

## **LICENCIATURA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

### **TESIS**

# **ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE NANOARCILLAS ORGANOMODIFICADAS Y DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>) EN HULE NATURAL**

**Presentado por:**

**ASUNCIÓN YESCAS YESCAS**

**Para obtener el Título de:**

**LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Director de Tesis:**

**Dr. Mario Valera Zaragoza**

**San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. Junio del 2012**



## UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

### CAMPUS TUXTEPEC

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 19 de junio de 2012


**Asunto:** Autorización de impresión de tesis


**M.A. ANA COPTO DEL PUERTO  
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES  
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN  
PRESENTE**

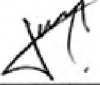
Sirva la presente para informarle que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis del C. Asunción Yescas Yescas, pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas (número de matrícula 6060002) después de examinar el trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título "Estudio de la Dispersión de nanoarcillas organomodificadas y de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en hule natural" para su posterior presentación y defensa.

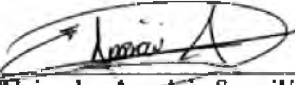
Sin otro asunto en particular nos despedimos quedando atentos ante cualquier duda o aclaración.

**Atentamente**  
*terra uberrima, mens aperta*  
*B'ou Lo-tama, chí jí já*

  
Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez  
Presidenta de la Comisión Revisora

  
Dr. Mario Valera Zaragoza  
Secretario de la Comisión Revisora

  
Dr. Erick Juárez Arellano  
Vocal de la Comisión Revisora

  
Dr. Alejandro Aparicio Saguilán  
Suplente de la Comisión Revisora

  
Dr. Roberto Suárez Orduña  
Suplente de la Comisión Revisora

C.c.p M. en C. Héctor López Arjona, Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.  
M. en C. Roxana Martínez Pascual, Jefe de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

Campus Tuxtepec  
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial  
C.P. 68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita  
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

**RESUMEN**

El presente trabajo describe la obtención y caracterización de nanocompuestos de hule natural/(organoarcilla C30B-dióxido de titanio/Glicerol) (HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G)), obtenidos a partir de un nuevo método de mezclado mecánico vía látex y utilizando glicerol como agente dispersante, el cual generó una buena dispersión a los componentes inorgánicos, y a su vez fue miscible con el látex. El contenido de arcilla se mantuvo constante en todos los experimentos y únicamente se varió el contenido de TiO<sub>2</sub> (1, 3, 5, 7 y 9 % en peso). Los productos obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas tales como: espectroscopia infrarroja (FTIR), análisis térmico simultáneo (STA), difracción de rayos-X (XRD), microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron que la organoarcilla se disgrega mayormente a tamaños micrométricos debido a efectos cortantes provocados por el uso de una propela con geometría especial. Por su parte, el dióxido de titanio fue disgregado a tamaños nanométricos como efecto de interacciones intermoleculares entre el propio TiO<sub>2</sub> y la superficie de la arcilla. La morfología observada por SEM confirmó que nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con dimensiones entre 25 y 35 nm son depositadas sobre la arcilla, formando agregados bien definidos.

En análisis térmico mostró un incremento consistente de la temperatura de degradación de las macromoléculas de hule natural en función del contenido de TiO<sub>2</sub>, debido a la protección térmica que ofrece el dióxido de titanio y las propiedades de barrera dadas por las placas apiladas de la arcilla. Además, el incremento de la temperatura hasta por arriba de los 600 °C mostro la formación de carbonizados con incrementos de peso, en comparación con el hule sin los rellenos inorgánicos y considerando el porcentaje de rellenos agregados. Esto resaltó el comportamiento de barrera a gases y la protección que hacen los componentes inorgánicos a las macromoléculas de hule, ya que provocan que los productos orgánicos provenientes del hule queden atrapados durante el colapso de la arcilla y el TiO<sub>2</sub> por efectos de la temperatura. La relación con el comportamiento a la flama es también descrita.

De manera complementaria se propusieron mecanismos de dispersión y de distribución de los componentes inorgánicos, además de un modelo estructural y de compatibilización

## **UNPA**

entre los componentes que permiten elucidar el posible comportamiento y la morfología formada para los nanocompuestos.

Adicionalmente, se consiguió evitar la degradación bacteriana a través de la coagulación de los compuestos (sistema látex) en exceso de metanol.

CONTENIDO

<b>RESUMEN .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>XI</b>
<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>XIII</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>III. HIPÓTESIS.....</b>	<b>3</b>
<b>IV. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>4.1. General.....</b>	<b>3</b>
<b>4.2. Específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>V. ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>
<b>5.1. Nanotecnología y nanomateriales .....</b>	<b>4</b>
<b>5.2. Nanocompuestos poliméricos.....</b>	<b>5</b>
5.2.1. Fuerzas de interacción en la interface de las nanopartículas .....	6
5.2.2. Nanocompuestos polímero/arcilla.....	7
5.2.2.1. Morfología de los nanocompuestos polímero/arcilla. ....	8
5.2.2.2. Obtención de nanocompuestos polímero/arcilla .....	10
5.2.3. Nanocompuestos polímero/partículas esféricas .....	11
5.2.4. Caracterización de los nanocompuestos poliméricos .....	13
<b>5.3. Materia prima.....</b>	<b>13</b>
5.3.1. Hule Natural (HN) .....	13
5.3.2. Arcilla .....	16
5.3.3. Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	18
<b>VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>21</b>

# UNPA

<b>6.1. Materiales .....</b>	<b>21</b>
<b>6.2. Estudio de viscosidades .....</b>	<b>22</b>
<b>6.3. Preparación de los nanocompuestos .....</b>	<b>22</b>
<b>6.4. Preparación de las muestras para la caracterización.....</b>	<b>24</b>
<b>6.5. Caracterización de la materia prima y de los nanocompuestos .....</b>	<b>24</b>
6.5.1. Microscopía óptica (MO) .....	24
6.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	24
6.5.3. Difracción de rayos-X (DRX) .....	25
6.5.4. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	25
6.5.5. Análisis térmico simultáneo (STA).....	25
<b>VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>26</b>
<b>7.1. Pruebas preliminares.....</b>	<b>26</b>
7.1.1. Determinación del tipo de propela a utilizar .....	26
7.1.2. Método de coagulación del látex.....	27
7.1.3. Análisis del tiempo y velocidad de agitación en el látex.....	28
7.1.4. Agregado directo de los componentes inorgánicos al látex .....	29
7.1.5. Estudio de la degradación bacteriana del hule natural .....	30
7.1.6. Miscibilidad o dispersión de la arcilla, el TiO <sub>2</sub> y el látex en algunos disolventes y medios dispersantes .....	32
7.1.7. Dispersión de los componentes inorgánicos C30B y TiO <sub>2</sub> en glicerol.....	34
7.1.8. Relación de mezclado entre el látex y glicerol.....	36
<b>7.2. Morfología y análisis estructural de los nanocompuestos HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) .....</b>	<b>38</b>
7.2.1. Análisis Estructural .....	38
7.2.2. Análisis Morfológico .....	46
7.2.3. Distribución y dispersión de los componentes inorgánicos.....	52
7.2.3.1. Comportamiento de dispersión y distribución de la arcilla.....	53
7.2.3.2. Comportamiento de dispersión y distribución del TiO <sub>2</sub> .....	55
<b>7.3. Mecanismos de distribución e interacción de los componentes inorgánicos C30B-TiO<sub>2</sub> sobre la matriz HN/G. ....</b>	<b>61</b>
7.3.1. Mecanismo de distribución por efectos cortantes .....	61
7.3.2. Mecanismo de interacción Hule-TiO <sub>2</sub> -C30B .....	63
<b>7.4. Estudio del Comportamiento Térmico y de Flama de los Nanocompuestos .....</b>	<b>64</b>
7.4.1. Análisis Térmico de los Nanocompuestos .....	64
7.4.2. Comportamiento de los nanocompuestos a la flama .....	71
<b>VIII. CONCLUSIONES .....</b>	<b>74</b>
<b>IX. CONTINUACIÓN DEL TRABAJO Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>76</b>

**UNPA**

<b>X. PARTICIPACION EN CONGRESOS Y ESTANCIAS .....</b>	<b>77</b>
<b>XI BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>78</b>
<b>APÉNDICE A .....</b>	<b>84</b>
<b>A1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....</b>	<b>84</b>
<b>A2. Difracción de rayos-X (XRD).....</b>	<b>85</b>
<b>A3. Espectroscopia infrarroja (IR) .....</b>	<b>87</b>
<b>A4. Microscopía Óptica .....</b>	<b>88</b>
<b>A5. Análisis térmico simultáneo .....</b>	<b>88</b>
<b>APÉNDICE B.....</b>	<b>90</b>

**LISTA DE TABLAS**

5.1. Composición del látex. ....	<b>14</b>
6.1. Características fisicoquímicas del hule natural. ....	<b>21</b>
6.2. Características fisicoquímicas de las arcillas C20A y C30B. ....	<b>22</b>
6.3. Características fisicoquímicas del TiO <sub>2</sub> . ....	<b>22</b>
7.1. Tiempo de agitación del látex de hule natural sin y con componentes inorgánicos, a diferentes revoluciones por minuto con una propela para altos esfuerzos de corte. ....	<b>28</b>
7.2. Pruebas de dispersión o solubilidad de los componentes inorgánicos y el látex, en diferentes medios. ....	<b>33</b>
7.3. Datos de viscosidad de los componentes inorgánicos C30B and TiO <sub>2</sub> dispersados en glicerol. ....	<b>34</b>
7.4. Asignación de grupos funcionales a las bandas del espectro de infrarrojo (HN). ....	<b>39</b>

**LISTA DE FIGURAS**

5.1. Representación esquemática de diferentes estructuras combinadas de polímero/silicato.  
..... **8**

5.2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de: (a) aglomerados y un tactoide, (b) un nanocompuesto intercalado, y (c) un nanocompuesto exfoliado. .... **9**

5.3. Estabilización de las partículas: (a) estabilización electrostática y (b) estabilización por efectos estéricos. .... **12**

5.4. Métodos de estabilización de las partículas: (a) con surfactantes y (b) modificación de las partículas con organosilanos ..... **12**

5.5. Estructura del monómero (isopreno). ..... **15**

5.6. Estructura molecular del poli cis-1,4 isopreno. .... **15**

5.7. Estructura de los silicatos 2:1. .... **17**

5.8. Estructura de la anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> (a) anatasa y (b) rutilo. .... **19**

6.1. Propela de generación de altos esfuerzos de corte. .... **22**

6.2. Diagrama de los pasos realizados para la obtención de los nanocompuestos. .... **23**

7.1. (a) propela de generación de bajos esfuerzos cortantes y (b) propela de generación de altos esfuerzos cortantes. .... **26**

7.2. Esquema de coagulación del látex en metanol. .... **28**

7.3. Micrografías ópticas de: (a) HN y (b) HN-componentes inorgánicos..... **30**

7.4. Fotografías de muestras de hule-componentes inorgánicos: (a) sin reposo en metanol y con degradación bacteriana y (b) con reposo en metanol por 24 horas y sin degradación bacteriana. .... **31**

## UNPA

7.5. Espectros por FTIR de: (a) HN sin reposar en metanol y (b) HN reposado en metanol durante 24 horas. ....	32
7.6. Microscopía óptica por contraste de fase, de la dispersión de: (a) C30B en glicerol, (b) TiO <sub>2</sub> en glicerol y (c) C30B-TiO <sub>2</sub> en glicerol. ....	36
7.7. Microscopía óptica de la muestra HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G), usando la relación látex glicerol 3:1. ....	37
7.8. Espectros de FTIR de las referencias HN, HN/G y el compuesto HN/(C30B/G) denotado como 0 % de TiO <sub>2</sub> , y el nanocompuestos HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G) con el porcentaje en peso de TiO <sub>2</sub> señalado. ....	38
7.9. Espectro de FTIR del HN, HN/G y glicerol solo. ....	41
7.10. Micrografía por SEM del HN/G. ....	42
7.11. Difractogramas por XRD del nanocompuesto HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G) con el contenido de TiO <sub>2</sub> indicado. Considerando que el 0 % es HN/(C30B/G). ....	44
7.13. Micrografía por STEM de TiO <sub>2</sub> dispersado en acetona y con agitación ultrasónica. .	47
7.14. Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G) con contenidos 1, 3, 5, 7 y 9 % en peso de TiO <sub>2</sub> . ....	48
7.15. Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G) con el contenido de TiO <sub>2</sub> indicado (1, 3 y 5 % de TiO <sub>2</sub> respectivamente). ....	49
7.16. Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G) con 7 y 9 % en peso de TiO <sub>2</sub> respectivamente y sus magnificaciones. ....	50
7.17. Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B/G) en diferentes áreas. ....	52
7.18. Micrografías por SEM de los nanocompuestos. Del compuesto HN/(C30B/G) y el nanocompuesto de HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G) con el contenido de TiO <sub>2</sub> indicado. ....	53

## UNPA

7.19. Porcentaje del tamaño de aglomerados de arcilla menor y mayor que 5 $\mu\text{m}$ , en función del contenido de $\text{TiO}_2$ .....	54
7.20. Micrografías por SEM del nanocompuesto $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})$ con 3 % en peso de $\text{TiO}_2$ : (a) escala de 50 $\mu\text{m}$ y (b) escala de 20 $\mu\text{m}$ . .....	55
7.21. Representación esquemática de las mezclas distributivas y dispersivas .....	56
7.22. Micrografías por SEM del nanocompuesto $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})$ a diferente contenido de $\text{TiO}_2$ . Las flechas muestran un aglomerado de arcilla cubiertas por partículas de $\text{TiO}_2$ . .....	57
7.23. Micrografías por SEM del nanocompuesto $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})$ a diferente contenido de $\text{TiO}_2$ . Mayor magnificación. Las flechas indican aglomerados de arcilla cubiertos por $\text{TiO}_2$ . .....	58
7.24. Micrografías, por SEM de los nanocompuestos: (a) $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2_{3}/\text{G})$ , (b) $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2_{5}/\text{G})$ , (c) $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2_{9}/\text{G})$ .....	59
7.25. Porcentaje de agregados de $\text{TiO}_2$ en función del tamaño de los agregados, para cada nanocompuesto. ....	60
7.26. Mecanismo de distribución por efectos cortantes de los componentes inorgánicos en glicerol y permanencia del comportamiento de distribución en el hule natural.....	62
7.27. Propuesta del mecanismo de interacción entre los componentes del nanocompuesto $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})$ . .....	63
7.28. (a) curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de la curvas de pérdida de peso de los nanocompuestos y los materiales de referencia.....	65
7.29. Relación de pérdida de peso del nanocompuesto $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})$ con respecto al compuesto $\text{HN}/(\text{C30B}/\text{G})$ en función del contenido de $\text{TiO}_2$ , analizada a diferentes temperaturas. ....	68

## **UNPA**

7.30. Curvas de degradación isotérmica a los tiempos indicados, del nanocompuesto HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G) con 3 y 7 % en peso de TiO <sub>2</sub> y su comparación con el compuesto HN/(C30B/G) y con el HN/G.....	<b>69</b>
7.31. Diferencia de pérdida de peso en función de las muestras. ....	<b>70</b>
7.32. Fotografías de comportamiento a la flama del nanocompuesto HN/(C30B-TiO <sub>2</sub> /G). Se indica el contenido de TiO <sub>2</sub> . ....	<b>71</b>
A1. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido. ....	<b>85</b>
A2. Difracción de rayos-x producido por un cristal. ....	<b>86</b>
B1. Caracterización térmica del TiO <sub>2</sub> y la arcilla C30B, (materia prima).....	<b>90</b>
B2. Caracterización por espectroscopía infrarroja del TiO <sub>2</sub> y la arcilla C30B, (materias primas). ....	<b>90</b>

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi intención es agradecer a todas las personas que estuvieron involucradas, en diferentes formas, durante la elaboración de este trabajo de Tesis.

Agradezco muy cordial y sinceramente al Dr. Mario Valera Zaragoza quien fungió como asesor de esta Tesis, gracias también por el apoyo brindado, por sus enseñanzas y por la paciencia que siempre ha tenido hacia mi persona.

Agradezco, de igual forma, al CONACyT por el apoyo económico por medio de la beca 16823, brindada a través del proyecto CB-2007/82726. El cual fue un elemento importante para poder realizar las investigaciones relacionadas con este trabajo.

Agradezco especialmente al CIIDIT por medio de la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, por su gran apoyo en la caracterización de las muestras por SEM. Igualmente quiero agradecer al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por medio del Dr. Eduardo Ramírez Vargas por su apoyo brindado para la realización de una estancia profesional en dicho centro. De la misma manera agradezco al Dr. Vladimir Sánchez López por su apoyo en la caracterización de algunas muestras por microscopía óptica. Igualmente agradezco al Dr. Omar Viñas Bravo, por los consejos que me ha dado, y por el apoyo que nos brindó con algunos solventes que se necesitaban en el trabajo de tesis.

Quiero agradecer a los doctores que intervinieron como Sinodales y que contribuyeron con sus críticas constructivas y revisión, al mejoramiento de este trabajo. También quiero agradecer a los Doctores que integran el cuerpo académico Desarrollo de Materiales por el apoyo brindado. No quiero dejar de agradecer a los compañeros de laboratorio (Bety Castro, Diana Agüero y Oscar Crisanto) que siempre estuvieron dispuestos a apoyarme, sin ninguna evasiva para no hacerlo, por supuesto agradezco a las técnicas del laboratorio por su apoyo, siempre. Mis agradecimientos son también para Richard Silva que siempre ha sido el Doctor de mi computadora cuando esta se ha puesto “sentimental”.

## **UNPA**

Expreso mis profundos agradecimientos a todos los profesores que contribuyeron en mi formación académica, gracias por la paciencia y sus consejos, por el entusiasmo y empeño para enseñar ciencias de la mejor manera posible. También agradezco absolutamente a la Universidad del Papaloapan y a sus autoridades, por todos los beneficios que he recibido de ellos, que facilitaron la realización de mi estudio universitario.

Quiero agradecer sinceramente a la profesora M.C. Roxana Martínez Pascual, Jefa de la Carrera Licenciatura en Ciencias Químicas, por la disposición, apoyo y consejo que me ha brindado siempre, Gracias.

Agradezco a mis amigos por el apoyo que siempre he tenido de ellos y por las gratas y “no tan gratas situaciones” que hemos pasado, camino hacia el conocimiento, y hacia la mejoría constante como ser humano.

Totalmente agradezco a mi familia, y a mis padres que siempre me han apoyado, de todas las maneras posibles, que conozco, se pueda ayudar a alguien en la vida. Porque son quienes me han enseñado y forjado las bases para reaccionar positivamente frente a cualquier situación y no rendirme, nunca.

Sobre todo agradezco A Dios por la vida y todo cuanto soy.

**DEDICATORIA**

**DEDICADO A MIS PADRES**

El Señor Lamberto Yescas Castillo y La Señora Auréa Yescas Pérez.

Porque ellos me han enseñado que en esta vida todos los sueños son posibles cuando se  
anhelan de verdad.

## I. INTRODUCCIÓN

Los polímeros son materiales que presentan propiedades especiales que les confiere su naturaleza química, por lo tanto son utilizados en numerosas aplicaciones en la vida cotidiana reemplazando a otros materiales tales como los cerámicos o los metales. No obstante, las ventajas que tienen los polímeros por sus propiedades, la exigencia en diversas aplicaciones ha obligado a modificarlos con rellenos inorgánicos, generando así compuestos con nuevas propiedades a un menor costo económico. Cuando los rellenos son adicionados sobre la matriz polimérica y al menos una de sus dimensiones está en la escala nanométrica se producen los nanocompuestos, estos poseen nuevas o mejores propiedades que las originales del polímero, de acuerdo al tipo de relleno que se le agregue.

En años recientes, se han obtenido nanocompuestos utilizando arcillas como relleno, donde la arcilla es dispersada en placas nanométricas a lo largo de todo el volumen del polímero, favoreciendo las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del compuesto. Diversos polímeros han sido utilizados como matrices en la formación de los nanocompuestos. Preferentemente, se han estudiado los polímeros termoplásticos de alto consumo, tales como Polipropileno, Polietileno de baja densidad, Polietileno de alta densidad y Nylon, entre otros. Sin embargo, existe un menor número de trabajos que describen la obtención de nanocompuestos basados en polímeros elastoméricos tales como el hule natural o el Etilen vinil acetato.

Con la idea de aprovechar los recursos naturales de la zona del Papaloapan, preferentemente en la explotación del árbol de hule. El presente trabajo de investigación describe la obtención y caracterización de nanocompuestos de hule natural, utilizando dos componentes inorgánicos, arcilla organomodificada (C30B) y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), con la pretensión de obtener nuevos materiales con mejores propiedades fisicoquímicas, térmicas o mecánicas que las derivadas del polímero precedente y/o nuevas propiedades para aplicaciones específicas, tales como fotodegradación.

## II. JUSTIFICACIÓN

Sabiendo la conveniencia de la obtención de nanocompuestos poliméricos tipo polímero-arcilla, dado que las propiedades finales de los nanocompuestos obtenidos son mejores que el polímero que se utiliza como matriz y reconociendo que el hule es altamente utilizado en un sinnúmero de productos, se genera la necesidad de seguir ampliando los estudios referentes a la obtención de nanocompuestos de hule, aprovechando el alto potencial que se tiene de materia prima, puesto que en la zona del Papaloapan se obtiene aproximadamente el 33 % de la producción nacional de hule natural [1].

Teniendo también como base la idea de que las placas de la arcilla tienen un carácter polar que puede funcionar como soporte de partículas nanométricas del tipo  $\text{TiO}_2$ , y sabiendo que el  $\text{TiO}_2$  tiene cualidades fotodegradativas, se pretende a través del presente trabajo obtener materiales compuestos con dispersión nanométrica de los componentes inorgánicos y con propiedades de aplicación únicas.

De acuerdo a lo reportado, son pocos los estudios sobre la obtención de nanocompuestos hule natural/arcilla, debido principalmente a la dificultad de procesar el hule natural. En mucho menor cantidad se ha publicado la obtención de nanocompuestos de hule natural/ $\text{TiO}_2$ , con propiedades convenientes dictaminadas por la presencia y dispersión del componente inorgánico y cabe resaltar que no se ha reportado la obtención de nanocompuestos combinando los dos componentes inorgánicos (C30B y  $\text{TiO}_2$ ) en la misma matriz polimérica.

### **III. HIPÓTESIS**

Se pretende que la alta relación de aspecto (longitud/espesor) de las placas de la arcilla, una vez que estas estén dispersadas sobre la matriz del polímero elastomérico y aprovechando el carácter polar de la superficie permitan que partículas de  $\text{TiO}_2$  puedan separarse y anclarse en las placas a nivel nanométrico, provocando la formación de nuevos sistemas compuestos con propiedades mejoradas.

### **IV. OBJETIVOS**

#### **4.1. General**

Obtener materiales compuestos con partículas nanométricas en forma de láminas y/o esféricas dispersadas sobre una matriz polimérica elastomérica.

#### **4.2. Específicos**

- ✓ Obtener materiales nanocompuestos elastoméricos vía mezclado en látex.
- ✓ Analizar el comportamiento morfológico de los productos obtenidos.
- ✓ Determinar las propiedades térmicas y fisicoquímicas de los materiales compuestos.

## V. ANTECEDENTES

### 5.1. Nanotecnología y nanomateriales

La nanociencia es el estudio del conjunto de átomos o moléculas cuyo tamaño está en la escala de los nanómetros (1-100 nanómetros). La nanotecnología consta de la aplicación de los materiales o compuestos nanométricos en dispositivos tecnológicos. La nanotecnología es una área de estudio multidisciplinaria, donde se involucran diferentes dependencias del conocimiento para el estudio, la indagación y el diseño de estructuras cada vez más pequeñas. Como resultado, la aplicación del conocimiento para la formación de nanomateriales puede extenderse a una variedad de usos cotidianos.

El involucramiento de los polímeros en la construcción de nanomateriales ha ganado relevancia y ha sido de gran interés como objeto de estudio para muchos investigadores desde hace ya algunas décadas, gracias a los prometedores resultados advertidos por las características nanométricas. Además, continúa creciendo en importancia, gracias al entendimiento y mejoramiento de dos principales factores involucrados en la obtención de nanomateriales, como son el control de la dispersión de las nanopartículas y la interacción interfacial entre la nanopartícula y la matriz polimérica. Mismo conocimiento ha dado paso a alentadores resultados reportados últimamente, específicamente en el tema de los nanocompuestos poliméricos [2]. Existen dos propiedades importantes que se derivan del tamaño nanométrico de las nanopartículas, las cuales se consiguen cuando éstas se dispersan finamente sobre la fase continua, las cuales son: una alta área superficial que se logra por unidad de volumen o peso de la fase dispersa (ejemplo 7, 500, 000  $\text{cm}^2/\text{g}$ ) para el caso de nanoarcillas [3] y la gran energía superficial, estas propiedades aportan las características macroscópicas mejoradas a los materiales que la contienen. Lo más importante de las propiedades mejoradas que se obtienen de los nanomateriales, y que los diferencian de los materiales tradicionales hechos con rellenos micrométricos, es que los nanomateriales son multifuncionales, es decir simultáneamente mejoran dos o más propiedades sin sacrificar alguna de las propiedades originales, por lo tanto, tienen el potencial de simplificar la ciencia de los materiales, puesto que se tiene un material que hace el trabajo de varios [4]. De manera que, el campo de aplicación de los nanomateriales

puede extenderse a una amplia variedad de industrias, por ejemplo en la electrónica o en el cuidado para la salud, se están volviendo comunes la incorporación de nanopulvos a los textiles sintéticos para generar una actividad antimicrobiana, hidrofóbica, o propiedades de autolimpieza provenientes de nanopulvos semiconductores con actividad fotocatalítica (incorporación de óxidos metálicos) [5], así como también aplicaciones en componentes de la industria automotriz y aeroespacial, sin dejar de mencionar la aplicación en remediación medioambiental y tecnologías para almacenamiento de energía [6].

### 5.2. Nanocompuestos poliméricos

Un nanocompuesto es un material compuesto en el cual una de las fases tiene al menos una dimensión del orden de los nanómetros ( $1 \times 10^{-9}$  m) [7]. Para entender mejor el término nanocompuesto, es importante primero definir lo que es un compuesto desde el punto de vista de los materiales. Se entiende como compuesto a un material multicomponente que comprende dominios de fases (no gaseosas), donde una de las fases se denomina fase continua y la otra fase dispersa. Entonces, un nanocompuesto polimérico es un compuesto integrado de una matriz de polímero y un relleno, en la que al menos una de las dimensiones de este último está por debajo de 100 nm. En otras palabras, la mayor diferencia entre un compuesto polimérico convencional y un nanocompuesto recae en el tamaño de los dominios dispersos. El tamaño de los dominios en el nanocompuesto puede ser de 1 a 5 órdenes de magnitud más pequeño que el de los compuestos convencionales de escala micrométrica [8].

El componente nanométrico que constituye a los nanocompuestos poliméricos, en base a su forma puede ser clasificado de la siguiente manera:

- 1) Nanoplacas o nanoláminas. Presentan una dimensión nanométrica, la cual corresponde al espesor de cada placa de aproximadamente 1 nm.
- 2) Nanotubos. Tienen dos dimensiones nanométricas, las cuales corresponden al diámetro del nanotubo (ancho y alto).
- 3) Nanopartículas simétricas. Presentan las tres dimensiones nanométricas, por lo tanto forman esferas bien definidas, tal es el caso de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.2.1. Fuerzas de interacción en la interface de las nanopartículas

Las partículas que tienen un rango de tamaño nanométrico tienen una fuerte tendencia a aglomerarse, debido a diferentes fuerzas de tipo físicas en su interface (la interface no es más que una colección de moléculas y átomos individuales, cuyas propiedades están en función de las interacciones individuales de las moléculas y átomos). Las fuerzas físicas fundamentales que controlan las interacciones físicas son de dos tipos: las interacciones electrostáticas o coulómbicas, y las fuerzas de van der Waals. Las interacciones coulómbicas pueden estar un poco confusas en términos de su clasificación, ya que principalmente se consideran como interacciones químicas, porque involucran enlaces químicos en moléculas iónicas. Sin embargo, también son clasificadas como interacciones físicas porque funcionan sobre distancias más grandes que las de los enlaces covalentes, y además producen dramáticos efectos sobre las interacciones entre iones, entre iones y moléculas polares y, entre iones y moléculas no polares. Las interacciones coulómbicas son por mucho las interacciones más fuertes (en términos absolutos), igualando y excediendo la magnitud de los enlaces covalentes. Sin embargo, ellas no son el tipo de interacciones más ampliamente encontradas, porque ellos están presentes solamente en sistemas que contienen especies cargadas, y tampoco son las más importantes, porque muchos factores pueden disminuir ampliamente o anular completamente su efecto total en un sistema.

El término “fuerzas de van der Waals” es frecuentemente encontrado como solo un tipo de interacción. Sin embargo, las fuerzas de van der Waals incluyen tres tipos de interacciones atómicas y moleculares por separado, que son: fuerzas de dispersión, fuerzas dipolares y fuerzas dipolares inducidas. Cada una tiene sus propias características, sus propias bases teóricas y sus propias limitaciones. No obstante, las fuerzas de dispersión o fuerzas de London-van der Waals, frecuentemente hacen la contribución más importante a las interacciones de van der Waals por su naturaleza universal, en contraste con las fuerzas dipolares y dipolares inducidas las cuales varían con la naturaleza química exacta de las especies involucradas y quizá no hacen una contribución significativa a la energía total [9].

Las fuerzas de repulsión generan interacción interfacial entre las partículas, esta interacción interfacial puede producir aglomeración de las mismas, pero también bajo ciertas

## UNPA

condiciones pueden generar interacción con una matriz polimérica, solo en caso de que las partículas estén finamente dispersas. Las interacciones interfaciales sumada a las características de los componentes, la composición y la estructura de los mismos, son los cuatro factores que determinan las propiedades de todos los materiales heterogéneos [10]. A diferencia del resto, las interacciones interfaciales exigen un tratamiento especial para poder vencer tanto el problema de aglomeración como el de re-agregación, que son dos problemas frecuentes en el intento de dispersión de las nanopartículas sobre un polímero, para obtener materiales nanoestructurados.

### 5.2.2. Nanocompuestos polímero/arcilla

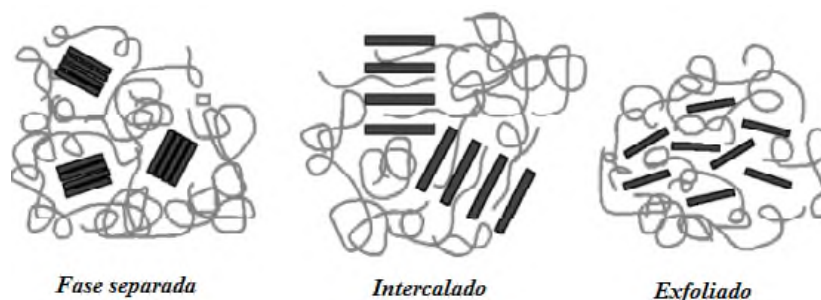
Los nanocompuestos donde la fase dispersa son láminas o placas de silicatos (arcillas) separadas y dispersadas en toda la matriz polimérica son denominados nanocompuestos polímero-silicatos laminares ó polímero/arcilla. El gran interés por parte de la comunidad científica por la formación de nanocompuestos de este tipo, vino en boga con el trabajo reportado por los investigadores de los laboratorios centrales de investigación de Toyota en Japón. Sus nanocompuestos obtenidos son también los primeros nanocompuestos polímero/arcilla que se ha comercializado. El trabajo comenzó a finales de los años 80's por la modificación química de una arcilla y su dispersión a nivel nanométrico sobre una matriz de nylon-6, lo cual dio como resultado materiales compuestos con mejores propiedades térmicas, reológicas y mecánicas que las del polímero [2].

Los nanocompuestos polímero/arcilla tienen varias ventajas adicionales las cuales incluyen: (a) son más ligeros en peso comparado con los polímeros con rellenos convencionales (fibra de vidrio, negro de humo, carbonato de calcio). Por su alta densidad y su dispersión pueden alcanzar con mucho menor cantidad la dureza y/o rigidez requerida, (b) sus propiedades mecánicas son potencialmente superiores que las de los polímeros reforzados con fibras, ya que el reforzamiento de las placas inorgánicas ocurrirá en dos dimensiones, y (c) exhiben sobresalientes propiedades de barrera difusional sin requerir de un diseño complejo tipo multipolímeros en capas [11]. Adicionalmente, los nanocompuestos polímero/arcilla son de gran interés tecnológico debido a las ventajas generadas por las arcillas, las cuales son generalmente materiales inocuos y han sido usadas en forma segura

en productos consumidos durante décadas, por ejemplo: en productos cosméticos [12] y en productos medicinales [13], tienen bajo costo, tienen sinergia con otros aditivos, y pueden ser agregados al polímero a concentraciones menores a 10 % en peso, generando como resultado propiedades comparables y/o mejores a los compuestos tradicionales que necesitan aproximadamente 20-35 % en peso de rellenos. Comercialmente, los nanocompuestos polímero/arcilla también han sido usados por su habilidad para mejorar la retardación a la flama del polímero o para reducir la permeabilidad a gases, combinado con una reducción de la absorción de solventes [14].

### 5.2.2.1. Morfología de los nanocompuestos polímero/arcilla.

La combinación polímero/arcilla, interpretada a partir de las interacciones huésped-anfitrión (se considera huésped al polímero y anfitrión al componente inorgánico, dado que este último hospeda a las cadenas poliméricas entre los espacios interlaminares) conduce a diversas estructuras bien definidas, tal como se muestra en la Figura 5.1, donde si no hay interacciones se observan fases separadas, correspondientes a los componentes mezclados. Por el contrario, si ocurren interacciones entre el huésped y el anfitrión surgen dos tipos de morfología, la primera denominada intercalación y la segunda exfoliación, esta última es la separación total y desordenada de las laminas de arcilla.

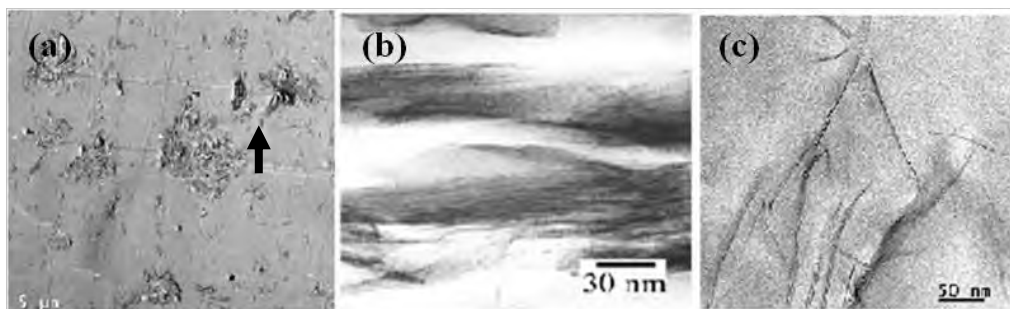


**Figura 5.1.** Representación esquemática de diferentes estructuras combinadas de polímero/silicato [8].

En la Figura 5.2, se muestra con ayuda de microscopía electrónica de transmisión (TEM) las morfologías resultantes de la combinación polímero/arcilla. La micrografía (a) muestra fases separadas, donde a los aglomerados de arcilla con estas dimensiones se les denomina

## UNPA

tactoides [15, 16, 17]. En la micrografía (b) se muestra una morfología intercalada, en la cual al menos una simple cadena de polímero extendida está intercalada entre las láminas anfitrionas, resultando en una multicapa ordenada con capas alternadas de polímero/arcilla, a una distancia repetitiva de unos pocos nanómetros, y en la micrografía (c) se muestra una morfología exfoliada o delaminada, en donde las láminas del silicato con aproximadamente 1 nm de espesor son dispersadas sobre la matriz polimérica. No obstante, experimentalmente, las mezclas polímero/arcilla pueden exhibir otras morfologías, las cuales son combinaciones de las morfologías indicadas. Esto es, que la morfología de una mezcla polímero/arcilla puede contener tanto a tactoides como a estructuras intercaladas y/o láminas de arcilla exfoliadas al mismo tiempo, donde el estado de dispersión de la arcilla sobre el polímero está dictaminado por la interacción polímero-arcilla, el método de obtención (polimerización in-situ, mezclado en solución, mezclado en fundido) y las características fisicoquímicas del polímero y de la arcilla [18].



**Figura 5.2.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de: (a) aglomerados y un tactoide [15], (b) un nanocompuesto intercalado, y (c) un nanocompuesto exfoliado [19].

Como resultado de la orientación de las láminas, los nanocompuestos polímero/arcilla también muestran estabilidad dimensional en dos dimensiones en vez de una, como en el caso de los rellenos isotrópicos [14]. Además, aprovechando su tamaño sub-micrométrico, donde las láminas de la arcilla tienen solamente 1 nm de espesor y cuando son totalmente dispersadas en la matriz polimérica el nanocompuesto resultante es ópticamente transparente en la región visible [20].

### 5.2.2.2. Obtención de nanocompuestos polímero/arcilla

Generalmente, son utilizados dos métodos para la producción de nanocompuestos basados en silicatos laminares. El primer método consiste en insertar en la superficie de las láminas de la arcilla una molécula derivada de amonio cuaternario, con grupos funcionales capaces de interaccionar con un monómero, para generar una polimerización *in situ* [18]. El otro método, se basa en la movilidad de las cadenas macromoleculares y a la compatibilidad termodinámica entre el polímero y la arcilla provocada por esfuerzos cortantes del mezclado mecánico. Esta técnica es utilizada en estado fundido, en proceso en solución y en estado látex.

El mezclado mecánico en estado fundido puede ser en lotes o continuo. En el primero, se utiliza un mezclador mecánico tipo Brabender acondicionado a una temperatura mayor a la temperatura de fusión del polímero, y con rodillos similares a muelas, que aplican un torque a la muestra generándole una fuerza de cizalla [21]. En el mezclado continuo se utiliza un extrusor. El proceso está basado en una serie de cambios térmicos, físicos y eventualmente químicos que ocurren de manera simultánea o consecutiva dentro del extrusor y consiste en pasar los componentes de la mezcla (polímero y arcilla) dentro de un barril que contiene un husillo con determinada configuración geométrica, utilizando un perfil de temperaturas. El husillo facilita o incrementa el mezclado de los componentes [22].

En el proceso en solución o mezclado en solución la arcilla y el polímero son dispersados o disueltos en un disolvente adecuado, y mezclados mecánicamente. Los disolventes no solamente ayudan a incrementar el espacio interplaca sino que también le imparte movilidad a las cadenas macromoleculares del polímero. Al final de la reacción, el disolvente es evaporado, provocando que las láminas de la arcilla colapsen quedando atrapadas en las galerías las cadenas poliméricas. La morfología esperada mediante este proceso es una intercalación [23].

El método de mezclado en estado de látex consiste en utilizar el comportamiento natural del polímero, tal es el caso del hule natural. La arcilla es adicionada al látex obtenido directamente del árbol de hule y compatibilizada con ayuda de un mezclador mecánico.

Posteriormente, el látex es coagulado para obtener el compuesto. Este método ofrece una potencial alternativa para la obtención de nanocompuestos de hule natural, dado que no requiere algún disolvente, como en el caso del método en solución, ni altas temperaturas, como en mezclado en fundido. La característica de la coagulación y la interacción entre el hule y el relleno se puede mejorar por el tipo de componentes en el látex [24].

### 5.2.3. Nanocompuestos polímero/partículas esféricas

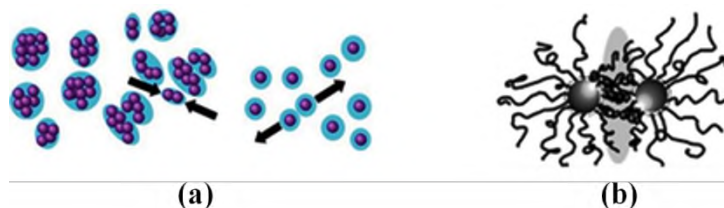
Los rellenos tipo partículas esféricas o cercanamente esféricas, tienen las tres dimensiones en el rango nanométrico. La sílica, el carbonato de calcio precipitado, el negro de carbono (negro de humo) y el dióxido de titanio son los rellenos con geometrías esféricas más frecuentemente usados. Sin embargo, aun cuando las partículas individuales están en dimensiones nanométricas, aglomeran hasta formar partículas tipo polvo. La dispersión en diversas matrices poliméricas no ha sido favorable, ocurre por lo general hasta la obtención de aglomerados micrométricos. Esto es consecuencia de que la interacción partícula-partícula es usualmente mayor a la adhesión polímero-partícula. Por lo tanto, el control de las interacciones es la clave para el éxito de la dispersión de este tipo de rellenos. Por ejemplo; las fuerzas de adhesión interfacial dependen del tamaño de partícula, por lo tanto si las partículas son muy pequeñas la dispersión se incrementa [10].

Los nanocompuestos polímero/partícula se pueden obtener a partir de la síntesis de las nanopartículas inorgánicas, para después dispersarlas en una solución polimérica. La dispersión formada es entonces evaporada para eliminar el disolvente, quedando formado el compuesto. Este método es denominado *ex situ* y generalmente es el más usado. Otro método, denominado *in situ* consiste en que utilizando precursores, las nanopartículas son formadas dentro de la matriz polimérica [25].

Para lograr la dispersión de las nanopartículas esféricas sobre un polímero, se debe disminuir su energía y tensión interfacial, para que las partículas puedan permanecer estabilizadas y dispersadas en algún medio (líquido o sólido). Generalmente, se consideran dos tipos de estabilización que previenen la aglomeración de las nanopartículas, denominados estabilización electrostática y estabilización estérica. El primero ocurre por

## UNPA

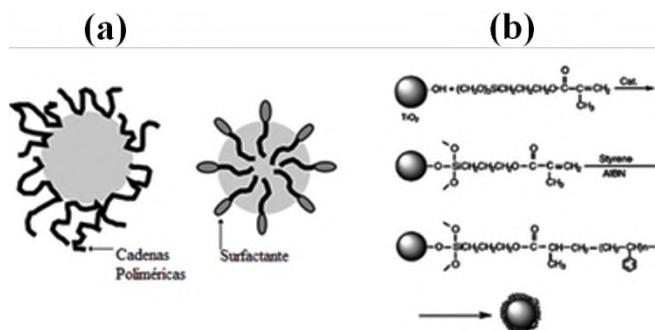
adsorción de iones en la superficie de las partículas, formando una doble capa eléctrica con los contraiones que rodean a la partícula. La repulsión coulombica entre las nanopartículas evita la aglomeración, tal como se esquematiza en la Figura 5.3(a).



**Figura 5.3.** Estabilización de las partículas: (a) estabilización electrostática y (b) estabilización por efectos estéricos [26].

La segunda forma de estabilización ocurre por impedimento estérico. Se obtiene al adsorberse moléculas grandes poliméricas sobre la superficie de las nanopartículas, de manera que las cadenas enrolladas del polímero están más largas que el rango en el cual actúa la fuerza de atracción entre las nanopartículas coloidales, impidiendo la aglomeración, tal como se representa en la Figura 5.3(b) [26].

Existen otras formas de estabilizar a las partículas, por ejemplo, utilizando surfactantes [9] tal como se esquematiza en la Figura 5.4(a), donde el surfactante compatibiliza por un lado con la partícula y por otro con las cadenas poliméricas. También, se logra la estabilización mediante la funcionalización de la superficie de las partículas con organosilanos [27], como se muestra en la Figura 5.4(b), donde el grupo orgánico del organosilano puede ser considerado en función de las características químicas de la matriz polimérica.



**Figura 5.4.** Métodos de estabilización de las partículas: (a) con surfactantes [9] y (b) modificación de las partículas con organosilanos [11].

### 5.2.4. Caracterización de los nanocompuestos poliméricos

La caracterización es una parte esencial de la investigación relacionada con los materiales. Describe todas las características de composición y estructura de un material, lo cual permite identificarlo y ayuda a la reproducibilidad del mismo [28]. Dentro de las técnicas más utilizadas para la caracterización de nanocompuestos poliméricos están: las microscopías electrónicas de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), las cuales permiten ver de forma directa la morfología del nanocompuesto formado, y la difracción de rayos-X la cual sirve para identificar el cambio cristalino del polímero por efecto del componente inorgánico, así como la distancia interlaminar en una morfología de intercalación de la arcilla en nanocompuestos polímero/arcilla. Otras técnicas tales como, espectroscopía infrarroja, análisis térmico y microscopía óptica, entre otras, permiten de forma indirecta identificar comportamientos relacionados con la dispersión nanométrica. Las técnicas utilizadas en el presente trabajo están descritas en el apéndice A, no sin aclarar, que existen muchas otras técnicas que pueden complementar la discusión de los resultados.

### 5.3. Materia prima

La materia prima utilizada en este trabajo de tesis es: hule natural, arcilla organomodificada denominada cloisite 30B y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). A continuación se describen brevemente las características importantes de cada uno de los componentes.

#### 5.3.1. Hule Natural (HN)

El hule natural puede obtenerse de diversos tipos de arboles o arbustos, pero sólo el hule obtenido del árbol *Hevea brasiliensis* se ha explotado comercialmente durante más de un siglo. Gracias a sus propiedades elásticas, se utiliza para elaborar numerosos productos de uso cotidiano, como guantes, preservativos, globos, pelotas, mangueras, botas, etc [29]. El *Hevea brasiliensis* es un árbol originario de la región amazónica, que pertenece al orden *Euphorbiales*, familia *Euphorbiaceae*, crece en regiones tropicales (máximo a 10° de latitud) a una temperatura óptima entre 20-28 °C y a una altura máxima de 600 m sobre el nivel del mar. Los heveas maduros alcanzan de 20 a 30 metros de altura y florecen una vez al año. No alcanzan la madurez hasta los 5 años, a partir de la cual podrán producir látex (el cual contiene al hule). Como todas las plantas, tienen la capacidad de sintetizar

## UNPA

carbohidratos en sus hojas, que en su caso dan lugar al hule. Durante el invierno pierden las hojas, que serán sustituidas por nuevos brotes, por lo que la producción de látex sufre variaciones estacionales. Para obtener el látex del árbol se practica una incisión diagonal en la corteza, de izquierda a derecha, con un ángulo de 30°, que es el tipo de corte más común y se denomina *de media espiral*. En cada corte se obtienen alrededor de 100 ml de látex, que contiene un 30-36% por peso de hule; el resto está formado por agua, proteínas, resinas, minerales orgánicos y otras sustancias de la planta. Unas 3 o 4 horas después de efectuar las incisiones, el látex se recoge del árbol y se lleva al centro de procesamiento.

El látex natural en fresco está constituido por el citoplasma de las células lactíferas, que contiene el citosol, partículas de hule y organelas subcelulares (entre ellas los vacuolisomas o lutoides) que se encuentran formando una suspensión coloidal en una fase acuosa. La Tabla 1 muestra los principales componentes del látex natural fresco y después de su procesamiento, donde (TSR) significa hule natural especificado técnicamente.

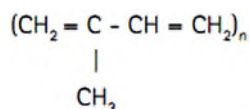
**Tabla 5.1.** Composición del látex [30].

	<b>Látex natural fresco (%)</b>	<b>Caucho seco TSR (%)</b>
Polímero de hule	25-45	93.5
Proteínas	1-2	2-3
Carbohidratos	1-2	0.4
Lípidos	0.9-1.7	3.3
Compuestos inorgánicos	0.4-0.6	0.2
Aminoácidos, aminas	0.4	-
Agua	55-65	-

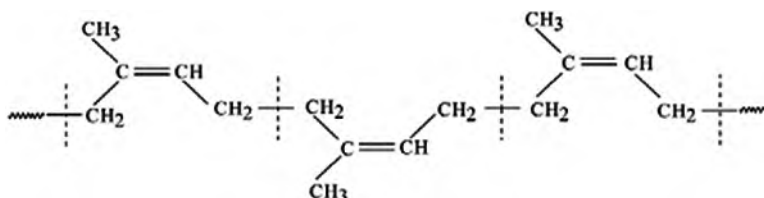
Las partículas de hule tienen forma esférica y contienen cadenas del polímero cis-1,4 poli (isopreno), envueltas por una fina membrana fosfolipoproteica cargada negativamente. Estas partículas tienen un tamaño de 60 nm a 6 µm. Desde el punto de vista químico, el caucho natural es un polímero proveniente del metilbutadieno o isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>). En las

## UNPA

Figuras 5.5 y 5.6 se esquematiza la estructura química del monómero y del polímero del hule natural.



**Figura 5.5.** Estructura del monómero (isopreno) [30].



**Figura 5.6.** Estructura molecular del poli cis-1,4 isopreno [31].

El hule natural tiene un grado de polimerización ( $n$ ) aproximado de 2000 a 4500 veces. Se han reportado pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) altos, desde  $0.25 \times 10^6$  hasta  $10.0 \times 10^6$  [32]. El hule natural (HN) es soluble en hidrocarburos alifáticos. Tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $-73$  °C. El hule natural reacciona con sustancias químicas reactivas a los dobles enlaces. Adicionalmente, la presencia del grupo metilo en el poli-isopreno aumenta la reactividad de la doble ligadura, al compararla con el polibutadieno; esta razón permite que el hule natural sea más reactivo que hules sintéticos como el poli(estireno-butadieno) SBR y el polibutadieno a una gran variedad de sustancias químicas incluyendo las que forman los sistemas de vulcanización.

El hule natural ha sido utilizado como matriz polimérica en la obtención de nanocompuestos, tal como lo reportan López-Manchado y colaboradores [33], quienes obtuvieron mediante un proceso mecánico y de vulcanización nanocompuestos de hule natural con una arcilla organomodificada, y explicaron que debido a la alta relación de aspecto (longitud/espesor) de la arcilla ocurren interacciones que mejoran las propiedades fisicoquímicas del HN aún con baja concentración de arcilla, en comparación con los rellenos tradicionales como el negro de humo. Por su parte, Carretero-González y col. [34], han reportado la obtención de nanocompuestos de HN preferentemente con arcillas organomodificadas, ellos determinaron que el reforzamiento a la matriz del hule natural

## UNPA

está dado en función de las adhesión interfacial entre la arcilla y la matriz del hule. Valadares y col. [35], utilizaron el látex mediante un método de dispersión acuosa para obtener nanocompuestos de hule natural con arcilla natural. Los autores identificaron una fuerte adhesión interfacial entre la arcilla y el HN. Además, establecen que el aumento del contenido de arcilla en la matriz polimérica del HN causa un dramático incremento en las propiedades mecánicas del compuesto, por ejemplo; aumenta el módulo de Young y la resistencia a la tensión de los materiales. Mahdi Abdollahi y col. [36], han trabajado mediante un método similar, que denominaron suspensión acuosa. Utilizaron HN vulcanizado y diferentes contenidos de arcilla natural como relleno. Determinaron que la cantidad máxima de arcilla utilizada en la matriz del HN fue de 6%, ya que pasando este límite las propiedades mecánicas decrecen.

Recientemente, el HN natural ha sido utilizado como soporte de partículas inorgánicas, tales como el  $\text{TiO}_2$  [37, 38], utilizando diferentes métodos, por ejemplo; mezclas a través de esfuerzos mecánicos, utilizando hule natural sólido, o por medio de dispersión acuosa usando el látex. En este último caso, para producir nanocompuestos en forma de películas. Estos trabajos están encaminados a probar la actividad fotodegradativa causada por las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.3.2. Arcilla

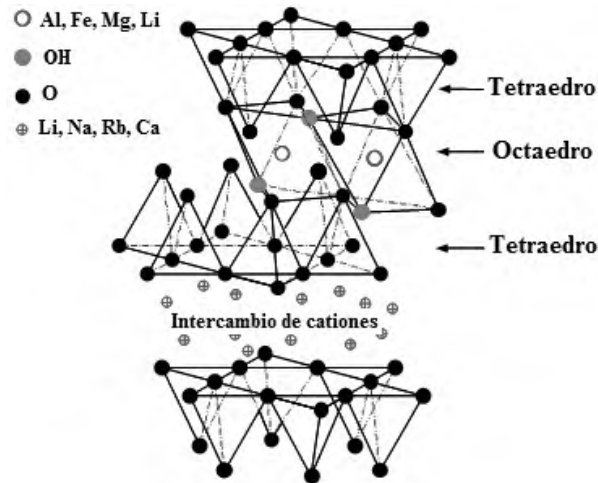
La arcilla está definida desde el punto de vista mineralógico, petrológico, industrial y hasta de un ceramista, pero el término arcilla no sólo tiene connotaciones de este tipo sino también se define por el tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a  $2\ \mu\text{m}$ . No obstante, la arcilla consiste de estructuras laminares de silicatos bien conformadas. Las propiedades de la arcilla dependen de:

- Su tamaño de partícula (inferior a  $2\ \mu\text{m}$ )
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de cargas en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

## UNPA

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan, por una parte, una elevada área superficial y a la vez, presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados.

Los silicatos usados para la formación de los nanocompuestos pertenecen a la familia estructural 2:1 filosilicatos. La Figura 5.7 muestra la estructura generalizada de estos filosilicatos.



**Figura 5.7.** Estructura de los silicatos 2:1 [2].

La estructura cristalina consiste de láminas de aproximadamente 1 nm de espesor, las cuales están formadas de dos capas tetraédricas de óxido de silicio unidas por la arista a una capa intermedia octaédrica de hidróxido de aluminio o magnesio. Las dimensiones laterales de las láminas varían desde 100 a 500 nm. El apilamiento de las láminas conduce a una diferencia regular de fuerzas de van der Waals entre ellas, llamada interlámina o galería. La sustitución isomórfica dentro de las capas genera cargas negativas que son normalmente contrabalanceadas por cationes alcalinos o alcalinotérreos que residen en el espacio interláminar. Debido a las fuerzas débiles presentes entre las láminas, la intercalación de varias moléculas pequeñas y de polímeros entre las capas puede ser aparentemente fácil [39].

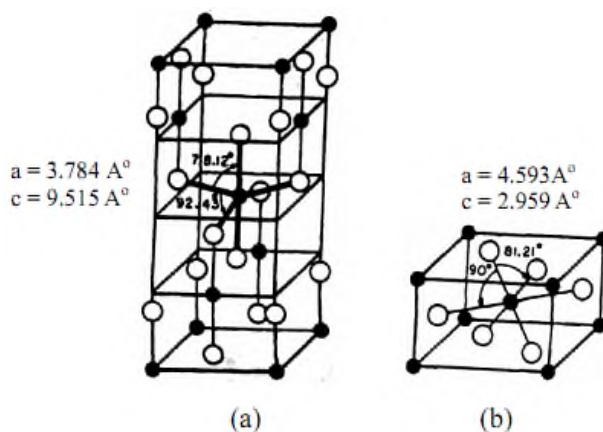
## UNPA

Las arcillas pueden ser cambiadas de su carácter hidrofílico a un carácter organofílico gracias a moléculas orgánicas que pueden hospedarse en el espacio interlamilar. Las arcillas organomodificadas han sido usada en muchos otros trabajos de formación de nanocompuestos y ha sido reportado su buen funcionamiento para mejorar las propiedades fisicoquímicas, térmicas, físicas etc., de los polímeros utilizados como matrices [40-42]. Ejemplos de arcillas organomodificadas comerciales son las provenientes de la empresa Southern Clay denominadas cloisite 15A (C150A), cloisite 20A (C20A) y cloisite 30B (C30B) entre otras. Estas arcillas son tipo montmorillonita modificadas con una sal de amonio cuaternario [42].

Además de su uso como agentes de refuerzo de polímeros, como es el caso de partes de aviones, tanques de combustibles, frenos y neumáticos; las arcillas coloidales también se utilizan como fluidos de perforación y como agentes espesantes para pinturas, lubricantes, productos farmacéuticos, y muchos otros sistemas [14].

### 5.3.3. Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )

El  $\text{TiO}_2$  usualmente existe en tres estructuras cristalinas diferentes: anatasa (tetragonal,  $a = b = 3.78 \text{ \AA}$ ;  $c=9.50 \text{ \AA}$ ), rutilo, (tetragonal,  $a = b = 4.58 \text{ \AA}$ ;  $c = 2.95 \text{ \AA}$ ), y broquita, (romboédrico,  $a = 5.43 \text{ \AA}$ ;  $b = 9.16 \text{ \AA}$ ;  $c = 5.13 \text{ \AA}$ ) [43]. En la Figura 5.8 se muestra la estructura de la celda unitaria del cristal de la anatasa y del rutilo. Ambas estructuras se pueden describir en términos de los octaedros del  $\text{TiO}_2$ . Cada ión  $\text{Ti}^{+4}$  está rodeado por un octaedro de seis iones de  $\text{O}^{2-}$ . El octaedro en el rutilo no es regular, muestra una ligera distorsión ortorrómbica. El octaedro en la anatasa está distorsionado significativamente así que su simetría es más baja que la ortorrómbica. La distancia Ti-Ti es más grande en la anatasa mientras las distancias de Ti-O son más cortas en el rutilo. En las estructuras del rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos pares de oxígeno unidos al borde y ocho átomos de oxígeno unidos en la esquina) mientras en la estructura de la anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro unidos en el borde y cuatro unidos en la esquina). Esta diferencia en las estructuras causa diferencia en las densidades de masa y bandas electrónicas entre las dos formas del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 5.8.** Estructura cristalina de: (a) anatasa y (b) rutilo, del  $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  es estable en medio acuoso, y es tolerante en soluciones ácidas y alcalinas. No es caro, es reciclable, reusable y relativamente fácil de producir. También puede ser sintetizado a escala nanométrica más fácilmente que otros catalizadores. Su banda prohibida es apropiada para iniciar una variedad de reacciones orgánicas [44].

La fase rutilo es la única fase estable, mientras que las fases anatasa y broquita son metaestables y transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento [45]. Se ha reportado que de 500 a 1000 grados ocurre la transición anatasa-rutilo. Agrawal y colaboradores [46] comprobaron el resultado por medio de difracción de rayos-X. El  $\text{TiO}_2$  es una de las sustancias con un índice de refracción muy alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado, y por esta misma razón es muy opaco. Refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta. Es un fotocatalizador muy eficaz para acelerar las reacciones químicas provocadas por la radiación luminosa [33]. El  $\text{TiO}_2$  es un material de amplias aplicaciones extendiéndose desde una sustancia como pigmento blanco hasta fotocatalisis y para dispositivos electrónicos a nanoescala [43].

Las partículas sub-micrométricas de  $\text{TiO}_2$  en dispersión le proporciona al material un color blanco mate, que hacen que sea utilizado como pigmento en prácticamente todo tipo de pintura [47]. Además, ha sido usado como relleno en matrices poliméricas tales como el hule [38], polipropileno [48]. y polietileno [32], mediante diferentes procesos de mezclado, donde se han reportado buenas dispersiones que dan como consecuencia materiales con

## **UNPA**

buenas propiedades mecánicas, reológicas y hasta antimicrobianas y con gran potencial de aplicación industrial.

## VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 6.1. Materiales

En las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3 se muestran las características de los materiales utilizados en el trabajo experimental. El hule natural fue obtenido del látex extraído de los árboles *Hevea Brasiliensis*, ubicados dentro de las instalaciones de la Universidad del Papaloapan (UNPA), Campus Tuxtepec. La extracción del látex se hizo al amanecer y la recolección dos horas después. El látex obtenido fue almacenado a bajas temperaturas. Se determinó el porcentaje en peso del hule contenido en el látex, a través de la siguiente metodología: se pesó una determinada cantidad conocida de látex, luego esta cantidad de látex se coaguló en metanol, posteriormente el hule natural obtenido por coagulación se secó y se pesó. El porcentaje promedio del hule natural en látex fue de 45 % de hule natural. El hule extraído se caracterizó por espectroscopia infrarroja y análisis termogravimétrico.

**Tabla 6.1.** Características fisicoquímicas del hule natural [49, 50].

Característica	Valor
Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	-73 °C
Temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ )	25 °C
Resistencia al ozono	Regular
Resistencia a la luz del sol, a la flama, a la intemperie	Pobre
Resistencia a la oxidación	Buena
Módulo al 200 % de elongación	255.7 (psi)
Tensión a la ruptura	2,663 (psi)
Elongación a la ruptura	696.7 (%)

Se emplearon dos compuestos inorgánicos de naturaleza química diferente. Arcillas modificadas orgánicamente con sales de amonio cuaternario denominadas C20A y C30B, fueron proporcionadas por Southern Clay (ver Tabla 6.2), y  $TiO_2$  proporcionado por Degussa Inc. (Ver Tabla 6.3). El  $TiO_2$  contiene las fases anatasa y rutilo en una determinada proporción, este compuesto fue caracterizado por espectroscopia infrarroja (FTIR), por difracción de rayos-X y por análisis termogravimétrico (TGA).

**Tabla 6.2.** Características fisicoquímicas de las arcillas C20A y C30B [41].

Característica fisicoquímicas	C20A	C30B
Modificante orgánico	2M2HT*	MT2EtOH**
Concentración del modificante	95	90
Espaciamiento interplaca (Å) proporcionado por el proveedor	24.20	18.5

\*2M2HT: cloruro de dimetil ditallowhidrogenado amonio cuaternario.

\*\* MT2EtOH: metil, tallow, bis-2-hidroxietyl, amonio cuaternario.

**Tabla 6.3.** Características fisicoquímicas del TiO<sub>2</sub> [51].

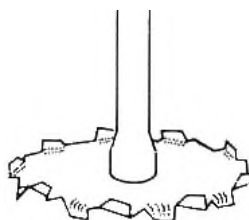
Características	Valor
Punto de ebullición (T <sub>b</sub> )	2,500 - 3,000 °C
Punto de fusión (T <sub>m</sub> )	1,830 - 1,850 °C

## 6.2. Estudio de viscosidades

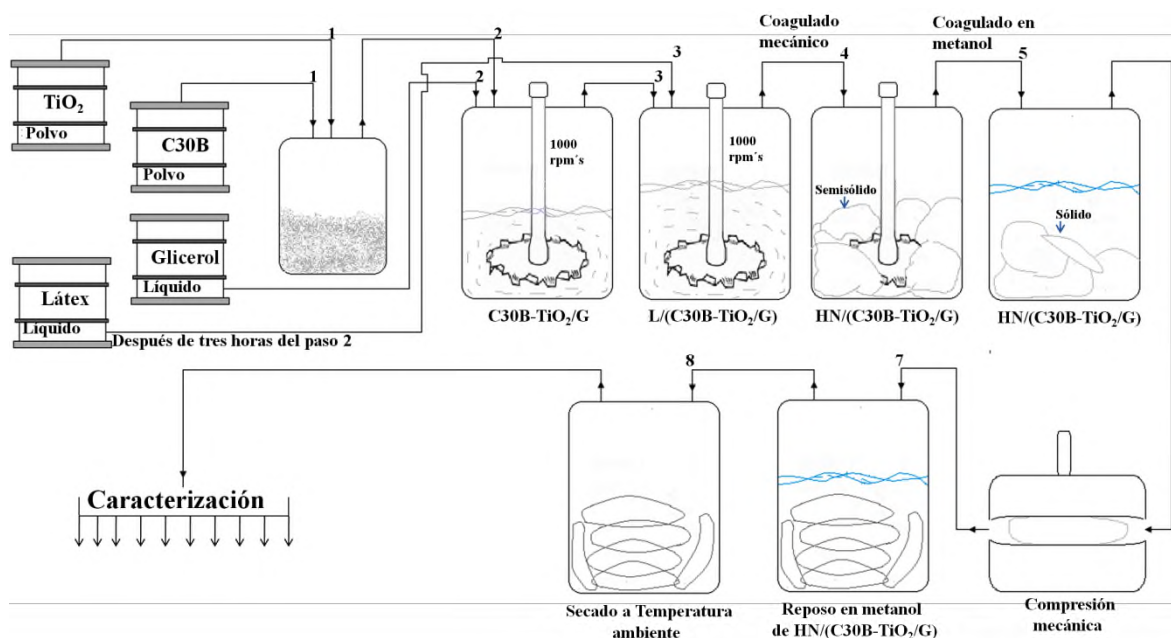
Se realizó un estudio de viscosidades con la mezcla Glicerol-C30B-TiO<sub>2</sub> utilizando el viscosímetro Brookfield Viscometer DV-II + Pro, usando una propela estándar no. 64 a 30 rpm y una temperatura constante de 35 ° C.

## 6.3. Preparación de los nanocompuestos

La preparación de los nanocompuestos HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) fue llevado a cabo mediante un mezclado en látex. Se utilizó la mezcladora mecánica IKA RW20 Digital, modelo RW 20 D S1. Se utilizó una propela de agitación con una configuración geométrica de generación de altos esfuerzos de corte, tal como se esquematiza en la Figura 6.1.

**Figura 6.1.** Propela de generación de altos esfuerzos de corte.

El método mezclado en látex se observa en la Figura 6.2.



**Figura 6.2.** Diagrama de los pasos realizados para la obtención de los nanocompuestos.

Primeramente, los componentes inorgánicos (C30B y TiO<sub>2</sub>) tomados tal como se adquirieron (sin tratamiento previo) fueron mezclados físicamente hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla de los polvos inorgánicos fue agregada a glicerol. Consecutivamente, esta mezcla fue agitada durante tres horas a 1000 revoluciones por minuto formando el sistema disperso C30B-TiO<sub>2</sub>/G. Después, y de manera inmediata, se agregó el látex a la mezcla y se mantuvieron las mismas condiciones de agitación formando el sistema L/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G). Posteriormente, el sistema en látex que contiene a los componentes inorgánicos y glicerol, formó un semisólido que fue coagulado completamente en exceso de metanol para formar el nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G). Los compuestos de referencia HN/G y HN/(C30B/G) fueron obtenidos bajo las mismas condiciones de procesamiento que los nanocompuestos.

Los componentes inorgánicos fueron en primer lugar dispersados en glicerol. En segundo lugar, fueron mezclados con el látex, en un relación 1:3. El contenido de arcilla total en el sistema fue de 4 % en peso y se mantuvo constante en todos los experimentos. Se estudiaron diferentes contenidos de TiO<sub>2</sub>; 1, 3, 5, 7 y 9 % en peso.

#### **6.4. Preparación de las muestras para la caracterización**

A partir de los productos obtenidos de las mezclas, se prepararon placas delgadas de aproximadamente 4 mm de grosor por 150 mm de diámetro mediante presión mecánica. Las placas fueron sumergidas en metanol durante 24 horas y posteriormente se secaron a temperatura ambiente. De esta manera, las placas de los nanocompuestos quedaron listas para la caracterización.

#### **6.5. Caracterización de la materia prima y de los nanocompuestos**

Los materiales tomados como referencia HN, HN/G, Arcilla y TiO<sub>2</sub> y los nanocompuestos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas. Principalmente, se determinaron las características estructurales, morfológicas y de estabilidad térmica de los materiales.

##### **6.5.1. Microscopía óptica (MO)**

Mediante esta técnica se llevó a cabo el estudio morfológico a nivel micrométrico de algunas muestras preliminares, con el fin de definir el método o condición para la obtención de materiales nanoestructurados. También, se realizó el análisis morfológico del sistema disperso en glicerol (C30B-TiO<sub>2</sub>/G). El análisis se llevó a cabo con el equipo de microscopía óptica Leica LAS con campo claro y contraste de fases, las muestras fueron observadas a 100 x en contraste de fases.

##### **6.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Previo a la observación de los materiales, las placas fueron fracturadas criogénicamente. Los materiales fueron caracterizados por medio de esta técnica para poder observar las modificaciones morfológicas de los componentes inorgánicos (fase dispersa) dentro de la matriz polimérica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido NNSEM 200 a una energía de 10.0 kV. Los materiales fueron observados a diferentes magnificaciones, desde 500 x hasta 240 000 x.

### **6.5.3. Difracción de rayos-X (DRX)**

Los patrones de difracción de los compuestos y nanocompuestos fueron obtenidos por medio del equipo de Difractómetro de rayos-X de la marca Bruker AXS, modelo D8 Advance. Las condiciones que se ocuparon para la obtención de los difractogramas son los siguientes: la corrida fue hecha en 2 $\theta$  desde 7 hasta 60, a una velocidad de barrido de 1 grado/min, con un incremento de 0.05; con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 40 kV.

### **6.5.4. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Se analizaron los materiales con el equipo de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) con aditamento ATR, modelo Spectrum 100, marca Perkin Elmer. Esta técnica sirvió para determinar posibles cambios de los grupos funcionales en los nanocompuestos en comparación con los materiales de referencia.

### **6.5.5. Análisis térmico simultáneo (STA)**

Se estudiaron las propiedades térmicas de los materiales, por medio del equipo de Análisis Térmico Simultáneo (STA) modelo STA 6000, marca Perkin Elmer. Con esta técnica se evaluó la descomposición térmica de los materiales de partida y los cambios durante la descomposición térmica de los compuestos y nanocompuestos, estableciendo el comportamiento a la estabilidad térmica de los nuevos materiales. Se realizaron dos diferentes métodos de descomposición térmica de los materiales, todos bajo atmósfera inerte de gas N<sub>2</sub>, con flujo a 20.0 ml/min y utilizando 10  $\pm$  0.5 mg de muestra. Las condiciones del primer método son las siguientes: un barrido de calentamiento desde 30 °C hasta 900 °C a 10 °C/min para cada muestra. En el segundo método se hizo un estudio de isoterma para cada muestra, primero se calentó desde 30.0 °C hasta 350 °C a 10 °C/min, manteniendo diferentes tiempos a esta temperatura (350 °C a: 10 min, 40 min, 80 min, 110 min y 140 min) inmediatamente terminado el tiempo de la isoterma para cada muestra, se continuó con el calentamiento desde 350 °C hasta 900 °C a 10 °C/min.

## VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el objetivo de explicar claramente el camino que condujo a la obtención de los nanocompuestos, así como el comportamiento morfológico y las nuevas características derivadas de los nanocompuestos, se presentaron los resultados y discusiones obedeciendo mayormente el orden jerárquico de organización de la parte experimental. Además, se proponen dos mecanismos de formación y estabilidad de las estructuras, los cuales son: un mecanismo de distribución por efectos cortantes y un mecanismo de interacción. De manera complementaria, se analiza el comportamiento térmico de los nanocompuestos obtenidos.

### 7.1. Pruebas preliminares

Antes de la obtención de los nanocompuestos, se realizaron algunas pruebas que ayudaron a identificar las condiciones adecuadas de procesamiento para obtener los nanocompuestos. Los resultados se muestran de manera general y están orientados hacia la justificación del uso de las condiciones finales de procesamiento.

#### 7.1.1. Determinación del tipo de propela a utilizar

De manera cualitativa (visual) se comparó el perfil de turbulencia provocada por dos propelas con diferente geometría Figura 7.1, para identificar cual tendría mejor efecto de dispersión sobre las mezclas.

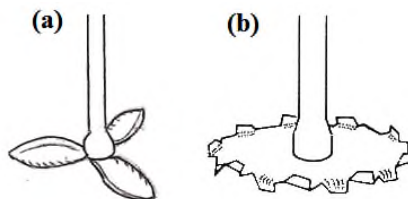


Figura 7.1. (a) Propela de generación de bajos esfuerzos cortantes y (b) propela de generación de altos esfuerzos cortantes.

Las pruebas se realizaron a diferentes revoluciones de mezclado (300 rpm, 500 rpm y 1000 rpm). Se observó una mayor turbulencia con la propela (b) debido a su configuración

## UNPA

geométrica, la cual favorece mayores esfuerzos cortantes, en comparación con la propela (a). A partir de esta observación sobre el perfil de turbulencia, y sabiendo que a viscosidades bajas como la de látex, la turbulencia produce una distribución eficiente de partículas [52], se estableció que la propela (b) sería la que se utilizaría en los diferentes experimentos de dispersión y obtención de nanocompuestos.

### 7.1.2. Método de coagulación del látex

El hule natural es obtenido generalmente coagulando el látex con algún ácido, ya sea ácido fórmico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, sin embargo, cualquiera de estos métodos de coagulación presenta problemas de degradación por bacterias y dan un mal aspecto al hule, además de disminuir considerablemente algunas propiedades, tal como lo reportan Sajeev y col [53]. Por lo tanto, en este trabajo se buscó obtener el hule por medio de un disolvente que permitiera una coagulación adecuada del látex, sin afectar su estructura final. Para ello, se probaron diferentes disolventes tales como: etanol, acetona, cloroformo tolueno y metanol.

De acuerdo a las pruebas realizadas los mejores resultados de coagulación se obtuvieron utilizando metanol. Se observó que la coagulación ocurre inmediatamente cuando el látex entra en contacto con el metanol, esto sucede probablemente debido a que las proteínas responsables de mantener la estabilidad coloidal en el látex [54], se solubilizan en metanol, rompiendo de esta manera la estabilidad coloidal del látex y provocando la precipitación de las macromoléculas del hule natural, tal como se esquematiza en la Figura 7.2. Donde, antes de la coagulación el látex contiene partículas coloidales de hule, dispersadas en agua y estabilizadas con proteínas y fosfolípidos.

Este método de coagulación tiene varias ventajas tales como: evita el uso de ácidos corrosivos; el hule natural que se obtiene es de color blanco y mantiene su color con el tiempo; el metanol que resulta como residuo de la coagulación, puede ser recuperado fácilmente por medio de destilación simple, permitiendo reciclarlo. Por lo tanto, este disolvente fue seleccionado para coagular el hule y los nanocompuestos.

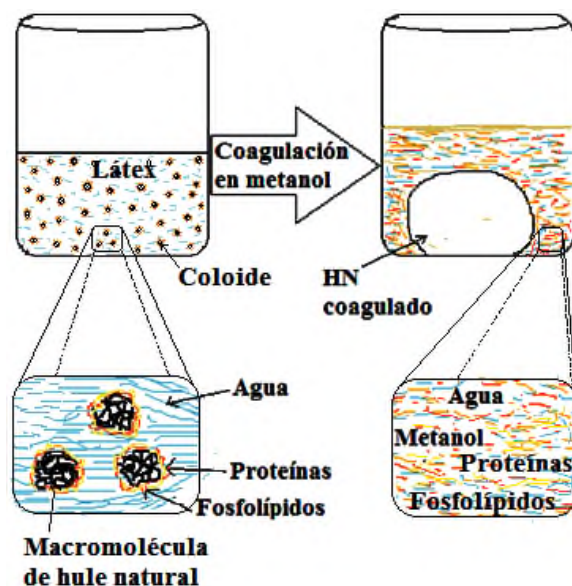


Figura 7.2. Esquema de coagulación del látex en metanol.

### 7.1.3. Análisis del tiempo y velocidad de agitación en el látex

Antes de mezclar el látex con los componentes inorgánicos y agitarlos con la propela de alto esfuerzo de corte para obtener los nanocompuestos, se analizó el tiempo de estabilidad del látex, primero para el látex solo, y segundo para el látex-componentes inorgánicos, bajo diferentes revoluciones por minuto (300 rpm, 500 rpm y 1000 rpm), con la intención de fijar un tiempo límite de trabajo con el cual se aseguraría un mayor tiempo de agitación de la mezcla del látex con los componentes inorgánicos, sin que se generara la coagulación del sistema. Se observó que el tiempo de estabilidad del látex disminuye cuando aumentan las revoluciones por minuto en ambos casos, siendo más pronunciado para el caso látex-componentes inorgánicos tal como se muestra en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1.** Tiempo de agitación del látex de hule natural sin y con componentes inorgánicos, a diferentes revoluciones por minuto con una propela para altos esfuerzos de corte.

Agitación (rpm)	Tiempo de estabilidad del látex solo, (min)	Tiempo de estabilidad del látex-componentes inorgánicos, (min)
300	≈ 240	≈ 90
500	≈ 120	≈ 45
1000	≈ 45	≈ 10 – 15

## UNPA

Dado que la coagulación es un fenómeno que ocurre como efecto de la de-estabilización de las partículas coloidales, la agitación favorece dicha de-estabilización, donde el número de colisiones entre partículas se incrementa al aumentar el número de revoluciones por minuto [55]. La presencia de agentes externos al látex incrementa la desestabilización de las partículas coloidales. Esto indica que los componentes inorgánicos favorecen la coagulación. Por lo tanto, el control de las partículas coloidales es indispensable para mejorar el mezclado entre las macromoléculas de hule y los componentes inorgánicos (dióxido de titanio y arcilla). Esta prueba sirvió para saber el tiempo máximo de agitación y las velocidades de agitación en el proceso de mezclado del látex. Considerando que a mayores revoluciones se mejora el mezclado mecánico por esfuerzos cortantes y turbulencia, pero se genera la rápida coagulación, se debe entonces tomar en cuenta un equilibrio entre estabilidad coloidal y mezclado. De acuerdo al trabajo de Thomas y col. [24], se sabe que si el látex se agita con altas condiciones de turbulencia y energía, sobreviene rápidamente la coagulación, por lo tanto en este caso, tal fenómeno generaría un inconveniente para dispersar los componentes inorgánicos sobre el hule. Tomando en cuenta los resultados, se consideró una agitación del sistema bajo revoluciones por minuto intermedias, de 700 rpm's y 30 minutos de agitación.

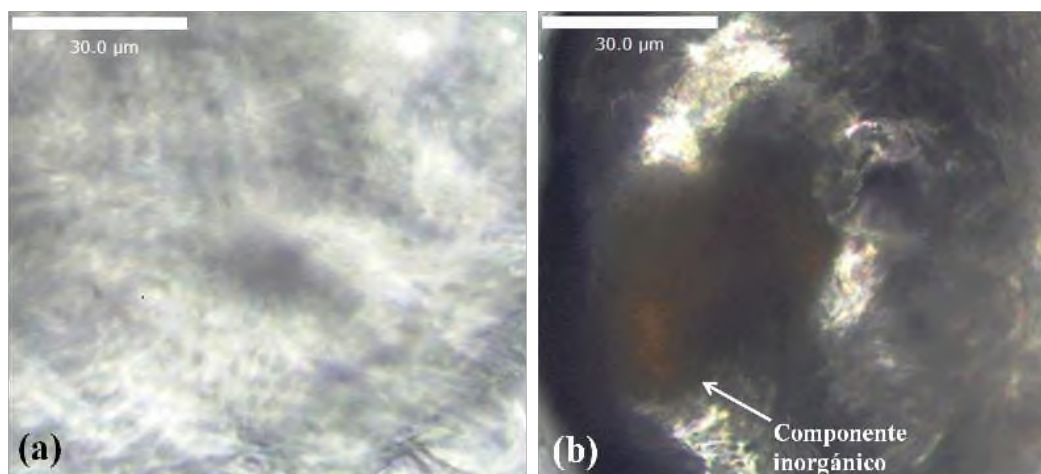
### **7.1.4. Agregado directo de los componentes inorgánicos al látex**

En un primer intento por compatibilizar la arcilla y el  $TiO_2$  con la matriz polimérica del hule natural, los componentes inorgánicos en forma de polvo fueron adicionados al látex (el cual contiene al hule en estado coloidal) de manera directa. Sin embargo, este método generó inconvenientes inmediatos durante el proceso de agitación del sistema, impidiendo obtener una buena dispersión. Esto sucede principalmente porque a altas revoluciones por minuto el sistema coagula rápidamente, tal como se comentó anteriormente, disminuyendo así el tiempo de mezclado. Por el contrario, la agitación a bajas revoluciones por minuto, no permite que los polvos inorgánicos sean dispersados adecuadamente, dado que hay menor turbulencia y por lo tanto disminuyen los esfuerzos de corte en el sistema.

La Figura 7.3 muestra los resultados obtenidos por microscopía óptica de estas pruebas. En la imagen (a) se observa la matriz del hule natural sin componentes inorgánicos, obtenida

## UNPA

como referencia y la imagen (b) muestra a la mezcla de hule natural con los componentes inorgánicos, donde se distinguen aglomerados mayores a 40  $\mu\text{m}$ .



**Figura 7.3.** Micrografías ópticas de: (a) HN y (b) HN-componentes inorgánicos

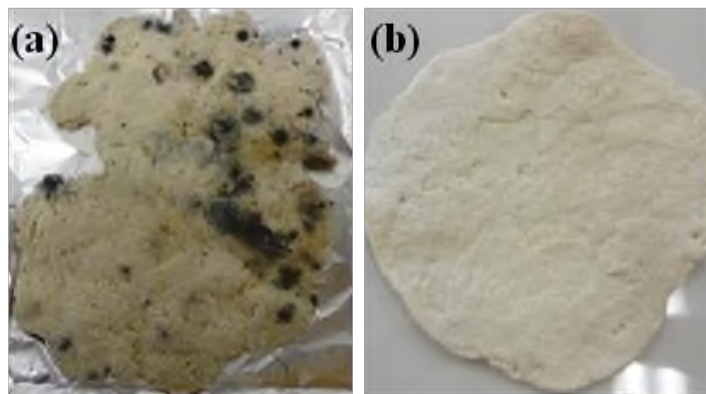
De acuerdo a los resultados, la metodología directa de agregado de los componentes inorgánicos no es conveniente para la obtención de compuestos de hule natural debido a los problemas de coagulación inmediata y/o mala dispersión.

### 7.1.5. Estudio de la degradación bacteriana del hule natural

Simultáneamente, mientras se hacían las pruebas de metodología de agregado directo de los componentes inorgánicos al látex, se observó la presencia de degradación bacteriana en algunas de las muestras de los compuestos obtenidos. Con el objetivo de eliminar este problema se realizó un estudio de comportamiento de las muestras en metanol. En primer lugar, se notó que la degradación bacteriana en las muestras de hule natural, ocurría entre las 15 y 24 horas después de haber coagulado el látex en metanol y de haber sido secado. Por lo tanto, se supone que la degradación sucede probablemente debido a bacterias que ocupan como alimento las trazas de fosfolípidos y proteínas depositadas en la superficie de las muestras del hule natural, dado que la degradación empieza en la superficie de la muestra y posteriormente se propaga sobre el resto de la superficie lentamente, tal como se observa en la Figura 7.4(a). Entonces, lo que se hizo para eliminar completamente este problema, fue reposar las muestras en metanol durante las primeras 24 horas, tiempo

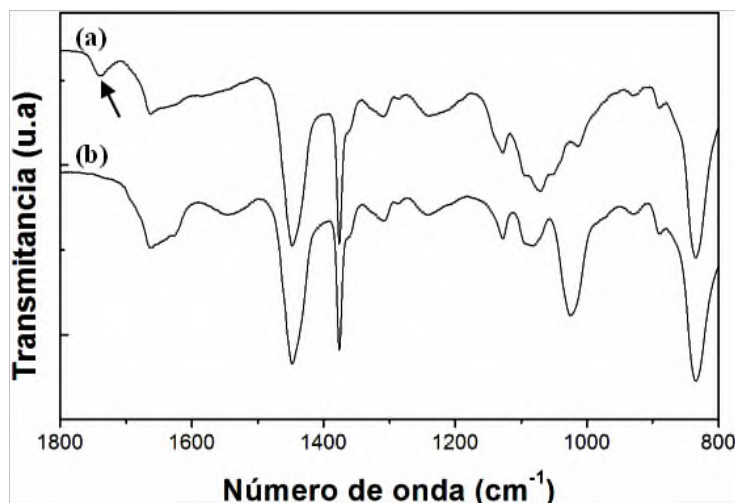
## UNPA

durante el cual se presentaba el problema de degradación bacteriana. Al final de este tiempo, se observó que las muestras permanecían completamente limpias y libres de la degradación bacteriana tal como se muestra comparativamente en la Figura 7.4.



**Figura 7.4.** Fotografías de muestras de hule-componentes inorgánicos: (a) sin reposo en metanol y con degradación bacteriana y (b) con reposo en metanol por 24 horas y sin degradación bacteriana.

Con el fin de profundizar en los resultados visuales de las muestras, se realizaron análisis por espectroscopía infrarroja. En la Figura 7.5 se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras, donde se aprecia que el espectro del HN sin reposo en metanol presenta una banda aproximadamente en  $1738\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), mientras que en el espectro del HN reposado en metanol no se observa esta banda. La desaparición de la banda del grupo carbonilo fue observado también por Jitlada Sansatsadeekul y col' [54], quienes hicieron una desproteización y extracción de fosfolípidos asociados a las partículas de hule natural y determinaron que la ausencia del grupo carbonilo presente en  $1738\text{ cm}^{-1}$  indica la extracción de los fosfolípidos del hule asociados a las macromoléculas del hule natural. Por lo tanto, con base en los resultados y en la referencia se deduce que la muestra de hule reposado en metanol por 24 horas no mantiene residuos de proteínas ni de fosfolípidos, al menos en la superficie, ya que el tiempo de permanencia en el disolvente es suficiente para desproteizar al hule natural y como consecuencia esta metodología genera una protección antibacteriana al hule natural.



**Figura 7.5.** Espectros por FTIR de: (a) HN sin reposar en metanol y (b) HN reposado en metanol durante 24 horas.

De acuerdo a los resultados previos, se utilizó el proceso de coagulación en metanol reposado por 24 horas en el desarrollo de obtención de los compuestos y nanocompuestos.

#### **7.1.6. Miscibilidad o dispersión de la arcilla, el $\text{TiO}_2$ y el látex, en algunos disolventes y medios dispersantes**

Sabiendo que el método de agregación directa de los componentes inorgánicos al látex no es viable para la obtención de nanocompuestos, se hicieron pruebas para dispersar los componentes inorgánicos en algún medio adecuado, previamente al mezclado con el látex. Mantenido el objetivo de romper los aglomerados de los componentes inorgánicos, hasta obtener el tamaño mínimo posible de estos. Además, no se pasó por alto que el medio dispersante tendría que ser compatible con el látex, para facilitar la mezcla de los dos sistemas.

Se utilizaron algunos disolventes disponibles, con el fin de determinar de manera cualitativa la miscibilidad o dispersión fina de los componentes inorgánicos C20A, C30B,  $\text{TiO}_2$  y el látex. Los resultados son mostrados en la Tabla 7.2.1. Adicionalmente, se probó el uso de glicerol como agente dispersante, dado que en trabajos paralelos sobre nanocompuestos de almidón/arcilla resultó muy conveniente para la dispersión de la arcilla [56, 57].

**Tabla 7.2.** Pruebas de dispersión o solubilidad de los componentes inorgánicos y el látex en diferentes medios.

Dispersión	Agua	Xileno	Tolueno	Hexano	Acetona	Benceno	Glicerol
C20A	Nula	Alta	Alta	Baja	Nula	Baja	Baja
C30B	Nula	Alta	Alta	Baja	Baja	Baja	Alta
TiO <sub>2</sub>	Baja	Nula	Nula	Nula	Baja	Baja	Alta
Látex	Alta	Nula	Nula	Nula	Nula	Baja	Alta

De los resultados mostrados en la Tabla 7.2 se observó que el glicerol fue el más adecuado para generar simultáneamente miscibilidad o dispersión tanto con los componentes inorgánicos como con el látex. No obstante, solo la arcilla organomodificada denominada C30B mostró una alta dispersión comparada con la arcilla denominada C20A.

Se deduce que la preferencia de dispersión del glicerol hacia la arcilla C30B recae en la posible compatibilidad debido a las especies  $^-OH$  presentes tanto en la arcilla C30B como en el glicerol. Se considera también, que la dispersión fina del TiO<sub>2</sub> en el glicerol se debe esencialmente a las características hidrofílicas de las partículas de TiO<sub>2</sub> que permiten interacciones débiles de fuerzas de van der Waals, formación de puentes de hidrógeno y/o enlaces de coordinación, con pequeñas moléculas que contienen grupos funcionales tales como  $^-OH$  que están presentes en alcoholes, ácidos etc., tal como lo reporta Ling y col [58]. Otra posibilidad, es la generación del fenómeno de adsorción química entre el glicerol y la superficie del TiO<sub>2</sub>, tal como lo propone Serpone y col. [59]. La miscibilidad entre el látex y el glicerol se observó inmediatamente después de mezclar ambos componentes, la mezcla presentó un color brillante y el sistema se mantuvo estable aun con agitación. Esto proporciona indicios de que el glicerol no afecta notablemente la estabilidad coloidal del látex. La miscibilidad entre el látex y el glicerol es discutida con base en la compatibilidad debida al carácter hidrofílico del glicerol y al carácter anfifílico de los componentes que mantienen la estabilidad coloidal de las partículas de hule en el látex (proteínas y fosfolípidos), además de la parcial miscibilidad que tiene el glicerol y el agua, esta última presente en el látex.

## UNPA

Con base en los resultados anteriores, se estableció el glicerol como el medio dispersante para la obtención de los nanocompuestos. Se fijó el uso de la arcilla C30B, debido a su mayor dispersibilidad en glicerol y a su potencial interacción del grupo orgánico (el cual está ligado a las nanoláminas y ubicado en las galerías interláminares) con el hule natural.

### 7.1.7. Dispersión de los componentes inorgánicos C30B y TiO<sub>2</sub> en glicerol

Una vez que se estableció un medio que permite una adecuada compatibilidad con el látex, la arcilla C30B y el TiO<sub>2</sub>, el siguiente paso fue analizar la dispersión de estos componentes inorgánicos tipo polvo por medio de agitación mecánica utilizando la propela que genera altos esfuerzos de corte. Para ello, se realizaron pruebas de viscosidad del medio dispersado arcilla-dióxido de titanio sobre glicerol a diferentes tiempos, en un reómetro Brookfield Viscometer DV-II + Pro, a temperatura ambiente.

**Tabla 7.3.** Datos de viscosidad de los componentes inorgánicos C30B and TiO<sub>2</sub> dispersados en glicerol.

Glicerol		Glicerol/(C30B-TiO <sub>2</sub> )								
Tiempo (min)	0	0	30	60	90	120	150	180	195	210
Viscosidad (Pa·s)	0.0031	0.0105	0.0076	0.0058	0.0041	0.0041	0.0040	0.0040	0.0033	0.0033

La Tabla 7.3 muestra los resultados de viscosidad, donde la viscosidad del glicerol sin componentes inorgánicos es de 0.0031 Pa·s. Esta viscosidad aumenta hasta 0.0105 Pa·s inmediatamente después de agregarle los componentes inorgánicos (1 % de TiO<sub>2</sub> y 4 % de C30B). Este aumento de viscosidad indica que las partículas de tamaño milimétrico de los componentes inorgánicos son lo suficientemente grandes como para generar resistencia al flujo del glicerol. Cuando el sistema (C30B-TiO<sub>2</sub>)/Glicerol es agitado, la viscosidad disminuye con respecto al tiempo. Es interesante observar que por encima de los 195 minutos de agitación, la viscosidad del sistema disminuye hasta un valor muy cercano de la viscosidad del glicerol solo (sin componentes inorgánicos). Se deduce que la agitación del sistema con la propela de generación de alto esfuerzo de corte, provoca eficazmente la disminución del tamaño de grano del componente inorgánico tipo polvo desde el tamaño

## UNPA

milimétrico hasta un rango de tamaños micrométricos y agregados nanométricos, donde, el nuevo tamaño de grano ya no es capaz de influir considerablemente en la viscosidad del glicerol.

Estos resultados mostraron que es viable la obtención de una dispersión muy fina de los componentes inorgánicos en glicerol. Además, son importantes porque prometen mayor facilidad de mezclado entre el látex y los componentes inorgánicos, dado que el tamaño de las partículas está ventajosamente en escalas muy pequeñas, facilitando la obtención de los nanocompuestos. Por lo tanto, a partir de los resultados de viscosidad se acondicionó el tiempo de dispersión del sistema (C30B-TiO<sub>2</sub>)/Glicerol, manteniéndolo constante para todos los experimentos.

Con el fin de observar la morfología de la dispersión C30B-TiO<sub>2</sub> sobre glicerol, se realizaron pruebas en microscopía óptica, para verificar la eficacia de dispersión que tiene la propela utilizada y además para identificar si la morfología observada por este medio, se mantiene o cambia una vez producidos los nuevos materiales. La Figura 7.6. Muestra las imágenes por microscopía óptica por separado de los componentes inorgánicos sobre el glicerol y el comparativo con la dispersión C30B-TiO<sub>2</sub> sobre glicerol. Se observa en la Figura 7.6(a) correspondiente a la dispersión arcilla-glicerol que la arcilla se rompe en partículas cada vez más pequeñas, aunque aglomerados de gran tamaño todavía permanecen en el medio dispersante. En contraste, el dióxido de titanio se dispersa mejor (ver Figura 7.6(b)), sistema dióxido de titanio-glicerol). El tamaño de los agregados de dióxido de titanio es mucho menor que los de la arcilla, aunque algunos aglomerados de aproximadamente 5 μm son observados. No obstante, este resultado indica que el glicerol dispersa preferentemente al dióxido de titanio que a la arcilla. La Figura 7.6(c) muestra el tamaño comparativo entre los agregados pequeños de dióxido de titanio y los aglomerados grandes de arcilla (indicados con las flechas) en el sistema arcilla-dióxido de titanio sobre glicerol. De acuerdo a lo mostrado en las imágenes por microscopía óptica, se considera que el rompimiento de aglomerados relativamente grandes (>10 μm) de arcilla hasta aglomerados micrométricos (1 a 10 μm) y/o nanométricos tipo tactoides (0.05 a 1 μm) [16,

17] es causada preferentemente por los altos esfuerzos cortantes provocados por la propela dispersante del mezclador mecánico.

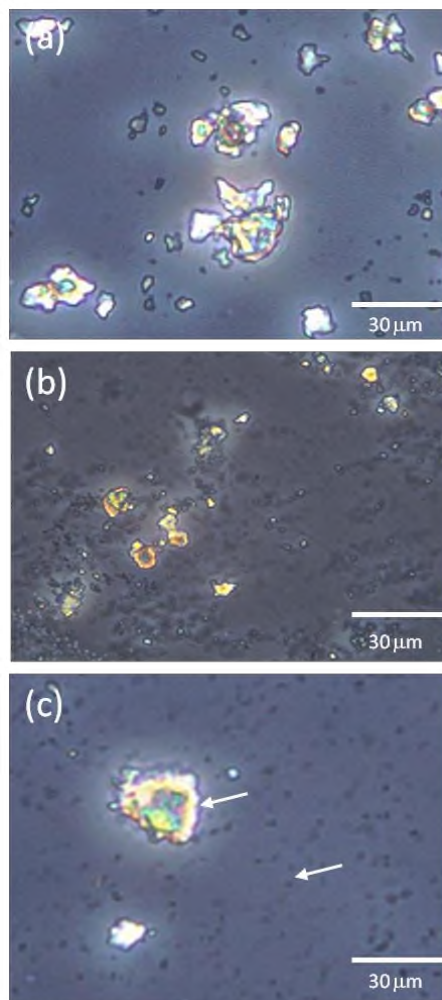


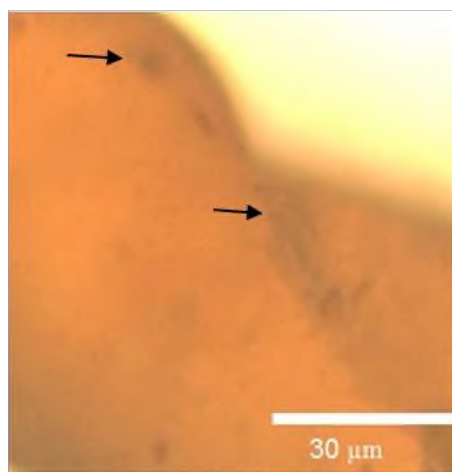
Figura 7.6. Microscopía óptica por contraste de fases de la dispersión de: (a) C30B en glicerol, (b)  $\text{TiO}_2$  en glicerol y (c) C30B- $\text{TiO}_2$  en glicerol.

### 7.1.8. Relación de mezclado entre el látex y glicerol

Se realizaron pruebas de mezclado entre el látex y el sistema disperso (C30B- $\text{TiO}_2$ )/Glicerol a determinadas proporciones, con la intención de establecer la cantidad de glicerol que las cadenas poliméricas del hule natural presentes en el látex son capaces de soportar, sin que el sistema disperso se quede en el residuo acuoso, después de coagular. Se probaron las relaciones 1:1, 2:1 y 3:1 de látex:sistema disperso. De las tres relaciones evaluadas, la relación 3:1 mostró la menor cantidad de pérdida del sistema disperso con

## UNPA

aproximadamente el 1 %. Se infirió que si no hay pérdida considerable del glicerol mediante la relación 3:1 látex:sistema disperso, entonces no existe pérdida de los componentes inorgánicos y se garantiza que todo el contenido de los componentes inorgánicos quede en el hule natural. Mediante microscopía óptica, se observaron las mezclas ya coaguladas y secadas, obtenidas con la relación 3:1. En la Figura 7.7, se observan algunos aglomerados de diferentes tamaños, indicados por las flechas, algunos de 3 y 5  $\mu\text{m}$  de largo, otros de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de largo por 3  $\mu\text{m}$  de ancho. En la imagen también se observan otros sectores de la matriz polimérica donde hay ausencia de los componentes inorgánicos, al menos no detectados por esta técnica.



**Figura 7.7.** Microscopía óptica de la muestra HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G), usando la relación látex glicerol 3:1.

De acuerdo, a los resultados se determinó que la relación 3:1 entre el látex y el sistema disperso (C30B-TiO<sub>2</sub>)/G, es adecuado para la obtención de los nanocompuestos.

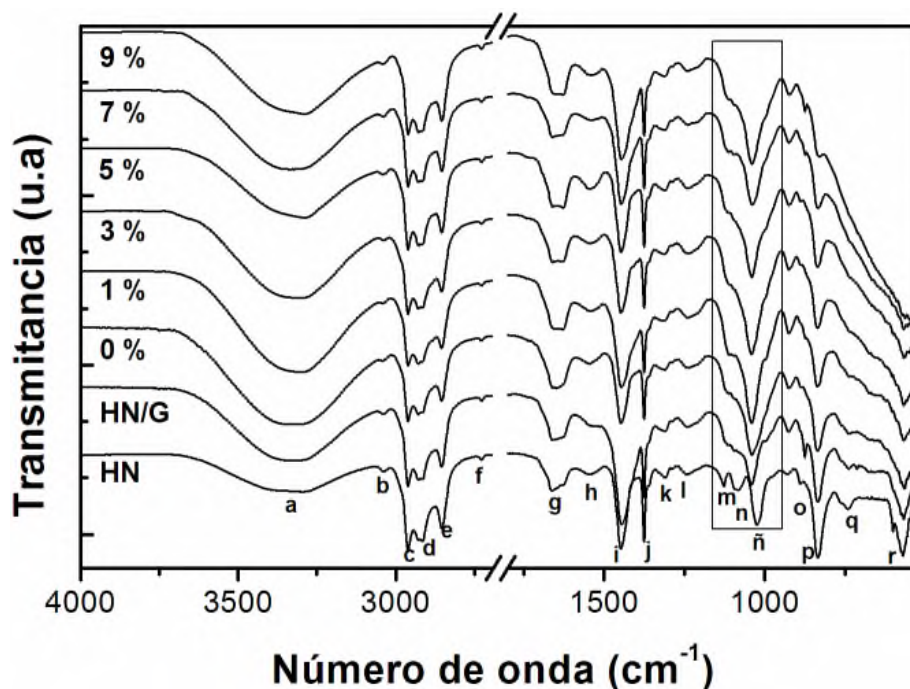
Hasta esta parte se han presentado y discutido las pruebas preliminares que se realizaron antes de proceder directamente a la obtención de los nanocompuestos, cada una de ellas condujeron a identificar adecuadas condiciones de procesamiento para facilitar la obtención de los nanocompuestos. A las condiciones de procesamiento establecidas, se llevo a cabo la obtención de la mezcla HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) bajo contenidos de 1, 3, 5, 7, y 9 % en peso de TiO<sub>2</sub>, considerando que los componentes inorgánicos son primeramente dispersados en glicerol y después, el sistema disperso es mezclado con el hule, vía látex.

## 7.2. Morfología y análisis estructural de los nanocompuestos HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G)

Una vez obtenidos los nanocompuestos, se caracterizaron por diferentes técnicas. En esta sección se discuten los resultados del estudio morfológico y estructural de los nanocompuestos HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) en función del contenido de dióxido de titanio.

### 7.2.1. Análisis Estructural

Para identificar posibles interacciones entre los componentes que conforman los materiales, se realizó el análisis por espectroscopia infrarroja. (Figura 7.8). Dado que se analiza el comportamiento del compuesto en función del contenido de TiO<sub>2</sub>, se describen las bandas a partir de la comparación con los espectros de referencia, siendo estos últimos HN, HN/G y HN/(C30B/G).



**Figura 7.8.** Espectros de FTIR de las referencias HN, HN/G y el compuesto HN/(C30B/G) denotado como 0 % de TiO<sub>2</sub>, y el nanocompuestos HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con el porcentaje en peso de TiO<sub>2</sub> señalado.

La Tabla 7.4 describe las bandas características de la estructura molecular del hule natural y otras bandas correspondientes a biomoléculas asociadas a las cadenas macromoleculares del hule natural, denotadas por las letras h, k, l y m, indicadas en el espectro del HN. Estas bandas pertenecen a grupos funcionales de moléculas tales como el acilglicerol y

## UNPA

fosfolípidos, las cuales han sido identificadas por Tarachiwin y col. [60], y a proteínas, identificadas por Rippel y col. [61]. Es importante mencionar, que estas moléculas (acilglicerol, y fosfolípidos) están ligadas al final de la cadena del hule natural y presumiblemente en alguna determinada proporción son responsables del entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas del hule y consecuentemente pueden mejorar parte de las propiedades mecánicas del hule natural, tal como lo reporta Karino y col. [62], quienes determinaron que las propiedades mecánicas del hule natural disminuyen cuando esta desproteínizado. Aunado a esto, estas biomoléculas tienen propiedades anfifílicas y pueden estar propensas a situarse en la zona interfacial hule natural-partículas inorgánicas [61], funcionando como agentes compatibilizantes.

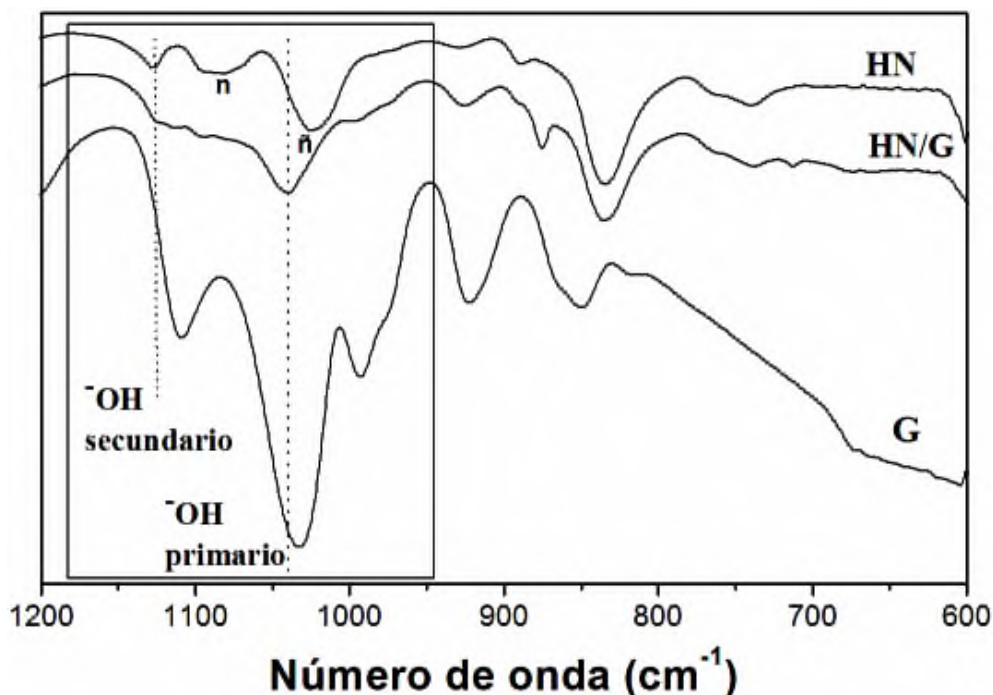
**Tabla 7.4.** Asignación de grupos funcionales a las bandas del espectro de infrarrojo (HN).

Banda	No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación del grupo funcional
a	3335	OH
b	3036	estiramiento de =C-H
c	2960	estiramiento asimétrico de -CH <sub>3</sub>
d	2925	estiramiento asimétrico de -CH <sub>2</sub> -
e	2853	estiramiento simétrico de -CH <sub>2</sub> -
f	2726	estiramiento de CH <sub>2</sub> C=CH <sub>3</sub>
g	1665	estiramiento de C=C
h	1545	amida acíclica secundaria, deformación de NH y estiramiento de CN
i	1447	deformación de -CH <sub>2</sub> -
j	1375	deformación de -CH <sub>3</sub>
k	1309	banda característica del grupo ester de un ácido alifático $\alpha,\beta$ insaturado
l	1240	estiramiento asimétrico de fosfolípidos ligados al final de la cadena del HN[58]
m	1132	estiramiento asimétrico de C-O-C
n	1083	estiramiento de C-O de alcohol primario
ñ	1023	estiramiento de C-OH de alcohol primario
o	894	aleteo de -CH <sub>3</sub> en CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )
p	830	deformación fuera del plano de =C-H
q	735	sobretono de alqueno cis C=C
r	567	deformación de la cadena principal del hule natural C-C-C-C

Comparando las bandas del espectro correspondiente a HN/G con el de HN, de la Figura 7.8, se observa que las bandas identificadas como m y n desaparecen y en su lugar aparecen una banda en aproximadamente 1033 cm<sup>-1</sup> y un hombro en 1117 cm<sup>-1</sup>, los cuales pertenecen a los alcoholes primarios y secundarios respectivamente, provenientes del glicerol. Este

## UNPA

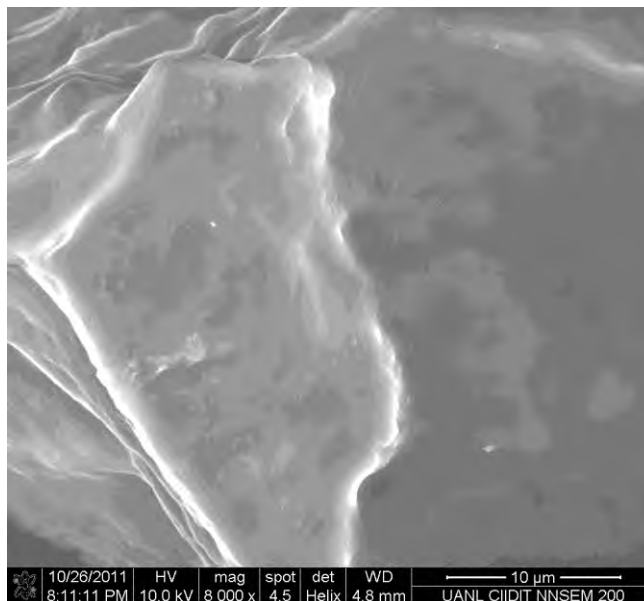
cambio es enfatizado con el rectángulo trazado en la misma figura. Este resultado indica que el glicerol está alojado en la matriz polimérica del HN, garantizando la compatibilidad con el hule. Se propone que esta compatibilidad es debido a posibles interacciones entre los grupos hidrofílicos del glicerol y el carácter anfifílico de las biomoléculas asociadas a las cadenas del HN, tal como se mencionó anteriormente y de acuerdo a lo reportado por Arrieta y col [63], quienes trabajaron utilizando glicerol como plastificante al mezclarlo con un biopolímero, para obtener biopelículas. Los autores determinaron que la compatibilidad entre el glicerol y el biopolímero se debe a las interacciones proteínas-glicerol, al identificar en el espectro de infrarrojo de las biopelículas, las señales de alcoholes primarios y secundarios del glicerol, tal como se observa en el presente trabajo. Adicionalmente, los autores comprobaron la compatibilidad por medio de microscopía electrónica de barrido, al observar un material completamente homogéneo. Aún cuando la propuesta de interacción descrita por el reporte anterior es válida, en nuestro caso, proponemos además otra alternativa de compatibilidad, basada en la formación de puentes de hidrógeno entre los hidroxilos del glicerol y el grupo insaturado del hule C=C, ya que este último puede actuar como aceptor de protones [64]. Con el fin de profundizar en el comportamiento de compatibilidad hule natural-glicerol y establecer la naturaleza de las posibles interacciones relacionadas con la compatibilidad, se analizaron los espectros de infrarrojo del hule natural y hule natural/glicerol, con el glicerol solo, ver Figura 7.9. Es notable que los picos de los hidroxilos primarios y secundarios del glicerol (G) y hule natural (HN), son desplazados a mayor frecuencia cuando el glicerol está mezclado con el hule natural (HN/G) , además se observa que el hidroxilo secundario del glicerol se ensancha cuando está presente en (HN/G). De acuerdo a lo reportado por Silverstein y col. [64], quienes establecen que el desplazamiento a mayor frecuencia y ensanchamiento de estas bandas se observa cuando ocurre la formación de puentes de hidrógeno entre un grupo donador de protones (grupos carboxílicos, hidroxilos, aminas o amidas) y un grupo aceptor de protones (oxígeno, dobles enlaces, nitrógenos y halógenos).



**Figura 7.9.** Espectro de FTIR del HN, HN/G y glicerol solo.

Por lo tanto, se propone que la compatibilidad del glicerol con el hule natural está basada de acuerdo a dos premisas: a interacciones tipo puente de hidrógeno entre los hidroxilos del glicerol y los dobles enlaces del hule natural y a interacciones de los grupos hidrofílicos del glicerol con las biomoléculas asociadas al hule natural.

Para respaldar lo establecido anteriormente respecto a compatibilidad entre glicerol y hule. La Figura 7.10 muestra la micrografía del compuesto HN/G obtenida por microscopía electrónica de barrido, donde es evidente la homogeneidad en el compuesto, garantizando que el glicerol y el hule natural funcionan como una única matriz, donde los componentes inorgánicos son soportados o dispersados.



**Figura 7.10.** Micrografía por SEM del HN/G.

A partir de la compatibilidad HN/G discutida anteriormente y considerando el sistema como matriz, se analiza el comportamiento morfológico de los nanocompuestos obtenidos.

Volviendo a la Figura 7.8, donde se muestra el espectro de infrarrojo denominado 0 % que pertenece al nanocompuesto HN/(C30B/G), se observa que sus bandas no muestran cambios significativos con respecto a las bandas características del HN/G. Esto indica que la arcilla C30B no afecta la miscibilidad del compuesto HN/G y que debido a su baja concentración, las intensidades de las bandas son débiles ó están sobrelapadas con las señales del HN/G, por ejemplo; el pico característico en  $1045\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al grupo Si-O de la arcilla no se observa, porque está sobrelapado con la banda del alcohol primario del HN/G, la cual resulta más intensa. En el caso de los espectros (1-9 %), los cuales pertenecen al nanocompuesto H/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con diferente contenido de TiO<sub>2</sub>, se observa una formación sobresaliente de una banda ancha, que va desde aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$  hasta  $500\text{ cm}^{-1}$  y es atribuida principalmente al grupo funcional Ti-O-Ti del dióxido de titanio presente. No obstante, Deng y col. [65], propusieron que esta banda indica un comportamiento de interacción entre el componente inorgánico y la matriz polimérica. Otros autores han reportado también la observación de esta banda en la formación de nanocompuestos polímero/TiO<sub>2</sub> [66, 67]. Es importante mencionar que en

## UNPA

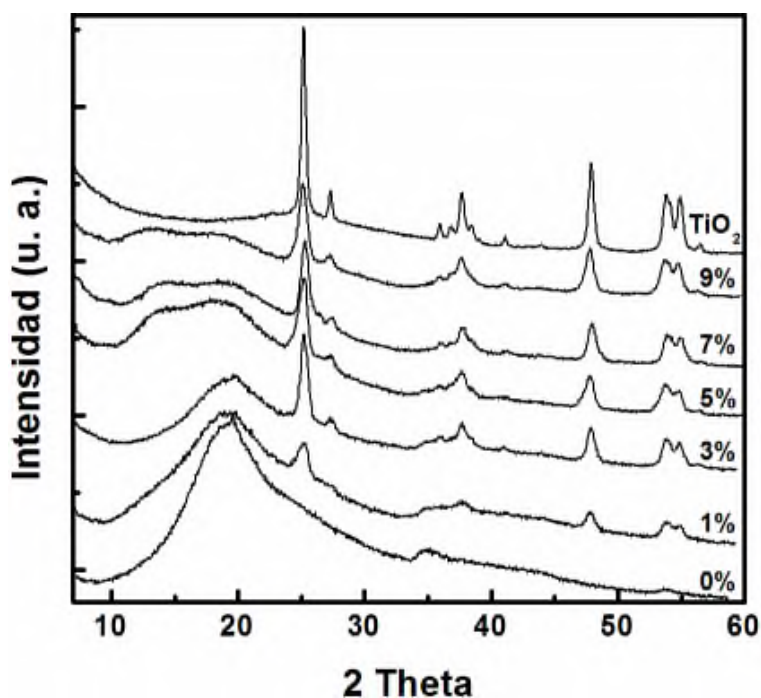
estos reportes, el común denominador en los métodos de obtención de los nanocompuestos es la modificación química de la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , generalmente con grupos aminos o grupos organosilanos, con la intención de que estos grupos reaccionen químicamente con los sitios reactivos del polímero, utilizado este último como soporte. Por otro lado, es importante observar que dicha banda, aumenta su intensidad con el incremento del porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$ . Esto indica claramente que el componente inorgánico está realmente contenido en la matriz polimérica y que su concentración se mantiene.

De acuerdo a la evidencia por FTIR, se puede proponer que las cadenas poliméricas de la matriz del hule natural están interactuando con la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Esta interacción es debido probablemente a enlaces de puente de hidrógeno generados entre los grupos  $\text{OH}^-$  del  $\text{TiO}_2$  y los dobles enlaces del *cis*-isopreno del hule, ayudados por las biomoléculas presentes en el hule natural. Adicionalmente, el glicerol se comporta como un grupo modificante de la superficie del  $\text{TiO}_2$ , tal como lo hacen los grupos aminos y organosilanos previamente reportados.

Por otro lado, además de las interacciones mencionadas anteriormente, existe una alta posibilidad de que se produzcan interacciones entre los componentes inorgánicos presentes en el nanocompuesto HN/(C30B- $\text{TiO}_2$ /G), dado que estos componentes inorgánicos tienen grupos con un alto potencial para interacciones químicas [68]. Por un lado, con lo que respecta a la arcilla, se sabe que contiene grupos  $\text{OH}^-$  contenidos tanto en el modificante orgánico hospedado en las galerías de la arcilla (ver Tabla 6.2) como en la capa intermedia del silicato 2:1 (ver Figura 5.6), y grupos silicatos Si-O derivados de la estructura tetraédrica de óxido de silicio. Por otra parte, se sabe que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  aparte de tener el enlace Ti-O también contienen grupos  $\text{OH}^-$  en la superficie. De tal manera, que si ocurriera algún tipo de interacción entre ellos, se esperaría que los espectros de infrarrojo mostrados en la Figura 7.8 (desde (1 %) hasta (9 %)) generaran alguna señal característica de dicha interacción. Esta señal característica debería mostrarse en aproximadamente  $1030 \text{ cm}^{-1}$  tal como se reporta en el trabajo de Lin y col- [58], quienes mencionan que esta banda es atribuida a la interacción del enlace covalente Ti-O-Si, dado principalmente entre el enlace Si-O del grupo organosilano y la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Como ya se mencionó

anteriormente, es probable que los espectros de infrarrojo del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) presenten esta señal a 1030 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, no es posible observarla debido a la mayor intensidad de la banda del grupo hidroxilo del glicerol que aparece exactamente en 1035 cm<sup>-1</sup>.

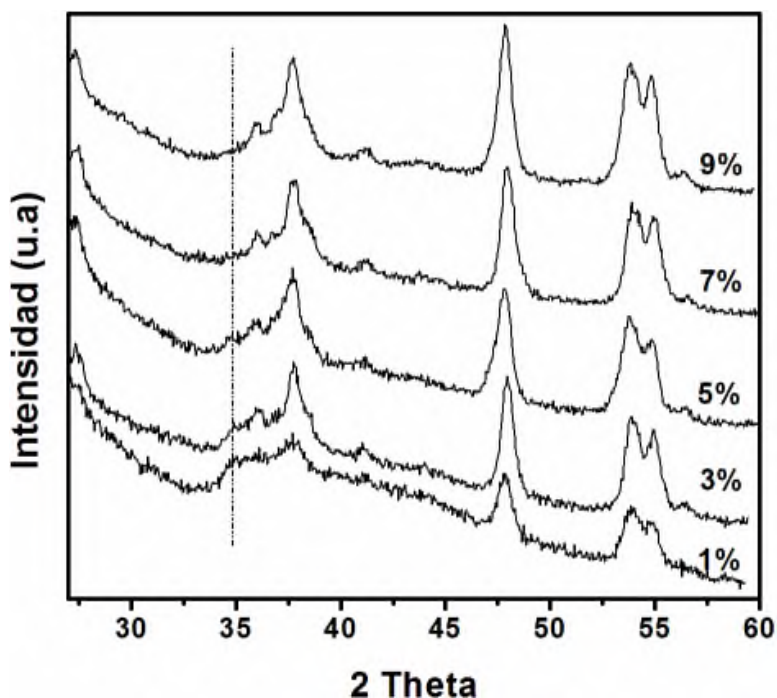
De acuerdo a la discusión anterior, no fue posible identificar algún tipo de interacción entre los componentes inorgánicos C30B y TiO<sub>2</sub> con la espectroscopía infrarroja. Por lo tanto, los compuestos fueron estudiados por otras técnicas analíticas tales como el DRX y el SEM. La Figura 7.11 muestra tanto los patrones de difracción de rayos-X de los nuevos materiales como de las referencias.



**Figura 7.11.** Difractogramas por XRD del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con el contenido de TiO<sub>2</sub> indicado. Considerando que el 0 % es HN/(C30B/G).

En el difractograma correspondiente solo al TiO<sub>2</sub>, se observan los picos característicos de la fase anatasa en  $2\theta = 25.1^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 54.0^\circ$  y  $55.0^\circ$  los cuales están relacionados a los planos (101), (004), (200), (105) y (211) respectivamente [69]. También, se observan los picos característicos de la fase rutilo, de los cuales el pico más intenso se encuentra en  $2\theta = 27.4^\circ$ . En el otro extremo de los difractogramas se observan las señales del compuesto

HN/(C30B/G) sin  $\text{TiO}_2$ . El halo amorfo del hule cubre la señal más intensa de la arcilla, la cual está aproximadamente en  $2\theta = 20^\circ$ . Otro pico correspondiente a la geometría estructural de las placas de la arcilla esta en aproximadamente  $2\theta = 35^\circ$ . Esta señal es distinguible en los difractogramas hasta el 3 % de  $\text{TiO}_2$ . Después, la evolución de uno de los picos característicos del  $\text{TiO}_2$  a  $2\theta = 37.8^\circ$  se vuelve predominante. Esto puede ser debido a que el contenido de  $\text{TiO}_2$  se vuelve mayor que el de la arcilla y además, la señal de la arcilla a este valor de  $2\theta$  no es la de mayor intensidad. La Figura 7.12, amplía los difractogramas en esta zona para hacer notar este comportamiento.



**Figura 7.12.** Difractogramas ampliados de los nanocompuestos HN/(C30B- $\text{TiO}_2$ /G).

Lo anterior, también se puede deducir comparando la relación en peso  $\text{TiO}_2$ /Arcilla para cada nanocompuesto. Sabiendo que el porcentaje en peso de la arcilla es constante (4% en peso), la relación para cada nanocompuesto está dada de la siguiente manera: 20/80 para el nanocompuesto con 1 % de  $\text{TiO}_2$ , 43/57 para el de 3 %, 55/45 para el de 5 %, 64/36 para el de 7% y 70/30 para el de 9% de  $\text{TiO}_2$ . Un comportamiento similar fue observado por Kun y col [70], en mezclas de  $\text{TiO}_2$ /Arcilla con diferente relación de peso. Donde, la señal de la arcilla desapareció a una relación de 66/34, coincidiendo cercanamente con nuestros resultados.

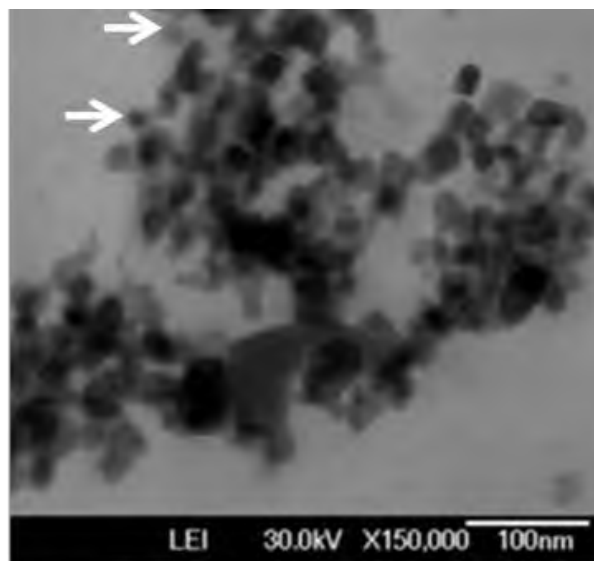
## UNPA

Por otra parte, la señal que determina si una arcilla está intercalada se localiza a bajos ángulos, menores a  $10^\circ$ . Esta señal corresponde al plano (001). Para el caso de la arcilla C30B, el pico está en  $2\theta = 4.7^\circ$  y corresponde a un valor  $d_{001} = 18.4 \text{ \AA}$  [71]. Para este análisis, y debido al alcance permitido del equipo de rayos-X y al comportamiento amorfo del hule, las muestras fueron analizadas por encima de  $5^\circ$ .

Uno de los resultados más interesantes observados en los difractogramas de la Figura 7.11, es que a medida que se incrementa el dióxido de titanio, la señal ancha en  $2\theta = 20^\circ$  se vuelve de menor intensidad, y aparentemente se inclina hacia ángulos más bajos y se divide en dos señales no bien definidas, hasta casi volverse lineal con 9 % de  $\text{TiO}_2$ . Considerando, que esta señal amplia corresponde al halo amorfo de hule, su disminución puede ser un indicativo de que el dióxido de titanio está finamente disperso en la matriz de hule generando un carácter mayormente cristalino al nanocompuesto. Otro punto a resaltar es que el pico en  $2\theta = 27.4^\circ$  que define a la fase rutilo comienza a visualizarse hasta el 3 % de  $\text{TiO}_2$ . El hecho de que no se observe al 1 % es probablemente debido a la relación anatasa/rutilo, la cual es alta, por lo que bajo esta concentración solo puede ser posible visualizar las señales correspondientes a la fase de anatasa. Es importante hacer notar que la relación anatasa/rutilo no se modifica con la presencia del hule ni con la propuesta de dispersión del  $\text{TiO}_2$  sobre el hule. Esto indica que no hay cambios en la geometría estructural de las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

### 7.2.2. Análisis Morfológico

Para conocer la morfología de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido con modo de transmisión. La Figura 7.13 muestra una micrografía, donde es posible observar la forma y el tamaño de las nanopartículas de aproximadamente 25 nm (indicadas con las flechas), así como la aglomeración de éstas, esto último conlleva a la formación de partículas macroscópicas tipo polvo ( $\text{TiO}_2$  comercial).

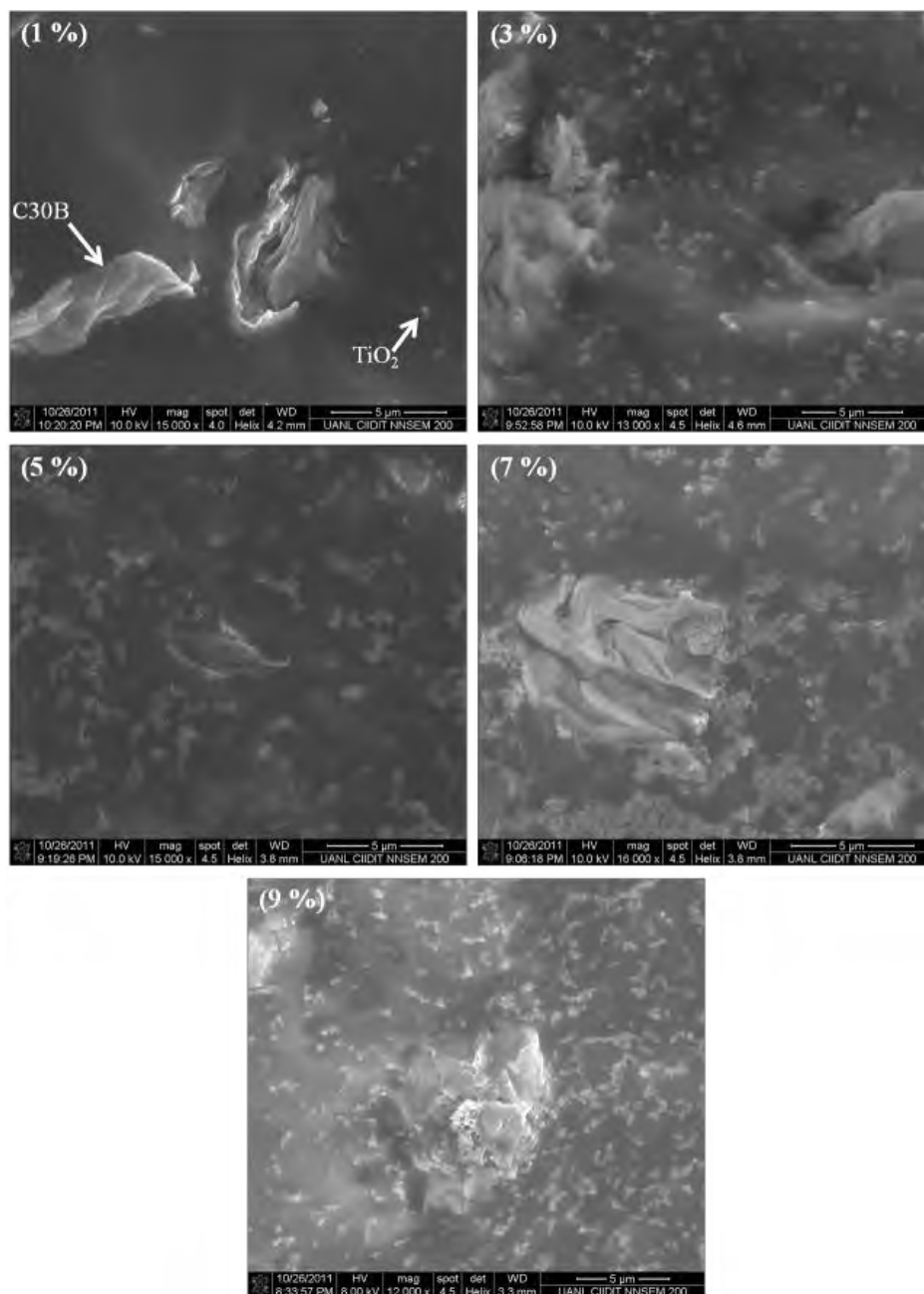


**Figura 7.13.** Micrografía por STEM de TiO<sub>2</sub> dispersado en acetona y con agitación ultrasónica.

Los nanocompuestos HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) fueron observados por microscopía electrónica de barrido (SEM) en lugar de TEM, dado la dificultad para preparar cortes ultradelgados criogénicos. Cabe aclarar que las micrografías exponen el corte transversal de las muestras, después de haber sido fracturadas en estado criogénico. Por lo tanto, el área de los agregados de arcilla que se observan en las micrografías, es una fracción cortada de lo que originalmente fuese el volumen de un aglomerado de la arcilla en la muestra. La Figura 7.14 muestra las micrografías correspondientes desde el 1 % hasta el 9 % de TiO<sub>2</sub> indicados. En todas las micrografías se observan aglomerados de arcilla de distintos tamaños, y partículas de TiO<sub>2</sub> individuales y agrupadas en agregados de tamaños mucho menores a los aglomerados de la arcilla (indicado por las flechas). Es evidente la diferencia en el contenido de TiO<sub>2</sub>. Mientras que en la micrografía con el 1 %, la cantidad de partículas de TiO<sub>2</sub> observables es baja, para el 7 y 9 % es considerable. Esto es indicativo de que durante la coagulación los componentes inorgánicos permanecen con el hule y no con el metanol. También, se evidencia que algunas partículas de TiO<sub>2</sub> están colocadas en el contorno de los aglomerados de la arcilla. Para el caso de los nanocompuestos con 7% y 9% en peso de TiO<sub>2</sub>, la superficie de los aglomerados de arcilla está completamente rodeada por agregados de TiO<sub>2</sub>. De acuerdo a estos resultados, se considera que las partículas de TiO<sub>2</sub> preferentemente interactúan con la arcilla. Además, se puede deducir que

## UNPA

una vez unidos estos componentes inorgánicos, permanecen dentro de la matriz de hule natural.

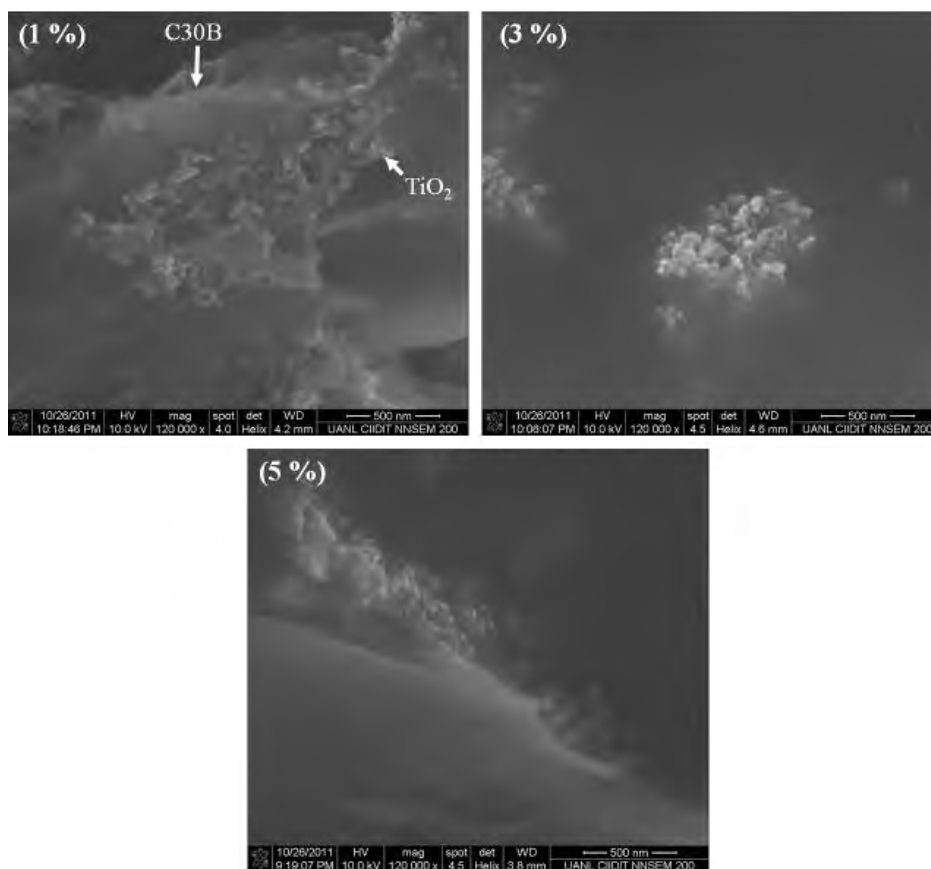


**Figura 7.14.** Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con contenidos 1, 3, 5, 7 y 9 % en peso de TiO<sub>2</sub>.

Con el fin de establecer acertadamente la preferencia de interacción entre los componentes inorgánicos, la Figura 7.15 muestra micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-

## UNPA

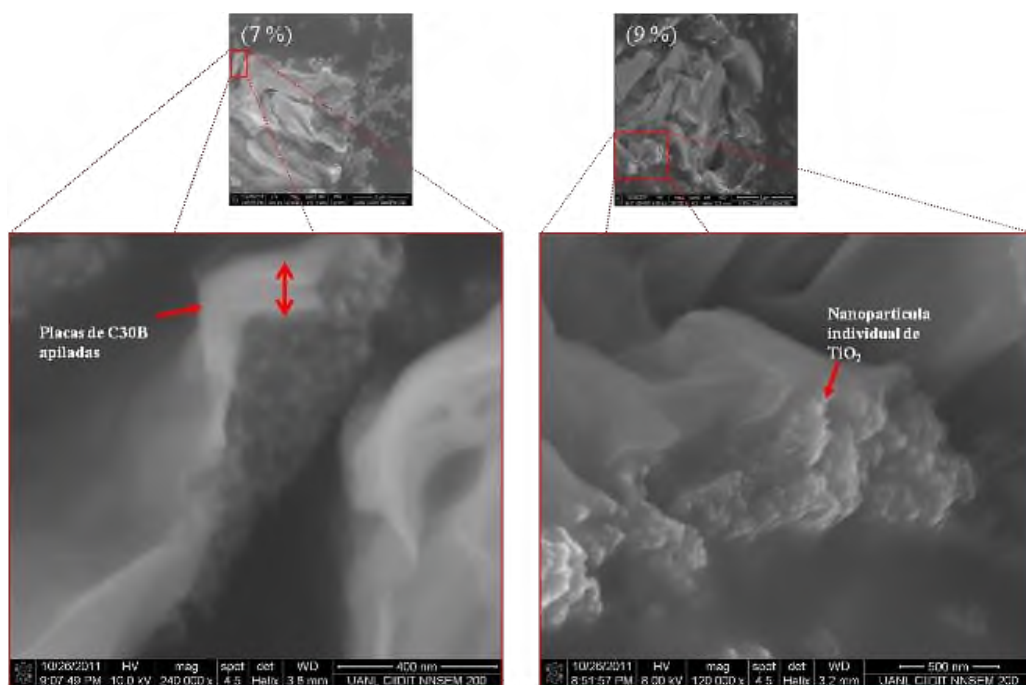
TiO<sub>2</sub>/G) a mayor magnificación. Es claro observar a contenidos de 1 y 5 % en peso que las partículas de TiO<sub>2</sub> están en forma de agregados nanométricos anclados a la arcilla. Curiosamente, en la micrografía con 3 % no es fácilmente identificable la arcilla. Esto, indica la posibilidad de dos situaciones. La primera, es que las partículas de TiO<sub>2</sub> pueden también estar distribuidas sobre la matriz de hule sin la necesidad de la arcilla, la segunda es que algunas láminas de la arcilla pueden estar separadas finamente sobre el hule hasta tener apilados muy pequeños o láminas individuales, dado que se considera la interacción arcilla-TiO<sub>2</sub>, es posible que las partículas rodean completamente a las láminas de la arcilla sin permitir que sean visibles por esta técnica.



**Figura 7.15.** Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con el contenido de TiO<sub>2</sub> indicado (1, 3 y 5 % de TiO<sub>2</sub> respectivamente).

La Figura 7.16 muestra las micrografías del nanocompuesto con 7 y 9 % de TiO<sub>2</sub>, y sus magnificaciones en una zona donde las partículas de TiO<sub>2</sub> están perfectamente ancladas a la superficie de la arcilla, y aparentemente lo hacen formando capas de agregados de

nanopartículas, generando un efecto de superposición de las propias partículas. Es claro observar en las magnificaciones, partículas individuales de  $\text{TiO}_2$  con dimensiones nanométricas posicionadas sobre la superficie de láminas de la arcilla. Se considera que este comportamiento ocurre porque las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienen una atracción similar con la arcilla que consigo mismas, generando una disminución de la tensión interfacial entre los dos componentes inorgánicos y atrayendo de manera particular cada partícula de  $\text{TiO}_2$  a la superficie de las láminas de la arcilla. También, se presupone que las macromoléculas de hule natural y el glicerol disminuyen en gran medida la energía interfacial entre las partículas de  $\text{TiO}_2$ , impidiendo una mayor compactación de éstas.



**Figura 7.16.** Micrografías por SEM del nanocompuesto  $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})_2$  con 7 y 9 % en peso de  $\text{TiO}_2$  respectivamente y sus magnificaciones.

Otro fenómeno interesante que se logra notar, es que a cierta distancia alrededor del aglomerado de la arcilla, se posicionan agregados de  $\text{TiO}_2$  con una peculiar configuración, tal pareciera que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se agrupan (autoasocian) sobre un armazón preestablecido con cierta ordenación alargada, diferente a la forma en que generalmente se esperaría el agrupamiento de un agregado de nanopartículas esféricas dispersado en matrices poliméricas, como se han visto en otros nanocompuestos polímero/ $\text{TiO}_2$  [72, 73]

## UNPA

donde los agregados son semi-esféricos. Esto resulta interesante, porque sabiendo que las partículas de  $\text{TiO}_2$  interactúan preferentemente con la arcilla, se propone que probablemente la arcilla es la supuesta armazón que genera la configuración alargada como consecuencia de las interacciones de Van del Waals entre sus placas, misma a la que rodean los agregados de  $\text{TiO}_2$ . Lo anterior puede explicarse con base en la naturaleza laminar de un aglomerado de arcilla, el cual está formada por miles de nanoláminas apiladas, con interacciones solo en la superficie plana de las láminas, por lo que no genera sistemas aglomerados esféricos. Adicionalmente, cuando la arcilla se rompe y se separa, forma a su vez apilados alargados con tamaños mucho más pequeños, probablemente en el orden de tactoides ( $0.05 - 0.01 \mu\text{m}$ ) [16, 17] y/o de algunas láminas apiladas. Tal como se describió en párrafos anteriores, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pueden estar rodeando totalmente a las láminas de la arcilla sin dejar que se visualicen.

Por otro lado, la arcilla está estructurada de láminas de espesor nanométrico apiladas una sobre otra. Se presupone que no hay fenómenos de intercalación y que el efecto de dispersión es por efectos cortantes. Por lo que, se considera que las macromoléculas de hule natural no se introducen en las galerías de la arcilla. Por lo tanto, se generan aglomerados de arcilla relativamente grandes de 1 a  $5 \mu\text{m}$ , tal como se observa en las diferentes micrografías. Aunque, los esfuerzos cortantes también provocan formación de estructuras de arcilla mucho más pequeñas, del orden de algunas láminas apiladas. Tal como se observa en la magnificación de la Figura 7.16(a) (indicado con la flecha vertical) una formación aproximada de 67 láminas apiladas, con una distancia interlaminar aproximada de 1.8 nm. Estos datos fueron obtenidos considerando el espesor medido del apilamiento, el espaciamiento interlaminar obtenido por difracción de rayos-X de la arcilla C30B y suponiendo que las láminas están superpuestas paralelamente.

Otro hecho importante deducido de la magnificación de la Figura 7.16(a), es que durante el proceso de mezclado, las partículas de  $\text{TiO}_2$  se introducen en las aberturas de los aglomerados de arcilla, lo cual genera la posibilidad de que las partículas provoquen un efecto palanca, con lo cual se facilite el rompimiento de los aglomerados de la arcilla, tanto al colisionar con la propela de alto corte como con las mismas partículas inorgánicas.

## UNPA

Con el fin de comprobar la suposición de que la arcilla funciona como un armazón de configuración alargada a la que rodean los agregados de  $\text{TiO}_2$ , se analiza el comportamiento de la arcilla sobre el hule natural sin presencia del  $\text{TiO}_2$ . La Figura 7.17 muestra dos micrografías del nanocompuesto HN/(C30B/G) en diferentes áreas. Se indican con las flechas rojas y con sentido a la derecha aglomerados alargados de arcilla con longitud aproximada de  $5 \mu\text{m}$ , pero con espesores menores a  $1 \mu\text{m}$ . Las flechas azules y con sentido contrario señalan aglomerados mucho más pequeños, lo cuales son en realidad láminas apiladas de arcilla con espesores nanométricos, tal como se describieron anteriormente.

Tal como se describe en el apartado 7.17, los esfuerzos cortantes causados por la geometría de la propela utilizada, favorecen el rompimiento de los aglomerados de la arcilla. Esta transición de rompimiento es claramente visualizada en la Figura 7.17(b), donde un aglomerado de aproximadamente  $15 \mu\text{m}$  es fracturado casi a la mitad, generando como consecuencia dos aglomerados relativamente grandes ( $\sim 8 \mu\text{m}$ ) y varios aglomerados y apilados mucho más pequeños.

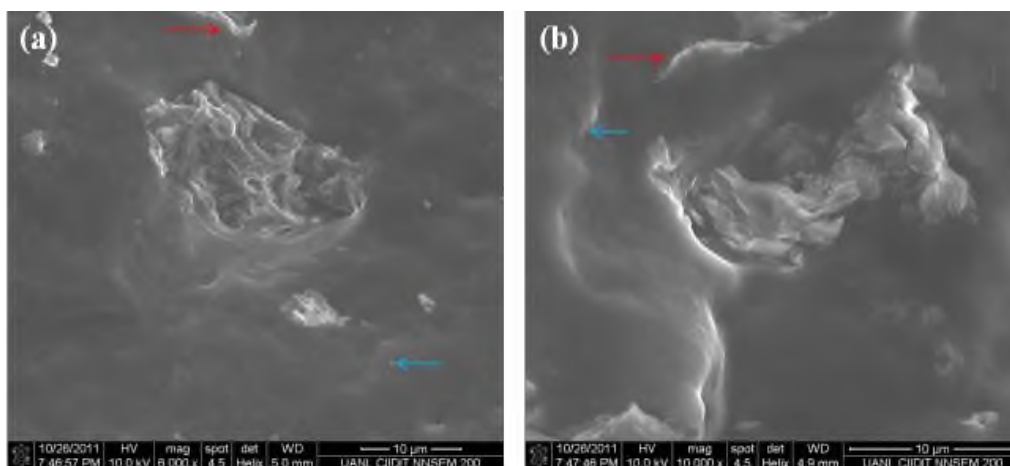


Figura 7.17. Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B/G) en diferentes áreas.

### 7.2.3. Distribución y dispersión de los componentes inorgánicos

Con el fin de determinar la distribución y dispersión de los componentes inorgánicos sobre la matriz de hule natural, así como para poder establecer la homogeneidad en los nanocompuestos, se realizó un análisis de la distribución de tamaño de los componentes inorgánicos a partir de las micrografías obtenidas por SEM a diferente escala.

## 7.2.3.1. Comportamiento de dispersión y distribución de la arcilla

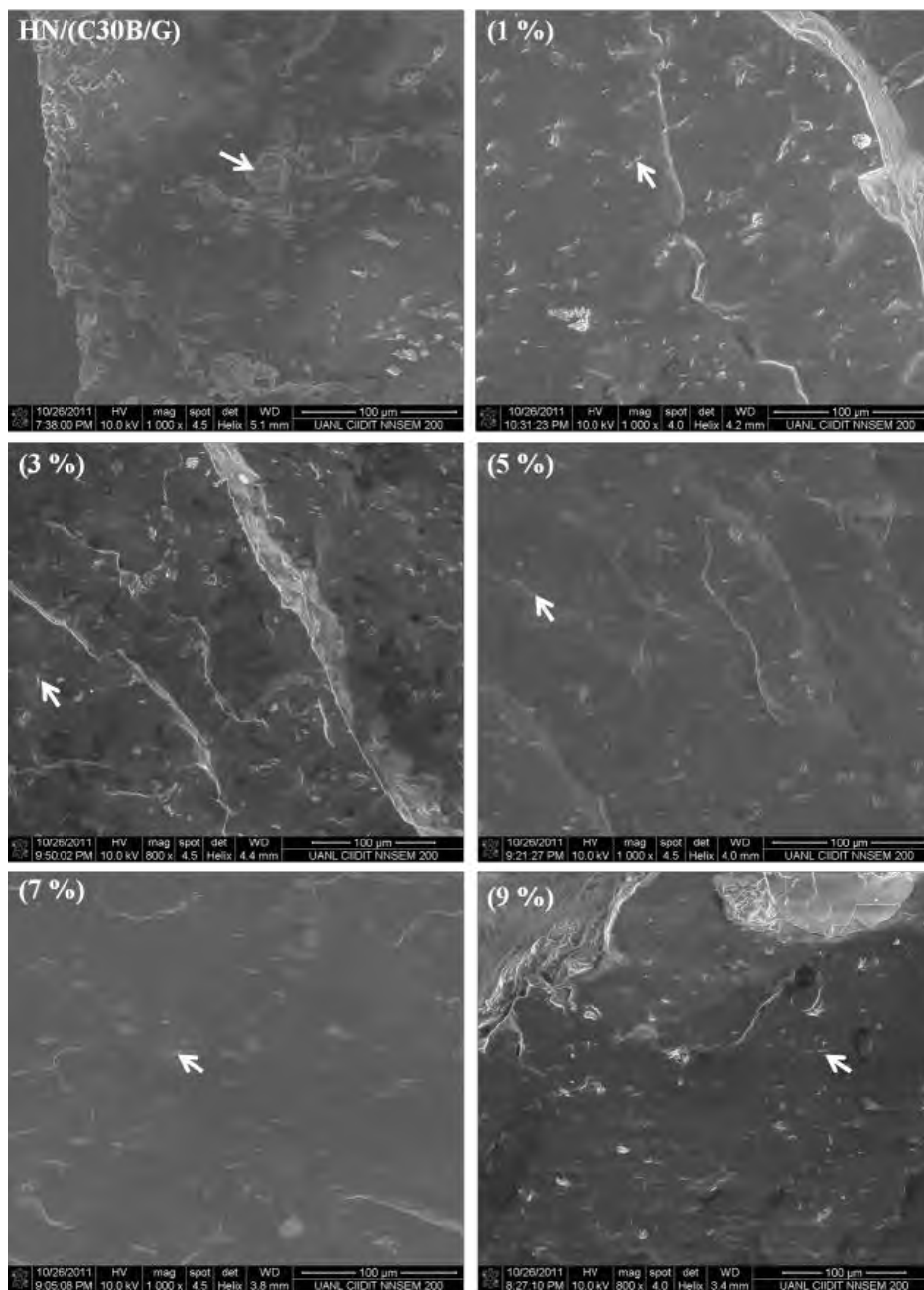


Figura 7.18. Micrografías por SEM de los nanocompuestos. Del compuesto HN/(C30B/G) y el nanocompuesto de NH/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con el contenido de TiO<sub>2</sub> indicado.

Primeramente, se analizó el comportamiento de dispersión y distribución de la arcilla utilizando las micrografías a una escala de 100 μm (Figura 7.18). Es importante mencionar

que los agregados y las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  no se logran apreciar a esta escala, debido precisamente a su tamaño. En la primera micrografía, donde no existe  $\text{TiO}_2$ , se observan aglomerados de la arcilla C30B (ver flecha), con una mala dispersión y distribución sobre el hule, y además con heterogeneidad en el tamaño de estos aglomerados. En las demás micrografías, donde hay presencia del  $\text{TiO}_2$ , el tamaño de los aglomerados de la arcilla disminuye considerablemente y mejora la distribución sobre el hule (indicado con flechas). También, se observa la formación de las estructuras alargadas de mucho menor tamaño, obtenidas por el efecto de rompimiento y discutidas en el apartado anterior.

Para examinar en términos numéricos y comparar de una mejor manera la morfología de la arcilla dentro de la matriz del HN, en forma manual se contabilizaron y midieron los aglomerados que se muestran en cada uno de las micrografías en la Figura 7.18 y se presentan los resultados en la Figura 7.19. La gráfica representa un rango de tamaño (espesor) de los aglomerados de arcilla en función del contenido de  $\text{TiO}_2$ . Cabe mencionar, que se considera el espesor de los aglomerados debido al comportamiento alargado de estos, y a que es una manifestación de la disminución del tamaño de los aglomerados por los efectos cortantes. Es importante aclarar que en el eje de las abscisas de la gráfica se muestra el punto 0, el cual corresponde al compuesto HN/(C30B/G) sin  $\text{TiO}_2$ .

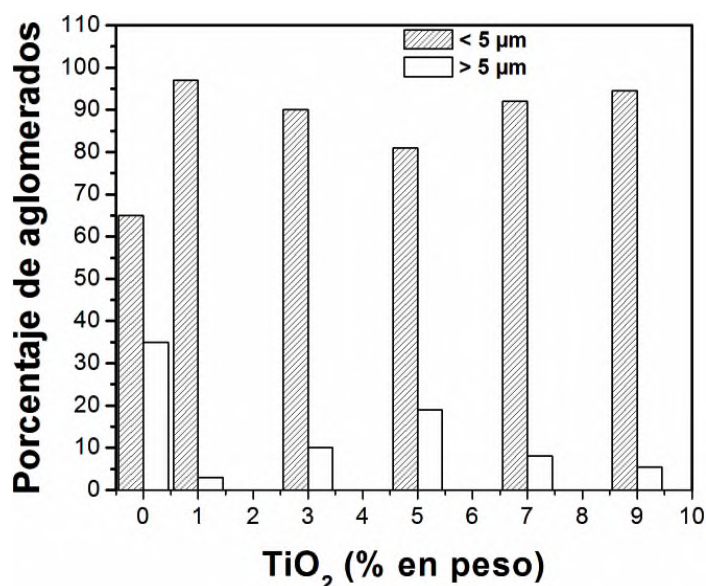


Figura 7.19. Porcentaje del tamaño de aglomerados de arcilla menor y mayor que  $5 \mu\text{m}$ , en función del contenido de  $\text{TiO}_2$ .

De acuerdo a la Figura 7.19, el compuesto HN/(C30B/G) sin  $\text{TiO}_2$  tiene un menor porcentaje de aglomerados de arcilla con dimensiones menores a  $5 \mu\text{m}$  (65 %), en comparación con los nanocompuestos con dióxido de titanio (mayores al 90 %), a excepción del 5 % en peso de  $\text{TiO}_2$ . Como consecuencia, el porcentaje de aglomerados con dimensiones mayores a  $5 \mu\text{m}$  es relativamente alto para el compuesto HN/(C30B/G) sin  $\text{TiO}_2$  (35 %) en comparación con los nanocompuestos con  $\text{TiO}_2$  (<10 %), a excepción del 5 % en peso de  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados confirman que las partículas de  $\text{TiO}_2$  favorecen el rompimiento de los aglomerados de arcilla. Aunque, la disminución del tamaño de los aglomerados no ocurre linealmente con el incremento del contenido de  $\text{TiO}_2$ . Esta tendencia no lineal podría deberse a diferencias en las interacciones físicas (colisiones) entre la arcilla y el  $\text{TiO}_2$  y por efectos de agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

### 7.2.3.2. Comportamiento de dispersión y distribución del $\text{TiO}_2$

En esta sección, se presenta un conjunto de micrografías con escalas menores a  $100 \mu\text{m}$ , esta vez para poder visualizar la dispersión de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en el nanocompuesto HN/(C30B- $\text{TiO}_2$ /G).

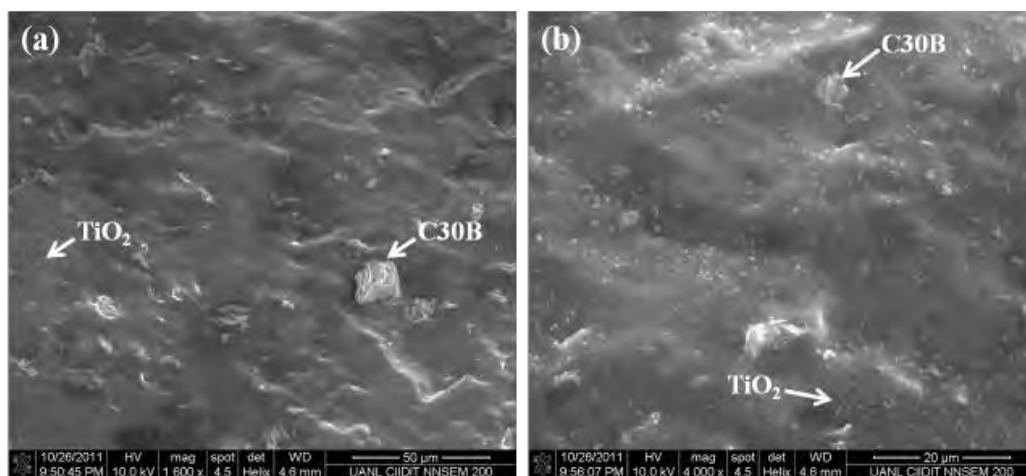
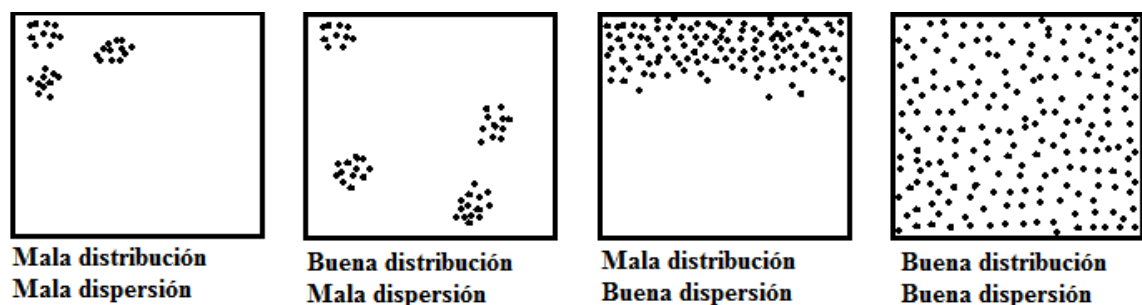


Figura 7.20. Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B- $\text{TiO}_2$ /G) con 3 % en peso de  $\text{TiO}_2$ : (a) escala de  $50 \mu\text{m}$  y (b) escala de  $20 \mu\text{m}$ .

En las micrografías de la Figura 7.20 se logra apreciar una distribución homogénea de las partículas de  $\text{TiO}_2$  sobre la matriz polimérica, esto es, buena distribución y buena

dispersión. Para entender mejor el término de distribución y dispersión, en la Figura 7.21 se muestra una representación de estos dos fenómenos.



**Figura 7.21.** Representación esquemática de las mezclas distributivas y dispersivas [32].

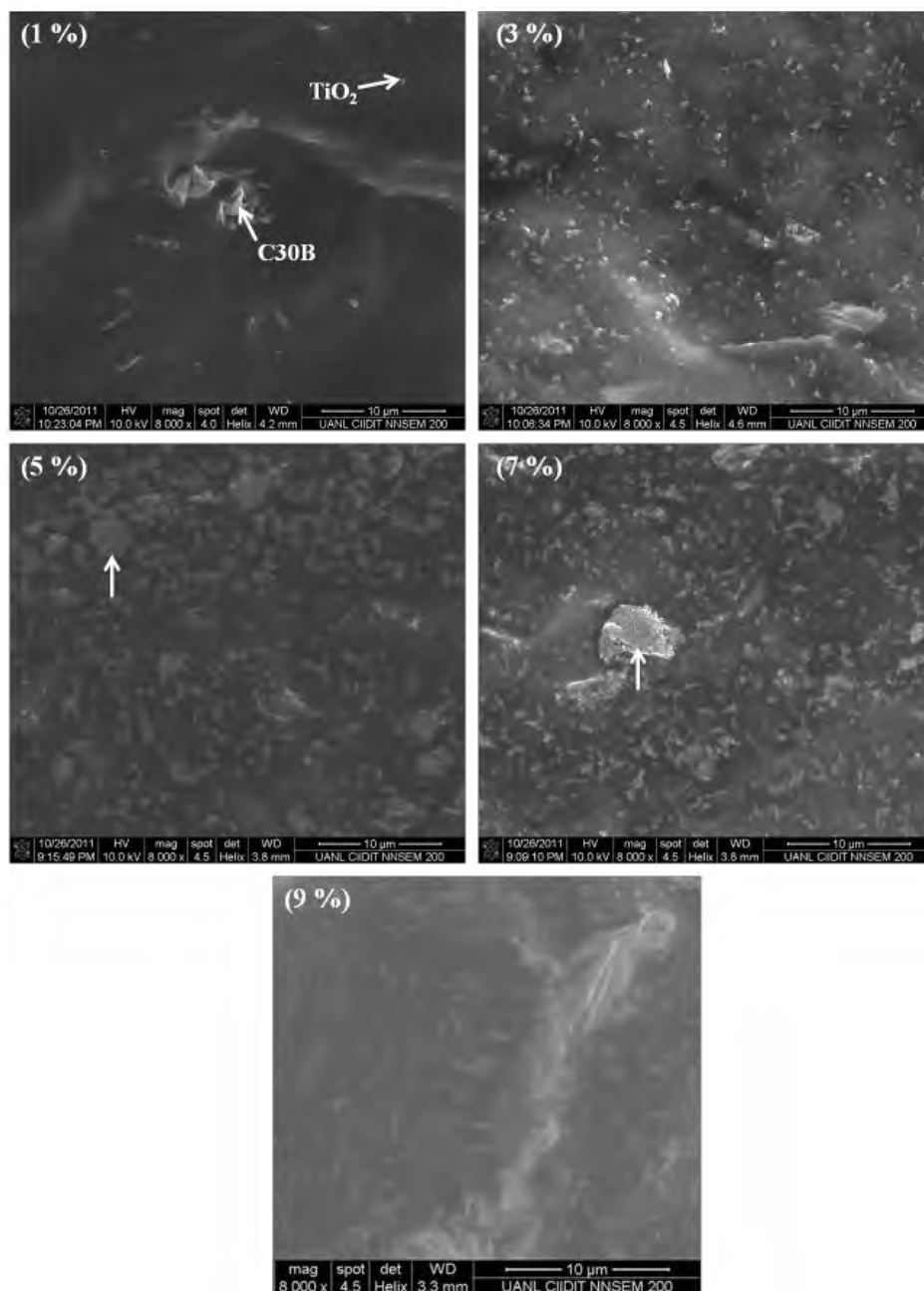
La morfología homogénea obtenida es verdaderamente ventajosa, en el sentido de que cualquier porción que se tome del nanocompuesto, es representativa del material, tiene la misma composición, morfología y como consecuencia las mismas propiedades.

En la Figura 7.22 se muestran micrografías a escalas menores, con la intención de observar si se mantiene el comportamiento de distribución y dispersión del  $\text{TiO}_2$  en un área más pequeña de la muestra. En la micrografía con el 1 % de  $\text{TiO}_2$  se observan pocos agregados separados de nanopartículas, debido esencialmente al bajo contenido. Al aumentar el contenido a 3 %, los agregados son más visibles y es mejor la distribución corroborando los resultados anteriores. En las micrografías con 5 y 7 % de  $\text{TiO}_2$ , aparentemente se ve afectada la dispersión, dado que se observan aglomeraciones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con tamaños aproximados de 3  $\mu\text{m}$  (indicados con las flechas). Sin embargo, se considera que las nanopartículas están rodeando a apilados de arcilla y como consecuencia toman la conformación de estos apilados. Por lo tanto, la morfología de las nanopartículas es dependiente de la estructuración de la arcilla, considerado en las discusiones anteriores. La micrografía con 9 % en peso de  $\text{TiO}_2$  muestra una buena distribución de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  aún cuando están en mayor cantidad, debido a la buena distribución o mayor rompimiento de los aglomerados de arcilla, analizada anteriormente en la Figura 7.19.

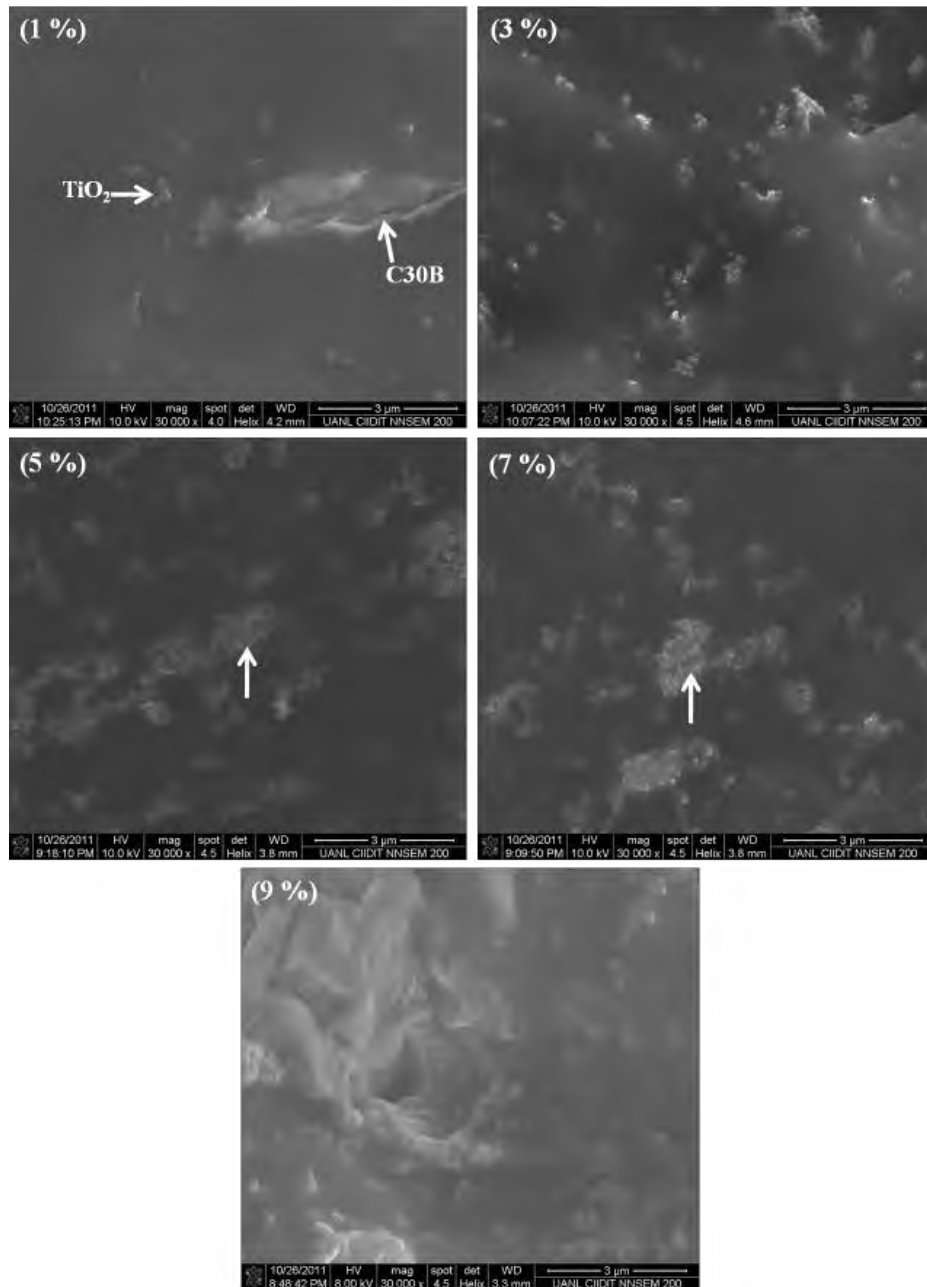
La Figura 7.23 muestra las micrografías de los nanocompuestos a mayor magnificación. Se hace notar que los agregados de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se encuentran en una forma no

## UNPA

esférica sino alargada, donde varias nanopartículas unidas entre sí conforman al agregado. La distribución a esta escala es buena, pero no lo es tanto la dispersión, debido a las posibles interacciones arcilla-TiO<sub>2</sub> y como consecuencia la dependencia con la morfología de la arcilla.



**Figura 7.22.** Micrográficas por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) a diferente contenido de TiO<sub>2</sub>. Las flechas muestran a un aglomerado de arcilla cubiertas por partículas de TiO<sub>2</sub>.

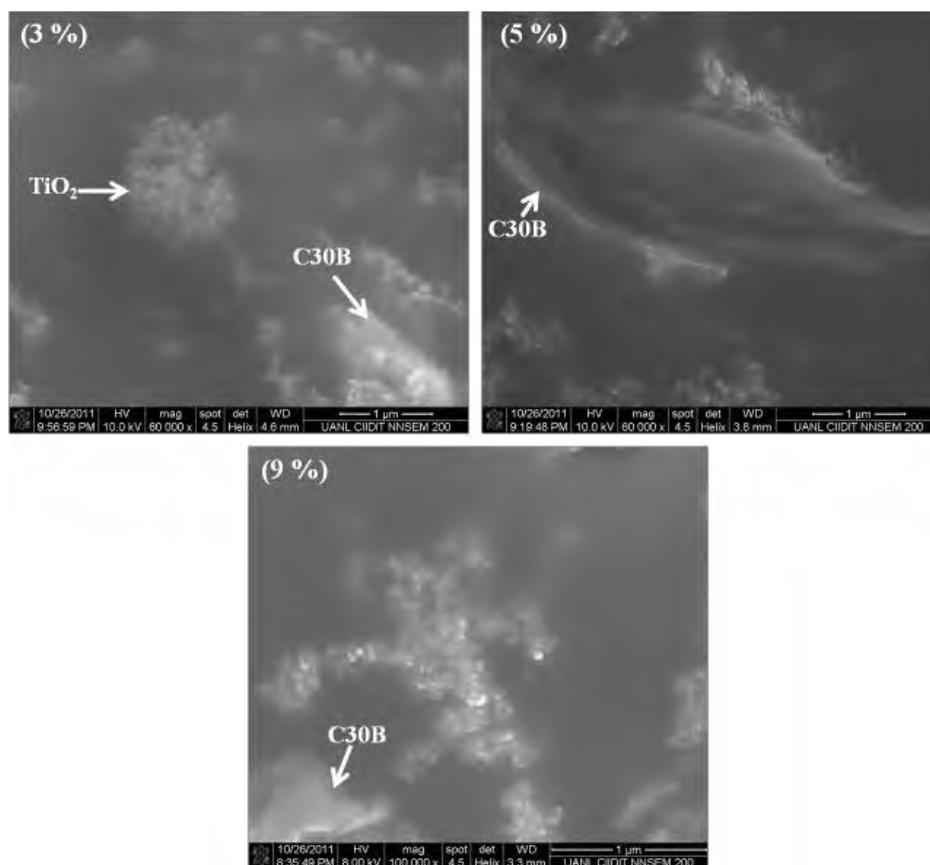


**Figura 7.23.** Micrografías por SEM del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) a diferente contenido de TiO<sub>2</sub>. Mayor magnificación. Las flechas indican aglomerados de arcilla cubiertos por TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 7.24 se observan micrografías de algunos nanocompuestos a escala de 1 μm. En ellas se puede apreciar que los agregados de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> cubren a los aglomerados de arcilla. Se considera, que antes de la fractura en estado criogénico de la muestra, para su observación por SEM, los aglomerados de la arcilla están cubiertos de partículas de TiO<sub>2</sub>, tal como se observa en la micrografía con 3 %. Después de la fractura,

## UNPA

los aglomerados son observados justo en el área de fractura, por lo que solo el contorno puede tener nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , tal como se observa en la Figura 7.24 con 5 % de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 7.24.** Micrografías, por SEM de los nanocompuestos: (A) HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>\_3/G), (B) HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>\_5/G), (C) HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>\_9/G).

A esta escala la distribución y dispersión de las nanopartículas disminuye. Aún cuando, las partículas de  $\text{TiO}_2$  están aglomeradas (conformación de agregados), mantienen su forma individual esférica.

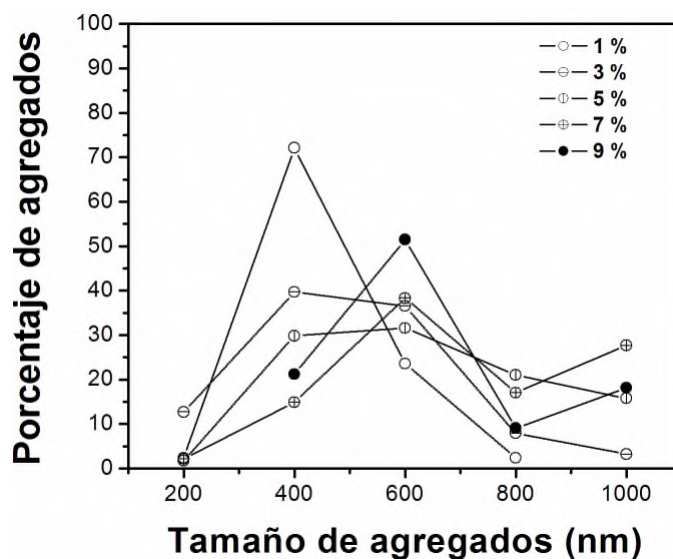
Con los datos morfológicos examinados de los nanocompuestos, a continuación se presentan algunos resultados estadísticos del tamaño de las partículas, de los agregados y de la distribución de estos, en función del contenido de  $\text{TiO}_2$  presente en el nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G).

El tamaño promedio analizado por STEM de las nanopartículas en el  $\text{TiO}_2$  adquirido como materia prima fue de aproximadamente 25 nm (ver Figura 7.13). Los resultados de conteo de nanopartículas a partir de las micrografías por SEM resultaron en tamaños entre 24 y 33

## UNPA

nm. Se considera, que el tamaño de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en el nanocompuesto no sufre algún cambio por efectos del mezclado con los otros componentes.

Por otro lado, se observó que aún cuando las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  forman agregados de cientos de nanopartículas, éstas mantienen su forma esférica individual. La Figura 7.25 muestra los resultados que indican la forma en que ciertos porcentajes de agregados de (C30B- $\text{TiO}_2$ ) se distribuyen en determinados tamaños, en cada nanocompuesto.



**Figura 7.25.** Porcentaje de agregados de  $\text{TiO}_2$  en función del tamaño de los agregados, para cada nanocompuesto.

Es preciso aclarar que el conteo de los agregados que se tomaron en cuenta para realizar la gráfica anterior, se efectuó en base a las micrografías cuya escala es de  $10 \mu\text{m}$ , con el fin de determinar de manera numérica, si se mantiene el comportamiento de distribución y dispersión del  $\text{TiO}_2$  en un área más pequeña de la muestra del nanocompuesto. Con respecto a lo que se observa en la Figura 7.25, los resultados indican que todos los nanocompuestos en algún determinado porcentaje contienen diferentes tamaños de agregados de (C30B- $\text{TiO}_2$ ) que se encuentran ubicados en un rango aproximado desde 100 a 1000 nm. Es interesante resaltar que los nanocompuestos con 3, 5 y 9 % de  $\text{TiO}_2$ , mantienen un mayor porcentaje de agregados en un rango de 400 a 600 nm, mientras que para el 1 % de  $\text{TiO}_2$ , se observa que su mayor porcentaje de agregados se encuentran en un

## UNPA

rango aproximadamente de 300 a 400 nm, siendo el nanocompuesto que contiene el mayor porcentaje de agregados de tamaños pequeños; a diferencia del nanocompuesto de 7 % de  $\text{TiO}_2$  que contiene el mayor porcentaje de agregados en un rango de 600 a 1000 nm, que son los tamaños más grandes encontrados en los nanocompuestos. La información obtenida en este caso soporta el hecho observado y discutido en la Figura 7.19, por lo tanto además se puede asegurar que en verdad se mantiene el comportamiento de distribución y dispersión del  $\text{TiO}_2$  en un área más pequeña de la muestra.

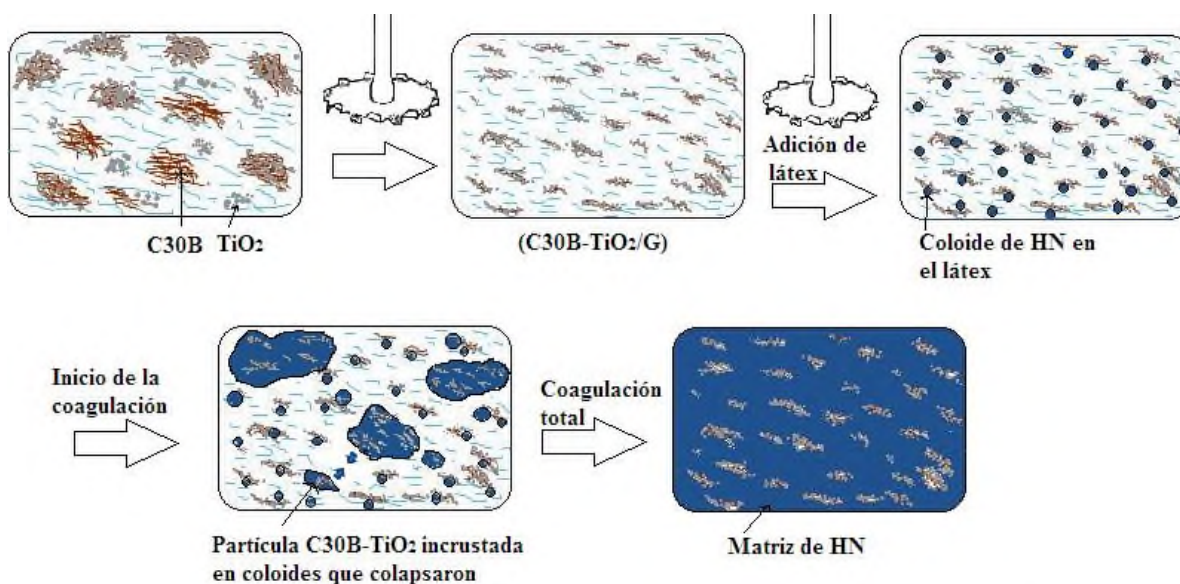
### **7.3. Mecanismos de distribución e interacción de los componentes inorgánicos C30B- $\text{TiO}_2$ sobre la matriz HN/G**

De acuerdo al comportamiento observado durante el proceso de obtención de los materiales compuestos y considerando los resultados de las micrografías obtenidas por SEM, se proponen dos posibles mecanismos consecutivos de formación de la morfología en los nanocompuestos.

#### **7.3.1. Mecanismo de distribución por efectos cortantes**

En la Figura 7.26 se muestra un esquema representativo del mecanismo de distribución propuesto. El mecanismo se basa en la dispersión del sistema C30B- $\text{TiO}_2$  en glicerol por esfuerzos mecánicos cortantes, causados por la configuración geométrica de la propela, la cual contiene 18 dientes angulados hacia fuera y hacia adentro de forma alternada. La alta generación de esfuerzos cortantes provoca el rompimiento tanto de los aglomerados de la arcilla como del  $\text{TiO}_2$ . Los choques entre los componentes inorgánicos por efecto de la velocidad de agitación y las características de la propela favorecen la disminución del tamaño de los aglomerados, hasta dimensiones de micrómetros y en el caso del  $\text{TiO}_2$  hasta la formación de agregados nanométricos. Se consideran tres factores importantes para la dispersión de la arcilla y del  $\text{TiO}_2$ . Primero, el  $\text{TiO}_2$  es más duro que la arcilla, este comportamiento favorece el rompimiento de los aglomerados de arcilla durante el proceso de mezclado. Esto fue indicado en la sección 7.2.2, donde se consideró un comportamiento denominado *efecto palanca*. Segundo, las partículas de  $\text{TiO}_2$  son mucho más pequeñas que las láminas o apilados de la arcilla, lo cual facilita su separación. Tercero, las interacciones entre las láminas de la arcilla para formar apilados y posteriores aglomerados son mayores

que las atracciones energéticas entre las partículas de  $\text{TiO}_2$ ; esto se deduce por la mayor relación de aspecto (largo/espesor) que tienen las láminas, y porque las partículas de  $\text{TiO}_2$  son esféricas, como consecuencia tienen menores puntos de contacto entre ellas. Estos dos últimos factores se relacionan con la mejora en la dispersión del  $\text{TiO}_2$  en comparación con la arcilla.

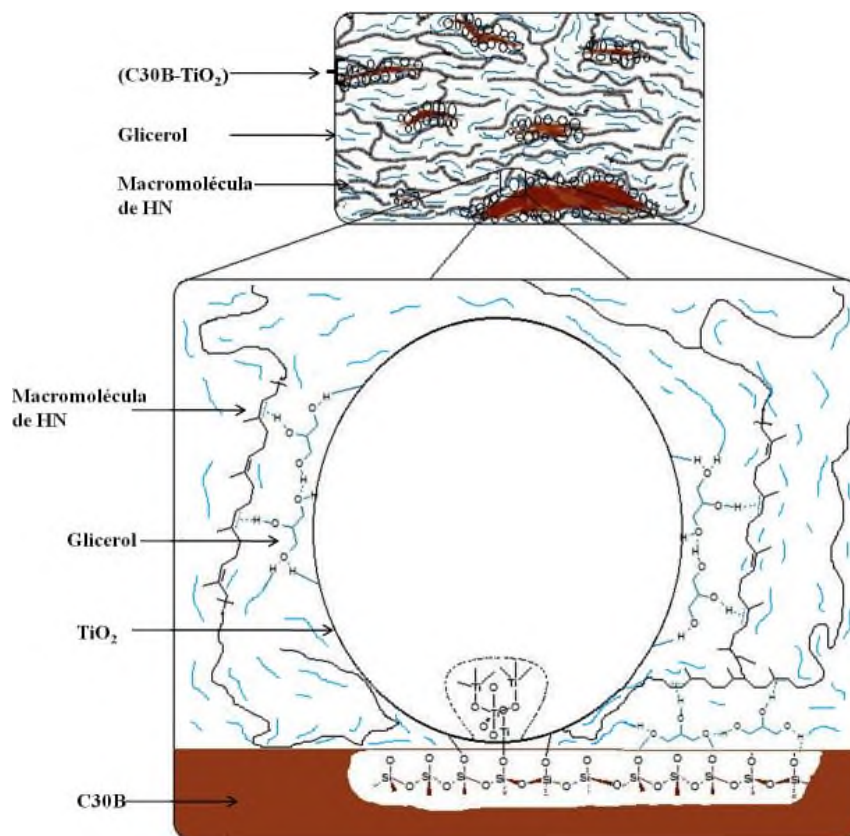


**Figura 7.26.** Mecanismo de distribución por efectos cortantes de los componentes inorgánicos en glicerol y permanencia del comportamiento de distribución en el hule natural.

El comportamiento de rompimiento de los aglomerados de los componentes inorgánicos y distribución sobre el glicerol permanece al incorporarse al hule natural. La compatibilidad entre el hule y el glicerol favorece dicha incorporación y permanencia de la morfología, puesto que los componentes inorgánicos se distribuyen primeramente en el látex y después a través de todo el volumen del hule natural. De acuerdo a lo que ha propuesto por Valadares y col. [35], las arcillas de montmorillonita pueden interactuar con las partículas coloidales del HN y los contraiones en el látex por interacciones de naturaleza electrostática ocurridas en la interfase. Por lo tanto, en la etapa de coagulación del látex, la morfología de la arcilla que fue pre-establecida durante la dispersión en el sistema arcilla/glicerol, queda atrapada en la matriz del HN solidificado. El  $\text{TiO}_2$  también interactúa con las partículas coloidales del HN, aunque posiblemente lo hace a través del glicerol. No obstante, de acuerdo a las micrografías por SEM, las partículas de  $\text{TiO}_2$  permanecen preferentemente con la arcilla.

### 7.3.2. Mecanismo de interacción Hule-TiO<sub>2</sub>-C30B

El mecanismo que describe posibles interacciones entre los componentes del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) está esquematizado en la Figura 7.27.



**Figura 7.27.** Propuesta del mecanismo de interacción entre los componentes del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G).

Se considera que existen tres posibilidades de interacción entre los componentes, que generan compatibilidad y estabilidad en la estructura morfológica formada. La primera, es una interacción *partícula-partícula* (C30B-TiO<sub>2</sub>), mostrada en la parte inferior del esquema. Las otras dos son interacciones *partícula-matriz*, las cuales involucran a la interacción C30B-HN y a la interacción TiO<sub>2</sub>-HN. La interacción que se supone puede ser la más significativa es la de C30B-TiO<sub>2</sub>, generada por atracciones polares e interacciones Ti-O-Si tal como lo ha reportado Lin y col [58]. Estas interacciones hacen que las partículas de TiO<sub>2</sub> sean depositadas o ancladas a la superficie de las láminas de la arcilla. En la interacción C30B-HN, se propone que las moléculas de glicerol intervienen como

## UNPA

plastificante del HN e interaccionan con éste, mediante puentes de hidrógeno, posiblemente también lo hagan con las biomoléculas (no incorporadas en este modelo) asociadas a las cadenas de HN. Estas interacciones fueron previamente discutidas en el apartado 7.1.6. A su vez, los hidrógenos con carga parcial positiva contenidos en los grupo  $\text{OH}^-$  del glicerol generan compatibilidad con la arcilla C30B a través de las cargas parciales negativas presentes en la estructura tetraédrica de oxido de silicio. El glicerol también participa en la interacción  $\text{TiO}_2$ -HN de forma similar que con el oxido de silicio.

### 7.4. Estudio del Comportamiento Térmico y de Flama de los Nanocompuestos

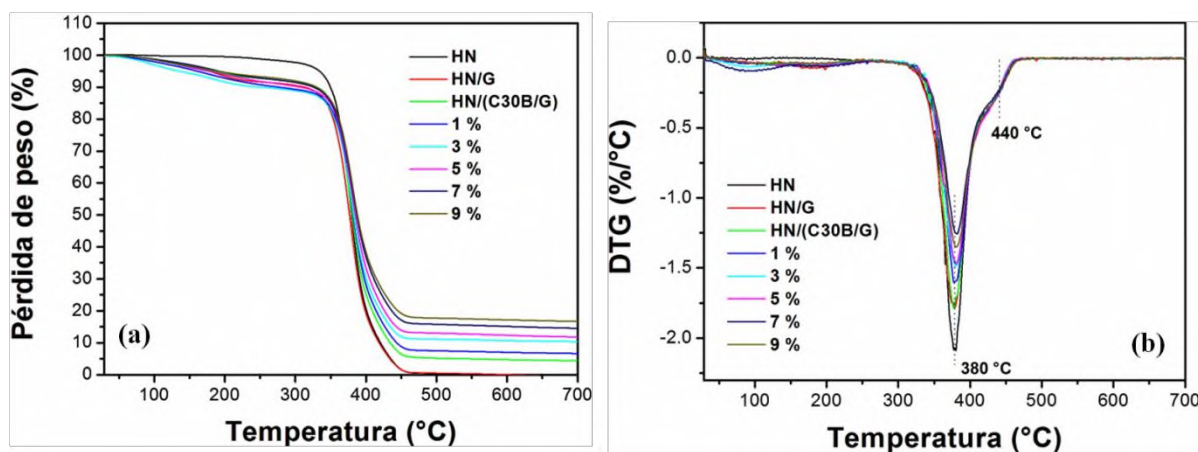
Se analizó el comportamiento térmico de los materiales obtenidos, con el fin de conocer las propiedades térmicas de los nanocompuestos y sabiendo que los componentes inorgánicos pueden generar características térmicas al nanocompuesto distintas de la matriz, por ejemplo; cuando una arcilla es nanométricamente dispersada pueden conferirle mayor estabilidad térmica a la matriz polimérica y retardación a la flama [74]. Adicionalmente, se llevo a cabo un análisis sobre el comportamiento a la flama de los nanocompuestos.

#### 7.4.1. Análisis Térmico de los Nanocompuestos

La Figura 7.28 muestra las curvas de pérdida de peso y las derivadas obtenidas del análisis termogravimétrico (DTG) de los nanocompuestos. Los resultados en la Figura 7.28(a) muestran la curva de descomposición térmica típica del hule natural, con una temperatura de descomposición promedio de  $380\text{ }^\circ\text{C}$ . Es evidente que las cadenas poliméricas del hule son estables térmicamente hasta aproximadamente  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . La curva de descomposición tiene una ligera pendiente, la cual puede atribuirse a la polidispersidad del HN. La descomposición térmica del hule es un proceso mayoritariamente de un solo paso. El rango de descomposición inicia por encima de  $320\text{ }^\circ\text{C}$  y termina hasta aproximadamente  $460\text{ }^\circ\text{C}$ . No obstante, en la gráfica de la derivada de pérdida de peso (ver Figura 7.28(b)) puede observarse además del pico de la temperatura de degradación en  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , un pequeño hombro en aproximadamente  $440\text{ }^\circ\text{C}$ , esta señal se atribuye al entrecruzamiento y a las redes cicladas de las cadenas moleculares, las cuales se degradan a temperaturas mayores [75]. Por encima de  $640\text{ }^\circ\text{C}$ , no hay presencia de algún residuo, dado que no se agregó ningún tipo de aditivo al látex utilizado.

## UNPA

En las curvas de la Figura 7.28(a), es notable la observación en casi todas las muestras, excepto en el hule natural, de una pérdida de peso a temperaturas relativamente bajas. Esta pérdida de peso corresponde a la degradación de las moléculas de glicerol, el cual se degrada completamente a 230 °C. El contenido de glicerol en cada sistema, basado en la pérdida de peso es aproximadamente del 10 %. No obstante, la pérdida de peso correspondiente a la degradación de las macromoléculas de hule inicia a la misma temperatura en todos los casos. En las curvas de pérdida de peso de los materiales sin componentes inorgánicos, esto es; HN y HN/G, no queda indicios de algún residuo. Sin embargo, en las demás curvas, correspondientes a los compuestos con arcilla y dióxido de titanio, es claro observar un porcentaje de peso residual, debido a que tanto la arcilla como el TiO<sub>2</sub> no se descomponen totalmente a temperaturas menores de 700 °C.



**Figura 7.28.** (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de las curvas de pérdida de peso de los nanocompuestos y los materiales de referencia.

Un punto importante observado en las curvas de degradación de los compuestos HN/(C30B/G) y HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) en comparación con HN y HN/G, es el cambio de la pendiente de las curvas a temperaturas mayores a 400 °C. Esto indica una progresiva estabilización térmica de los compuestos por la presencia de los componentes inorgánicos. Para el caso del compuesto HN/(C30B/G), la descomposición de las macromoléculas de hule ocurren de manera tradicional hasta un 60 % de pérdida, el 40 % restante requiere de mayor temperatura para degradarse (cambio de pendiente). Este comportamiento se debe a la protección al paso del calor y como consecuencia, protección a la degradación térmica

## UNPA

que le proporciona la arcilla al hule. Se ha reportado, que las láminas de la arcilla pueden funcionar como un escudo de barrera a la difusión y transferencia de calor y este comportamiento puede ser relacionado con morfologías de intercalación y exfoliación [76]. Mahdi Abdollahi y col. [36], reportaron en nanocompuestos de HN con una arcilla de montmorillonita natural, un comportamiento de estabilización térmica similar a la obtenida en este trabajo. Mientras que ellos utilizaron 10 % en peso de la arcilla para generar tal efecto, en nuestro caso solo se utilizó el 4 % en peso de arcilla C30B. Posiblemente el modificante orgánico incluido en la arcilla C30B puede favorecer interacciones que generen una mejor dispersión de la arcilla en comparación con la arcilla natural reportada y como consecuencia lograr una mayor estabilidad térmica. No obstante, de nuestros resultados es importante señalar que la protección a las macromoléculas de hule por parte de la arcilla ocurre en una proporción de 40 %, lo cual indica una dispersión media o la presencia de un número relativamente bajo de apilados o láminas individuales sobre el HN. Esto fue claramente observado en las micrografías por SEM del compuesto HN/(C30B/G) discutidas en las secciones anteriores, donde se observaron aglomerados de algunas micras y en el orden de tactoides.

El  $\text{TiO}_2$  le genera al sistema nanocompuesto un comportamiento similar al propuesto por la arcilla. Las curvas de los nanocompuestos muestran claramente el cambio de la temperatura de degradación de las macromoléculas de hule en función del contenido de  $\text{TiO}_2$ , generando una estabilidad térmica progresiva. Esta tendencia concuerda con algunos reportes sobre nanocompuestos polímero/ $\text{TiO}_2$  [65, 66]. Mallakpour y col. [66], argumentan que la estabilidad térmica a altas temperaturas que presentaron sus nanocompuestos, fue debido a la estabilidad térmica intrínseca que tiene la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  y a la presencia de enlaces físicos entre el  $\text{TiO}_2$  y las macromoléculas del polímero, lo cual restringe el movimiento de las mismas. Lo importante en nuestro caso, es observar que a diferencia del compuesto HN/(C30B/G), las curvas de los nanocompuestos con  $\text{TiO}_2$  cambian su pendiente a un porcentaje de pérdida de peso de aproximadamente 35 %, es decir; que el 65 % de peso restante requiere de mayor temperatura para degradarse. Considerando, que el contenido de  $\text{TiO}_2$  máximo agregado es de 9 % en peso, la diferencia en estabilidad térmica de las cadenas macromoleculares con respecto a la protección dada solo por la arcilla,

## UNPA

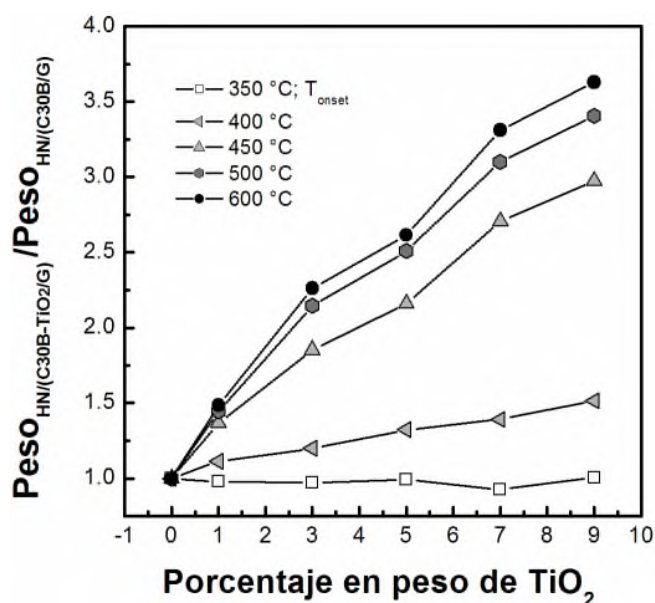
puede relacionarse con dos situaciones. La primera, es la dispersión fina de las partículas de  $\text{TiO}_2$  sobre el hule, lo cual favorece una mayor protección a la degradación térmica de las macromoléculas y la segunda, es el incremento en el rompimiento de los aglomerados de la arcilla por el aumento de las colisiones con el  $\text{TiO}_2$  y por el *efecto palanca*, anteriormente discutido, lo cual puede generar apilados de láminas de arcilla cubiertos con partículas de  $\text{TiO}_2$  que funcionan como barrera a la difusión y transferencia del calor y protegen a las cadenas macromoleculares de la degradación térmica.

Una característica que también es importante puntualizar, es que el área bajo la curva de los picos en DTG es diferente en cada compuesto, y dado que es proporcional a la pérdida de masa, entonces las pérdidas de masas relativas pueden ser comparadas [77]. Para cada uno de los nanocompuestos  $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})$ , el área bajo la curva disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$ . Este comportamiento concuerda con lo anteriormente descrito, sobre la protección que ejercen los componentes inorgánicos y su dispersión a las macromoléculas de hule.

Con el fin de profundizar en el efecto de protección térmica al HN generado por los componentes inorgánicos, se analiza el comportamiento a diferentes temperaturas. La Figura 7.29 muestra la relación de pérdida de peso de los nanocompuestos  $\text{HN}/(\text{C30B-TiO}_2/\text{G})$  con el compuesto  $\text{HN}/(\text{C30B}/\text{G})$  en función del contenido de  $\text{TiO}_2$ .

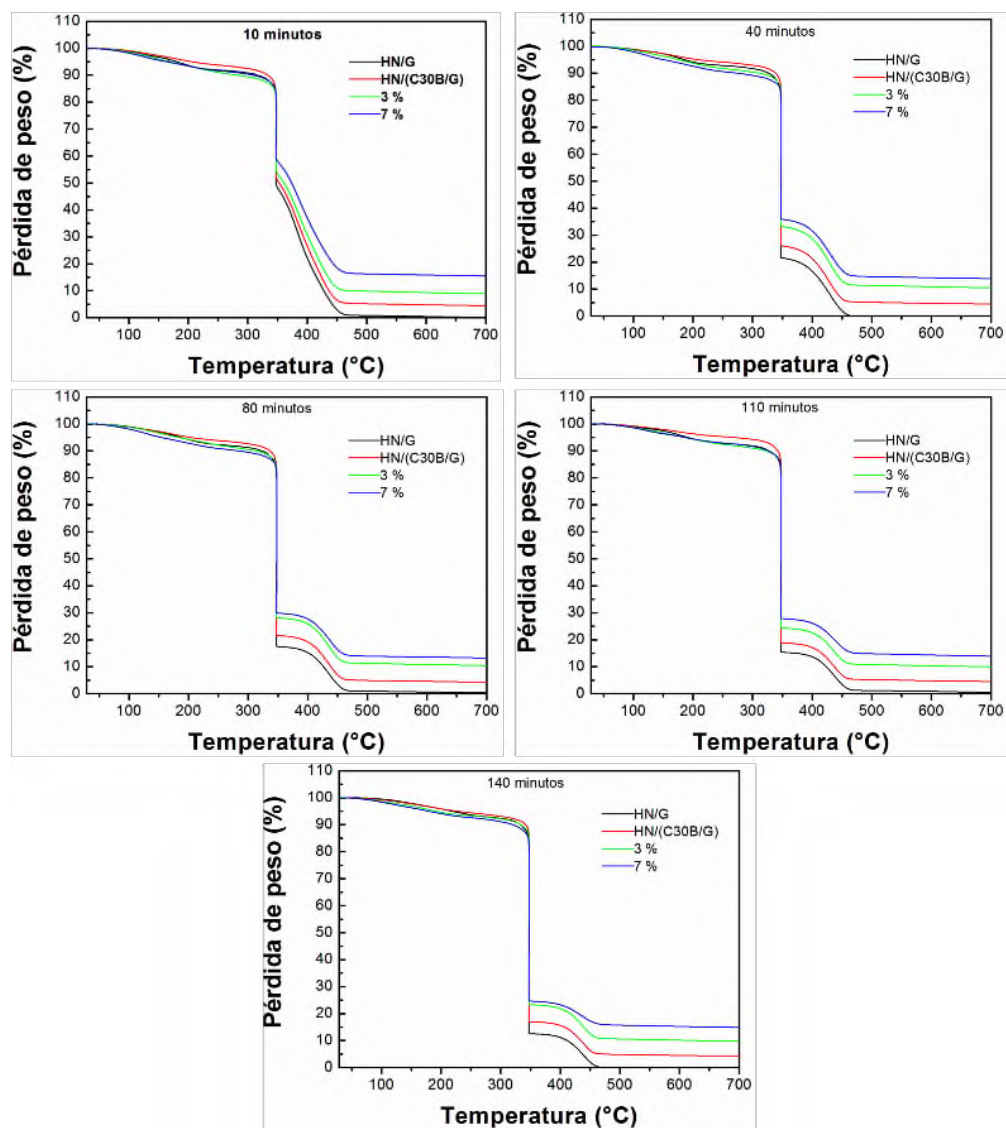
El análisis se considera a partir de la temperatura de inicio de degradación de las macromoléculas de hule,  $T_{\text{onset}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa claramente una tendencia de incremento en la relación de pérdida de peso después de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . La tendencia es relativamente lineal con respecto al contenido de  $\text{TiO}_2$ . Tal como se ha descrito anteriormente, este comportamiento puede relacionarse con los siguientes puntos: a mayor contenido de  $\text{TiO}_2$  mayor protección del HN, se incrementa la dispersión homogénea de las nanopartículas o agregados sobre el hule, y ocurre una disminución de los aglomerados de arcilla por presencia del  $\text{TiO}_2$ . También, se propone que el favorecimiento de la estabilidad térmica hasta  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  se debe al colapso y agrupamiento de los componentes inorgánicos, una vez que algunas macromoléculas de hule han sido degradadas, causando con esto,

paredes más gruesas conformadas por C30B-TiO<sub>2</sub> que protegen de la degradación térmica a las macromoléculas restantes o atrapadas entre ellos. Por encima de esta temperatura hasta 600 °C o más, todavía se generan protecciones térmicas, pero en menor escala, dado que solo quedarían residuos de monómeros, dímeros, trímeros, etc., que finalmente quedan atrapados en una estructura carbonizada. La formación de estructuras carbonizadas residuales ha sido reportada como un efecto conveniente de protección en nanocompuestos polímero/arcilla [78]. Este comportamiento, es también analizado en la sección de comportamiento a la flama, discutido más adelante.



**Figura 7.29.** Relación de pérdida de peso del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con respecto al compuesto HN/(C30B/G) en función del contenido de TiO<sub>2</sub>, analizada a diferentes temperaturas.

Con el fin de apreciar el comportamiento de estabilidad térmica sin el efecto de la velocidad de calentamiento, se realizó un estudio térmico de algunos nanocompuestos, mediante un método isotérmico. El método consistió en calentar cada muestra no isotérmicamente a un velocidad constante, hasta la T<sub>onset</sub> (350 °C), luego se mantuvo la muestra isotérmicamente a esta temperatura bajo diferentes tiempos, después siguió el calentamiento no isotérmico hasta 700 °C, en la Figura 7.30 se muestra los resultados.



**Figura 7.30.** Curvas de degradación isotérmica a los tiempos indicados, del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con 3 y 7 % en peso de TiO<sub>2</sub> y su comparación con el compuesto HN/(C30B/G) y con el HN/G.

En la Figura 7.30 se observa que la arcilla proporciona estabilidad al sistema aún a baja temperatura, es decir, hay menor pérdida de glicerol por la presencia de la arcilla. Este comportamiento de protección a bajas temperaturas ya se ha reportado en varios nanocompuestos polímero/arcilla [79]. Otra observación que concuerda con lo discutido anteriormente, es que la estabilidad térmica del nanocompuesto se incrementa en función del contenido de TiO<sub>2</sub>.

De las gráficas de la Figura 7.30 se obtuvo la Figura 7.31, la cual para cada uno de los tiempos del estudio isotérmico, muestra la diferencia de pérdida en peso producida entre las muestras; tanto del HN como el de referencia que no contiene  $\text{TiO}_2$ , con respecto a las que contienen 3 y 7 % en peso de  $\text{TiO}_2$ .

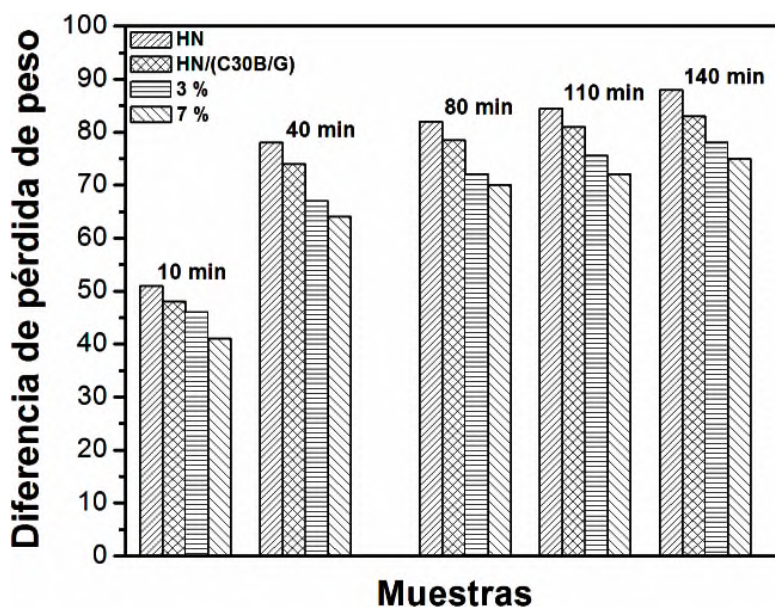


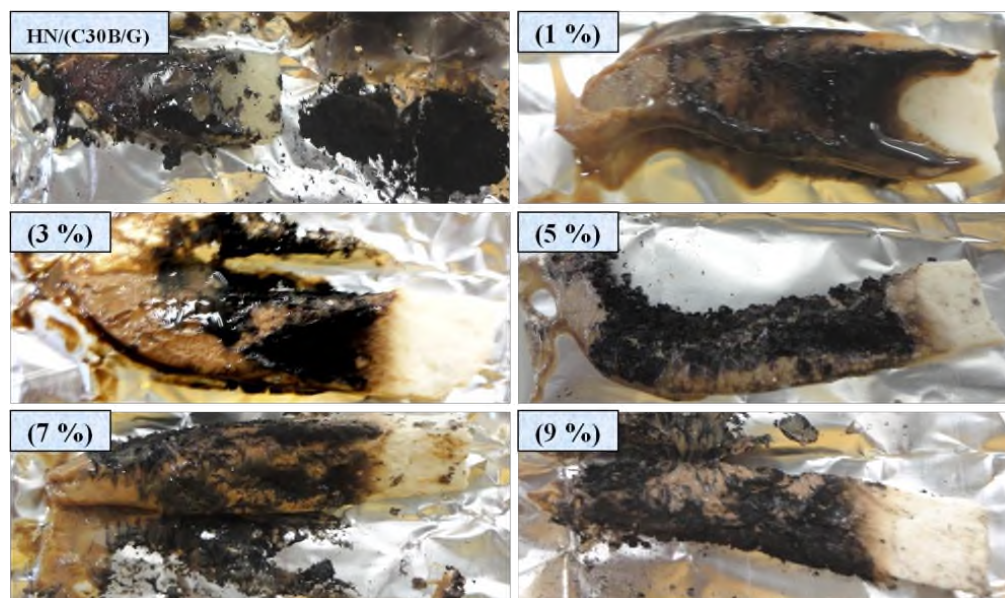
Figura 7.31. Diferencia de pérdida de peso en función de las muestras.

Los resultados de la Figura 7.31 claramente revelan que para todos los tiempos de tratamiento isotérmico, las muestras que contienen 3 y 7 % en peso de  $\text{TiO}_2$  tienen menor porcentaje de pérdida de peso que las muestras que contienen solo arcilla como es el caso de la muestra de HN/(C30B/G) y el de la muestra de HN que no contiene componentes inorgánicos. Entonces mediante este método isotérmico se demuestra que, aún cuando la arcilla le proporciona estabilidad térmica al compuesto, la presencia de  $\text{TiO}_2$  causa un incremento en este comportamiento y lo hace en mayor medida conforme aumenta su concentración en el compuesto. Por otra parte tomando en cuenta que el máximo porcentaje de pérdida de peso que está dado por la muestra del HN, para el primer tiempo de análisis isotérmico se observa que hay una diferencia de pérdida en peso del 10 % entre el compuesto de HN y el compuesto de 7 % en peso de  $\text{TiO}_2$ , y para los demás tiempos (40, 80, 110 y 140 min) la diferencia de pérdida en peso en promedio es de 13 %, esto indica que a tiempos más largos de exposición de la muestra, los componentes inorgánicos en

conjunto (C30B-TiO<sub>2</sub>) proporcionan una mejor estabilidad térmica a los nanocompuestos, tal como fue observado en los resultados obtenidos por TGA.

#### 7.4.2. Comportamiento de los nanocompuestos a la flama

Con la intención de comprobar si los nanocompuestos generan protección a las cadenas macromoleculares del hule a través de la formación de estructuras carbonizadas residuales después de un tratamiento térmico, se realizaron pruebas de comportamiento a la flama de los nanocompuestos. La Figura 7.32 muestra fotografías de los nanocompuestos HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con diferente contenido de TiO<sub>2</sub>, después de estar expuestos a la flama durante 1 min.



**Figura 7.32.** Fotografías de comportamiento a la flama del nanocompuesto HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G). Se indica el contenido de TiO<sub>2</sub>.

El primer resultado de este análisis es que los nanocompuestos no son autoestinguibles, la flama fue apagada después del minuto de prueba. Otro resultado importante, es que la muestra HN/(C30B/G), la cual no contiene al TiO<sub>2</sub>, es consumida por el fuego más rápidamente que como lo hacen los nanocompuestos con TiO<sub>2</sub>. La carbonización ocurre de forma homogénea a través de todo el volumen del compuesto, por lo que se considera que la flama avanza a través de la muestra consumiéndola de manera uniforme en forma

## UNPA

progresiva. Se observó que el material fluye y gotea durante todo el proceso de quemado, hasta la carbonización de las gotas. En el caso de las muestras de nanocompuestos que contienen  $\text{TiO}_2$ , se observó que no son consumidas en su totalidad y que la flama destruye principalmente la superficie de la muestra, sin avanzar uniformemente a través de todo el volumen de la muestra, como es el caso del compuesto sin  $\text{TiO}_2$ . De tal forma, que aún cuando la flama no ha consumido completamente el volumen inicial de la muestra, ésta se recorre lentamente quemando otra superficie pero en menor proporción, por lo que debajo de una capa carbonizada existe material polimérico intacto, tal como se aprecia en las fotografías de las muestras. Este comportamiento, indica la ausencia de oxígeno en los nanocompuestos para que ocurra la propagación de la flama. Por lo tanto, se considera que los agregados de  $\text{TiO}_2$ , así como las láminas de la arcilla que son dispersadas en pequeños apilados y que a su vez contienen a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en su superficie, funcionan como una barrera al oxígeno, evitando la propagación de la flama. Por otro lado, el comportamiento de goteo de los nanocompuestos no fue similar al observado en el compuesto sin  $\text{TiO}_2$ , las muestras solo gotearon al inicio del proceso de quemado y posteriormente dejaron de hacerlo, en lugar de esto, de la muestra solo caían fracciones carbonizadas sin flama.

Se ha reportado que los nanocompuestos polímero/arcilla poseen la capacidad de retardar la combustión cuando son expuestos a la flama. Aunque, este comportamiento depende de las características morfológicas obtenidas [80, 81]. Esto es, que la retardación a la flama se atribuye a la buena dispersión de las nanoarcillas sobre la matriz polimérica [82] y a la capacidad implícita de la arcilla de retardar la combustión [76]. Ambos factores ayudan a la formación de apilamientos de silicato-carbonizado que restringe en determinada medida la difusión del calor, disminuyendo como consecuencia la propagación de la flama a través del material [83]. La arcilla debe estar bien orientada para formar una barrera de protección homogénea [84].

En nuestros resultados morfológicos observados y discutidos en secciones anteriores, es notable que en el compuesto sin  $\text{TiO}_2$  HN/(C30B/G) la arcilla está menos dispersa que en los nanocompuestos que contienen  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, la mejor retardación a la flama que

## **UNPA**

presentan los nanocompuestos con  $\text{TiO}_2$  en comparación con aquellos sin  $\text{TiO}_2$  se adjudica a la protección en conjunto de las nanopartículas depositadas sobre los apilados de la arcilla, quienes generan una barrera al paso del oxígeno y a la transferencia de calor. Por otra parte, la disminución y/o eliminación del goteo que se observó en el proceso de quemado de los nanocompuestos con  $\text{TiO}_2$ , se debe probablemente al incremento de la viscosidad del sistema por la presencia de los componentes inorgánicos, lo cual restringe el flujo de las cadenas del hule [85].

## VIII. CONCLUSIONES

Se prepararon nanocompuestos de HN/(C30B-TiO<sub>2</sub>/G) con diferente contenido de TiO<sub>2</sub> mediante un nuevo método, aprovechando el estado natural en látex del hule. Se utilizó glicerol como un agente dispersante que favoreció las interacciones entre la matriz de hule y los componentes inorgánicos. Los esfuerzos cortantes generados por una propela con configuración geométrica especial favorecieron el rompimiento de los aglomerados de la arcilla y la dispersión nanométrica de las partículas de TiO<sub>2</sub>. La coagulación en metanol garantizó la ausencia de degradación bacteriana del hule sin afectar la morfología de los nanocompuestos.

Los nanocompuestos obtenidos mostraron una morfología nanoestructurada de partículas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre láminas apiladas y aglomerados de arcilla. Se obtuvieron nanocompuestos con buena dispersión y distribución de los componentes inorgánicos sobre la matriz. Las colisiones de las partículas de dióxido de titanio favorecieron el rompimiento de los aglomerados de arcilla, a través de un mecanismo denominado *efecto palanca*. La buena distribución de los componentes inorgánicos se mantuvo en todas las concentraciones de TiO<sub>2</sub>, generando en cada producto una alta homogeneidad. Se identificaron interacciones del tipo *partícula-partícula* y *partícula-matriz* entre los componentes de los nanocompuestos, donde, la interacción *partícula-partícula* C30B-TiO<sub>2</sub> fue predominante.

La combinación de los componentes inorgánicos (C30B-TiO<sub>2</sub>) como consecuencia de la dispersión nanométrica, le confirieron una mayor estabilidad térmica y una mayor retardación a la flama a la matriz de hule natural, debido a la estabilidad térmica propia de la estructura de cada componente inorgánico y al efecto barrera tanto a la transferencia de calor como al oxígeno que le generan a las macromoléculas de hule, retrasando su descomposición térmica.

## **UNPA**

En general, los materiales obtenidos en el presente trabajo, pueden ser de gran interés en aplicaciones industriales, debido a las capacidades térmicas mencionadas y a las características intrínsecas proporcionado por cada uno de sus componentes.

## IX. CONTINUACIÓN DEL TRABAJO Y RECOMENDACIONES

Una vez identificada la metodología para producir nanocompuestos del tipo elastómero/C30B/TiO<sub>2</sub>, se podría llevar a cabo una mezcla de los mismos componentes inorgánicos pero con otro elastómero, por ejemplo, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA). Lo anterior se propone tomando en cuenta dos situaciones. En primer lugar, se sabe que es posible obtener una buena dispersión de arcillas sobre la matriz de este copolímero, obteniendo nanocompuestos EVA/Arcilla; en segundo lugar, en un trabajo realizado de manera paralela al presente, se ha procesado y obtenido mediante el proceso de extrusión un compuesto de EVA con TiO<sub>2</sub> (EVA/TiO<sub>2</sub>), el cual mostró una dispersión muy fina (observada visualmente). Además, algunas pruebas preliminares mostraron que el compuesto tiene mejores propiedades mecánicas. Por lo tanto, mediante extrusión sería muy viable obtener un compuesto con EVA que contenga los dos componentes inorgánicos, para producir un nanocompuesto del tipo EVA/C30B/TiO<sub>2</sub>, con propiedades mejoradas y convenientes de uso.

Para mejorar aún más la dispersión de los componentes inorgánicos sobre la matriz de hule, se recomienda que se aumenten la agitación y el tiempo de pre-dispersión con glicerol, para asegurar un mayor rompimiento de la arcilla. También, se propone que se alterne la forma de mezclar los componentes inorgánicos con el látex, para estudiar el efecto de la metodología de mezclado sobre la dispersión.

## X. PARTICIPACION EN CONGRESOS Y ESTANCIAS

- Estancia en el centro de investigación de química aplicada (CIQA), en la ciudad de Coahuila, en el periodo del 03/08/2009 al 11/09/2009. En dicha estancia se realizaron algunas actividades de caracterización de materiales poliméricos, tales como: análisis mecánicos, reológicos, térmicos, y se realizaron observaciones de muestras poliméricas, por microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
- Asunción Yescas-Yescas, Mario Valera-Zaragoza, Eduardo Ramírez-Vargas, Andrés Aguirre-Cruz, Roberto Suárez-Orduña, Laura Patricia Rivas-Vázquez. Morphological Study of Natural Rubber/Clay/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Obtained by Latex Blending. Second US-Mexico Meeting “advances in Polymer Science”. Macromex 2011, XXIV National Congress of Polymers. Riviera Maya, Q. Roo, México, Diciembre 7-10, 2011, pág. 615-619.
- Asunción Yescas Yescas, Beatriz Castro Hilario, Mario Valera Zaragoza, Bonfilio Arango, Yadira Gochi Ponce, Eduardo Ramírez Vargas. Obtención y Caracterización de Nanocompuestos Polietileno/Nanotubos de Carbono. III Simposium de Química de la UNPA. Tuxtepec, Oaxaca, México, Marzo 10-11, 2011, pág. 56-57.
- Asunción Yescas Yescas, Mario Valera Zaragoza, Eduardo Ramírez-Vargas, Laura Patricia Rivas Vázquez, Roberto Suárez Orduña. Dispersión Nanométrica de Arcillas Organomodificadas en Polímeros Elastoméricos. Bol. Soc. Quím. Méx., 3, 258, 2009

## XI BIBLIOGRAFÍA

- [1] Arteaga-Fernández JA. El cultivo de hule en Oaxaca. Agroproduce. [www.fundaciónproduceoaxaca.com.mx](http://www.fundaciónproduceoaxaca.com.mx).
- [2] Okamoto M. Science Journals. (2006), 22, 7. P 756-779.
- [3] Meneghetti PC. Tesis Doctoral. Department of Chemical Engineering Case Western Reserve University. January, (2005). P 202.
- [4] Morgan AB. Wilkie CA. Flame Retardant Polymer Nanocomposites. wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. (2007). P 421.
- [5] Frazer L. Environmental Health Perspectives. (2001), 109, 4. P 174-177.
- [6] Gupta RK. Kennel E. Kwang-Jea Kim. Polymer Nanocomposites Handbook. CRC Press Taylor & Francis group. E.U.A. (2008). P 451.
- [7] Work WJ. Horie K. Hess M., Stepto RFT. Pure Applied Chemistry. (2004), 76. P 1985–2007.
- [8] Guo HH. Hoppe S. Lian FF. Christian F. Chemical Engineering Science. (2007), 2. P 1-10.
- [9] Myers D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications. Second Edition. Copyright. John Wiley & Sons, Inc. New York. (1999). P 493.
- [10] Pukánszky B. European Polymer Journal. (2005), 41. P 645–662.
- [11] Giannelis EP. Krishnamoorti R. Manias E. Advances in Polymer Science. (1999), 138. P 107-147.
- [12] Viseras C, Aguzzi C. Cerezo P. Lopez-Galindo A. Applied Clay Science. (2007), 36. 1–3. P 37–50.
- [13] Droy-Lefaix M.T. Tateo F. Chapter 11.6 Clays and Clay Minerals as Drugs. Developments in Clay Science. 1, 2006. P 743–752.
- [14] Dirk-Jan Voorn. Tesis de doctorado. Technische Universiteit Eindhoven. (2006).
- [15] Bhiwankar NN. Weiss RA. Polymer. (2006), 47. P 6684-6691.
- [16] Vaia RA. Jandt KD. Kramer EJ. Giannelis EP. Macromolecules. (1995), 28, P 8080-8085.

- [17] Vermogen A. Masenelli-Varlot K. Séguéla R. *Macromolecules*. (2005), 38. P 9661-9669.
- [18] Galgali G. Tesis de Doctorado. Hemical Engineering Division National Chemical Laboratory Pune 411008, India. (2003). P 191.
- [19] Drummy LF. Koerner H. Farmer K. Tan A. Farmer BL. Vaia RA. *Journal Physical Chemistry. B* (2005). P 109.
- [20] Wang L. He X. Wilkie C. A. *Materials*. (2010), 3. P 4580-4606.
- [21] Moncada-Acevedo Edwin. *Nanotecnología y Nanocompositos*. Trabajo de doctorado. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.
- [22] X. M. Zhang, Z. B. Xu, L. F. Feng, X. B. Song. *Polymer Engineering and Science* (2006), 48. P 19-28.
- [23] Shen Z. Simon GP. Cheng Yi-Bing. *Polymer*. (2002), 43. 15. P 4251-4260.
- [24] Sabu T. *Rubber nanocomposites: preparation, properties, and applications*. Editors Sabu Thomas, Ranimol Stephen. Wiley. Singapore. (2010). P 705.
- [25] Rozenberg BA. Tenne R. *Progress in Polymer Science*. (2008), 33. P 40–112.
- [26] Dutta J. Hofmann H. *Self-Organization of Colloidal Nanoparticles*. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Edited by H. S. Nalwa (2003), Volume 10. P 1–23.
- [27] Y Ron. H-Z Chen, Wu G. Wang M. *Materials Chemistry and Physics*. (2005), 91. P 370–374.
- [28] Karabulut M. Tesis de Maestría. Department of Polymer Science and Technology. (2003). P 124.
- [29] Blanco-Guerra C. García-Dumpiérrez A. Almeida-Quintana L. *Alergia al látex*. (2004). Capítulo III Utilidad y Limitaciones de las Técnicas Diagnósticas.
- [30] Gancedo SQ. Salazar-Gómez LC. *Alergia al látex*. (2004). Capítulo I Obtención y procesamiento del caucho natural.
- [31] Agostini DLS. Constantino CJL. Job AE. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (2008), 91. P 703–707.
- [32] Ramos de Valle LF. *Vulcanización y Formulación de Hules*. Valdez.: Ciq. Limusa. México. (2009). P. 148.

- [33] López-Manchado MA., Valentín JL. Carretero J. Barroso F. Arroyo M. *European Polymer Journal*. (2007), 43. P 4143–4150.
- [34] Carretero-González J. *Macromolecules*. (2008), 41. P 6763-6772.
- [35] Valadares LF. Leite CAP. Galembeck F. *Polymer*. (2006), 47. P 672–678.
- [36] Abdollahi M. Rahmatpour A. Aalaie J. Khanbabae G. *Iranian Polymer Journal*. (2008), 17, 7. P 519-529.
- [37] Sriwonga C. Wongnawaa S. Patarapaiboolchai O. *Science Asia*. (2010), 36. P 52–58.
- [38] Gui L. Ming T. Yong-Lai L. Xiu-Juan Z. Li-Qun Z. *Polymer Journal*. (2006), 38, 5. P 498–502.
- [39] Giannelis E. P., Krishnamoorti R. Manias E. *Advances in Polymer Science*. (1999), 138. P 8-12.
- [40] Zhang J. Wilkie CA. *Polymer Degradation and Stability*. (2003), 80, P 163-169.
- [41] Swain SK. Isayev AI. *Polymer*. (2007), 48. P 281- 289.
- [42] Southern clay products. [www.scprod.com](http://www.scprod.com)
- [43] Bae JY. Yun TK. Han SS. Min BG. Bako I. Soong-Hyuck Suh. *Revue Roumaine de Chimie*. (2009), 54. P 773–778.
- [44] A. Ahmad. Awan GH. Aziz S. *Synthesis and Applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles*. Pakistan Engineering Congress, 70th Annual Session Proceedings. P 403-412.
- [45] D. Mendoza-Anaya, Salas P. Ángeles-Chávez C. Pérez-Hernández R. Castaño VM. *Revista Mexicana de Física* 50 Suplemento. (2004). P 12–16.
- [46] Agrawal A. Cizeron J. Colvin VL. Submitted to *Microscopy and Microanalysis*, January (1998).
- [47] Kumar S. Verma NK. Singla ML. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. (2012), 7, 2. P 607-619.
- [48] Acierno D. Filippone G. Romeo G. Russo P. *Macromolecular Symposia*. (2007), 247. P 59–66.
- [49] Kim JH. Oh HJ. Lee NH. Yoon CR. Kim SJ. *Journal of the Korean Physical Society*. (2006), 48. P 1329-1333.
- [50] Sridee J. *Rheological Properties of Natural Rubber Latex*. Thesis Advisor Asst. Prof. Chantima Deeprasertkul, Ph.D. P 101.

- [51] Electronic space products international. sales@espimetals.com
- [52] Morton-Jones. Procesamiento de plásticos: inyección moldeo, hule y PVC. México. Limusa. (2007). P 307
- [53] Sajeev J. Joeju I. Rani J. International Journal of Advanced Engineering Sciences and Technologies. (2011), 8. P 177-178.
- [54] Sansatsadeekul J. Sakdapipanich J. Rojruthai P. Journal of Bioscience and Bioengineering. (2011), 111, 6. P 628–634.
- [55] Skoog DA. West DM. Holler FJ. Crouch SR. Química analítica. Séptima Edición. Mc Graw-Hill. México. (2001). P 795.
- [56] Agüero-Valdez D. Valera-Zaragoza M. Aguirre-Cruz A. Rivas-Vázquez LP. Aparicio-Saguilán A. Ramírez-Vargas E. Diciembre (2012). Preparation and Characterization of Modified Starch/Clay Nanocomposites Films. Second US-Mexico Meeting “Advances Polymer Science” and XXIV SPM National Congress Riviera Maya, Q. Roo México.
- [57] Valera-Zaragoza M. Agüero-Valdez D. Juarez-Arellano EA. Poisot-Vásquez ME. Rivas-Vázquez LP. Suarez-Orduña R. Preparación y caracterización de Nanocompuesto Almidón/Arcilla. (2011). Instituto Estatal de Educación Pública de Oaxaca. 13° Foro Estatal de Investigación Científica y tecnológica. P. 349-351.
- [58] Lin F. Tesis de Maestría. Applied Science in Chemical Engineering. Waterloo, Ontario, Canada, 2006. P 145.
- [59] Serpone N. Solar Energy Materials and Solar Cells. (1995), 38. P 369-379.
- [60] Tarachiwin L. Sakdapipanich J. Ute K. Biomacromolecules. (2005), 6. P 1851-1857.
- [61] Maria-Rippel M. Paula-Leite CA. Galembeck F. Analytical Chemistry. (2002), 74, P 2541-2546.
- [62] Karino T. Ikeda Y. Yasuda Y. Biomacromolecules. (2007), 8. P. 693-699.
- [63] Arrieta MP. Desarrollo de un Sistema de Envasado Activo: Biopelículas de Proteínas Lácteas para un Desarrollo Sostenible. Investigación 2000. www.fundaciónmapfre.com.
- [64] Silverstein RM. Webster FX. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wisley & Son, Inc. Sixth Edition, USA. (1997). P. 482.

- [65] Deng K. Ren. Jiao Y. Tian H. Zhang P. *Iranian Polymer Journal*. (2010), 19 1. P 17-25.
- [66] Mallakpour S. Asadi P. *Polymer Bulletin*. (2012), 68, 1. P 53-67.
- [67] Granda F. Pino A. Maya N. Soporte y caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> sobre recubrimientos poliméricos con actividad fotoinducida. *Scientia et Technica Año XIII, No. 36, septiembre 2007*. Universidad Tecnológica de Pereira. P 244-249.
- [68] Nilchi A. Janitabor-Darzi S. Rasouli-Garmarad S. *Materials Sciences and Application*. (2011), 2. P 476-480.
- [69] Chih-Wei Chiu. Chin-An Lin. Po-Da Hong. *Journal of Polymer Research*. (2011), 18. P 367–372.
- [70] Kun R. Mogyorósi K. Dékány I. *Applied Clay Science*. (2006), 32. P 99-110.
- [71] Valera-Zaragoza M. Ramírez-Vargas E. Medellín-Rodríguez FJ. *Journal of Applied Polymer Science*. (2008). 108. 3. P 1986-1994.
- [72] Kubacka A. Ferrer M. Cerrada ML. Serrano C. Sánchez-Chaves M. *Applied Catalysis B: Environmental*. (2009), 89. P 441–447.
- [73] Silva VP. Paschoalino MP. Gonçalves MC. Felisberti MI. Jardim WF. Yoshida IVP. *Materials Chemistry and Physics*. (2009), 113. P 395-400.
- [74] Morgan AB. Lih-Long Chu. Harris JD. *Fire and Materials*. (2005), 29. P 213–229.
- [75] Martins MA. Moreno RMB. McMahan CM. *Thermochimica Acta*. (2008), 474. P 62-66.
- [76] Valera-Zaragoza M. Ramírez-Vargas E. Medellín-Rodríguez FJ. Huerta-Martínez. BM. *Polymer Degradation and Stability*. (2006), 91. P 1319-1325.
- [77] Haines PJ. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Royal Society of Chemistry. Great Britain. (2002). P 220.
- [78] Zanetti M. Kaashiwagi T. Falqui L. Camino G. *Chemistry of Materials*. (2002), 14. P 881-887.
- [79] Isitman NA. Kaynak C. *Polymer Degradation and Stability*. (2011), 96. P 2284-2289.

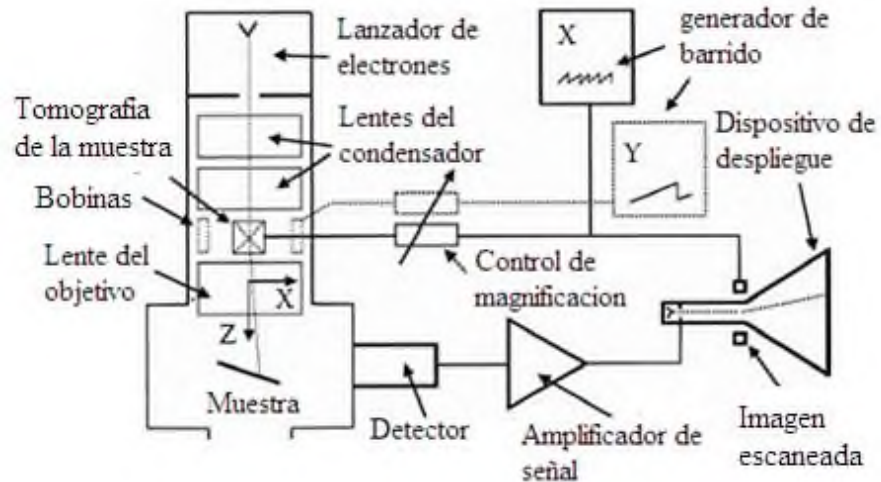
- [80] Qin H. Zhang S. Zhao C. Feng M. Yang M. Shu Z. Yang S. *Polymer Degradation and Stability*. (2004), 85. P 807-813.
- [81] Wu Y. Huang H. Zhao W. Zhang H. Wang Y. Zhang L. *Journal of Applied Polymer Science*. (2008), 107. P 3318–3324.
- [82] Gilman JW. Jackson CL. Morgan AB. Harris RJr. *Chemistry of. Materials*. (2000), 12. P 1866-1873.
- [83] Kashiwagi T. Harris RJr. Zhang X. Briber RM. Cipriano BH. Raghavan SR. Awad WH. Shields JR. *Polymer*. (2004), 45, P 881–891.
- [84] Khanlari S. Kokabi M. *Journal of Applied Polymer Science*. (2011), 119, P 855–862.
- [85] De-Yi Wang. Yan-Peng Song. Jun-Sheng Wang. Xin-Guo Ge. Yu-Zhong Wang. Stec AA. Hull R. *Nanoscale Research Letters*. (2009), 4, P 303–306.
- [86] Karabulut M. *Tesis de Maestría. Department of Polymer Science and Technology*. (2003), P 124.
- [87] Stuart B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. (2004) John Wiley & Sons, Ltd
- [88] Davidson MW. Abramowitz M. Spring KR. Keller HE. *Optical Microscopy, BioTechniques. BioImagen*. (2003), 33. P 772-781.

## APÉNDICE A

Técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo.

### **A1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

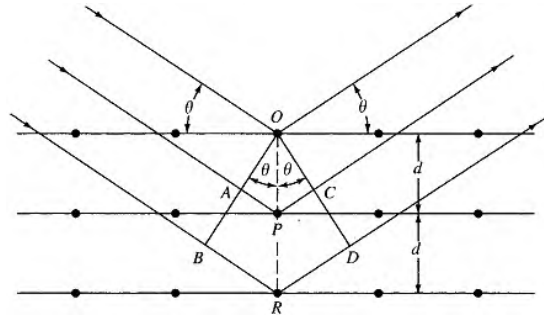
La microscopia electrónica de barrido (SEM) se basa en que un haz electrónico de alta energía golpea una muestra sólida, una variedad de señales son liberadas por encima de la muestra. Tales señales como la de electrones secundarios (SE's; por sus siglas en inglés), electrones retrodispersados (BSE's; por sus siglas en inglés), rayos-X característicos, luz visible etc., pueden ser resueltas con el uso de un adecuado detector, y se puede obtener información acerca de la superficie del material. Los electrones primarios de alta energía emitidos que golpean a la muestra liberan electrones secundarios durante el proceso. Los (SE's) tienen relativamente baja energía (desde unos pocos eV's hasta unas decenas de eV's) y son liberados de la capa más superficial del material ( $\leq 100$  nm). Las señales de los (SE) son usados para formar una imagen topográfica de la superficie. Las otras señales tales como los (BSE's) y los rayos-X también son recolectados para dar información adicional, tal como análisis elemental y composición de la superficie observada. Hay equipos modernos de SEM que dan una resolución de imagen de 1 nm, aunque la resolución obtenida de un equipo típico de SEM puede ser de 5 a 10 nm. Esta resolución es mucho más alta que la del microscopio de luz. La microscopia electrónica de barrido tiene otra gran ventaja; la imagen que se obtiene por un SEM tiene una gran profundidad de enfoque debido a la longitud de onda corta de la radiación electrónica usada. La Figura A1 muestra un esquema característico del SEM.



**Figura A1.** Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [6].

## A2. Difracción de rayos-X (XRD)

Los rayos-X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos-X comprende desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos-X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å ( $1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Cuando un haz de rayos-X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa Figura A2. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de difracción. Los requisitos para la difracción de rayos-X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.



**Figura A2.** Difracción de rayos-X producido por un cristal [58].

En 1912, W.L. Bragg trató la difracción de rayos-X por cristales como muestra la figura A1. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en  $O$ ,  $P$  y  $R$ . si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

Donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en  $OCD$  y el cristal parecerá reflejar la radiación X. pero

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma el ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

Esta ecuación es denominada como la ecuación de Bragg. Hay que señalar que los rayos-X son reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen } \theta = n\lambda/2d$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar diferencias destructivas. Esta técnica es una herramienta útil para la determinación de la estructuración en los nanocompuestos. El XRD puede detectar los apilamientos periódicos de las láminas de la arcilla hasta en una

## UNPA

separación de 2 a 3 nm, lo que permite definir si hay intercalación en un nanocompuesto. Sin embargo, la separación total o exfoliación de las láminas no es posible determinarlas por esta técnica [86].

### A3. Espectroscopia infrarroja (IR)

La microscopia infrarroja es una técnica basada en la vibración de los átomos de una molécula. Un espectro de infrarrojo se comúnmente obtiene por el paso de una radiación infrarroja a través de una muestra y determinando que cantidad de la radiación incidente se absorbe a una energía particular. La energía a la cual aparece algún pico en el espectro de absorción, corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula muestra [85].

La región infrarroja del espectro se extiende entre la zona del visible y la de las microondas (alrededor de  $13,000$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ ), pero la región más utilizada es, con mucha diferencia, la región del infrarrojo medio que se extiende entre aproximadamente  $670$  y  $4,000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5$  y  $14.9\text{ }\mu\text{m}$ ). En esta región se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión, para los análisis cualitativos y cuantitativos. La espectrometría de absorción y reflexión en el infrarrojo medio es la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas, pero principalmente la espectroscopia de reflexión ha encontrado varias aplicaciones, particularmente en el caso de muestras sólidas difíciles de manipular, como películas de polímeros y fibras, alimentos, gomas, productos agrícolas y muchos otros. Los espectros de reflexión en el infrarrojo medio, aunque no son idénticos a los correspondientes espectros de absorción, en general, son de apariencia similar y proporcionan la misma información que sus equivalentes en absorción. La reflexión de la radiación es de cuatro tipos: reflexión especular, reflexión difusa, reflexión interna y reflexión total atenuada (ATR) [53]. El ATR es una técnica muy aplicada debido a que requiere una mínima preparación de la muestra, para obtener fácilmente los espectros de absorción de varias muestras tales como los polímeros etc., por lo tanto es de mucha utilidad para la caracterización estructural de los compuestos poliméricos, siendo una herramienta complementaria de las técnicas mencionadas anteriormente.

#### **A4. Microscopía Óptica**

La microscopía óptica es una técnica, en la cual la luz visible pasa a través de la muestra o es reflejada de la superficie de esta, y es colectada y magnificada para permitir la visualización de las características estructurales de la misma. Existen diferentes variantes del microscopio óptico, desarrolladas en base a las diferentes necesidades de visualización de las muestras problema. Sin embargo, algunas de las técnicas ampliamente utilizadas por su versatilidad en diferentes áreas de la investigación son: por una parte el microscopio de campo oscuro, en el cual, de manera general, el condensador se ha modificado para orientar la luz (rayos oblicuos) hacia la muestra desde los lados, de tal manera que, solamente la luz difractada por la muestra, pasa hacia el ocular y permite visualizar la muestra. Los objetos vistos con esta variante, es un poco espectacular, y los objetos de bajo contraste en el campo claro, son muy brillantes, esta iluminación es la mejor para revelar contornos, los bordes y linderos de la muestra.

Por otro lado se encuentra el microscopio de contraste de fases, el cual está basado en que algunas muestras provocan determinadas variaciones de fases (desfase de la longitud de onda) en la luz, y las retrasa en  $\frac{1}{4}$  la longitud de onda, en comparación de la luz que pasa a través o alrededor de la muestra y que es inalterada. La diferencia de esta técnica recae en que este microscopio refuerza el bajo contraste de las muestras, porque consta de un sistema óptico especialmente diseñado para transformar las diferencias de intensidad luminosa, a una que es detectable por cámaras de video y por el ojo humano [88].

#### **A5. Análisis térmico simultáneo**

Durante la investigación de un nuevo material, es improbable que una técnica de análisis térmico (TA) proporcione toda la información requerida para entender su comportamiento. Usualmente se necesita información complementaria, la cual podría obtenerse de otra técnica térmica, o de otra forma de análisis, en tal caso, existen las técnicas de análisis térmico simultáneo (STA), en donde se realizan dos o más tipos de mediciones al mismo tiempo o a la misma muestra, por lo tanto, técnicamente, la necesidad de análisis puede ser cubierta. Existen diferentes equipos de STA, están desde los equipos especiales elaborados para analizar muestras muy específicas, por otra parte también están los equipos de STA

## UNPA

que están disponibles de manera más comercial y que tienen la ventaja de interpretar sistemas más complicados, estos equipos son el TG-DSC y el TG-DTA.

Debido a que el TG y el DTA fueron las técnicas más utilizadas por muchos años, y dada su naturaleza complementaria no es de extrañarse que esta haya sido la primera combinación realizada. El TG es inherentemente cuantitativo, después de una calibración y correcciones apropiadas, pero responde solamente a reacciones acompañadas por un cambio de masa. El DTA, en principio es capaz de detectar alguna reacción o transición que implique un cambio en la entalpía o capacidad calorífica, pero requiere una gran cantidad de esfuerzo para que sea verdaderamente cuantitativo, tal como sucede con el DSC. Ciertamente para reacciones que involucran cambio de masa, el DTA y el DSC nunca podrán ser cuantitativos, puesto que el material perdido transfiere calor al sistema, y el cambio en las propiedades térmicas del material restante afecta la transferencia del calor hacia él.

Los instrumentos modernos de TG-DTA en general, son capaces de dar una resolución de alrededor 1  $\mu\text{g}$ , típicamente se usan muestras desde 5 hasta 100  $\mu\text{g}$  y puede dar un DTA sensible [77].

## APÉNDICE B

Caracterización complementaria de algunas materias primas utilizadas en este trabajo.

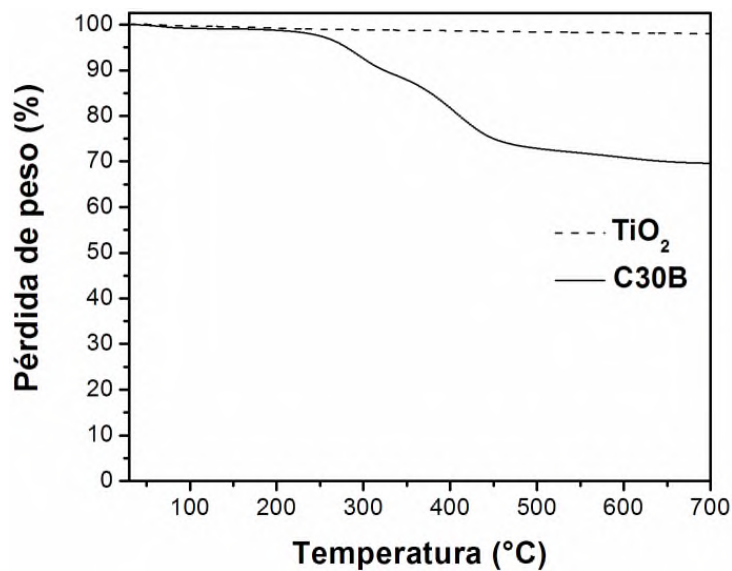


Figura B1. Caracterización térmica del TiO<sub>2</sub> y la arcilla C30B, (materia prima).

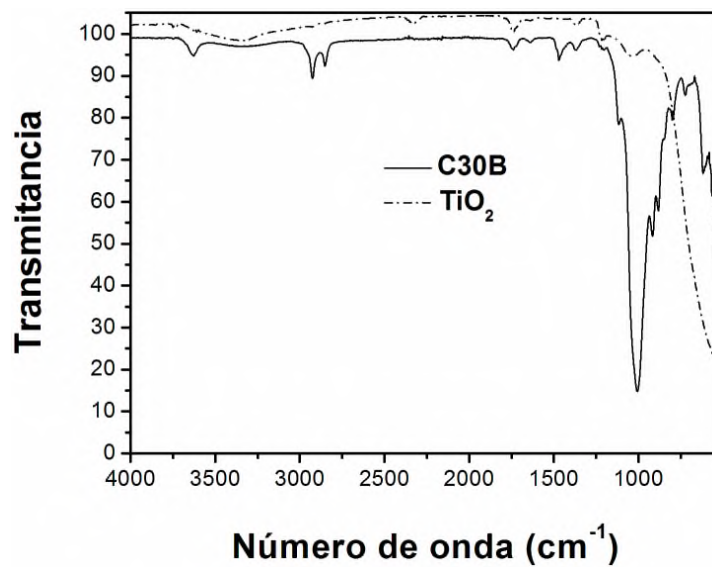


Tabla B2. Caracterización por espectroscopía infrarroja del TiO<sub>2</sub> y la arcilla C30B, (materias primas).