en la λ alrededor de la T_g . Por arriba de la T_g se vuelve a observar el aumento de λ en función de la temperatura. Las bajas concentraciones de NPs mejoran la conductividad térmica del ACT, asociada a una dispersión homogénea en estas concentraciones. Sin embargo, estos valores no son significativamente superiores al valor de la λ del ACT. Altas concentraciones de NPs no presentan diferencia significativa en los valores de λ , respecto al ACT. Por lo cual, el uso de estos materiales como aislantes térmicos o disipadores de energía térmica sería debatible, debido a los valores de conductividad térmica observados y al costo de producción en la incorporación de las NPs.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT (251504 y 264110) y al Instituto Politécnico Nacional (SIP 20201696 y SIP 20195515), por los fondos para el desarrollo del proyecto de investigación. El alumno Pérez-Ortega agradece al CONACYT y al IPN por las becas para

la realización de la maestría. Al Instituto de Química (IQ) de la Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), por la prestación de sus instalaciones. Al Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez, por la caracterización morfológica de los materiales. A la Técnico Fabiana Amorim del IQ de UNICAMP, por el análisis DMA de los materiales.

Referencias

- [1] R.G. Candido, G.G. Godoy, A.R. Goncalves, Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse., *Carbohydr. Polym.* 167 (2017) 280–289. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.057>.
- [2] P. Sonje, K.N. Subramanian, A. Lee, Characterization of Polymeric Composites with Low CTE Ceramic Particulate Fillers, *J. Adv. Mater.* 36 (2004) 22–29.
- [3] S.C. Tjong, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 53 (2006) 73–197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001>.
- [4] M. Najafi, M. Sadeghi, A. Bolverdi, M. Pourafshari Chenar, M. Pakizeh, Gas permeation properties of cellulose acetate/silica nanocomposite membrane, *Adv. Polym. Technol.* 37 (2017) 2043–2052. <https://doi.org/10.1002/adv.21862>.
- [5] G. Tedeschi, S. Guzman-Puyol, U.C. Paul, M.J. Barthel, L. Goldoni, G. Caputo, L. Ceseracciu, A. Athanassiou, J.A. Heredia-Guerrero, Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behaviour, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 840–849. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.031>.

- [6] N. Niksefat, M. Jahanshahi, A. Rahimpour, The effect of SiO₂ nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application, *Desalination*. 343 (2014) 140–146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.031>.
- [7] M. Naghsh, M. Sadeghi, A. Moheb, M.P. Chenar, M. Mohagheghian, Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate–silica nanocomposite membranes, *J. Memb. Sci.* 423–424 (2012) 97–106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.032>.
- [8] L. Bai, X. Zhao, R.-Y. Bao, Z.-Y. Liu, M.-B. Yang, W. Yang, Effect of temperature, crystallinity and molecular chain orientation on the thermal conductivity of polymers: a case study of PLLA, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 10543–10553. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2306-4>.
- [9] M.C. Gutiérrez, M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: Effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1338–1346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.006>.
- [10] C. Huang, X. Qian, R. Yang, Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 132 (2018) 1–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.06.002>.

- [11] I.D. Simonov-Emel'yanov, A.A. Pykhtin, A.N. Kovaleva, Residual stresses in nanocomposites in curing epoxy oligomers, *Nanotechnologies Russ.* 11 (2016) 801–804. <https://doi.org/10.1134/S1995078016060173>.
- [12] K. Subramanian, A. Lee, S. Choi, P. Sonje, Material issues in electronic interconnects and packaging, *J. Electron. Mater.* 30 (2001) 372–378. <https://doi.org/10.1007/s11664-001-0046-7>.
- [13] M.E. Vallejos, M.S. Peresin, O.J. Rojas, All-Cellulose Composite Fibers Obtained by Electrospinning Dispersions of Cellulose Acetate and Cellulose Nanocrystals, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 1075–1083. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0499-1>.
- [14] W.-K. Son, J. Youk, W.H. Park, Preparation of Ultrafine Oxidized Cellulose Mats via Electrospinning, *Biomacromolecules.* 5 (2004) 197–201. <https://doi.org/10.1021/bm034312g>.
- [15] M. Schilling, M. Bouchard, H. Khanjian, T. Learner, A. Phenix, R. Rivenc, Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 888–896. <https://doi.org/10.1021/ar1000132>.
- [16] H. Etemadi, R. Yegani, V. Babaeipour, Study on the reinforcing effect of nanodiamond particles on the mechanical, thermal and antibacterial properties of cellulose acetate membranes, *Diam. Relat. Mater.* 69 (2016) 166–176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.08.014>.

- [17] X. Sui, C. Shao, Y. Liu, Photoluminescence of polyethylene oxide–ZnO composite electrospun fibers, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 1459–1463. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.039>.
- [18] C. da S. Meireles, G.R. Filho, R.M.N. de Assunção, M. Zeni, K. Mello, Blend compatibility of waste materials—Cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 909–914. <https://doi.org/10.1002/app.25801>.
- [19] S. Nelson, J. Keith, *Dielectric Polymer Nanocomposites*, Springer, Boston, 2010.
- [20] C.M.A. Lopes, & M.I. Felisberti, Thermal conductivity of PET/(LDPE/Al) composites determined by MDSC. *Polymer Testing*, 2004, 23, 637-643

Capítulo 3. Conclusiones generales

Los cambios en las propiedades termomecánicas son más significativos en los nanocompositos a base de almidón de maíz termoplástico, donde la presencia de NPs de sílice hidrófoba (R-972) disminuye significativamente la conductividad térmica y mejora las propiedades mecánicas a tensión. A diferencia de los compositos a base de acetato de celulosa, donde no son observadas estas ventajas independientemente del tipo y contenido de NPs. Así, los nanocompositos a base de almidón y NPs hidrófobas, a una concentración del 2.5 % en peso, resultan con un alto potencial para ser aplicados como aislantes térmicos, debido a que presentan valores de conductividad térmica similares a los de las espumas de poliuretano, que son tradicionalmente utilizados. Con las ventajas de ser biodegradables, además de presentar un desempeño mecánico mayor que los materiales tradicionalmente utilizados como aislantes termicos.

El comportamiento de la conductividad térmica (λ) en función de la temperatura es característico del tipo de estructura (semicristalina/amorfa) que poseen los polímeros. Como fue observado en este trabajo, la λ de los polímeros semicristalinos presentan una relación directa con la temperatura. En cambio, los polímeros amorfos presentan el mismo comportamiento, con una ligera caída alrededor de la Tg. Además, los polímeros semicristalinos presentan valores más altos de λ , comparados con los polímeros amorfos, debido a los procesos de conducción térmica. No obstante, la inclusión de NPs de sílice hidrófobas en almidón de maíz termoplástico tiende a modificar el comportamiento térmico típico de un polímero semicristalino hacía el comportamiento de un polímero amorfo. Lo anterior podría resultar ventajoso para ciertas aplicaciones que requieran de aislamiento térmico a altas temperaturas, además de resistencia mecánica alta.

Material suplementario

Espectro de infrarrojo de las nanopartículas

La **Fig. 1** muestra el espectro de infrarrojo de las nanopartículas. No se observan diferencias significativas en el espectro ambas nanopartículas, contrario a lo esperado. En las nanopartículas BS-50 se esperaba observar una banda alrededor de 3400 cm^{-1} , asociada a los grupos OH. No obstante, las bandas observadas corresponden con los grupos de la sílice. En general, las bandas corresponden con diversos modos de vibración del grupo Si-O-Si. La banda en 450 cm^{-1} es asociada al estiramiento rocking, mientras que la señal en 808 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico Si-O-Si [1]. De igual manera, la banda en 1055 cm^{-1} es asociada al estiramiento asimétrico Si-O-Si [2]. Con lo anterior se confirma la presencia de sílice.

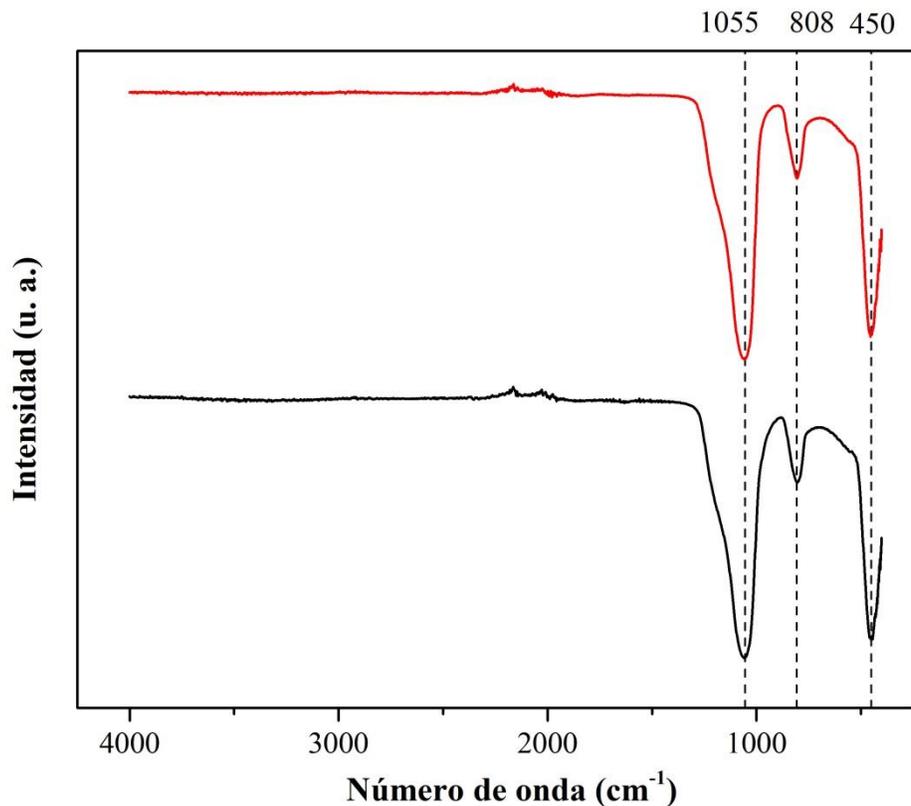


Fig. 1. Espectro de infrarrojo de las nanopartículas: (—) BS-50, (—) R-972

Espectro de infrarrojo del almidón de maíz termoplástico y en polvo

La **Fig. 2** muestra la caracterización de los grupos funcionales del almidón de maíz en polvo y termoplástico. Las señales características del almidón fueron observadas en ambas muestras, como fue discutido en el capítulo 1. Sin embargo, existen diferencias en la intensidad de las señales, principalmente en la región asociada a los grupos OH. Tal señal es más intensa en el almidón en polvo, lo que podría sugerir que el almidón pierde humedad en el proceso de termoplastificación.

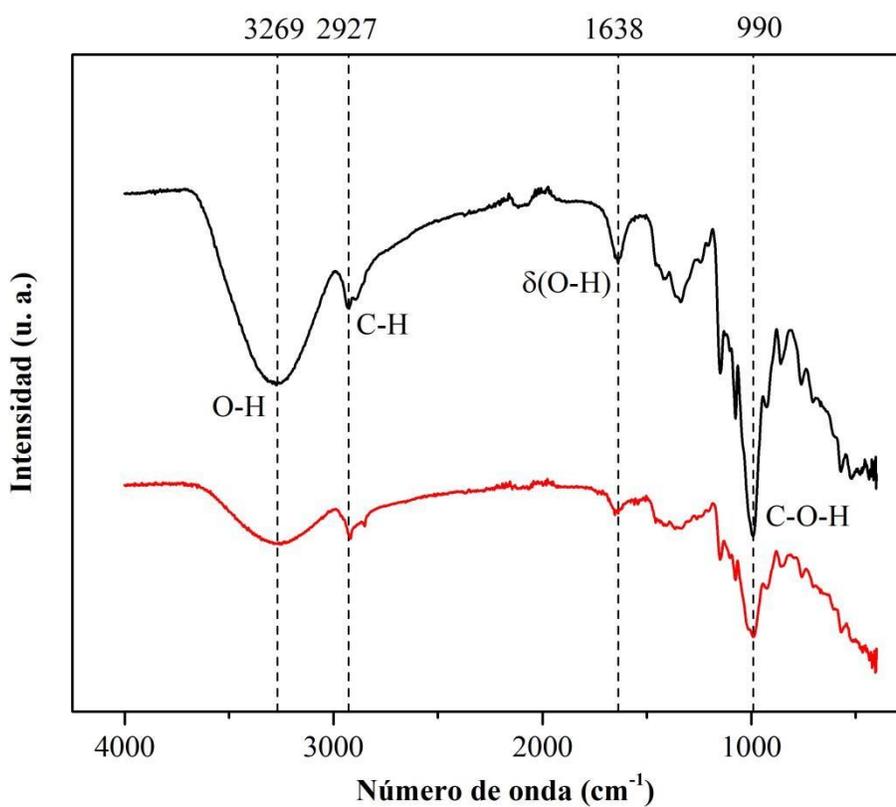


Fig. 2. Espectro de infrarrojo del almidón de maíz: (—) termoplástico, (—) polvo

Espectro de infrarrojo del acetato de celulosa termoplástico y en polvo

La **Fig. 3** presenta el espectro de infrarrojo del acetato de celulosa termoplástico y en polvo. Las bandas características del acetato de celulosa fueron observadas, como fue discutido en el capítulo 2. La señal en la zona correspondiente a los grupos OH es más intensa en el acetato termoplástico. Probablemente debido a la incorporación del plastificante, el cual es hidrófilo. Además, ocurre un desplazamiento de la banda en 3478 a 3380 cm^{-1} , sugiriendo buena interacción entre el acetato de celulosa y el plastificante.

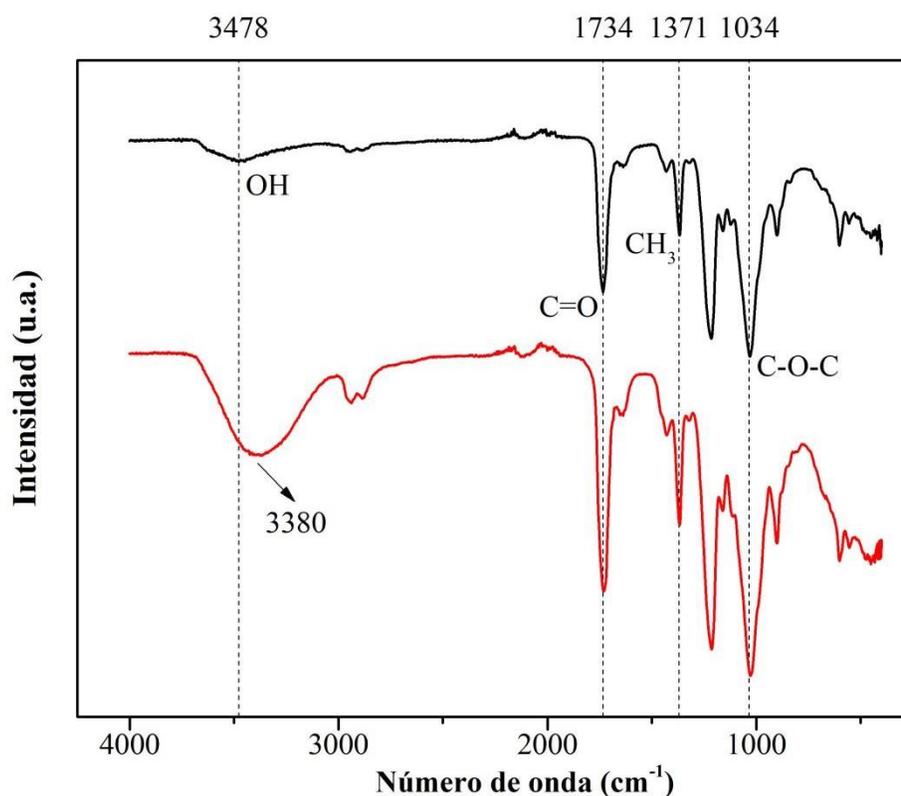


Fig 3. Espectro de infrarrojo del acetato de celulosa: (—) Polvo, (—) Termoplástico

Análisis termogravimétrico del almidón de maíz termoplástico y en polvo

La **Fig. 4** muestra el peso en función de la temperatura del almidón de maíz termoplástico y en polvo. Se observa que el almidón en polvo comienza a perder masa a menor temperatura (45 °C), asociado a la pérdida de humedad. Por su parte, el almidón termoplástico inicia su degradación a los 170 °C, asociado a la pérdida de plastificante. La degradación de las cadenas poliméricas ocurre a la misma temperatura (320 °C) en ambos materiales. Sin

embargo, el almidón termoplástico finaliza su degradación a menor temperatura, probablemente como consecuencia del plastificante.

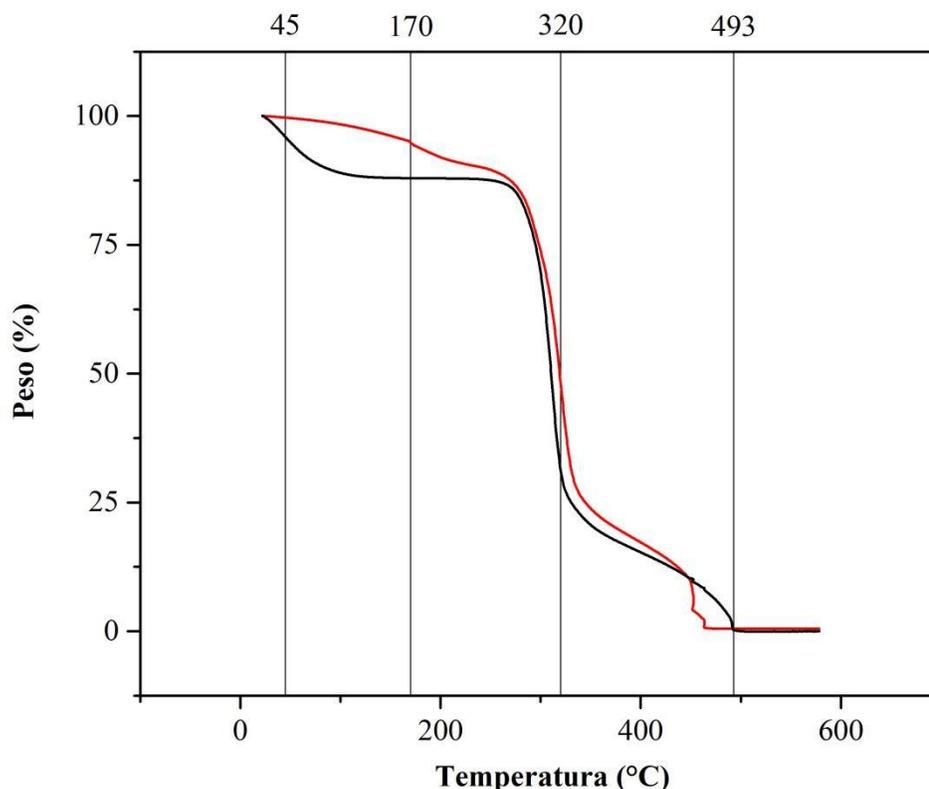


Fig. 4. Análisis termogravimétrico del almidón de maíz: (—) termoplástico (—) polvo

Análisis termogravimétrico del acetato de celulosa termoplástico y en polvo

La **Fig. 5** muestra los resultados de TGA para el acetato de celulosa termoplástico y en polvo. Se observa que el acetato de celulosa termoplástico comienza su degradación a menor temperatura (159 °C) que el acetato de celulosa en polvo (283 °C), como consecuencia del plastificante. Asimismo, el plastificante se volatiliza a los 283 °C, al comenzar la degradación de las cadenas poliméricas, la cual finaliza a los 367 °C. La degradación total ocurre alrededor de los 493 °C. En general, la degradación del acetato de celulosa termoplástico ocurre a mayor velocidad, respecto del acetato de celulosa en polvo, hasta antes de la degradación de las cadenas poliméricas.

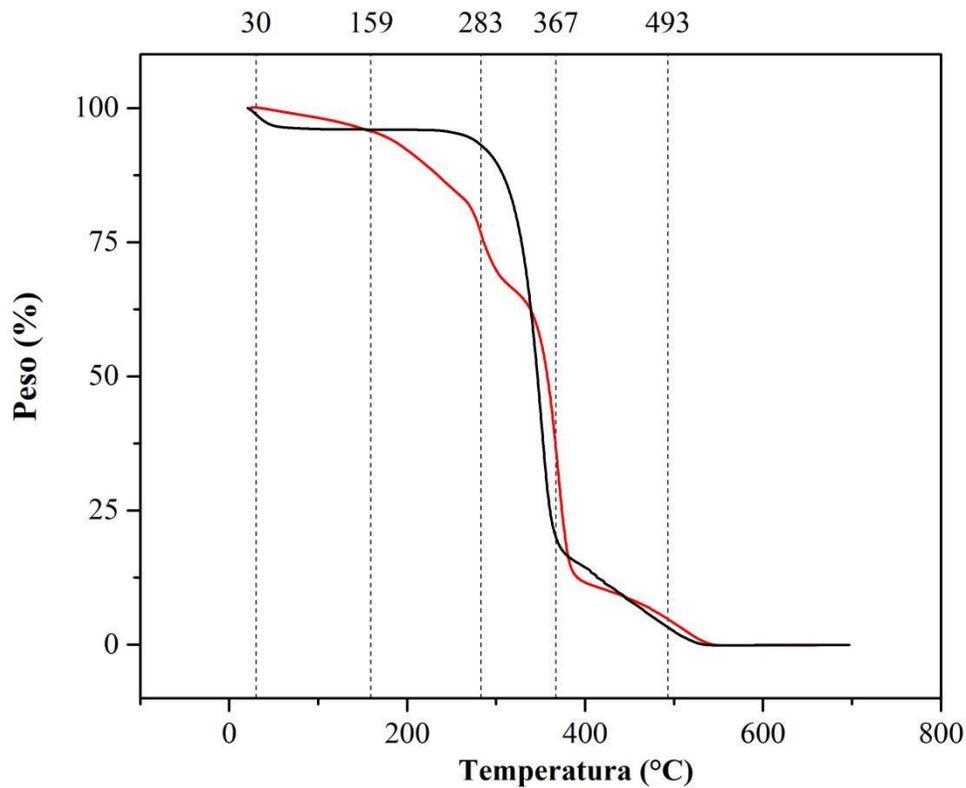


Fig. 5. Análisis termogravimétrico del acetato de celulosa; (—) Termoplástico, (—) Polvo

Capacidad calorífica y conductividad térmica del almidón termoplástico y nanocompositos

La **Tabla 1** y la **Tabla 2** muestran los valores para la capacidad calorífica y la conductividad térmica del almidón de maíz termoplástico y nanocompositos, respectivamente.

Tabla 1. Capacidad calorífica (Cp) (J g⁻¹ °C) del almidón de maíz termoplástico y nanocompositos

Material	Temperatura (°C)				
	20	40	60	80	100
AM	0.68 ± 0.004	0.721 ± 0.002	0.765 ± 0.002	0.808 ± 0.002	0.842 ± 0.003
AM2.5BS	0.854 ± 0.001	0.887 ± 0.004	0.93 ± 0.004	0.966 ± 0.002	1.001 ± 0.002
AM5BS	1.824 ± 0.004	1.925 ± 0.003	2.006 ± 0.01	2.045 ± 0.01	2.08 ± 0.01
AM7.5BS	1.434 ± 0.006	1.505 ± 0.005	1.577 ± 0.01	1.621 ± 0.009	1.646 ± 0.01
AM2.5R	1.429 ± 0.003	1.506 ± 0.007	1.587 ± 0.007	1.638 ± 0.009	1.659 ± 0.01
AM5R	0.721 ± 0.004	0.771 ± 0.002	0.822 ± 0.002	0.871 ± 0.003	0.916 ± 0.003
AM7.5R	0.66 ± 0.001	0.699 ± 0.002	0.743 ± 0.001	0.811 ± 0.01	0.848 ± 0.003

Tabla 2. Conductividad térmica (λ) (W m⁻¹ °C⁻¹) del almidón de maíz termoplástico y nanocompositos

Material	Temperatura (°C)				
	20	40	60	80	100
AM	0.154 ± 0.002	0.158 ± 0.002	0.166 ± 0.006	0.176 ± 0.003	0.198 ± 0.003
AM2.5BS	0.186 ± 0.002	0.193 ± 0.003	0.198 ± 0.004	0.207 ± 0.008	0.236 ± 0.007
AM5BS	0.09 ± 0.004	0.093 ± 0.003	0.095 ± 0.005	0.098 ± 0.006	0.116 ± 0.02
AM7.5BS	0.124 ± 0.005	0.128 ± 0.003	0.13 ± 0.003	0.133 ± 0.003	0.157 ± 0.005
AM2.5R	0.074 ± 0.001	0.076 ± 0.003	0.076 ± 0.004	0.073 ± 0.002	0.084 ± 0.002
AM5R	0.163 ± 0.001	0.166 ± 0.002	0.167 ± 0.002	0.169 ± 0.003	0.187 ± 0.002
AM7.5R	0.181 ± 0.002	0.188 ± 0.002	0.192 ± 0.005	0.189 ± 0.003	0.212 ± 0.005

Capacidad calorífica y conductividad térmica del acetato de celulosa y nanocompositos

La **Tabla 3** y la **Tabla 4** muestran los valores de la capacidad calorífica y la conductividad térmica del acetato de celulosa y nanocompositos. Los valores para 60, 80 y 100 °C del nanocomposito AC5BS no fueron posibles de obtener.

Tabla 3. Capacidad calorífica (C_p) ($J g^{-1} °C$) del acetato de celulosa y nanocompositos

Material	Temperatura ($°C$)				
	20	40	60	80	100
ACT	7.71 ± 0.01	7.971 ± 0.009	8.131 ± 0.028	8.338 ± 0.052	8.545 ± 0.029
AC2.5BS	4.647 ± 0.009	4.77 ± 0.02	4.84 ± 0.02	4.914 ± 0.1	5.063 ± 0.1
AC5BS	6.197 ± 0.02	6.391 ± 0.03	*	*	*
AC7.5BS	7.359 ± 0.02	7.644 ± 0.01	7.784 ± 0.04	7.947 ± 0.02	8.164 ± 0.02
AC2.5R	2.791 ± 0.005	2.86 ± 0.01	2.912 ± 0.02	2.918 ± 0.02	2.976 ± 0.05
AC5R	2.957 ± 0.01	3.071 ± 0.01	3.161 ± 0.01	3.238 ± 0.02	3.336 ± 0.008
AC7.5R	4.722 ± 0.02	4.886 ± 0.02	5.022 ± 0.02	5.144 ± 0.01	5.268 ± 0.02

Tabla 4. Conductividad térmica (λ) ($W m^{-1} °C^{-1}$) del acetato de celulosa y nanocompositos

Material	Temperatura ($°C$)				
	20	40	60	80	100
ACT	0.052 ± 0.007	0.053 ± 0.003	0.054 ± 0.005	0.051 ± 0.005	0.058 ± 0.007
AC2.5BS	0.06 ± 0.003	0.062 ± 0.003	0.063 ± 0.003	0.062 ± 0.002	0.071 ± 0.002
AC5BS	0.049 ± 0.006	0.05 ± 0.003	*	*	*
AC7.5BS	0.051 ± 0.005	0.052 ± 0.005	0.053 ± 0.005	0.05 ± 0.009	0.057 ± 0.006
AC2.5R	0.071 ± 0.001	0.074 ± 0.002	0.075 ± 0.005	0.076 ± 0.002	0.088 ± 0.007
AC5R	0.07 ± 0.002	0.072 ± 0.004	0.073 ± 0.008	0.071 ± 0.007	0.079 ± 0.009
AC7.5R	0.056 ± 0.01	0.06 ± 0.004	0.06 ± 0.01	0.055 ± 0.01	0.062 ± 0.007

Referencias

- [1] M. Najafi, M. Sadeghi, A. Bolverdi, M. Pourafshari Chenar, M. Pakizeh, Gas permeation properties of cellulose acetate/silica nanocomposite membrane, *Adv. Polym. Technol.* 37 (2017) 2043–2052. <https://doi.org/10.1002/adv.21862>.
- [2] M. Naghsh, M. Sadeghi, A. Moheb, M.P. Chenar, M. Mohagheghian, Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate–silica nanocomposite membranes, *J. Memb. Sci.* 423–424 (2012) 97–106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.032>.