

Saltillo, Coahuila a 27 de Agosto de 2018

**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

Coordinación de Posgrado  
Presente

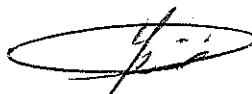
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **JORGE ALBITE ORTEGA** Estudio del efecto de agentes intumescentes a base de aminoácidos (ADN) y proteínas (fibra de queratina) en las propiedades de retardancia a la flama y mecánicas en nanocompuestos LDPE/EVA/MG(OH)<sub>2</sub> el cual fue presentado el día 27 de agosto de 2018, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

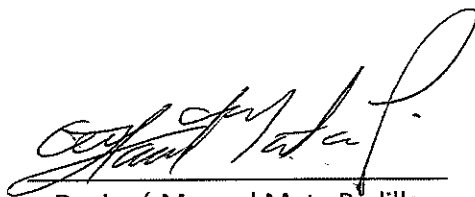
**SINODALES**



Dr. José de Jesús Ku Herrera  
Presidente



Dr. Héctor Ricardo López González  
Secretario

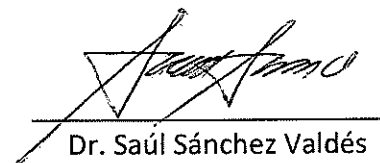


Dr. José Manuel Mata Padilla  
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dr. Eduardo Ramírez Vargas



Dr. Saúl Sánchez Valdés

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: JORGE ALBITE ORTEGA

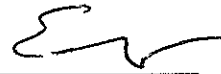
FIRMA



TITULO: Estudio del efecto de agentes intumescentes a base de aminoácidos (ADN) y proteínas (fibra de queratina) en las propiedades de retardancia a la flama y mecánicas en nanocompuestos LDPE/EVA/MG(OH)<sub>2</sub>

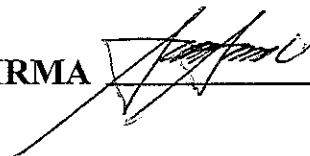
ASESORES: Dr. Eduardo Ramírez Vargas

FIRMA



Dr. Saúl Sánchez Valdés

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 27 de Agosto de 2018



Sello de la Institución



---

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Estudio del efecto de agentes intumescentes a base de aminoácidos (ADN) y proteínas (fibra de queratina) en las propiedades de retardancia a la flama y mecánicas en nanocompuestos LDPE/EVA/MG(OH)<sub>2</sub>**

***Presentada por:***

**JORGE ALBITE ORTEGA**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

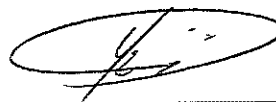
***Asesorado por:***

**Dr. Eduardo Ramírez Vargas  
Dr. Saúl Sánchez Valdés**

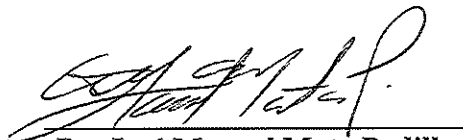
**SINODALES**



**Dr. José de Jesús Ku Herrera**  
**Presidente**



**Dr. Héctor Ricardo López González**  
**Secretario**



**Dr. José Manuel Mata Padilla**  
**Vocal**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Estudio del efecto de agentes intumescentes a base de aminoácidos (ADN)  
y proteínas (fibra de queratina) en las propiedades de retardancia a la  
flama y mecánicas en nanocompuestos LDPE/EVA/MG(OH)<sub>2</sub>**

**Presentada por:**

**JORGE ALBITE ORTEGA**

**Para obtener el grado de:**

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

**Asesorado por:**

**Dr. Eduardo Ramírez Vargas**  
**Dr. Saúl Sánchez Valdés**

## **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 27 de agosto de 2018



JORGE ALBITE ORTEGA

Nombre y Firma

## *Agradecimientos...*

*Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico, al Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO) (CONACYT-294030) y a la red de intemperismo REDINMAPLAS.*

*A mis asesores, el Dr. Saúl Sánchez Valdés y el Dr. Eduardo Ramírez Vargas por su valioso apoyo y disposición durante la realización del proyecto.*

*Al personal de la planta piloto del Departamento de Procesos de Transformación del CIQA por todo su apoyo técnico, especialmente a Rodrigo Cedillo, Jesús Gilberto Rodríguez Velazquez, Sergio Zertuche y María Concepción González Cantú.*

*Al personal de planta piloto 2 por su apoyo en especial a la Dr. Griselda Castruita De León y Sandra Peregrina García Rodríguez*

*Al personal del Laboratorio de Caracterización Química, especialmente a Jesús Alejandro Espinoza Muñoz, Rosario Rangel y al Laboratorio Central de Instrumentación Analítica, muy en especial a Myriam Lozano Estrada, Jesús Ángel Cepeda y María Guadalupe Méndez Padillas por su gran colaboración.*

*Un agradecimiento especial al Dr. Joelis Rodríguez por todo su apoyo, tanto profesional como personal.*

*Mi más profundo agradecimiento a mi familia y amigos por apoyarme siempre que lo he necesitado.*

## Índice

1.	Introducción.....	1
2.	Antecedentes.....	3
2.1.	Poliétileno .....	3
2.2.	Tipos de polietileno.....	4
2.3.	Copolímero de etilen-vinil-acetato .....	5
2.4.	Aplicaciones.....	6
2.5.	Mecanismo de combustión de los polímeros .....	7
2.6.	Retardante de flama .....	10
2.7.	Fundamentos de los sistemas intumescentes .....	13
2.8.	Ácido desoxirribonucleico .....	13
2.9.	Fibras de queratina.....	14
2.10.	Fundamentos de los hidróxidos metálicos .....	15
2.11.	Hidróxido de magnesio .....	15
2.12.	Agentes de acoplamiento o compatibilizantes .....	16
2.13.	Nanocompuestos poliméricos .....	17
3.	Hipotesis .....	18
4.	Objetivos.....	19
4.1.	Objetivo general.....	19
4.2.	Objetivos específicos .....	19
5.	Contribución científica del tema.....	20
6.	Materiales y métodos.....	21
6.1.	Materias primas.....	21
6.2.	Metodología experimental .....	21
6.2.1.	Metodología para obtención de fibras de queratina.....	21
6.2.2.	Preparación de placas de LDPE/EVA .....	22
6.2.3.	Preparación de nanocompuestos.....	23
6.2.4.	Composición de mezclado.....	23
6.3.	Metodología para recubrir con ADN placas de LDPE/EVA.....	24
6.3.1.	Tratamiento ácido .....	25
6.3.2.	Termocompresión de polvo de ADN.....	25
6.3.3.	Termocompresión de redes segregadas .....	25
6.3.4.	Termocompresión de películas de ADN .....	26
7.	Caracterización de compuestos .....	26

7.1.	Pruebas de resistencia a la flama .....	26
7.1.1.	Prueba UL-94 horizontal .....	26
7.1.2.	Índice de oxígeno.....	27
7.1.3.	Calorimetría de cono .....	29
7.1.4.	Prueba UL-94 vertical .....	31
7.2.	Caracterización térmica .....	32
7.2.1.	Análisis termogravimétrico .....	32
7.3.	Caracterización morfológica.....	33
7.3.1.	Microscopia electrónica de barrido .....	33
7.4.	Caracterización mecánica .....	34
7.4.1.	Prueba de tensión.....	34
8.	Resultados y Discusión.....	35
8.1.	Selección de la metodología de obtención de fibras de queratina .....	35
8.2.	Caracterización de nanocompuestos .....	37
8.2.1.	Microscopía electrónica de Barrido.....	37
8.2.2.	Retardancia a la flama de nanocompuestos .....	38
8.2.3.	Estabilidad térmica .....	47
8.2.4.	Propiedades mecánicas .....	48
8.3.	Selección de la metodología de recubrimiento de las placas de LDPE/EVA/Comp con ADN.....	50
8.4.	Comparación de placas de LDPE/EVA/Comp con ADN en masa y en recubrimiento .....	54
8.4.1.	Prueba UL-94 HB .....	54
8.4.2.	Índice de oxígeno.....	55
8.4.3.	Calorimetría de cono .....	56
8.4.4.	Estabilidad térmica .....	57
8.4.5.	Propiedades mecánicas .....	59
9.	Conclusiones.....	60
10.	Trabajo futuro .....	61
11.	Bibliografía.....	62
12.	Anexos .....	65



### Tabla de abreviaturas

FK	Fibra de queratina
RF	Retardante a la flama
P	Mezcla polimerica base (LDPE/EVA/Comp)
P puros	LDPE/EVA
Comp	Compatibilizantes (LDPEgMA y EVAgMA)
Ref.	Referencia
LDPE	Polietileno de baja densidad
EVA	Etileno vinil acetato
LDPEgMA	Polietileno maleatado
EVAgMA	Etileno vinil acetato maleatado
ADN	Acido desoxirribonucleico
Seg.	Segregadas
Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnesio
R	Recubrimiento

## Resumen

El polietileno de baja densidad (LDPE) y el copolímero etilen-vinil-acetato (EVA) combinan características de bajo costo, baja densidad y versatilidad en propiedades y aplicaciones. Las mezclas LDPE/EVA han sido ampliamente utilizadas en la industria del recubrimiento de cables, debido a su buen desempeño y propiedades mecánicas. En este tipo de industria es un requisito importante que el material proporcione buenas propiedades de retardancia a la flama. Debido a su estructura química, el LDPE y el EVA son altamente combustibles y se queman rápidamente, desprendiendo poco humo y sin dejar residuos carbonosos.

En este trabajo se estudió el efecto de la adición de agentes intumescentes como ADN y fibras de queratina con agentes de acoplamiento (LDPEgMA y EVAgMA) en las propiedades de resistencia a la flama y mecánicas de mezclas de LDPE/EVA/Mg(OH)<sub>2</sub>. Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante SEM, UL-94 Horizontal, LOI, calorimetría de cono, TGA y prueba de tensión. En una primera etapa se realizaron diferentes metodologías para obtener las fibras de queratina a partir de plumas comerciales de ganso, resultando ser la más adecuada la molienda en molino de cuchillas, obteniéndose fibras con diámetro de 3 a 30 µm y de 30 a 270 µm de largo. Posteriormente se prepararon nanocompuestos por mezclado en fundido con diferente contenido y composición de los agentes retardantes de flama, resultando ser el mejor sistema la mezcla de polímeros con ADN/fibras de queratina/Mg(OH)<sub>2</sub>, de acuerdo a la tasa de liberación de calor. También se realizaron diferentes métodos para recubrir la placa de LDPE/EVA con ADN, resultando ser el más adecuado la termocompresión de una película de ADN obtenida mediante mezclado en fundido. Éste sistema se comparó con los resultados obtenidos con ADN en masa y se demostró que el recubrimiento funciona mejor cuando la combustión ocurre con menor irradiación de calor. En este trabajo se obtuvo un nanocompuesto polimérico con mejores propiedades de retardancia a la flama (ADN/FK/Mg(OH)<sub>2</sub>) y menor contenido de hidróxido de magnesio que la referencia ( 50% de Mg(OH)<sub>2</sub>), según los resultados de la tasa de liberación de calor.

## 1. Introducción

En los últimos años, la industria de los polímeros sintéticos ha tenido un auge como materiales para la elaboración de artículos como muebles, automóviles, materiales de construcción, para la industria eléctrica y electrónica (1). Sin embargo, éstos tienen la desventaja que al estar conformados por carbono e hidrógeno, presentan alta flamabilidad y en muchos casos liberan gases tóxicos y corrosivos durante la combustión. Por esta razón es necesario desarrollar mecanismos para mejorar la resistencia a la flama de estos materiales, sin afectar las propiedades mecánicas (2).

La adición de agentes retardantes de flama es una forma efectiva de reducir la flamabilidad de los polímeros (3). Los retardantes a la flama bromados y clorados han sido utilizados junto con óxidos de antimonio para lograr un efecto sinérgico (4-7). Sin embargo, la aplicación de este tipo de compuestos puede causar efectos negativos al ser persistentes y bioacumulativos en el medio ambiente, provocando enfermedades como el cáncer, trastornos endocrinos, etc (8), (9). Por tal motivo, se ha restringido en muchos países el uso de sistemas resistentes a la flama halogenados (4,10).

El uso de retardantes de flama de origen mineral es una alternativa al uso de compuestos halogenados, como es el caso del hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ). Este compuesto ha demostrado mejorar las propiedades de resistencia a la flama de los polímeros, además de tener baja toxicidad, ser poco corrosivo y relativamente de bajo costo (11). Sin embargo, hay que utilizar grandes cantidades de  $Mg(OH)_2$  para lograr un efecto considerable de retardancia a la flama; trayendo como consecuencia, el decremento de la procesabilidad y el cambio de las propiedades mecánicas del material (12,13).

Una alternativa más novedosa es el uso de agentes intumescentes de origen natural como el ácido desoxirribonucleico (ADN) y la fibra de queratina. El ADN es una molécula compleja que contiene nitrógeno, fósforo y una base de carbono como la

desoxirribosa, lo cual lo hace muy eficiente en recubrimientos intumescentes en fibras de celulosa y matrices de EVA (14,15). Por otro lado, la fibra de queratina es una proteína que ha demostrado tener propiedades retardantes a la flama y se ha utilizado también en aplicaciones como refuerzo de matrices poliméricas (16). Ambos productos son amigables con el medio ambiente y presentan costos más bajos que los agentes intumescentes convencionales, debido a que se obtienen a partir de desechos o subproductos de la industria alimenticia (16,17).

Con la finalidad de desarrollar nuevos sistemas con resistencia a la flama, libres de halógenos y con buenas propiedades mecánicas, en este trabajo se utilizó ADN y fibras de queratina en mezclas de LDPE/EVA utilizando agentes de acoplamiento para reducir el contenido de  $Mg(OH)_2$  y mejorar las propiedades de retardancia a la flama.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Polietileno

El polietileno (PE) pertenece a la familia de las poliolefinas y es uno de los termoplásticos más conocidos por su versatilidad (18). Fue sintetizado en 1933, por Reginald Gibson y Eric Fawcett en el Imperial Chemical Industries (19). La molécula de polietileno en su forma simple consiste de una cadena grande de un número par de átomos de carbono unidos covalentemente con un par de átomos de hidrógeno unidos a cada carbono, los extremos de las cadenas tienen grupos terminales de metilo. La estructura química que se muestra en la Figura 1.

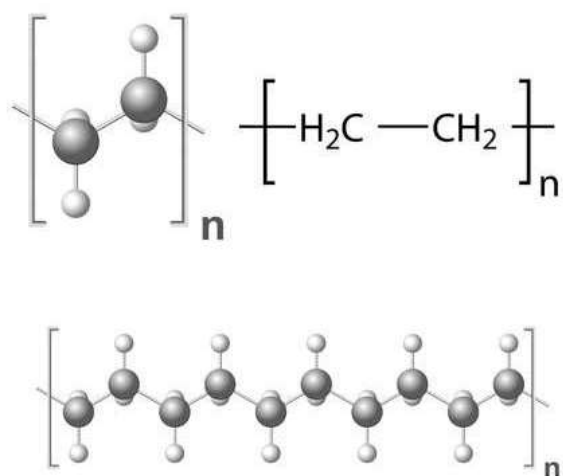


Figura 1. Polietileno (20)

Existen diferentes tipos de polietilenos de acuerdo a las ramificaciones que puedan presentar en su estructura. Existen muchos tipos de ramificaciones, las cuales van desde simples grupos alquilo hasta ácidos y funcionalidades éster en menor medida, las variaciones se deben a defectos en la cadena principal del polímero. Los defectos principalmente son grupos vinilo, los cuales son frecuentemente asociados con la terminación de cadena. El PE es uno de los polímeros termoplásticos más utilizados debido a que existe una amplia variedad de grados y formulaciones disponibles (19).

## 2.2. Tipos de polietileno

El polietileno es un material barato, flexible, durable y químicamente resistente. El LDPE es usado para la producción de películas, y materiales de empaque, así como bolsas de plástico, mientras el HDPE se utiliza para producir contenedores, tuberías y accesorios de automóviles (21).

Las principales clases de polietileno son:

Polietileno de alta densidad (HDPE): presenta una estructura lineal con pocas ramificaciones que, además son muy cortas, por lo cual tiene un alto grado de cristalinidad y densidad en un rango de 0.94-0.97 g/cm<sup>3</sup> (Figura 2a).

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE): consiste en moléculas con polietileno lineal en la cadena principal, la cual se une a grupos alquilo cortos en intervalos aleatorios, en la Figura 2b se muestra la estructura. La separación de las ramificaciones a lo largo de la cadena principal es de 25-100 átomos de carbono. Las ramificaciones impiden la cristalización y reducen la densidad (0.90-0.94 g/cm<sup>3</sup>) (22).

Polietileno de baja densidad (LDPE): contiene una concentración sustancial de ramificaciones cortas y largas que detienen el proceso de cristalización, la representación de esta estructura se muestra en la Figura 2c. Presenta un rango de densidad entre 0.90-0.94 g/cm<sup>3</sup>.

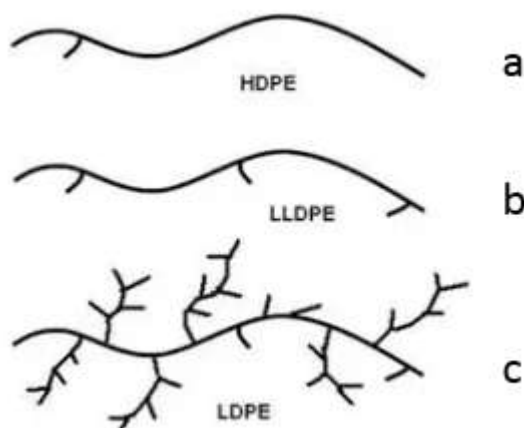


Figura 2. Tipos de polietileno a) HDPE, b) LLDPE, c) LDPE (23)

### 2.3. Copolímero de etilen-vinil-acetato

El etilen-vinil-acetato (EVA) este copolímero conformado por unidades de etileno y acetato de vinilo. Puede ser empleado como termoplástico o elastómero dependiendo el contenido de vinil acetato, el cual por lo general varía de 10 a 40% en peso. Este contiene ramificaciones largas y cortas en adición de los grupos acetato. La estructura del EVA se muestra en la Figura 3. La inclusión de grupos polares dota al copolímero con gran reactividad química. A bajos niveles de incorporación de vinil acetato estos copolímeros tienen propiedades físicas similares a los del polietileno de baja densidad, pero a niveles altos de incorporación son elastoméricos. Por la incorporación de oxígeno, el copolímero de etilvinilacetato presenta mayor densidad en un nivel dado de cristalinidad que el polietileno, que comprende solo carbono e hidrógeno. Los copolímeros de EVA son transparentes, flexibles, blandos, con resistencia ante cargas a tensión y es principalmente usado en aplicaciones de empaques y adhesivos. Estos tienen mejor flexibilidad a temperaturas bajas (-70°C) comparado con el LDPE y más resistentes a la ruptura y al impacto, aunque sus propiedades a altas temperaturas son menores (19).

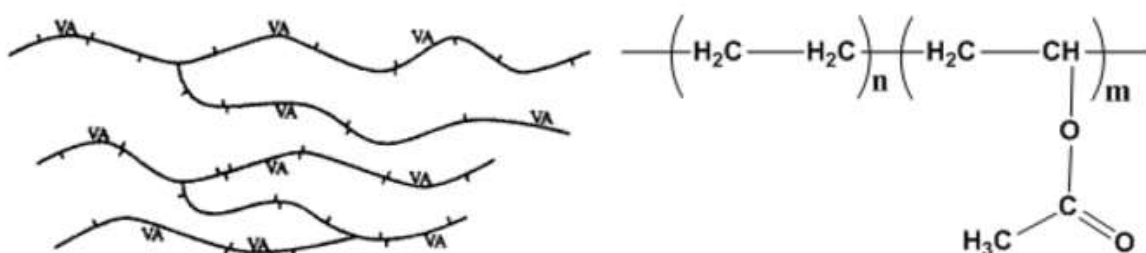


Figura 3. Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) (23)

Los polímeros de vinilo constituyen un importante segmento en la industria de los plásticos. Dependiendo de las propiedades químicas y físicas, estos polímeros tienen aplicación en adhesivos, en tratamientos de papel, textil y en aplicaciones especiales.

Las resinas de EVA son más permeables al oxígeno, al vapor de agua y al dióxido de carbono. La resistencia química es similar a la del LDPE, con una resistencia mejor a aceites y grasa para altos contenidos de VA.

Además de aplicaciones especializadas se tiene la producción de películas y adhesivos, el EVA se utiliza en una gran variedad de piezas moldeadas, así como la aplicación en extrusión. Algunas de las piezas realizadas incluyen manguera flexible, tubos, componentes para calzado, artículos deportivos, juguetes, etc (24).

El EVA y sus mezclas tienen importantes aplicaciones en la industria de la construcción, automotriz y de cables, donde además de los requerimientos en propiedades mecánicas y térmicas, se requiere también de un alto grado de resistencia al fuego (25). Sin embargo, la estructura hidrocarbonada alifática del EVA lo convierte en un material con alta inflamabilidad, se quema rápidamente con una flama libre de humo y sin dejar residuos carbonosos. En consecuencia, mejorar la resistencia al fuego en estos materiales es un factor crítico para la mayoría de sus aplicaciones, por lo que es importante realizar estudios sobre el efecto de la incorporación de agentes redatardantes de flama (RF), que modifiquen eficientemente esta propiedad inherente del material polimérico (26,27).

#### **2.4. Aplicaciones**

El polietileno tiene una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades físicas y químicas. Mediante moldeo por soplado se producen botellas y otros recipientes, en lo que respecta al moldeo por inyección se utiliza en la producción de juguetes y utensilios domésticos. Otras aplicaciones importantes son la fabricación de tubos y conductos. En la Tabla 1 se presentan algunas aplicaciones dependiendo del tipo de polietileno.



Tabla 1. Aplicaciones de los polietilenos

<b>Polietileno de Alta Densidad (HDPE)</b>	<b>Polietileno de Baja Densidad (LDPE)</b>	<b>Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)</b>
Envases Sopladados Botellas Bidones Empaques Flexibles para alimentos Contenedores Industriales Bolsas de supermercados Macetas Cubetas	Adhesivos Películas de uso agrícola Películas termocontrolables Vasos, platos, cubiertos desechables Bolsas Industriales Recubrimiento de cable Tuberías para riego Tapas para botellas	Cables eléctricos aislantes Película Empaques Flexibles para alimentos Botes de basura Bolsas industriales Contenedores Industriales Tapas

Las poliolefinas, en particular el polietileno (PE) y el copolímero etilvinilacetato (EVA), son de muy amplio consumo principalmente por sus buenas propiedades mecánicas de impacto y tensión, propiedades eléctricas aislantes, ópticas, de sello y principalmente un bajo costo y no toxicidad al ser humano y al medio ambiente (28). Es por esto que la mezcla PE/EVA es la primera elección en aplicaciones de recubrimiento de cable en la industria eléctrica, electrónica, aeroespacial, automotriz etc. Sin embargo, una gran desventaja es la fácil propagación de la flama (29).

## 2.5. Mecanismo de combustión de los polímeros

La reacción con el oxígeno durante la combustión no ocurre sin la presencia de una fuente de calor alrededor de la muestra polimérica, ya que por sí solo, la presencia de oxígeno no es la suficiente para provocar la combustión del material. Por lo tanto, una reacción de combustión en un polímero puede ocurrir a través de una reacción directa entre la cadena polimérica y el oxígeno en fase gaseosa, pero en realidad, los productos de degradación de la cadena polimérica son los que reaccionan con el oxígeno en la fase gaseosa. El calor generado durante la combustión del polímero irradia la superficie del polímero ocurriendo la degradación térmica, la cual continúa sucesivamente alimentando la combustión (30). La combustión en los polímeros depende de varios factores como intensidad y duración de la fuente de calor, la

estructura química del material y de los aditivos que este contenga. La combustión comprende la interacción que existe entre los procesos de pirólisis, ignición, combustión y propagación de la flama (31). Al incrementar la temperatura del material polimérico por una fuente de calor se producen rupturas en las cadenas del polímero, generándose fracciones volátiles, las cuales se difunden en el aire produciendo una mezcla de combustibles gaseosos y radicales altamente reactivos. Esta mezcla se inflama cuando alcanza la temperatura de auto-ignición, liberando energía en forma de calor hacia los alrededores. Una parte del calor liberado es transferido nuevamente a la superficie del polímero, lo que permite mantener un flujo constante de gases volátiles inflamables, productos de la degradación térmica del material (Figura 4) (10).

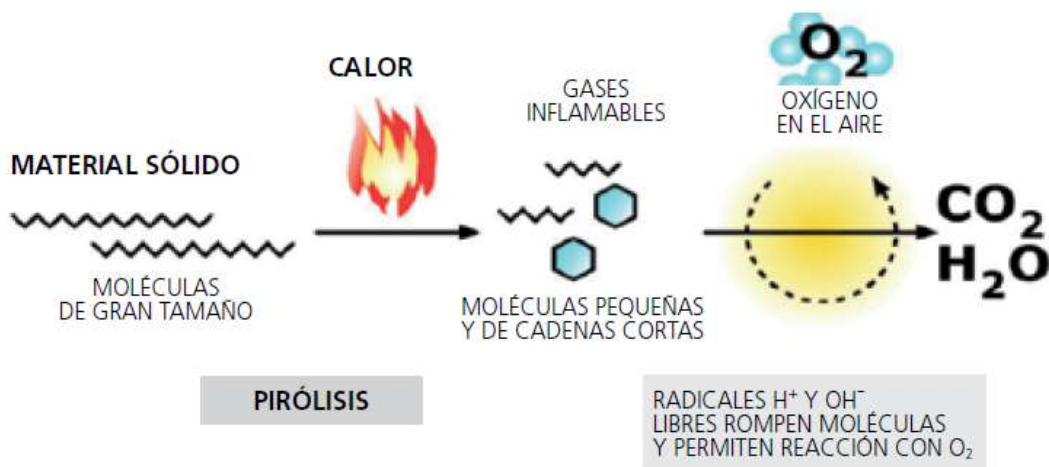


Figura 4. Proceso de combustión de materiales sólidos (32)

La combustión de los gases inflamables ocurre en la fase gaseosa generando radicales H<sup>+</sup> altamente reactivos. Estos radicales combinados con el oxígeno en la flama producen radicales OH<sup>-</sup>, tal como se muestra en la Figura 5.

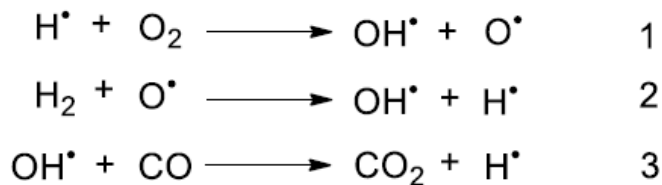


Figura 5. Reacción de radicales en pirolisis de polímeros (33)

La principal reacción exotérmica que genera la mayoría del calor en la flama es cuando se combina el radical hidroxilo con el monóxido de carbono para generar dióxido de carbono (reacción 3). Por su parte los radicales  $H^*$  producidos en la reacción 2 y 3 retroalimentan la reacción 1, manteniendo el proceso de combustión.

La descomposición térmica durante la combustión ocurre bajo la combinación de calor y oxígeno, por lo que se puede diferenciar de la degradación térmica oxidativa y no oxidativa.

En la degradación térmica no oxidativa se producen los gases de combustión. Ésta es generalmente iniciada por la ruptura de las cadenas poliméricas bajo un simple efecto de la temperatura (pirólisis). Esta ruptura implica varios grados de depolimerización del material. La ruptura inicial depende de muchos factores, como la presencia de residuos de catalizador, defectos químicos en la estructura del material y la existencia de uniones débiles a lo largo de las cadenas del polímero (34).

En la degradación térmica oxidativa, el polímero reacciona con el oxígeno presente en el aire y genera una variedad de productos de bajo peso molecular: ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, aldehídos, etc. Esta degradación también genera una gran cantidad de radicales activos como  $H^*$  y  $OH^*$ , particularmente en poliolefinas. Sin embargo, la ruptura de enlaces sigue siendo la reacción dominante. A temperaturas de combustión de  $300^{\circ}C$ , la degradación del polímero se lleva a cabo por vía no oxidativa, debido a que bajo estas condiciones la rapidez de pirólisis es mucho más rápida que la rapidez de difusión del oxígeno en la fase sólida. Por lo tanto, la oxidación y la combustión solamente ocurren en la fase gaseosa debido a la presencia de compuestos de bajo peso molecular producidos en la descomposición térmica en la fase sólida (34).

La combustión de los materiales poliméricos genera graves peligros en un incendio, debido a la generación de altos flujos de calor y compuestos tóxicos como monóxido

de carbono, dióxido de carbono y humos que son letales en altas concentraciones para los seres vivos.

Cabe mencionar que estos mecanismos de degradación pueden alterarse física o químicamente mediante el empleo de agentes retardantes a la flama, con la finalidad de disminuir la combustibilidad del polímero (35).

## **2.6. Retardante de flama**

El retardante a la flama (RF) es un compuesto que tiene como objetivo retardar la combustión, de tal manera que la tasa de liberación de calor (HRR) sea lo más baja posible. Existen entre 150 y 200 compuestos comerciales con este fin (36). Un RF efectivo debe interferir e interactuar con la degradación del polímero a la temperatura de degradación de éste. La temperatura de degradación para la mayoría de los polímeros se encuentra entre 200 - 400°C.

En función de su naturaleza, los sistemas RF presentan diferentes mecanismos de acción. Pueden actuar de forma física, enfriando el material debido a las reacciones endotérmicas, formando cubiertas carbonosas que sirven como barrera protectora al polímero, o diluyendo el combustible disponible para la combustión. Por otro lado, algunos RF pueden actuar de forma química al reaccionar con los radicales libres generados en la degradación del polímero para formar compuestos más estables. Dichas reacciones llegan a suceder tanto en la fase sólida como en la fase gaseosa del sistema en combustión. En base a su mecanismo de acción, los sistemas RF pueden interferir con varios procesos involucrados en la combustión del polímero como el calentamiento, la pirólisis, ignición o propagación de las llamas (37,38). La resistencia a la flama puede lograrse a través de varios mecanismos como se muestra en la Figura 6, donde la interferencia del proceso de combustión puede llevarse a cabo en la fase vapor o gaseosa (zona de flama), o en la fase condensada o sólida (polímero fundido). Si bien, un retardante de flama no está diseñado para prevenir la

ignición del material, sí puede minimizar la rapidez de propagación de la llama y evitar que continúe la combustión.

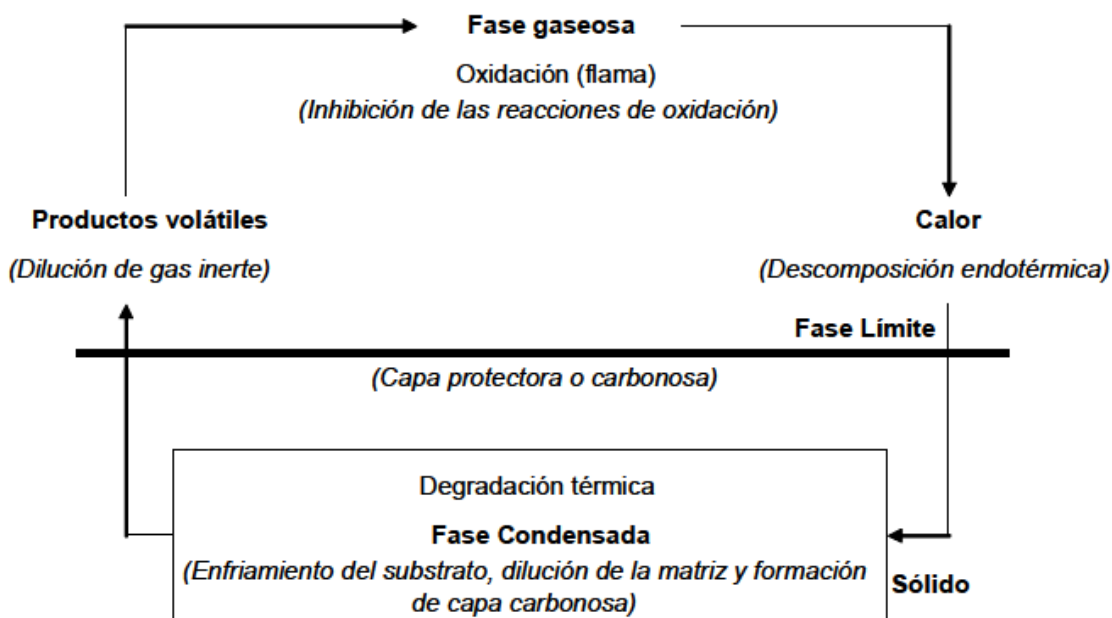


Figura 6. Modelo simplificado de combustión y retardancia de flama (39)

Algunos retardantes a la flama como los halógenos, forman ácidos durante la combustión y operan a través de la dilución de la fase gaseosa a través de la formación de componentes ignífugos, o reacción con radicales libres reactivos. Otro grupo de retardantes producen gases no combustibles y disminuyen la cantidad de combustible y oxígeno, evitando que continúe la combustión. Otro grupo, reducen la tasa de liberación del calor (HRR) durante la combustión, afectando el patrón de transferencia de calor al sustrato polimérico. También existe un grupo de RF que forman una capa protectora espumada sobre la superficie del material al quemarse. Estos últimos son llamados sistemas intumescentes, ejemplos de ellos son los compuestos de nitrógeno (40).

Los diferentes mecanismos de acción de los retardantes a la flama se definen a continuación (41):

Dilución de gas inerte: se producen grandes cantidades de gases inertes y no-combustibles por la descomposición térmica del aditivo. La concentración de oxígeno y combustible son disminuidas y el fuego se extingue.

Enfriamiento térmico: se reduce o se mantiene la temperatura superficial del polímero baja por la degradación endotérmica del aditivo. Debido a la baja temperatura del sustrato los productos menos combustibles son emanados y la degradación térmica aplazada.

Dilución física: se incorporan una gran cantidad de cargas inorgánicas a la matriz polimérica. Se reduce la cantidad de material combustible (polímero) y la resistencia del sustrato a la flama se incrementa.

Interacción química: algunos retardantes a la flama se disocian en radicales, los cuales interfieren en la fase gaseosa durante la combustión.

Capa protectora: en la descomposición térmica, el aditivo forma una capa, la cual actúa como barrera sobre la superficie del polímero. Esta capa reduce la transferencia de calor hacia el polímero, la difusión del oxígeno al área de descomposición y la difusión de los combustibles a la zona de flama, retardando la combustión.

Los retardantes de flama se clasifican de dos formas: los reactivos, donde dicho agente reacciona químicamente con el polímero para formar un solo material con características de resistencia a la flama; o los aditivos, donde el agente simplemente es mezclado o incorporado en el compuesto (42).

Este trabajo va enfocado al empleo de aditivos libres de halógenos, ya que los compuestos halogenados tienen un efecto nocivo en la salud humana y en el medio ambiente (43-45). Esto ha desviado la atención hacia el desarrollo sistemas RF libres de halógenos, que presenten un impacto ecológico reducido a un costo asequible. Dentro de este tipo de materiales se pueden destacar los minerales, los compuestos

a base de fósforo, azufre y nitrógeno, debido a su eficacia como RF y bajo impacto en relación al deterioro ambiental y la salud humana (46).

## **2.7. Fundamentos de los sistemas intumescentes**

Un sistema intumescente está compuesto generalmente por tres grupos de sustancias: una fuente ácida, un agente de carbonificación y un agente espumante o espumante (47,48).

Como regla general se puede establecer la siguiente secuencia en el funcionamiento de sistemas intumescentes:

- Se libera ácido inorgánico entre 150 y 250°C. dependiendo de su origen y otros compuestos.
- El ácido esterifica los compuestos ricos en carbono a temperaturas ligeramente superiores a las de liberación de ácido.
- La mezcla de materiales funde durante la esterificación (o antes).
- El éster descompone vía deshidratación y da lugar a la formación de un residuo carbonoso inorgánico.
- De las reacciones anteriores se liberan gases y productos de descomposición (en particular aquellos productos procedentes de la descomposición del agente espumante). Estos gases causan el espumado del residuo carbonoso.
- Se produce la gelificación y la solidificación. Este sólido tiene la forma de una capa espuma.

## **2.8. Ácido desoxirribonucleico**

Se ha demostrado que las formulaciones a base de agentes intumescentes (conformados por una fuente de carbón, un ácido y un agente espumante) son muy eficientes en la protección al fuego de un material polimérico, ya que lo protegen

creando un capa carbonosa espumada (de hasta entre 20 y 30 veces su espesor original). En caso de un incendio, el material intumescente desarrolla un volumen importante de espuma carbonosa aislante que evita que la temperatura afecte al elemento protegido e inhibe la propagación del calor, oxígeno y pérdida de masa durante la combustión (49).

Recientemente se ha demostrado que el ácido desoxirribonucleico (ADN), al ser una molécula compleja que contiene nitrógeno, fósforo y una base de carbono, es muy eficiente en recubrimientos intumescentes para fibras de celulosa y matrices de EVA (14,15,50,51). Se supondría que el ADN es más costoso que los agentes intumescentes convencionales, pero el nuevo proceso de obtención de ADN a partir del esperma del arenque y otros peces, desarrollado por Wang y colaboradores (17) ha reducido significativamente su costo de producción. Además, por su alta eficiencia se requiere usar en proporciones muy pequeñas en comparación con los aditivos convencionales.

## **2.9. Fibras de queratina**

Otra alternativa para el uso de retardantes de flama amigables con el medio ambiente son aquellos a base de fibras de queratina. La queratina es una proteína que se puede obtener de las plumas de las aves (subproducto de la industria alimentaria a base de aves) lo que la hace muy interesante para aplicaciones como refuerzos de matrices poliméricas. La fibra de queratina presenta propiedades muy interesantes entre ellas su bajo costo, su efecto demostrado de retardancia a la flama en poliuretano y elastómeros (16). Además, posee una estructura fibrilar de baja densidad lo que permite reforzar mecánicamente la matriz polimérica, impartándole características biodegradables. Al ser una proteína, presenta estructuras complejas de aminoácidos que contribuyen en la formación de compuestos fenoles y aromáticos, confiriéndole una mayor estabilidad térmica. En su composición también están presente el azufre y el nitrógeno necesarios para que ocurra la intumescencia (52). Básicamente, el mecanismo de retardancia a la flama de la queratina se basa en la formación de una



capa carbonosa intumescente, la cual se espuma durante la combustión aislando el material y retardando la difusión del oxígeno y los gases de combustión formados durante su quemado (53).

## **2.10. Fundamentos de los hidróxidos metálicos**

Los hidróxidos metálicos proveen muy buenos resultados en la retardancia a la flama debido a:

- La absorción de calor en la zona donde ocurre la combustión, disminuyendo la posibilidad de continuar con el quemado.
- El desprendimiento a altas temperaturas de una cantidad importante de agua contenida en ellos, lo que diluye la cantidad de combustible disponible para continuar con la combustión.
- La producción de una capa carbonosa durante el quemado que recubre el material impidiendo que continúe la combustión y disminuyendo la generación de humo.
- Generando un revestimiento de óxido metálico que puede actuar como una capa aislante que protege el material durante el transcurso de la combustión (54).

Los hidróxidos metálicos son ampliamente utilizados ya que tienen la habilidad de descomponerse endotérmicamente a la temperatura de quemado de los polímeros, con la liberación de gases inertes. Por ende, tienen un alto grado de retardancia a la flama combinado con una baja producción de humo y gases tóxicos.

## **2.11. Hidróxido de magnesio**

Los hidróxidos metálicos promueven un efecto sinérgico en las propiedades de retardancia a la flama (55). El mecanismo de retardación a la flama de los hidróxidos metálicos se basa principalmente en absorber calor durante su descomposición y

liberar agua, además de la formación de una capa carbonosa en la superficie del polímero. Sin embargo, se requiere el uso de grandes cantidades para alcanzar un buen desempeño de resistencia a la flama, con el consecuente deterioro de propiedades mecánicas del material.

El hidróxido de magnesio tiene la ventaja que se descompone en óxido de magnesio (MgO) y agua a elevadas temperaturas (300 a 320°C), lo cual permite que sea procesado con diferentes polímeros. En comparación con otros hidróxidos metálicos, el Mg(OH)<sub>2</sub> tiene mejor estabilidad térmica, ya que no existe evidencia de una descomposición de dos pasos o de la formación de un óxido estable intermedio. El hidróxido de magnesio se usa generalmente mezclado con polietileno y EVA para aplicaciones en recubrimiento de cables eléctricos. Para promover una buena retardancia a la flama se requiere de contenidos de hasta 60% en peso, lo cual trae como resultado una disminución en las propiedades mecánicas del material y dificultad en su procesabilidad (56-58).

## **2.12. Agentes de acoplamiento o compatibilizantes**

Dentro de las desventajas de las poliolefinas se incluyen un bajo punto de fusión, baja estabilidad térmica, alta inflamabilidad y poca compatibilidad con aditivos. La compatibilidad de los aditivos con las poliolefinas puede mejorarse con la adición de compatibilizantes o agentes de acoplamiento (59). Es muy importante una buena compatibilidad de los aditivos con la resina para lograr buenas propiedades mecánicas (60).

Aparte de la dispersión, las interacciones entre las partículas y la matriz polimérica es un factor crucial que afecta directamente las propiedades del compuesto final. Es por esto que se ha recurrido a la modificación superficial de las partículas o a la incorporación de un agente compatibilizante que incremente las fuerzas cohesivas entre matriz y partícula. El uso de una matriz modificada con grupos polares,

principalmente el LDPE o EVA modificado con anhídrido maleico (LDPEgMA, EVAgMA), han sido ampliamente reportados como eficientes agentes compatibilizantes que mejoran la dispersión de las partículas y el desempeño final del nanocompuesto (61,62). El uso de estos agentes compatibilizantes pueden propiciar que los grupos amina del ADN y la fibra de queratina se acoplen a la matriz polimérica mediante el anhídrido maleico. El hidróxido de magnesio se puede acoplar con sus grupos OH al anhídrido maleico. Otra forma de compatibilizar el hidróxido de magnesio con matrices poliméricas es mediante su tratamiento superficial con silanos (62).

### **2.13. Nanocompuestos poliméricos**

Los materiales nanocompuestos poliméricos han encontrado aplicaciones muy variadas que van desde el campo de la óptica, mecánica, biomateriales, tecnología de computación, medicina y salud, materiales aeroespaciales, automotriz, etc. (63). La disminución en el tamaño de las partículas de relleno conduce a un aumento en la relación área/volumen y una consecuente mejora en las propiedades del material. Es por esto que resulta interesante estudiar los fenómenos involucrados de cada tipo de componente en la protección al fuego del substrato polimérico. Así, el hidróxido de magnesio libera agua en la combustión y se descompone formando una capa carbonosa de óxido de magnesio, mientras los intumescentes forman una capa protectora espumosa. En este trabajo se plantea estudiar el efecto sinérgico entre cada tipo de aditivo para reducir la cantidad de hidróxido de magnesio en la formulación, obteniendo un nanocompuesto con mejores propiedades de retardancia a la flama y mecánicas. El reemplazo de hidróxido de magnesio con fibras de queratina o ADN podría mejorar la retardancia a la flama y el desempeño mecánico de este nuevo tipo de nanocompuestos.

### **3. Hipotesis**

La adición de agentes intumescentes a base de ADN y fibras de queratina en los sistemas de LDPE/EVA con agentes de acoplamiento permitirá reducir el contenido de  $Mg(OH)_2$  utilizado en la industria del cable, mejorando las propiedades de retardancia a la flama y el desempeño mecánico del compuesto final.

## **4. Objetivos**

### **4.1. Objetivo general**

Estudiar el efecto de la adición de agentes intumescentes tipo ADN y fibras de queratina en las propiedades de resistencia a la flama y mecánicas de mezclas de LDPE/EVA/Mg(OH)<sub>2</sub> compatibilizadas.

### **4.2. Objetivos específicos**

- Establecer una metodología para obtener las fibras de queratina a partir de plumas de ganso.
- Determinar el efecto del uso combinado de agentes intumescentes (ADN y fibras de queratina) sobre las propiedades de retardancia a la flama y mecánicas de nanocompuestos de LDPE/EVA.
- Determinar la metodología más efectiva para incorporar el ADN en placas de LDPE/EVA para una mejor propiedad de resistencia a la flama.
- Elucidar las posibles interacciones y efectos de los agentes retardantes a la flama en el sistema.

## **5. Contribución científica del tema**

El estudio de nanomateriales para mejorar las propiedades de retardancia a la flama es un campo fundamental para la protección del ser humano, el cual está en contacto con materiales cada vez más complejos. El uso de nuevos y diferentes tipos de aditivos que mejoren las propiedades de retardancia a la flama sin disminuir las propiedades mecánicas sería una contribución científica y tecnológica significativa para la industria de recubrimientos y en aplicaciones eléctricas, electrónicas, automotriz, aeroespacial, etc. Por otra parte el uso de ADN y proteínas (queratina) como agentes retardantes de flama es un campo novedoso en el cual cualquier contribución resulta de gran interés para la comunidad científica y tecnológica.

## 6. Materiales y métodos

### 6.1. Materias primas

Las especificaciones de las materias primas utilizadas para la obtención de los nanocompuestos resistentes a la flama se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Especificaciones de las resinas utilizadas

Resina	Proveedor	MFI (g/10min)	Tm (°C)
Bynel 3095 (EVAgMA)	DuPont	2.1 a 190°C	101
ELVAX 260 (EVA)	DuPont	6 a 190°C	75
PX 20020 X (LDPE)	PEMEX	2.3 a 190°C	110
LDPEgMA FQC CA 10-149	First Quality Chemicals SA de CV	10.17 a 230°C	128

Tabla 3. Retardantes de flama utilizados

Retardantes de Flama	Proveedor
Mg(OH) <sub>2</sub> MAGNIFIN H-5 MV	ALBEMARLE
ADN D3159	Sigma-aldrich
Plumas de ganso	HOLLANDER

El hidróxido de magnesio adquirido comercialmente presenta un tratamiento superficial con silanos patentado para favorecer la compatibilidad relleno y matriz polimérica, recomendado para poliolefinas.

### 6.2. Metodología experimental

#### 6.2.1. Metodología para obtención de fibras de queratina

Para obtener las fibras de queratina a partir de plumas de ganso se utilizaron tres metodologías diferentes, de acuerdo a experimentación previa en el grupo de trabajo

(16). Previamente, las plumas se lavaron con agua destilada caliente y fueron secadas a 80°C durante 4 h.

*Metodología 1:* las plumas fueron trituradas en un molino de bolas giratorio con rodillos para dos jarras modelo 784AV (arreglo de bolas 10 grandes, 8 medianas y 6 chicas) a 50 rpm durante 4 horas.

*Metodología 2:* se realizó el procedimiento descrito anteriormente con la diferencia que se incorporó un paso antes del molino de bolas, el cual consistió en sumergir las plumas por media hora en nitrógeno líquido para facilitar su fractura.

*Metodología 3:* las plumas se cortaron en un molino de cuchillas marca Brabender a 3500 rpm.

Se seleccionó la metodología con la cual se obtuvo un tamaño menor de las fibras de queratina. Estas fueron tamizadas en el RO-TAP por 10 min empleando un tren de filtros con los siguientes diámetros de poro de 2.36 mm, 850  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 212  $\mu\text{m}$  y 106  $\mu\text{m}$ .

### **6.2.2. Preparación de placas de LDPE/EVA**

Las placas de LDPE/EVA se prepararon a una relación 70/30 mediante mezclado en fundido en un extrusor Xplore durante 10 min a 100 rpm y 170°C (condiciones establecidas de acuerdo a experimentación previa en el grupo de trabajo). Los agentes de acoplamiento LDPEgMA (7% en peso) y EVAgMA (3% en peso) se añadieron junto con los polímeros puros (61,62). La mezcla fundida se moldeó por compresión en una prensa hidráulica PHI con temperatura controlada, por un tiempo de 15 min a 170°C. Se obtuvieron placas cuadradas 15 cm por lado y de 3 mm de espesor.



### **6.2.3. Preparación de nanocompuestos**

Con la finalidad de asegurar un buen mezclado se llevó a cabo una secuencia de mezclado físico previo a la alimentación en el extrusor Xplore. Este procedimiento se realizó en un mezclador de espas Henschel a 1000 rpm y consistió de 2 etapas. En la etapa 1, el LDPE, EVA y el hidróxido de magnesio se mezclaron durante 1 min y en una etapa 2, el EVAgMA, LDPEgMA, ADN y la fibra de queratina se mezclaron durante 1 min.

En el mezclado en fundido primero se incorporó la mezcla obtenida en la etapa 1 al extrusor Xplore y seguido la de la etapa 2, se mezclaron durante 10 min a 100 rpm y 170°C.

### **6.2.4. Composición de mezclado**

En todas las formulaciones se mantuvo constante la relación 70/30 de la mezcla polimérica LDPE/EVA y el contenido de los agentes de acoplamiento (7% para LDPEgMA y 3% de EVAgMA). Se evaluaron tres retardantes de flama diferentes a una misma concentración, combinados e individualmente. Se utilizó un 30 % de hidróxido de magnesio, 5% ADN y 10% de fibra de queratina, cuyos porcentajes fueron seleccionados tomando en cuenta lo reportado (14,16,62). En la tabla 4 se muestra las composiciones de cada mezcla.

Tabla 4. Composiciones de los nanocompuestos

Formulación	LDPE/ EVA	Comp. LDPEgM A	Compatib EVAgMA	Mg(OH) <sub>2</sub>	ADN	Fibra de Queratina
1	70/30	7	3	-	-	-
2	70/30	7	3	30	-	-
3	70/30	7	3	-	5	
4	70/30	7	3	-	-	10
5	70/30	7	3	30	5	0
6	70/30	7	3	30	0	10
7	70/30	7	3	30	5	10
8	70/30	7	3	0	5	10
<b>Referencia Ind.</b>	70/30	7	3	50	-	-

Las placas de los materiales compuestos se obtuvieron por medio de moldeo por compresión, los cuales fueron posteriormente cortadas para su caracterización de retardancia a la flama, térmica y mecánica.

### 6.3. Metodología para recubrir con ADN placas de LDPE/EVA

Para aplicar el recubrimiento de ADN a las placas de LDPE/EVA con las siguientes dimensiones, 3 mm de espesor, 15 cm de largo y de ancho. Se exploraron cuatro metodologías: el método 1, consistió en un tratamiento ácido, el método 2, en termocompresión de ADN, el método 3, en termocompresión de redes segregadas (película de LDPEgMA y ADN) y el método 4, en termocompresión de películas de ADN, LDPEgMA y EVAgMA. La masa de ADN empleada en las diferentes metodologías fue la misma que se utilizó en la preparación de una placa que contenía en la masa 5% en peso de ADN (14). La retardancia a la flama de las placas recubiertas con ADN fue comparada con la de ADN en masa empleado la técnica UL-94HB. Se seleccionó esta prueba por su carácter cuantitativo y fácil ejecución para hallar el mejor método.

### **6.3.1. Tratamiento ácido**

Para llevar a cabo el tratamiento ácido se sumergió la placa de LDPE/EVA/LDPEgMA/EVAgMA en ácido sulfúrico (98%) durante 5 min. (64) Para retirar el exceso de ácido se realizaron varios lavados a la placa con agua destilada hasta alcanzar pH 7. La placa erosionada se sumergió en una solución de agua destilada y ADN en un baño de ultrasonido por 30 min para favorecer la adhesión mecánica de las partículas en las cavidades de la placa (14). A la placa se le realizó un lavado con agua destilada para retirar el exceso de ADN y se secó a temperatura ambiente.

### **6.3.2. Termocompresión de polvo de ADN**

El recubrimiento por termocompresión consistió en depositar el ADN en polvo sobre la placa de LDPE/EVA/LDPEgMA/EVAgMA y adherirlo a la placa por termocompresión mediante una prensa hidráulica a 170°C por 1.5 min a 5 MPa (15).

### **6.3.3. Termocompresión de redes segregadas**

Para llevar a cabo el recubrimiento por termocompresión de redes segregadas se mezcló en seco el ADN con el LDPEgMA pulverizado mediante una punta con ultrasónico a máxima potencia por 30 min. Posteriormente, se obtuvo una película de ADN/LDPEgMA por moldeo por compresión 170°C por 1.5 min a 5 MPa (65). Esta película se depositó sobre la placa de LDPE/EVA/EVAgMA y se adhirió mediante termocompresión en una prensa hidráulica a las mismas condiciones.

### **6.3.4. Termocompresión de películas de ADN**

El ADN, el LDPEgMA y el EVAgMA se mezclaron en fundido por un extrusor marca Xplore durante 10 min a 100 rpm y 170°C. Posteriormente, se obtuvo una película por moldeo por compresión 170°C por 1.5 min a 5 MPa (15). Esta película se depositó sobre la placa de LDPE/EVA/EVAgMA y se adhirió mediante termocompresión en una prensa hidráulica a las mismas condiciones.

## **7. Caracterización de compuestos**

Los nanocompuestos se caracterizaron por diferentes técnicas: Prueba UL-94 horizontal, calorimetría de cono, índice de oxígeno, Prueba UL-94 vertical, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido y prueba de tensión, las cuales se describen más adelante.

### **7.1. Pruebas de resistencia a la flama**

#### **7.1.1. Prueba UL-94 horizontal**

La prueba UL-94 horizontal se utilizó para determinar la rapidez y tiempo de quemado conforme a la norma ASTM D635. Las probetas se acondicionaron durante 48 horas antes de la prueba a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa. Estas se marcaron a 25 mm y 100 mm (Figura 7) y se sujetaron horizontalmente en el extremo más cercano a la marca de 100 mm, con su eje transversal inclinado a  $45 \pm 2^\circ$  con respecto a la horizontal. Se mantuvo la probeta en contacto con una llama de 20 mm de alto durante 30 seg o cada vez que el frente de la llama alcanzó la marca de 25 mm. Se midió el tiempo y la distancia que duró encendida la probeta o hasta que llegó a la marca de los 100 mm. Se utilizó una cámara de inflamabilidad CEAST. La rapidez de quemado se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{d(mm)}{t(seg)} \times 60 = \left[ \frac{mm}{min} \right]$$

donde:

Vq: rapidez de quemado.

d: distancia de quemado.

t: tiempo de quemado.

Se repitió el procedimiento de quemado descrito anteriormente tres veces. El comportamiento de las muestras se clasificó como HB (HB = Quema Horizontal) si la rapidez de quemado fue menor a 40 mm/min. Las dimensiones de las probetas evaluadas fueron  $125 \pm 5$  mm x  $13 \pm 0.5$  mm x  $3 \pm 0.5$  mm.

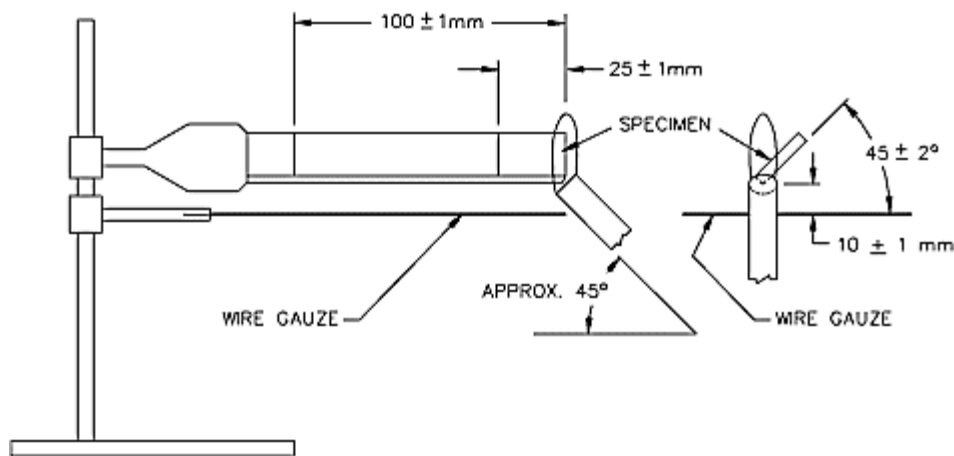


Figura 7. Montaje experimental para la prueba UL-94 horizontal (66)

### 7.1.2. Índice de oxígeno

Según la norma ASTM D-2863, el índice de oxígeno (LOI) se utiliza para determinar la concentración mínima de oxígeno en una mezcla de oxígeno-nitrógeno que fluye de manera ascendente en una columna de prueba, la cual ayuda a que ocurra la reacción de combustión de los materiales plásticos, bajo condiciones de equilibrio. A

valores menores a 21% se consideran materiales combustibles y a valores mayores se consideran auto-extinguibles. Las pruebas se realizaron en probetas de 100 mm X 6.5 mm X 3.0 mm. De acuerdo a la norma, el LOI se llevó a cabo en una chimenea de vidrio (Figura 8). La mezcla de gases fluye hacia arriba a través de la chimenea y es homogenizada al pasar a través de perlas de vidrio. Después de 30 segundos de purga en la columna, la parte superior de la muestra se enciende. Aún y cuando ahora hay técnicas más estandarizadas, sigue siendo una de las pruebas más importantes para determinar la inflamabilidad de materiales poliméricos.

El LOI está expresado como:

$$LOI = 100 \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]}$$

Donde:

$O_2$  = Concentración de oxígeno en la mezcla.

$N_2$  = Concentración de nitrógeno en la mezcla.

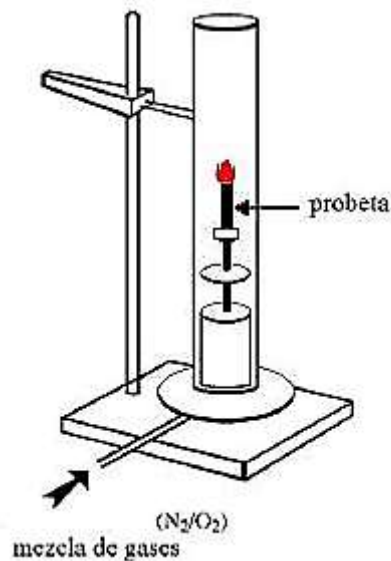


Figura 8. Montaje experimental para la medición de LOI (67)

### 7.1.3. Calorimetría de cono

El cono calorimétrico nos permite evaluar con alta precisión la tasa de liberación de calor (HRR) de los materiales combustibles frente a una fuente de radiación, así como el valor máximo de la tasa de liberación de calor (PHRR). También se puede evaluar el tiempo de ignición, el calor efectivo de combustión, densidad de humos, rapidez de pérdida de masa y cantidad de CO o CO<sub>2</sub> en los gases combustibles. Algunos términos utilizados son:

- Tiempo a la ignición (TTI), parámetro que indica el tiempo que tarda el material en comenzar la combustión.
- Pico de la tasa de liberación de calor (PHRR), el cual es el valor máximo alcanzado en el HRR durante la combustión de la muestra.
- Tasa de liberación de calor (HRR), la cual indica la cantidad de energía que libera el material por unidad de tiempo.
- Calor total liberado (THR): calor liberado por el material durante la combustión y luego de esta corresponde al área bajo la curva del gráfico HRR/tiempo.

Para la evaluación de las propiedades de combustión de los nanocompuestos, se utilizó un cono calorimétrico de Fire Testing Technology (Figura 9) siguiendo el método descrito en la norma ASTM E1354. La evaluación de las muestras se realizó en posición horizontal y la posición del cono generador de flujo de calor también en posición horizontal. Las dimensiones de las muestras fueron de 100 mm x 100 mm x 3 mm y fueron obtenidas mediante moldeo por compresión.

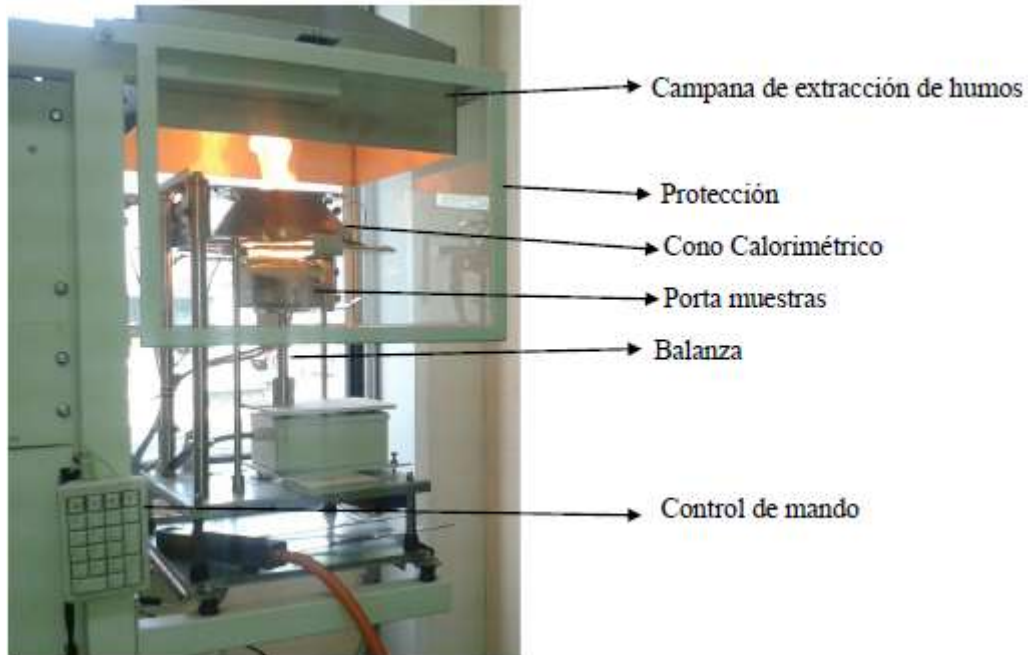


Figura 9. Cono calorimétrico

El cono calorimétrico se calibró a 5 kW con flujo de metano, el flujo en el ducto de extracción fue de 24 L/s y el analizador fue calibrado con un 20.95% de oxígeno. El flujo de calor para la evaluación de las muestras fue de 35 kW/m<sup>2</sup>. La muestra se depositó en una charola de papel aluminio con las mismas dimensiones de la muestra y 1 cm de altura, dejando libre la superficie a evaluar con un área de 100 mm<sup>2</sup>. Esta se colocó en el portamuestras del equipo ajustando una distancia de 25 mm entre el cono y la superficie de la muestra. Después de colocar la muestra se inició la prueba en donde el material se expuso a la radiación del cono y se le aplicó una fuente de ignición (chispa) a los gases productos de la descomposición térmica. Una vez que el material se incendió se registró el tiempo el cual tardó para la ignición y el tiempo en el cual se extinguió la flama.



#### 7.1.4. Prueba UL-94 vertical

Según la norma ASTM D 3801, la prueba UL-94 vertical mide la capacidad de retardación a la flama o bien del tiempo de quemado de un material plástico fijado en posición horizontal a un soporte. Para ello, las muestras se cortaron de 125 mm de largo por 13 mm de ancho y con espesores desde 3 a 13 mm. Posteriormente, se acondicionaron a 23°C y 50% de humedad relativa por 48 horas. La probeta se sujeta en posición horizontal y debajo de ella se coloca algodón como indicador de encendido, tal como se muestra en la Figura 10.

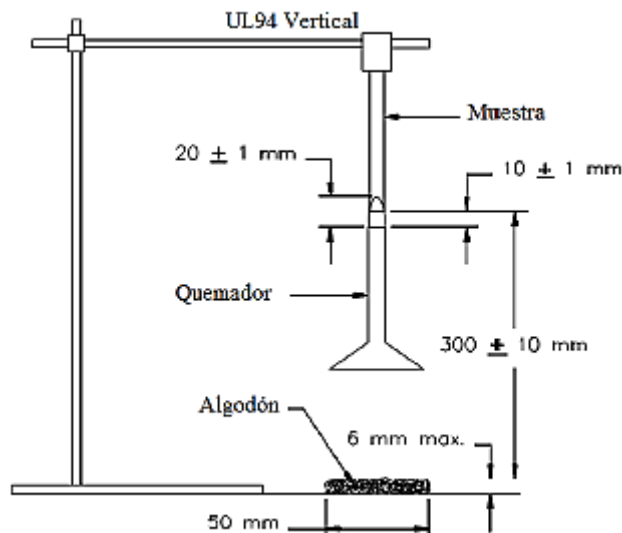


Figura 10. Montaje experimental para la prueba UL-94 vertical (66)

Las muestras se sometieron a una flama durante 10 seg, pasado este tiempo la flama se retiró, cuando la muestra se apagó se volvió a someter a 10 seg de flama y esta operación se repitió en tres veces. De cada etapa de exposición a la flama se determinó el tiempo en el cual tardó el material incendiado y luego se apagó en cada exposición ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ). La flama debe tener una altura de 20 mm y la probeta debe ser marcada a los 25 y 100 mm de la probeta como indicadores de distancia. Se deben realizar cinco repeticiones por cada muestra. Obtenidos los tiempos el material se clasifica como V-0, V-1 o V-2 según la Tabla 5:

Tabla 5. Criterios para clasificar en UL-94 V.

Criterios	V-0	V-1	V-2
Tiempo de quemado para cada espécimen individual ( $t_1$ o $t_2$ )	10 s	30 s	30 s
Tiempo total de quemado para cualquier conjunto ( $t_1 + t_2$ para las 5 muestras)	50 s	250 s	250 s
Tiempo de quemado más tiempo de incandescencia para cada muestra después de la segunda aplicación de la flama ( $t_2 + t_3$ )	30 s	60 s	60 s
Flama o incandescencia de los materiales hasta el sujetador	No	No	No
Quemado del indicador de algodón por goteo de material	No	No	Si

Si alguna de las cinco muestras probadas para cada material difiere en la clasificación de las otras muestras, se debe de repetir todo el procedimiento para otras cinco probetas del material.

## 7.2. Caracterización térmica

### 7.2.1. Análisis termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se evaluó la pérdida de masa de los nanocompuestos debido a la volatilización de productos generados por la descomposición térmica en función de una rampa de calentamiento, determinándose la estabilidad térmica. Los análisis de TGA se llevaron a cabo a una rampa de calentamiento de 10°C/min a un intervalo de temperatura de 30 a 800 °C, en atmósfera de nitrógeno. El equipo TA Instrumens TGA-Q500 utilizado consiste de una balanza de alta precisión con un recipiente cargado con la muestra. Esta es colocada en un horno pequeño calentado eléctricamente, el cual tiene conectado termopares para medir la temperatura (Figura 11). La atmósfera se purgó con gases inertes para prevenir la oxidación u otras reacciones no deseadas.

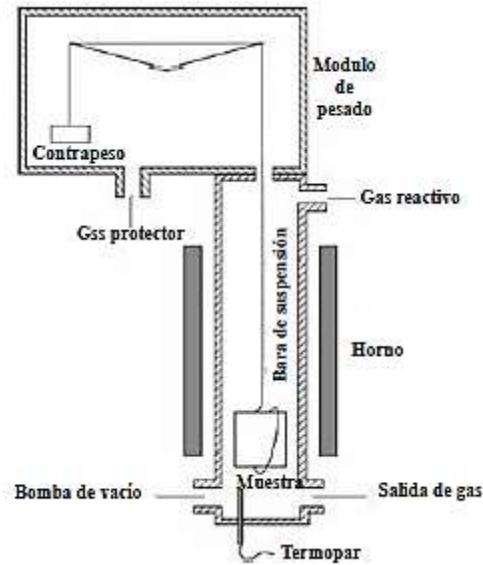


Figura 11. Esquema de un TGA (68)

### 7.3. Caracterización morfológica

#### 7.3.1. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es útil para analizar la morfología de las nanoestructuras y obtener información detallada sobre la composición química cercana a la superficie y su distribución. Las muestras de los nanocompuestos obtenidos por moldeo por compresión se fracturaron criogénicamente en nitrógeno líquido y se recubrieron con oro-paladio para darles características conductoras. Los análisis se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL JSM-740 IF. Adicionalmente se realizó un mapeo superficial del nitrógeno en el recubrimiento con ADN mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDAX) a fin de observar su dispersión.

## **7.4. Caracterización mecánica**

### **7.4.1. Prueba de tensión**

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se evaluaron mediante pruebas de tensión, siguiendo la norma ASTM D 638-01. Las muestras se acondicionaron a 23 +/- 2°C y 50 +/- 5% de humedad relativa por 48 horas. Los nanocompuestos se evaluaron en una máquina universal de pruebas mecánicas marca MTS Criterion modelo 43 con una celda de carga de 500 N. Las propiedades mecánicas de tensión se obtuvieron de 5 probetas tipo V de cada formulación, maquinadas con las dimensiones descritas en la norma a partir de placas moldeadas por compresión. Se utilizó una tasa de desplazamiento del cabezal de 10 mm/min y una separación entre mordazas de 1 pulgada. Se determinó la resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y la elongación a la ruptura.

## 8. Resultados y Discusión

### 8.1. Selección de la metodología de obtención de fibras de queratina

En la Figura 12 se muestran imágenes de las plumas obtenidas a partir de la molienda realizada por las diferentes metodologías. En la Figura 12a se puede observar que en el molino de bolas ocurrió la fractura de las plumas pero no disminuyó significativamente su tamaño. En el caso que se utilizó una etapa criogénica previa a la molienda (Figura 12b) se observó una mayor fractura de las plumas pero de manera heterogénea. En la Figura 12c podemos observar como mediante el molino de cuchillas fue posible la reducción de la pluma en fibras pequeñas, lo cual demuestra que las plumas son altamente resistentes a la trituración y no siendo así al corte, debido precisamente a su estructura. Las fibras de queratina obtenidas mediante la metodología 3 fueron tamizadas hasta un diámetro de 106  $\mu\text{m}$ , tal como se muestra en la Figura 13.



Figura 12. Fotografías obtenidas de la molienda por la metodología 1 (a), metodología 2 (b) y metodología 3 (c)



Figura 13. Fibras de queratina tamizadas obtenidas en el molino de cuchillas

En la Figura 14 se muestra una micrografía de las fibras de queratina obtenidas donde se puede apreciar las dimensiones de las mismas. El diámetro oscila de 3 a 30  $\mu\text{m}$  y el largo de 30 a 270  $\mu\text{m}$ . Estas dimensiones son similares a las reportadas por Krystyna Wrzeńniewska y Tosik, quienes obtuvieron fibras de queratina por una metodología similar (16).

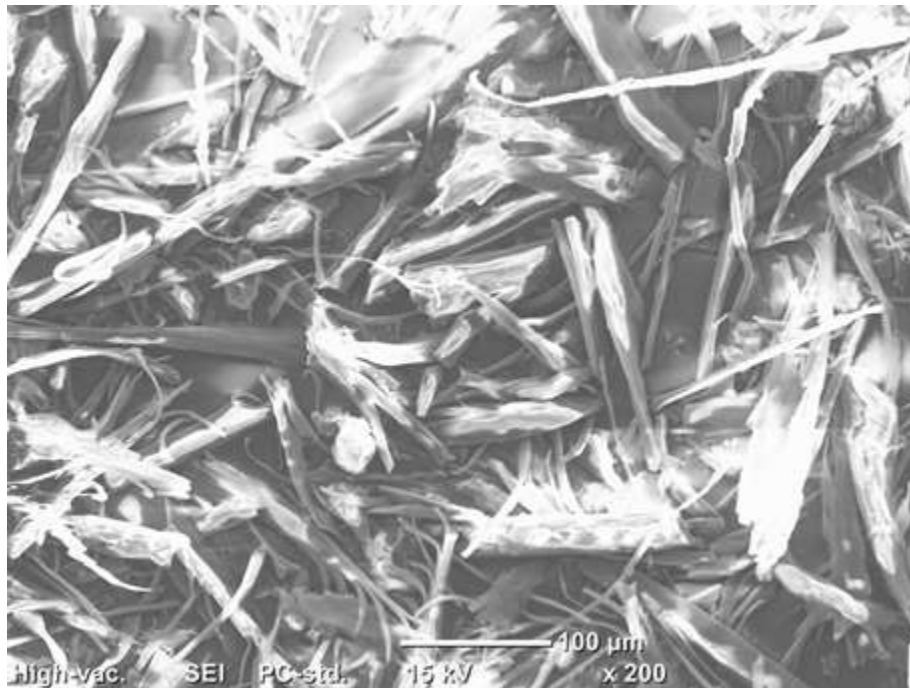


Figura 14. Micrografía SEM de las fibras de queratina obtenidas

## 8.2. Caracterización de nanocompuestos

### 8.2.1. Microscopía electrónica de Barrido

Para asegurar si se llevó a cabo un buen mezclado distributivo de las partículas y la mezcla polimérica durante el mezclado en fundido se analizaron micrografías SEM de la superficie fracturada de la placa LDPE/EVA/LDPEgMA/EVAgMA/Mg(OH)<sub>2</sub>/ADN/FK (Figura 15). Se analizó esta formulación debido a que contiene todos los retardante a la flama utilizados y se puede apreciar como interaccionan entre ellos.

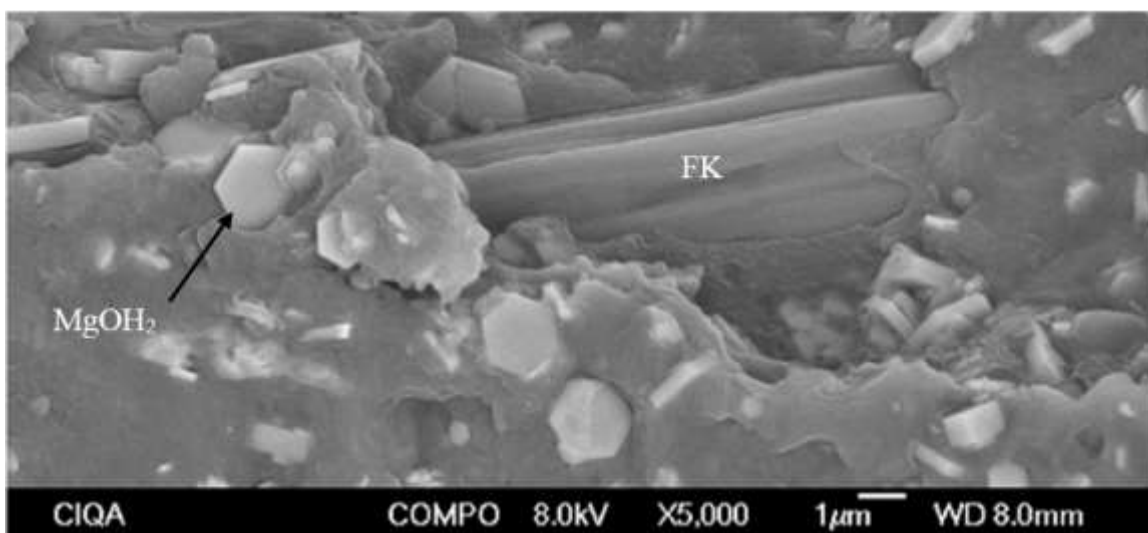


Figura 15. Micrografía SEM de la mezcla LDPE/EVA/Comp/Mg(OH)<sub>2</sub>/ADN/FK

En la Figura 15 se puede apreciar una fibra de queratina adherida a la matriz polimérica, así como una buena distribución del hidróxido de magnesio, del cual no se observan aglomeraciones. El ADN no se pudo apreciar en esta micrografía debido a sus dimensiones nanométricas.

En la Figura 16a se puede apreciar el ADN adherido al hidróxido de magnesio y a la matriz polimérica sin formar grandes aglomerados. En la Figura 16b se muestra el ADN adherido también a la fibra de queratina.

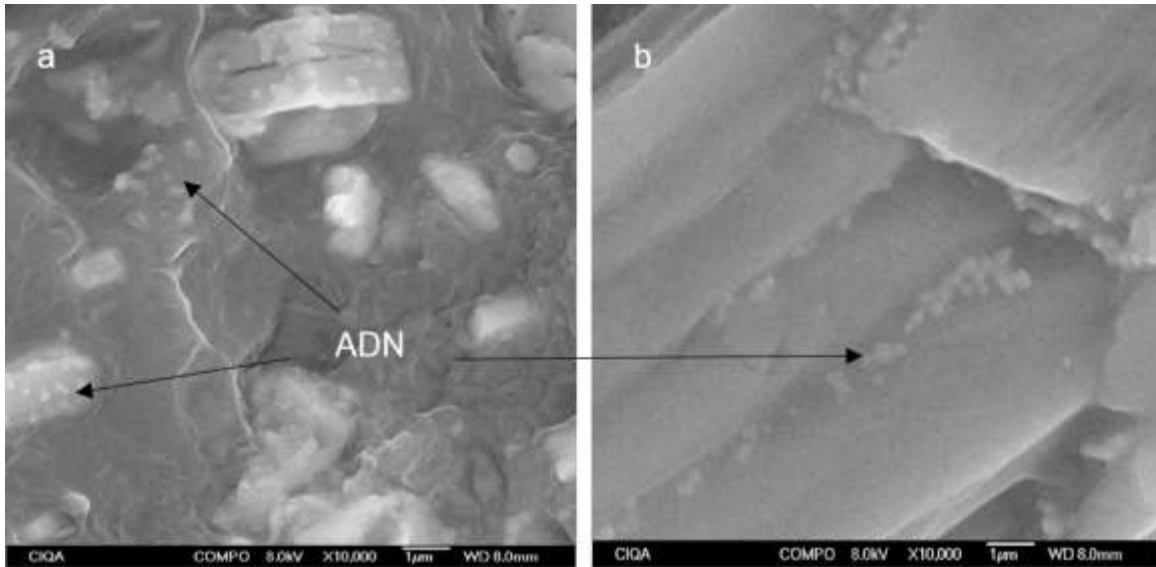


Figura 16. Micrografías SEM de la mezcla LDPE/EVA/Comp/Mg(OH)<sub>2</sub>/ADN/FK  
a) ADN/Mg(OH)<sub>2</sub> y b) ADN/FK

## 8.2.2. Retardancia a la flama de nanocompuestos

Las pruebas de retardancia a la flama sirven para determinar que tanto se resiste un material a su combustión, pero la mayoría de estas pruebas no se pueden correlacionar. Esto es debido a la forma en que se realizan y a que los materiales puede combustionar de varias formas mostrando mecanismo de retardancia diferentes (69,70).

### 8.2.2.1. Prueba UL-94 HB

La prueba UL-94 horizontal consiste en una combustión que inicia en la fase condensada al aplicar una llama directa a la superficie del material. Todos los compuestos clasificaron como HB y en todos se observó goteo (Tabla 6).



Tabla 6. Rapidez de propagación de la flama de nanocompuestos

Formulaciones	UL-94	Vq (mm/min)	goteo
LDPE/EVA/Comp.	HB	29.87 ± 0.98	si
P/Mg(OH) <sub>2</sub> (50%) Ref.	HB	18.03 ± 0.22	si
P/Mg(OH) <sub>2</sub>	HB	24.40 ± 0.24	si
P/ADN	HB	25.67 ± 0.70	si
P/FK	HB	24.43 ± 1.37	si
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN	HB	29.51 ± 1.85	si
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /FK	HB	24.45 ± 0.45	si
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN/FK	HB	26.15 ± 0.08	si
P/ADN/FK	HB	22.05 ± 1.62	si

En todas las formulaciones la rapidez de quemado fue menor con respecto a la mezcla polimérica. El sistema de referencia de la industria (50% de hidróxido de magnesio) fue el de menor rapidez de quemado (Vq) de 18.03 mm/min. No obstante, el sistema con ADN y fibra de queratina fue el de menor Vq (22.05 ± 1.62 mm/min) con respecto a los otros sistemas. Esto es debido a la similitud en el mecanismo de retardancia de ambos componentes, el cual consiste en la formación de una capa espumada que protege el polímero. El proceso de retardancia a la flama del ADN ocurre más rápido que el de la fibra de queratina debido a que tiene una estructura de menor tamaño y complejidad. El mecanismo intumescente del ADN consiste en los siguientes pasos:

- 1- Los grupos fosfato de la estructura en presencia de temperatura se transforman en ácido fosfórico.
- 2- Las bases nitrogenadas forman burbujas.
- 3- Las burbujas expanden la base carbonizada creando una capa espumada aislante.

En el caso de la fibra de queratina, al ser una proteína, sus principales grupos de aminoácidos contribuyen en la formación de compuestos fenoles y aromáticos. Estos compuestos son estructuras estables a elevadas temperaturas. La fibra de queratina al descomponerse crea una capa espumada de menor volumen que el ADN, ya que presenta una menor cantidad de compuestos a base de nitrógeno, lo cual es fundamental para producir las burbujas.

En el caso del sistema con los agentes intumescentes y el hidróxido de magnesio se obtuvo una rapidez de quemado ligeramente mayor con respecto al sistema intumescente. Esto pudiera sugerir que el mecanismo de retardancia del hidróxido de magnesio está interfiriendo el proceso de los agentes intumescente, ya que el grosor de todos estos procesos ocurre entre 300 a 350°C. El hidróxido de magnesio absorbe calor, comienza a liberar agua y crea una capa carbonosa de óxido de magnesio protegiendo al polímero.

En los sistemas formados por un agente intumescente y el hidróxido de magnesio se obtuvo una rapidez de quemado superior al sistema compuesto por cada uno individualmente, siendo más notable en el caso del ADN. Esto ratifica que los mecanismos de retardancia del  $Mg(OH)_2$  y los intumescentes se interfieren. Cuando el  $Mg(OH)_2$  es expuesto a la flama, comienza a absorber calor y a liberar agua, "enfriando" el sistema y el agente intumescente no alcanza la temperatura necesaria para producir su efecto. El agua liberada por el hidróxido de magnesio interfiere con la formación de burbujas en la creación de la capa espumada de los intumescentes.

#### **8.2.2.2. Índice de oxígeno**

La prueba de LOI es muy utilizada en la clasificación de plásticos resistentes a la flama. A valores debajo de 21 se consideran materiales combustibles y a valores arriba de 21 se consideran autoextinguibles. En esta prueba se aplica una flama directa a la punta de la muestra como una vela y se controla el porcentaje de oxígeno

necesario para que ocurra la ignición. Al estar la muestra aislada en una chimenea de vidrio permite una menor disipación de gases volátiles, los cuales avivan más la flama irradiando más calor al material. En la Tabla 7 se muestran el porcentaje mínimo necesario para que ocurra la ignición de cada sistema estudiado.

Tabla 7. Resultados de LOI de los nanocompuestos

<b>Formulaciones</b>	<b>% OXIGENO</b>
LDPE/EVA/Comp.	18
P/ADN	20
P/FK	19.5
P/Mg(OH) <sub>2</sub>	19
P/ADN/FK	20
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /FK	22
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN	21
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN/FK	24
P/Mg(OH) <sub>2</sub> 50%/Ref.	25

Todas las formulaciones con hidróxido de magnesio combinado con los agentes intumescentes clasifican en autoextinguibles, sin superar la muestra referencia. En esta prueba, a diferencia de la UL-94 horizontal, la muestra se posiciona de forma vertical dentro de una chimenea de vidrio. De esta manera, los gases volátiles se concentran más, favoreciendo la irradiación de calor al material. De esta forma, los agentes intumescentes tuvieron la temperatura necesaria para poder desarrollar el mecanismo resistencia a la flama.

### **8.2.2.3. Calorimetría de cono**

En esta prueba se irradia calor a la muestra, se comienzan a desprender los gases de combustión y al hacer contacto con una chispa ocurre la combustión en la fase

gaseosa. En la Figura 17 se muestra un gráfico comparativo de la tasa de liberación de calor (HRR) con respecto al tiempo de los sistemas estudiados.

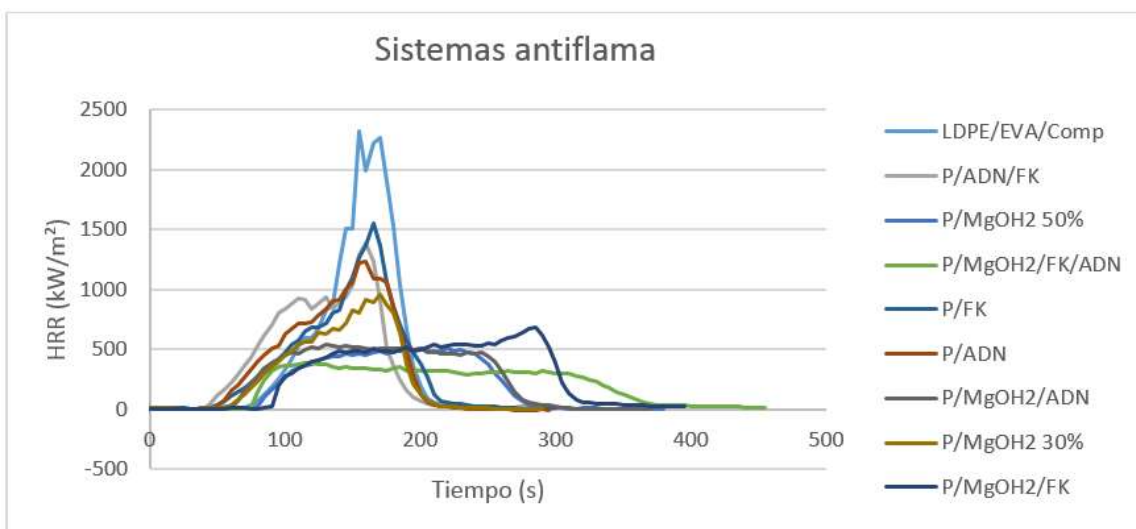


Figura 17. Tasa de liberación de calor (HRR) vs tiempo de los sistemas

Los mejores sistemas fueron aquellos que contenían hidróxido de magnesio y agentes intumescentes, ya que presentaron un comportamiento retardante a la flama similar al sistema de referencia de la industria (P/Mg(OH)<sub>2</sub> 50%). En la Tabla 8 se muestran el pico máximo de liberación de calor (PHRR), la reducción de PHRR con respecto al sistema polimérico (%), el calor total liberado (THR) y el tiempo de ignición (TTi).

Tabla 8. Resultados de la calorimetría de cono de los sistemas estudiados

Calorimetría de cono				
Formulaciones	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	Reducción de PHRR (%)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	TTi (s)
LDPE/EVA/Comp.	2323.50	0.00	121.72	69
P/ADN	1237.28	46.75	99.66	44
P/FK	1551.87	33.21	100.56	43
P/Mg(OH) <sub>2</sub>	954.74	58.91	75.65	54
P/ADN/FK	1385.51	40.37	102.05	38
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN	539.38	76.79	91.58	56
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /FK	687.23	70.42	105.19	84
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /FK/ADN	390.41	83.20	85.76	70
P/Mg(OH) <sub>2</sub> 50% Ref.	506.75	78.19	75.57	76

Los resultados obtenidos sugieren que las mejores formulaciones retardantes a la flama fueron las que contienen hidróxido de magnesio y agentes intumescentes. Los sistemas con mejor comportamiento de retardancia a la flama de acuerdo a la prueba del índice de oxígeno limitante coincidieron con los obtenidos en calorimetría de cono. Esto es debido a la forma en que se realiza la prueba, donde los agentes intumescentes tienen el calor necesario para poder llevar a cabo su mecanismo de retardancia.

En cuanto al tiempo de ignición el mejor sistema fue el que contenía hidróxido de magnesio y fibra de queratina (P/Mg(OH)<sub>2</sub>/FK) con un tiempo de 84 segundos, debido a la acción conjunta de estos componentes. Durante el proceso de degradación el hidróxido de magnesio libera agua y como consecuencia "enfría" el material. Por otro lado, la fibra de queratina al ser una proteína forma compuestos fenoles y aromáticos, que son estructuras estables a alta temperatura. Por tales razones, este sistema tiene más resistencia a la combustión. Los sistemas que contienen solo los agentes intumescentes mostraron menores TTi ya que debido a su origen orgánico son más sensibles a la temperatura y a su vez comienzan el mecanismo de retardancia a la flama a menores temperaturas.

La reducción del PHRR del sistema con hidróxido de magnesio y fibra de queratina fue de 70.42% y aunque no llega a superar el sistema de referencia (78.19%), el valor no está muy distante. No obstante, el sistema con hidróxido de magnesio y ADN (P/Mg(OH)<sub>2</sub>/ADN) tuvo un mejor desempeño que el anterior, obteniéndose una reducción de PHRR del 76.79% y un menor calor total liberado.

Con respecto al pico máximo de liberación de calor, el mejor sistema fue el que contenía hidróxido de magnesio y los agentes intumescentes (P/Mg(OH)<sub>2</sub>/FK/ADN). La reducción de PHRR fue de 83.20%, superando a la muestra de referencia, debido a que todos los retardantes a la flama colaboraron para disminuir la liberación de calor. En la Figura 17 se puede apreciar como este sistema luego de su ignición tiene su pico máximo de calor y continúa su desprendimiento de calor en decremento hasta extinguirse. Esto es un buen indicativo en la retardancia a la flama ya que al desprender menos calor existe un menor riesgo de que se convierta en fuente para otro incendio. Este sistema presentó el menor calor total liberado (85.76 MJ/m<sup>2</sup>) de todos, exceptuando la referencia industrial. En la Figura 18 se puede apreciar la capa espumada formada por este sistema, demostrando los agentes intumescentes tuvieron la temperatura necesaria para producir la capa espumada sin que el hidróxido de magnesio interfiriera en su mecanismo de retardancia.



Figura 18. Capa espumada formada por la placa polimérica de 3 mm de espesor compuesta por los tres FR estudiados en calorimetría de cono.

En la Figura 19 se presentan fotografías de los residuos carbonosos (cenizas) de todos los sistemas después de la prueba de calorimetría de cono. En los sistemas P/ADN y P/FK solo se observan las cenizas del residuo de la combustión. Por otro lado, se observa que las formulaciones que contenían hidróxido de magnesio forman una mayor cantidad de residuos carbonosos debido a que el óxido de magnesio resultante aísla el polímero evitando que se consuma totalmente. En cambio, en las formulaciones sin hidróxido de magnesio solo se aprecian las cenizas.



Figura 19. Residuos obtenidos en la calorimetría de cono

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, para que los mecanismos de retardancia a la flama de los agentes utilizados no se contrarresten o superpongan es necesario que ocurran los siguientes pasos:

Por parte de los agentes intumescentes:

- Formación del ácido de 150 a 250°C.

- Producción de las burbujas por los compuestos nitrogenados de 250 a 300°C produciendo la capa espumada.

Por parte del hidróxido de magnesio:

- Absorción de calor y liberación de agua de 300 a 350 °C.
- Formación de una capa de óxido de magnesio que proteja al material polimérico.

Estos pasos pueden ocurrir siempre y cuando al material sea irradiado con suficiente calor para que en su interior se alcancen las temperaturas necesarias.

#### 8.2.2.4. Prueba UL-94 vertical

La prueba UL-94 vertical se realizó con la finalidad de clasificar los mejores sistemas resistentes a la flama que se obtuvieron en calorimetría de cono y el LOI. En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 9. Resultados de la prueba UL-94 vertical

Formulaciones	UL-94 vertical
P/Mg(OH) <sub>2</sub> (50%) Ref.	No clasifica
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN	No clasifica
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /FK	No clasifica
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN/FK	No clasifica

Ninguno de los sistemas logró clasificar esta prueba, incluyendo la referencia con 50% de hidróxido de magnesio. Hay que considerar que esta prueba es más agresiva para el material que las otras pruebas realizadas, ya que la muestra se expone más a la flama a lo largo de su extensión.



### 8.2.3. Estabilidad térmica

Con la finalidad de analizar la estabilidad térmica de los sistemas estudiados se utilizó la técnica de TGA. Las diferentes formulaciones se compararon de acuerdo a la temperatura máxima, la rapidez de pérdida de masa y los residuos a 500°C, con respecto al sistema polimérico base (sin agentes RF) (Tabla 10). En el anexo 1 se muestran los gráficos de TGA obtenidos.

Tabla 10. Comparación de los resultados obtenidos por TGA

Formulaciones	Tmax (°C)	Rapidez en la pérdida de masa en Tmax (%/°C)	Residuos a 500°C (%)
LDPE/EVA/Comp	465.15	2.60	0
P/ADN	472.35	2.45	2.00
P/FK	474.30	2.38	0.84
P/Mg(OH) <sub>2</sub>	472.81	1.83	21.12
P/ADN/FK	472.68	2.16	6.02
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN	474.43	1.95	23.09
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /FK	477.57	1.56	23.09
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN/FK	472.63	1.47	26.40
P/Mg(OH) <sub>2</sub> 50% Ref	476.17	1.41	33.32

Todos los sistemas con hidróxido de magnesio presentaron una menor rapidez de pérdida de masa (en Tmax) y formaron una mayor cantidad de residuos a 500°C. Esto es debido a los mecanismos de descomposición del hidróxido de magnesio. Al absorber calor durante su descomposición libera agua y "enfía" el material, además forma una capa carbonosa que protege al material.

Los sistemas que contienen fibra de queratina presentaron una mayor temperatura de degradación máxima debido a la formación de compuestos estables a alta temperatura (fenoles y aromáticos) (71). La formulación con fibra de queratina e hidróxido de magnesio presentó mayor temperatura de degradación, superando a la

referencia, debido a que ambos componentes tienen una alta estabilidad térmica por sí mismos. Al comparar los sistemas P/ADN y P/FK se aprecia como la fibra de queratina le confiere mayor estabilidad térmica al compuesto, en cambio el ADN es capaz de formar más residuo.

El compuesto con hidróxido de magnesio y los agentes intumescentes (P/Mg(OH)<sub>2</sub>/ADN/FK) presentó una rapidez de pérdida de masa menor y un mayor porcentaje de residuos, comparado con el sistema de referencia. En este sistema hay una colaboración de todos los RF, proporcionando así, una mayor resistencia a la pérdida de masa.

#### **8.2.4. Propiedades mecánicas**

Las fibras de queratina presentan anisotropía, es decir, sus propiedades físicas varían según la dirección en que sea examinada. En el caso de los sistemas con fibras obtenidos en este trabajo hay una orientación aleatoria de las mismas debido al método de obtención (moldeo por compresión). Los materiales compuestos con fibras aleatoriamente orientadas y distribuidas en la matriz son isotrópicos. Las fibras orientadas paralelamente a la dirección de la carga producirán mayor reforzamiento que las orientadas en otras direcciones.

El ADN presenta un tamaño nanométrico (largo de una hebra < 10 nm) que no presentan estructuras rígidas como en el caso de las fibras de queratina. Su estructura es deformable, ya que por su propia naturaleza este es capaz de reconstruirse y desdoblarse. El uso de determinadas nanopartículas puede introducir nuevos mecanismos de disipación de energía en los polímeros a bajas concentraciones (5%) mejorando sus propiedades mecánicas (72).

En la Tabla 11 (Anexo 2) se muestran los valores de la resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y elongación a la ruptura de sistemas estudiados

Tabla 11. Comparación de los resultados obtenidos por prueba de tensión

Formulaciones	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia tensil (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
LDPE/EVA/comp.	84.23 ± 3.34	16.18 ± 0.57	728.68 ± 41.56
P/Mg(OH) <sub>2</sub> (50%) Ref.	165.85 ± 11.83	3.06 ± 0.25	3.68 ± 0.30
P/ADN	86.24 ± 1.92	18.04 ± 0.54	930.23 ± 51.94
P/FK	143.36 ± 12.54	12.26 ± 0.98	63.50 ± 5.56
P/Mg(OH) <sub>2</sub>	107.36 ± 9.30	5.15 ± 0.49	16.92 ± 1.48
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /ADN	165.07 ± 11.72	10.59 ± 0.44	31.53 ± 2.25
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /FK	188.21 ± 4.80	9.48 ± 0.57	20.09 ± 0.61
P/Mg(OH) <sub>2</sub> /AND/FK	215.56 ± 13.45	9.56 ± 0.94	21.06 ± 1.18
P/ADN/FK	166.43 ± 3.93	10.46 ± 0.57	23.52 ± 0.69

El sistema con hidróxido de magnesio y los agentes intumescentes superaron las propiedades mecánicas de la referencia (50 % Mg(OH)<sub>2</sub>). Esto demuestra la buena interacción entre todos los RF utilizados y la matriz polimérica.

La adición de fibras de queratina reforzó la mezcla polimérica (P/FK) incrementando el módulo de elasticidad a 143.36 MPa y la resistencia tensil a 12.26 MPa. De esta forma se logró un material menos frágil que cuando se utiliza el hidróxido de magnesio. Esto es debido a que las fibras de queratina son proteínas de estructuras fibrosas de gran resistencia física presentes en funciones estructurales como garras, exoesqueletos, plumas, cabello, etc.

El sistema con los dos agentes intumescentes (P/ADN/FK) presentó un mayor módulo elástico (166.43 MPa) que los sistemas que contenían cada uno de ellos por separado, obteniéndose un material más rígido. En cuanto a la elongación a la ruptura y la resistencia tensil fue menor que los sistemas que contenían cada uno de ellos,

esto puede ser debido a que no se hayan acoplado todos los agentes intumesciente en la matriz polimérica.

En el sistema con ADN (P/ADN) aumentaron todas las propiedades mecánicas con respecto al sistema polimérico base, lo cual indica que el ADN presenta buena interacción en la matriz polimérica. En particular, incrementó la elongación a la ruptura en 930.23% con respecto a la mezcla polimérica base (728.68%), por lo que se logró un material con mayor propiedad de deformación que el original. Esto demuestra que el ADN está bien adherido a la matriz polimérica y gracias a su naturaleza le confiere una mayor propiedad elástica.

El sistema con hidróxido de magnesio y ADN (P/Mg(OH)<sub>2</sub>/ADN) mostró un módulo elástico similar a la referencia industrial y la resistencia tensil y elongación a la ruptura incrementaron a 10.59 MPa y 31.53%, respectivamente, por lo que el material obtenido tiene menor fragilidad. El sistema con hidróxido de magnesio y fibras de queratina (P/Mg(OH)<sub>2</sub>/FK) incrementó en mayor medida el módulo de elasticidad a 188.21 MPa con respecto a la referencia, debido a la naturaleza de la fibras. Las fibras también aportaron a este sistema una mayor resistencia tensil y la elongación a la ruptura que el sistema de referencia, obteniéndose un material con menor fragilidad.

### **8.3. Selección de la metodología de recubrimiento de las placas de LDPE/EVA/Comp con ADN**

Las placas recubiertas con ADN fueron evaluadas de acuerdo a su rapidez de quemado horizontal por UL-94HB. Se seleccionó esta prueba por su carácter cuantitativo y fácil ejecución para seleccionar el mejor método.

En la Figura 20 se muestran las placas recubiertas con ADN tratamiento ácido (método 1), termocompresión de ADN (método 2), termocompresión de redes

segregadas (película de LDPEgMA y ADN) (método 3) y termocompresión de películas de ADN, LDPEgMA y EVAgMA (método 4).

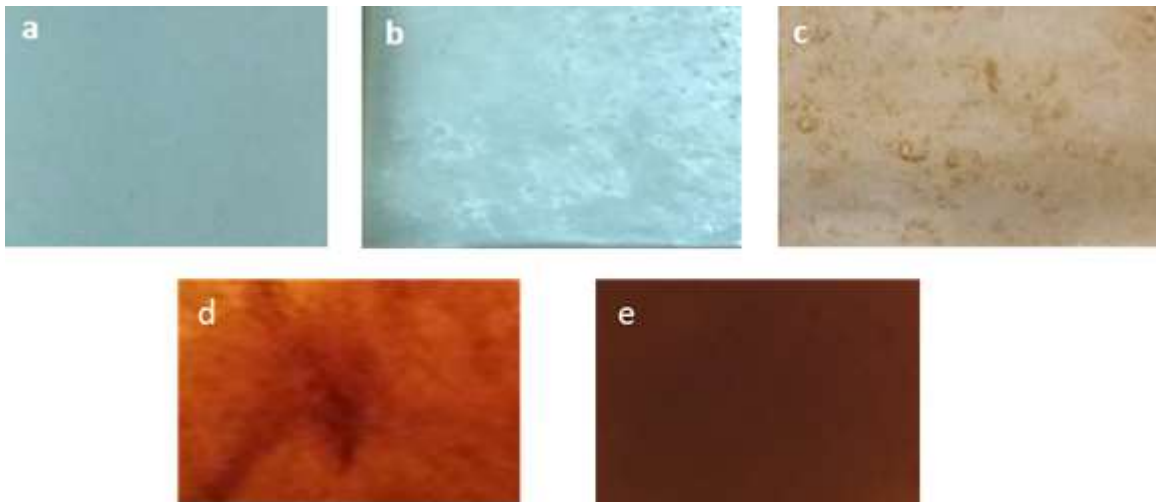


Figura 20. Placa recubierta con ADN a) "blanco", mediante b) método 1, c) método 2, d) método 3, e) método 4

La modificación de la superficie de la placa se evidenció en todos los tratamientos. El tratamiento ácido no es muy eficiente ya que parte del ADN en la solución se queda en ésta y no se adhiere a la superficie de la placa. En cambio los tratamientos por termocompresión hacen que todo el ADN se adhiera a la superficie. Se observaron cambios en la coloración de la superficie de la placa en todos los casos en que se utilizó termocompresión debido a la temperatura a la cual ocurre este proceso, degradando parcialmente el ADN y produciendo una coloración café. Las Figuras 21 b, c, d, muestran irregularidades en la coloración de la superficie de la placa lo cual da indicio de una pobre dispersión. En el caso de la Figura 20 e, se aprecia una coloración más homogénea e intensa, esto indica una buena dispersión del ADN. Esto puede ser debido al uso de los agentes de acoplamiento (LDPEgMA y EDVAgMA) que mejoran la dispersión del ADN.

La rapidez de quemado de las placas recubiertas con ADN disminuyó en todos los casos con respecto al blanco, tal como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados de la prueba UL-94 HB de las placas recubiertas con ADN

FORMULACIONES	UL-94	Vg (mm/min)	goteo
LDPE/EVA/Comp. (blanco)	HB	29.87 ± 0.98	si
R-ADN método 1	HB	25.11 ± 0.47	si
R-ADN método 2	HB	24.47 ± 0.08	si
R- ADN método 3	HB	18.44 ± 0.55	si
R-ADN método 4	HB	14.79 ± 0.67	si

La placa recubierta con ADN mediante la metodología 4 (termocompresión de películas de ADN, LDPEgMA y EVAgMA) mostró mejores resultados con respecto a los otros métodos, ya que la rapidez de quemado fue menor (14.79 mm/min). Esta metodología a diferencia de las demás, involucra un buen mezclado distributivo y dispersivo con la presencia de agentes de acoplamiento. Luego, la etapa de termocompresión permite la fusión del ADN en la superficie de manera compacta por lo que hay una mayor deposición de ADN sobre la placa. En la Figura 21 se muestra la sección transversal de la placa recubierta por la metodología 4 fracturada criogénicamente y en la Figura 22 se muestra una micrografía de la placa obtenida por la metodología 4.

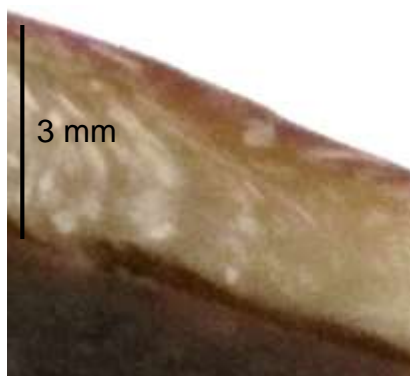


Figura 21. Placa de LDPE/EVA fracturada criogénicamente recubierta por la metodología 4.

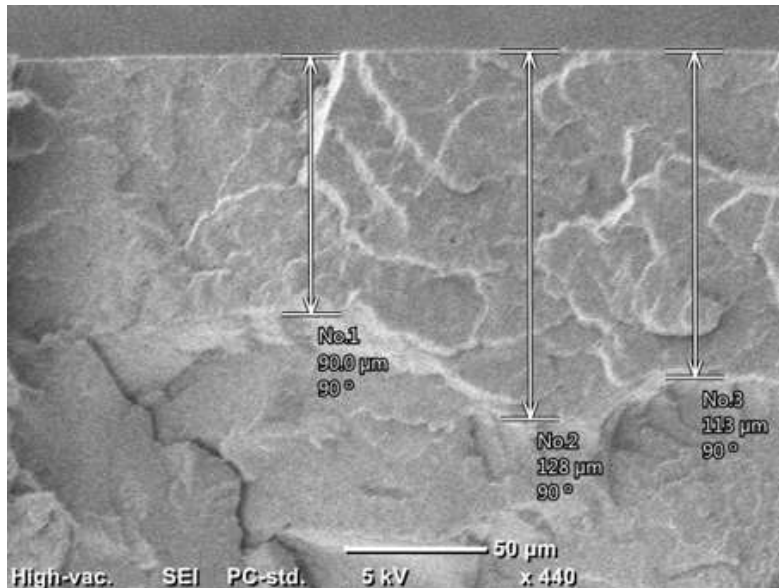


Figura 22. Micrografía SEM de la fractura criogénica de placa de LDPE/EVA recubierta por método 4. (No. 1, 2, 3, representan diferentes mediciones del espesor del recubrimiento).

El espesor del recubrimiento es de alrededor de 100  $\mu\text{m}$  y la morfología se aprecia similar a la placa polimérica debido a que el recubrimiento de ADN contiene agentes de acoplamiento formados por los mismos polímeros de la placa. El espesor que se obtuvo y la distribución son similares a los reportados por Jenny Alongi y col. (15).

Para poder apreciar la distribución del ADN en el recubrimiento se realizó un mapeo químico del nitrógeno, el cual es uno de los principales componentes del ADN presente en todas las bases nitrogenadas (Figura 23).

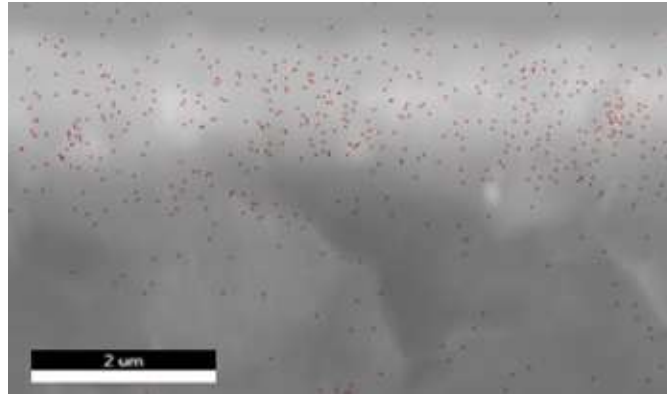


Figura 23. Mapeo químico de nitrógeno presente en el recubrimiento con ADN de la placa LDPE/EVA

Los puntos rojos en la imagen representan el elemento nitrógeno. Se puede observar una mayor concentración en la superficie de la placa, donde no se aprecian aglomeraciones (formación de manchas rojas). Esto significa una buena dispersión y distribuidos en toda la superficie de la placa recubierta con la película de ADN.

#### **8.4. Comparación de placas de LDPE/EVA/Comp con ADN en masa y en recubrimiento**

Las placas se recubrieron con ADN mediante la metodología 4, la cual consistió en recubrir placa de LDPE/EVA por termocompresión con ADN/LDPEgMA/EVAgMA. A este sistema se le denominará a continuación como R-ADN/P puros.

##### **8.4.1. Prueba UL-94 HB**

En la Tabla 13 se comparan la rapidez de quemado de ADN en masa (P/ADN) y en recubrimiento (R-ADN/P puros) con respecto a la referencia, de acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba UL-94 HB.



Tabla 13. Resultados de la prueba UL-94 HB placas con ADN en masa y recubierta

FORMULACIONES	UL-94	Vq (mm/min)	goteo
LDPE/EVA/Comp. (blanco)	HB	29.87 ± 0.98	si
P/Mg(OH) <sub>2</sub> (50%) Ref.	HB	18.03 ± 0.22	si
P/ADN	HB	25.67 ± 0.70	si
R-ADN/P puros	HB	14.79 ± 0.67	si

El sistema con ADN (P/ADN) disminuyó la rapidez de quemado a 25.67 mm/min respecto a mezcla polimérica base, pero no superó a la referencia industrial (18.03 mm/min). En cambio, la placa recubierta por la metodología 4 (R-ADN/P puros) superó la referencia con una Vq de 14.79 mm/min. Esto es debido a que no hay una barrera entre el fuego y el ADN para la formación de la capa espumada. Sin embargo, cuando el ADN está dentro de la masa polimérica, este queda asilado y se inhibe el espumado.

#### 8.4.2. Índice de oxígeno

En la prueba de LOI (Tabla 14) se compararon los índices de oxígeno de ADN en masa y recubrimiento. En ambos casos aumentó la retardancia a la flama con respecto al sistema polimérico base, pero no llegaron a ser autoextinguible (valores mayores de 21).

Tabla 14. Resultados de índice de oxígeno

LOI de ADN en masa y recubrimiento	
Formulaciones	(%)
LDPE/EVA/Comp. (blanco)	18
P/Mg(OH) <sub>2</sub> 50%/Ref.	25
P/ADN	20
R-ADN/P puros	20

El sistema con ADN (P/ADN) y la placa recubierta por la metodología 4 (R-ADN/P puros) obtuvieron el mismo valor de LOI (20%), el cual fue menor que la referencia. El obtener el mismo valor de LOI en ambos sistemas significa que la prueba no fue lo suficientemente sensible como para notar diferencias entre la forma en que está presente el ADN en la placa.

### 8.4.3. Calorimetría de cono

En esta técnica la forma en que ocurre la combustión es diferente que en las anteriores, ya que no se aplica una llama directa, sino que se irradia calor para producir la combustión. En la Figura 24 se muestra como se libera el calor en el tiempo para cada sistema.

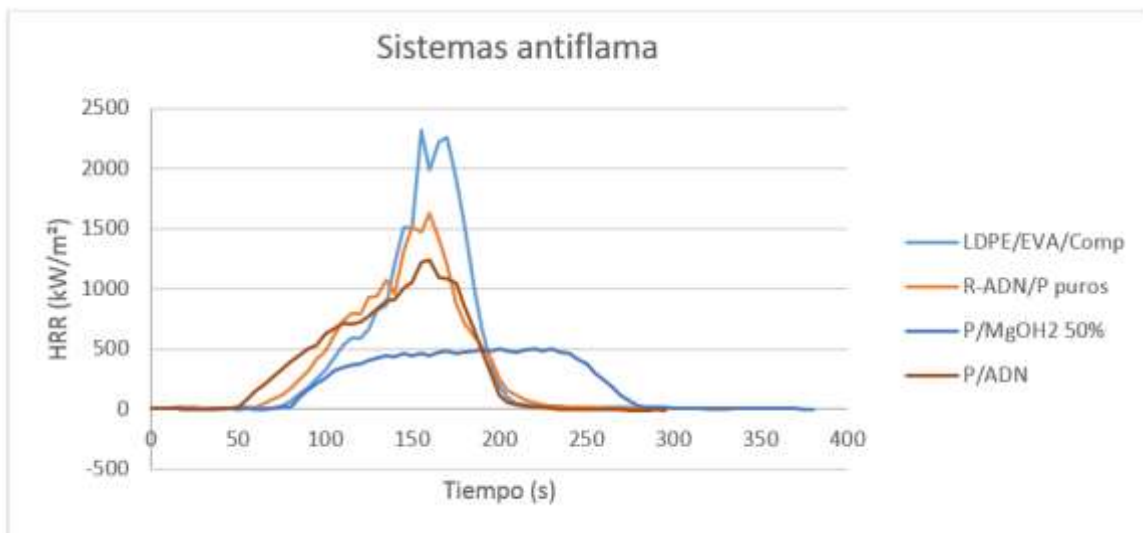


Figura 24. Comportamiento de la liberación de calor en el tiempo

En el caso donde se encuentra el ADN en masa se observó un comportamiento con mayor retardancia a la flama con respecto al sistema polimérico base. Los sistemas con ADN, en general, presentan un menor pico máximo de liberación de calor (PHRR) así como una menor área bajo la curva (calor total liberado), pero no superaron a la referencia.

En la Tabla 15 se comparan los valores del pico máximo de liberación de calor (PHRR), reducción de PHRR con respecto al sistema polimérico (%), calor total liberado (THR) y tiempo de ignición (TTi) de los sistemas estudiados.

Tabla 15. Resultados de PHRR, THR y TTi de los sistemas estudiados

<b>Calorimetría de cono ADN en la masa y recubrimiento</b>				
<b>Formulaciones</b>	<b>PHRR (kW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Reducción de PHRR (%)</b>	<b>THR (MJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>TTi (s)</b>
LDPE/EVA/Comp. (blanco)	2323.50	0	121.72	69
P/Mg(OH) <sub>2</sub> 50% Ref.	506.75	78.19	75.57	76
P/ADN	1237.28	46.75	99.66	44
R-ADN/P puros	1626.21	30.01	105.44	57

El ADN aportó a la mezcla polimérica propiedades de retardancia a la flama en ambos casos sistemas, disminuyendo el PHRR y el THR. El sistema P/ADN presentó mayor reducción del PHRR (46.75%) que el sistema R-ADN/P puros (30.01%). En cambio el sistema R-ADN/P puros alcanzó un TTi de 57 segundos, esto ratifica que el ADN en la superficie actúa mejor para formar la barrera espumada y retrasar la combustión de la mezcla. Los TTi son menores que el sistema polimérica base debido a que estos comienzan su mecanismo de retardancia a la flama a partir de los 150°C y la mezcla polimérica comienza su degradación a partir de los 200°C.

#### **8.4.4. Estabilidad térmica**

Para analizar la estabilidad térmica del material con ADN en la masa o en recubrimiento se compararon los valores de temperatura máxima, la rapidez con que pierde masa y los residuos a 500°C con respecto al sistema polimérico base (Tabla 16). En el Anexo 3 se muestran los gráficos de TGA obtenidos.

Tabla 16. Resultados de TGA del ADN en masa y recubrimiento

Formulaciones	Tmax (°C)	Rapidez en la pérdida de masa en Tmax (%/°C)	Residuos a 500°C (%)
LDPE/EVA/Comp.	465.15	2.61	0.00
P/Mg(OH) <sub>2</sub> 50% Ref	476.17	1.41	33.32
P/ADN	472.35	2.45	2.00
R-ADN/P puros	470.07	2.42	2.15

Los sistemas P/ADN y R-ADN/P puros no lograron superar a la referencia pero presentan una mayor estabilidad térmica que el sistema polimérico base.

El sistema P/ADN presentó una mayor temperatura de degradación máxima (472.35 °C) con respecto al sistema R-ADN/P puros, con una Tmax de 470.07 °C. Esto es debido a que el ADN en la masa tiene una mayor interacción con los polímeros de la mezcla, confiriéndole una mayor temperatura de degradación.

En cuanto a la rapidez de pérdida de masa, ésta fue ligeramente menor en el sistema R-ADN/P puros (2.42%/°C) que en el sistema P/ADN (2.45%/°C). La formación de residuos a una temperatura de 500°C en el sistema con recubrimiento de ADN también fue ligeramente mayor.

Estos resultados demuestran que el ADN en recubrimiento funciona como una barrera retrasando la degradación del material y creando más residuos. El ADN en la masa al interactuar con el polímero eleva su temperatura de degradación. Los cambios que se aprecian no son significativos para concluir cual es más estable térmicamente.

#### 8.4.5. Propiedades mecánicas

En la Tabla 17 se muestran los valores de la resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y elongación a la ruptura de los sistemas. En el Anexo 4 se muestran los resultados de la prueba de tensión.

Tabla 17. Resultados de la prueba de tensión

Formulaciones	Módulo (MPa)	Resistencia tensil (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
LDPE/EVA/Compa.	84.23 ± 3.34	16.18 ± 0.57	728.68 ± 41.56
P/Mg(OH) <sub>2</sub> (50%) Ref.	165.85 ± 11.83	3.06 ± 0.25	3.68 ± 0.30
P/ADN	86.24 ± 1.92	18.04 ± 0.54	930.23 ± 51.94
R-ADN/P puros	82.57 ± 1.86	15.36 ± 1.13	756.36 ± 64.07

En el sistema P/ADN incrementaron todas las propiedades mecánicas con respecto al sistema polimérico base, la elongación a la ruptura (930.23 %), la resistencia tensil (18.04 MPa) y el módulo de elasticidad (86.24 MPa). Esto es debido a que hay una buena interacción entre el ADN y la matriz polimérica, de esta forma el ADN puede aportar sus buenas características de acuerdo a su naturaleza.

El sistema R-ADN/P puros empobreció tanto el módulo de elasticidad (82.57 MPa) como la resistencia tensil (15.36 MPa) con respecto al sistema polimérico base, en cambio, la elongación a la ruptura incrementó ligeramente (756.36%). Esto es debido que al estar concentrado el ADN en la superficie del material, este no logra interaccionar con todo el polímero.

Con respecto a la referencia industrial ambos sistemas R-ADN/P puros y P/ADN tiene menor módulo de elasticidad pero tienen mayor resistencia tensil y elongación a la ruptura, siendo estos sistemas menos frágiles que la referencia. En cuanto a propiedades mecánicas el mejor sistema es el P/ADN ya que incrementó todas las propiedades mecánicas del sistema polimérico base.

## 9. Conclusiones

- Se estableció una metodología para obtener fibras de queratina a partir de plumas de ganso con las características requeridas de diámetro de 3 a 30  $\mu\text{m}$  y de 30 a 270  $\mu\text{m}$  de largo.
- El sistema LDPE/EVA/Comp/ADN/FK/Mg(OH)<sub>2</sub> tuvo mejor propiedad de retardancia a la flama que el sistema de referencia (50% de hidróxido de magnesio) y mejores propiedades mecánicas.
- La incorporación de fibras de queratina y ADN a los sistemas de LDPE/EVA/Mg(OH)<sub>2</sub> incrementó su propiedad de retardancia a la flama debido a que hubo un efecto aditivo entre la capacidad intumescente del ADN y el efecto ignífugo del Mg(OH)<sub>2</sub>, aún a menores contenidos que los empleados convencionalmente.
- La adición de fibras de queratina reforzó la matriz polimérica confiriéndole mejores propiedades de deformación en comparación al Mg(OH)<sub>2</sub>, debido a su estructura fibrilar.
- La incorporación de ADN incrementó significativamente las propiedades mecánicas de la matriz polimérica debido a su tamaño nanométrico y posible enmarañamiento de sus cadenas en la matriz polimérica.
- Se estableció una metodología para el recubrimiento de placas de LDPE/EVA con ADN, el cual mostró un mejor desempeño en combustiones bajo la aplicación de una llama directa al material, debido a una mejor acción como capa aislante.

## 10. Trabajo futuro

- Estudiar otras formulaciones para encontrar las mejores relaciones entre agente intumescente e hidróxido de magnesio para clasificar en la prueba UL-94 V.
- Estudiar otros sistemas poliméricos.
- Realizarle tratamientos a la fibra de queratina para lograr mejor dispersión.
- Determinar la interacción entra la matriz polimérica y una fibra de queratina mediante la técnica Short Beam Shear.
- Cuantificar el sinergismo entre los aditivos.
- Estudiar otras metodologías para recubrir con ADN.

## 11. Bibliografía

1. **Zarringhalam-Moghaddam A, Saedi G.** 2, 2000, *Scientia Iranica*, Vol. 7.
2. **Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M.** 63, 2009, *Dubois Ph.-Materials Science and Engineering*.
3. **Zhong H., Wu D., Wei P., Jiang P., Li Q, Hao J.** 42, 2007, *Journal Mater Sci*.
4. **Jian-Dong Z., Rong-Xun LI., Shao-Hua F., Guang-Ye L., Jian-qing Z.** 15, 2008, *Journal of Central South University of Technology*.
5. **Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A., Ali N., Law R.J.** 37, 2011, *Environment International*.
6. **Shaghghi S. y Mahdavian A. R.** 2006, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 13.
7. **Sorribes, Àlex Garrido.** *Estudio experimental de desarrollo de plásticos ignífugos.* 2015. pág. 25.
8. **Patiño, Y., Díaz, E., & García, S. O.** 2, 2014, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, Vol. 5, págs. 1-20.
9. **ROTH.** 2016, *ficha técnica de óxido de antimonio.*
10. **A. B. Morgan y C. A. Wilkie.** 2007, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, New Jersey EUA.; págs. 1-31.
11. **Ok J., Matyjaszewski K.** 2, 2006, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 16.
12. **Razak, J. A., Akil, H. M., & Ong, H.** 2, 2007, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 20, págs. 195-205.
13. **Anna P., Marosi G., Bertalan G., Marton A. Szep A.** 2002, *Journal of Macromolecular Science*, Vol. 41.
14. **Alongi, J., Carletto, R. A., Di Blasio, A., Carosio, F., Bosco, F., & Malucelli, G.** 2013, *Journal of Materials Chemistry A*.
15. **Alongi, J., Di Blasio, A., Cuttica, F., Carosio, F., & Malucelli, G.** 2014, *European Polymer Journal*.
16. **Wrześniewska-Tosik, K., Zajchowski, S., Bryskiewicz, A., & Ryszkowska, J.** 2014, *Fibers & Textiles in Eastern Europe*.
17. **Wang L., Yoshida J.** 2001, *Chem. Master*.
18. **Charles A. Harper, Edward M. Petrie.** 2003, *Plastics Materials and Processes, a Concise Encyclopedia*, pág. 428.
19. **Cornelia Vasile.** 2005, *Practical guide to Polyethylene*, Rapra Technology.
20. **[En línea] 2018.** [https://es.123rf.com/photo\\_45466631\\_fórmula-química-estructural-y-el-modelo-de-molécula-de-polietileno.html](https://es.123rf.com/photo_45466631_fórmula-química-estructural-y-el-modelo-de-molécula-de-polietileno.html).
21. **2018,** *Packaging news for today's industry.*
22. **Andrew J. Peacock.** 2000, *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications.*
23. **[En línea] 2018.** <https://www.paxonplastic.com/ldpe-the-first-polyethylene/>.
24. **Manas Chanda.** 2007, *Plastics Technology Handbook*, págs. 4-51.
25. **Y. Y. Yen, H. T. Wang y W. G. Guo.** 2012, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, págs. 863-869.
26. **E. D. Weil y S. V. Levchik.** 2008, *Journal of Fire Sciences*, Vol. 26, págs. 5-43,.



27. B. Li, H. Jia, L. Guan, B. Bing y J. Dai. 2009, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, págs. 3626–3635.
28. Mishra, S., & Verma, J. 4, 2006, *Journal of applied polymer science*, Vol. 101, págs. 2530-2537.
29. Risch, S. J. 18, 2009, *J. Agr. Food Chem.*, Vol. 57, págs. 8089-8092.
30. Walters, R. N., & Lyon, R. E. 3, 2003, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, págs. 548-563.
31. J. E. Mark. s.l. : 2 ed., Springer Science + Bussine, 2007, *Physical Properties of Polymer Handbood*, págs. 889 - 924.
32. Gonzalez O. 2009, *Ingeniería de Protección contra el Fuego*.
33. Mouritz, A.P. and Gibson, A.G., 2007, *Flame retardant composites*, in *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, págs. 237-286.
34. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. Lopez-Cuesta y P. Dubois., 63, 2009, *Materials Science and Engineering*, págs. 100-125.
35. J. Troitzsch. 2004, *Plastics Flammability Handbook Principles, Regulations, Testing, and Approval*, 3 ed., Hanser Gardner Publications Inc., págs. 33-170.
36. S. Schartel y T. Hull. 2007, *Fire and Materials*, Vol. 31, págs. 327-354.
37. M. Pearce y R. Liepins. 1975, *Environmental Healt Perspetives*, Vol. 11, págs. 59-69.
38. J. Murphy, Ed., 2001, *Additives for Plastics Handbook*, 2 ed., Elsevier Science Ltd., págs. 115-140.
39. Labuschagné, F.J.W.J., 2003, *Disertación de tesis doctoral, “Metal Catalysed Intumescence of Polyhydroxyl Compounds”* University of Pretoria, Pretoria,.
40. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. 3, *Materials Science and Engineering*, Vol. 63, págs. 100-125.
41. Pettigrew, A. 1993, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed. New York, NY: John Wiley and Sons, .
42. Gächter R., Muller H., 1997, *Plastic Additives Handbook*, 3rd Edition,, págs. 709-712.
43. A. Möller, Z. Xie, R. Sturm y R. Ebinghaus., 2011, *Environmental Pollution*,, Vol. 159, págs. 1577-1583.
44. C. A. de Wit, D. Herzke y K. Vorkamp., 2010, *Science of the Total Environment*,, Vol. 408, págs. 2885–2918.
45. C. Munschy, K. Héas-Moisan, C. Tixier, L. Boulesteix y J. Morin., 2011, *Science of the Total Environment*, Vol. 409, págs. 4618–4627.
46. D. Constantine, Papaspyrides y P. Kiliaris., 2014, *Polymer Green Flame Retardants*, Atenas: Elsevier B.V., págs. 181-220.
47. Buenzas N. 2010, *Guía plástico y fuego*.
48. Dasari, A., Yu, Z. Z., Cai, G. P., & Mai, Y. W. 9, 2013, *Progress in Polymer Science*, Vol. 38, págs. 1357-1387.
49. Wang C.Q., Ge F.-Y., et al., 2013, *Journal of Applied Polymer Science* , Vol. 130, págs. 916-926.
50. Alongi, J., Cuttica, F., & Carosio, F. 6, 2016, *Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 4, págs. 3544-3551.
51. Zabih, O., Ahmadi, M., Khayyam, H., & Naebe, M. 2016, *Scientific reports*, Vol. 6, pág. 38194.
52. Sánchez-Olivares, G., Medina-Torres, L., Calderas, F., Sánchez-Solis, A., Moreno-Morales, R. L., Ramírez-González, V., & Manero, O. 4, 2017, *Ingeniería, investigación y tecnología*, Vol. 18, págs. 369-378.

53. Davies, P. J., Horrocks, A. R., & Mirafteb, M. 10, 2000, *Polymer international*, Vol. 49, págs. 1125-1132.
54. Ou, Y. X., & Li, J. J. 2006, *Flame Retardants: Properties, Preparation and Application*.
55. Eduardo Ramirez-V, Saul Sanchez-V, et al. 2, 2012, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, págs. 1125-1136.
56. Gunter Beyer. 2001, *Fire and materials*, Vol. 25, págs. 193-197.
57. Laachachi A., Ferriol M., Cochez M., Cuesta J. M. L., Ruch, D.,. 9, 2009, *Polymer Degradation and Stability*,. Vol. 94, págs. 1373-1378.
58. Razak, J. A., Akil H. Md., Ong H. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*,. Vol. 20, págs. 195-205.
59. Jordan J. W. 1949, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 59, págs. 294-296.
60. Mosnacek J, Basfar AA, Shukri TM,. 5, 2008, *Polymer Journal*, Vol. 40, págs. 460-464.
61. Sánchez-Valdes S, Ramírez-Vargas E., et al. 2012, *Composites B*, Vol. 43, pág. 497.
62. Lujan-Acosta R. 2013, *Tesis doctoral, CIQA, Saltillo, Coah, México*.
63. Chiellini, E., Corti, A., D'antone, S., & Baciú, R. 11, 2006, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, págs. 2739-2747.
64. Hernández, E. H., Gámez, J. F. H., Cepeda, L. F., Muñoz, E. J. C., Corral, F. S., Rosales, S. G. S., ... & Martínez, D. I. S. 21, 2017, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134.
65. Du, J., Zhao, L., Zeng, Y., Zhang, L., Li, F., Liu, P., & Liu, C. 4, 2011, *Carbon*, Vol. 49, págs. 1094-1100.
66. Laboratories, Underwriters' Laboratories. (1990). *Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*. Underwriters. [En línea]
67. ASTM, D. (2005). 2863. *Oxygen index flammability test*.
68. Ramirez, F. Itzel. 2012, *Tesis doctoral, CIQA, Saltillo, Coah, México*.
69. Morgan, A. B., & Bundy, M. 4, 2007, *Fire and Materials: An International Journal*, Vol. 31, págs. 257-283.
70. Ditttrich, B., Wartig, K. A., Mühlaupt, R., & Scharrel, B. 11, 2014, *Polymers*, Vol. 6, págs. 2875-2895.
71. Brebu, M., & Spiridon, I. 2, 2011, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 91, págs. 288-295.
72. Realinho, M. Antunes, D. Arencón, A. Gordillo, A. B. Martínez, J.I.Velasco. 2007, *Anales de la Mecánica de Fractura*.

# 12. Anexos

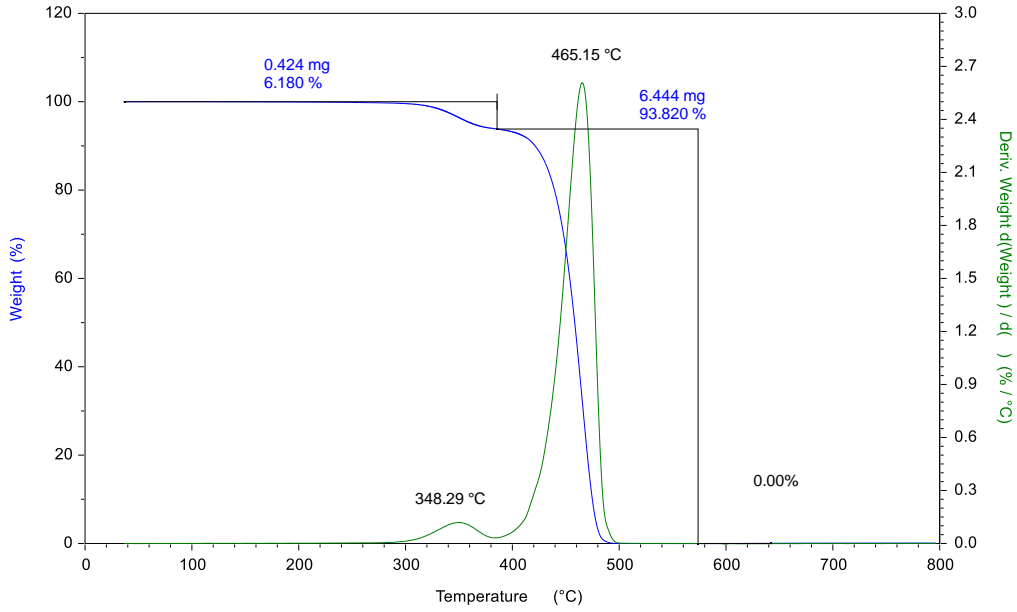
## Anexo 1. TGA

M013 PE-EVA COMP.  
RAMPA 10C/MIN JORGE

TGA5500,1/16/2018 11:19:22 AM  
6.86660 mg  
Platinum HT

G. MENDEZ  
C:\2018 TGA\TGAM013 PE-EVA COMP..tri

TGAM013 PE-EVA COMP.

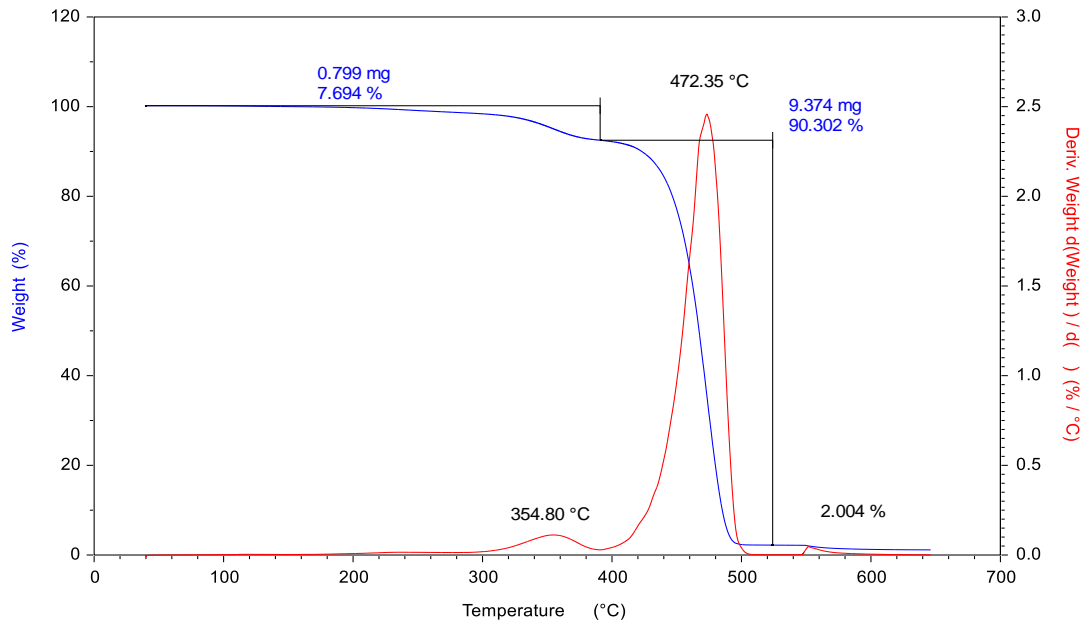


M101 P-ADN  
RAMPA 10C/MIN

TGA5500,4/10/2018 3:47:16 PM  
10.3807 mg  
Platinum HT  
INDUSTRIA

G. MENDEZ  
C:\2018 TGA\M101 P-ADN.tri

M101 P-ADN



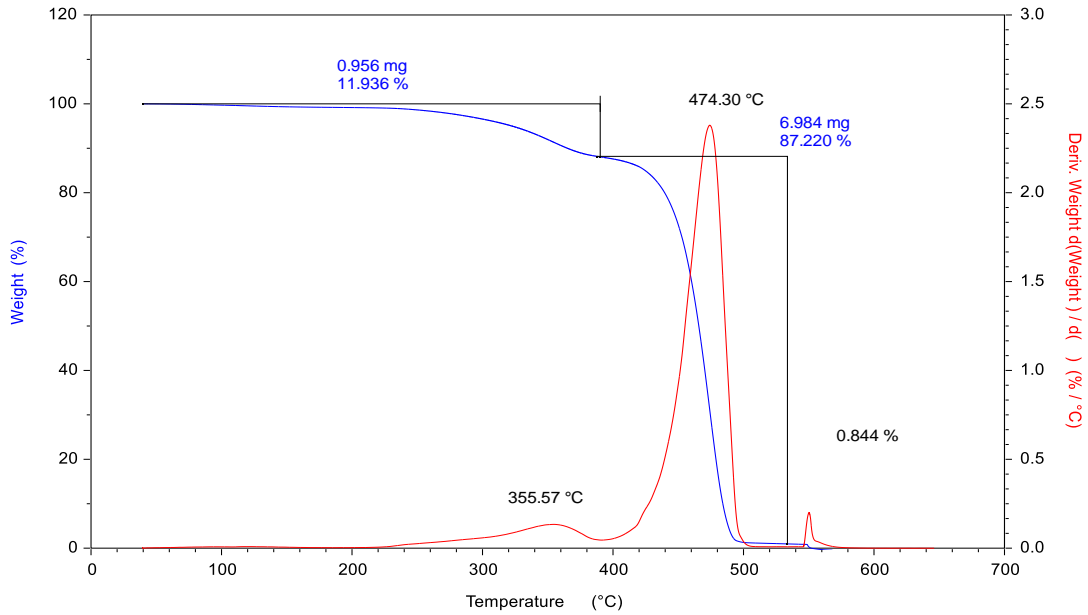
# Anexo 1. Continuación

M101 P-K  
RAMPA10C/MIN ATM N2, O2.

G. MENDEZ  
c:\2018 tga\m101 p-k.tri

TGA5500,4/5/2018 3:15:38 PM  
8.00677 mg  
Platinum HT  
INTERNO

M101 P-K

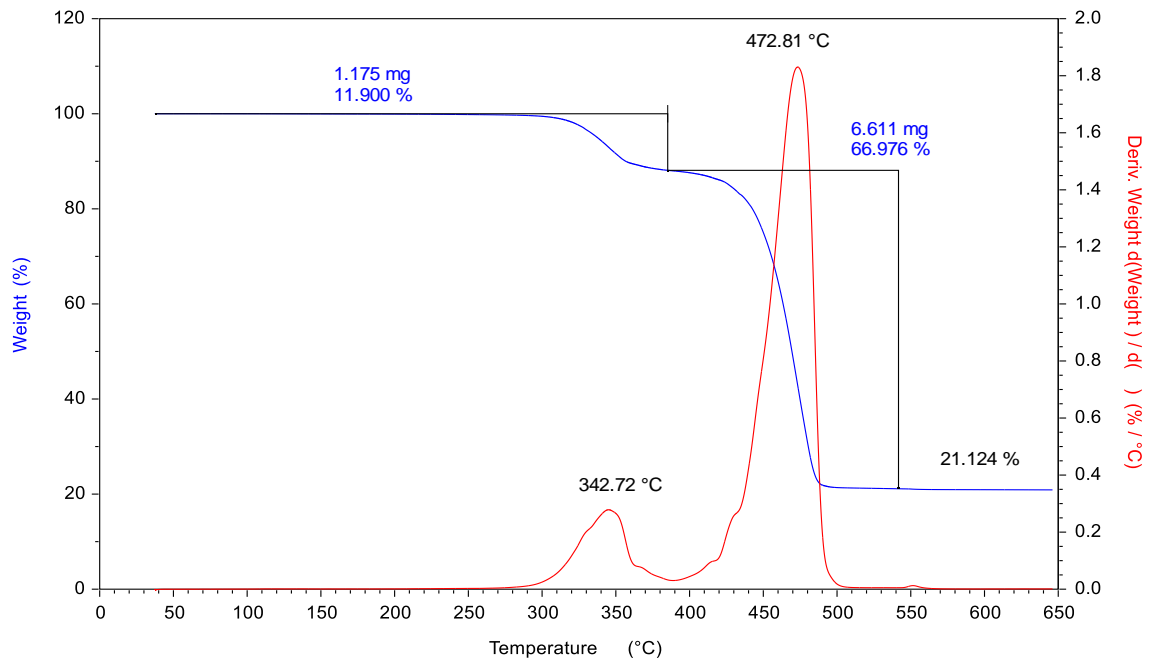


M101 P-Mg(OH)2- 30%  
RAMP 10C/MIN ATM - N2, O2.

G. MENDEZ  
C:\2018 TGAIM101 P-Mg(OH)2- 30% .tri

TGA5500,4/4/2018 2:45:54 PM  
9.87135 mg  
Platinum HT  
PROYECTO INDUSTRIA

M101 P-Mg(OH)2- 30%



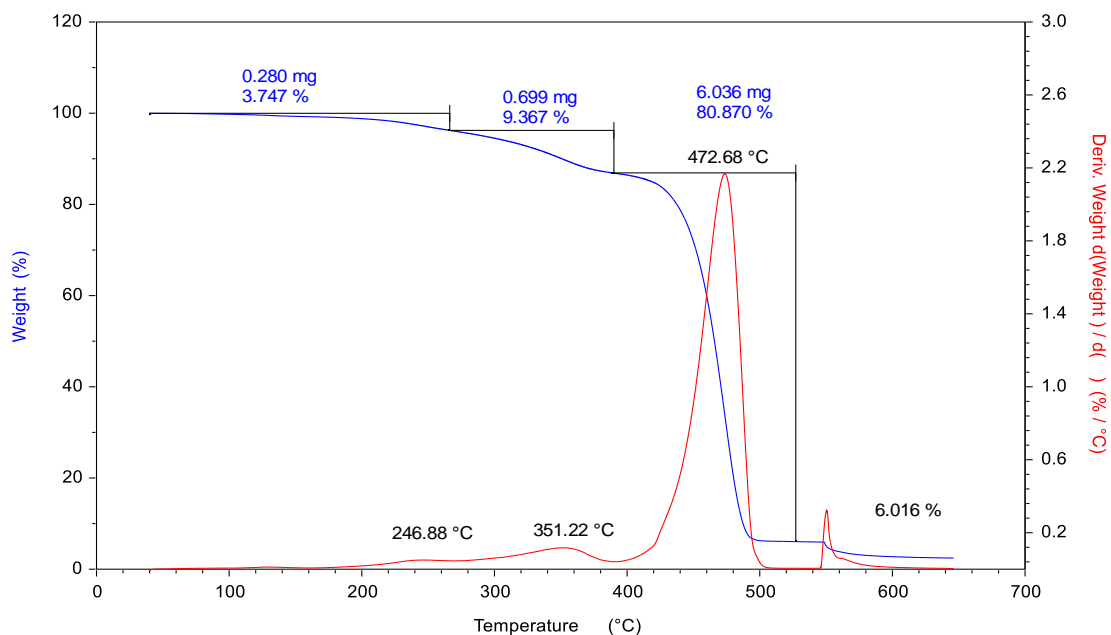
# Anexo 1. Continuación

M101 P/ADN/K  
RAMPA 10C/MIN ATM N2, O2.

G. MENDEZ  
c:\2018 tga\m101 p adn k.tri

TGA5500,4/11/2018 3:48:16 PM  
7.46406 mg  
Platinum HT  
INTERNO

M101 P ADN K

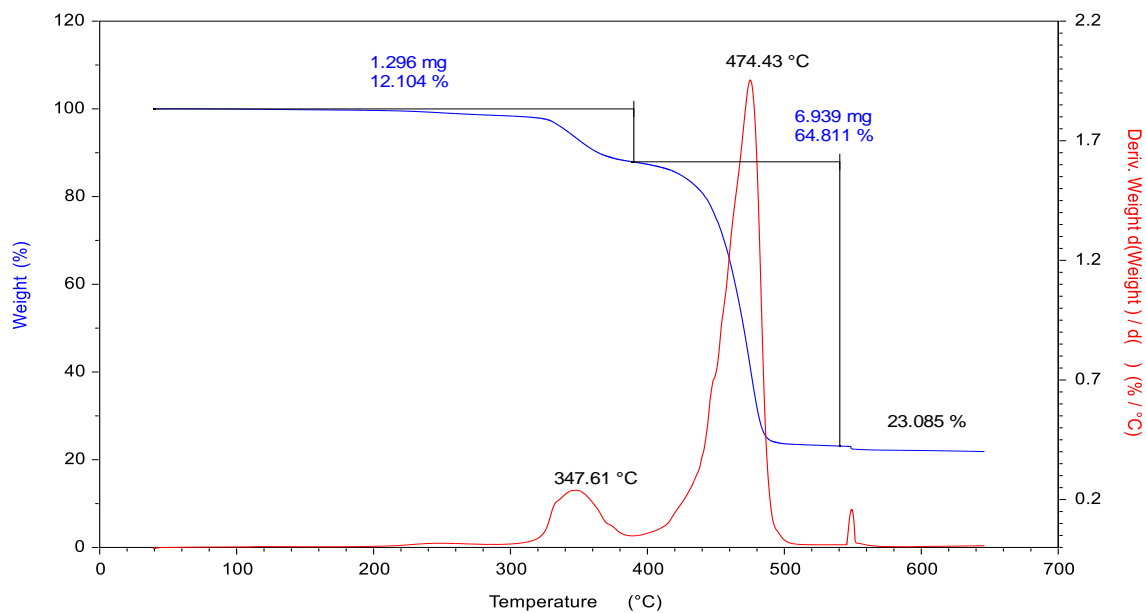


M101 P/ Mg(OH)2/ADN  
RAMPA 10C/MIN

G. MENDEZ  
C:\2018 TGA\M101 P Mg(OH)2ADN.tri

TGA5500,4/11/2018 12:22:41 PM  
10.7058 mg  
Platinum HT  
INTERNO

M101 P Mg(OH)2ADN



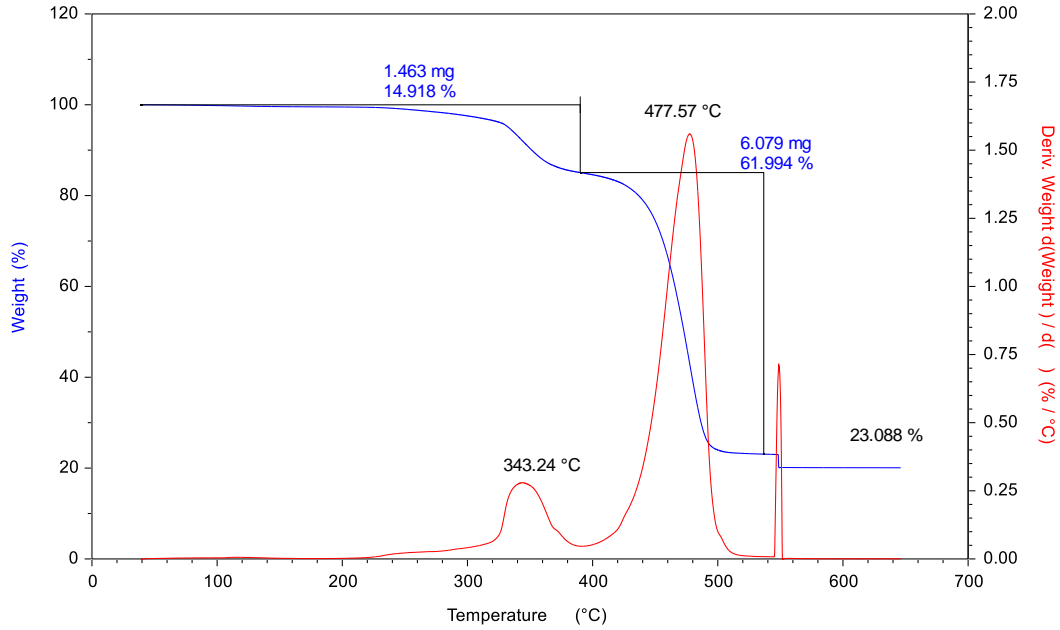
# Anexo 1. Continuación

M101 P/ Mg(OH)2/ K  
RAMPA 10C/MIN

TGA5500,4/11/2018 2:37:13 PM  
9.80658 mg  
Platinum HT  
INTERNO

G. MENDEZ  
c:\2018 tgal101 p mg(oh)2 k.tri

M101 P Mg(OH)2 K

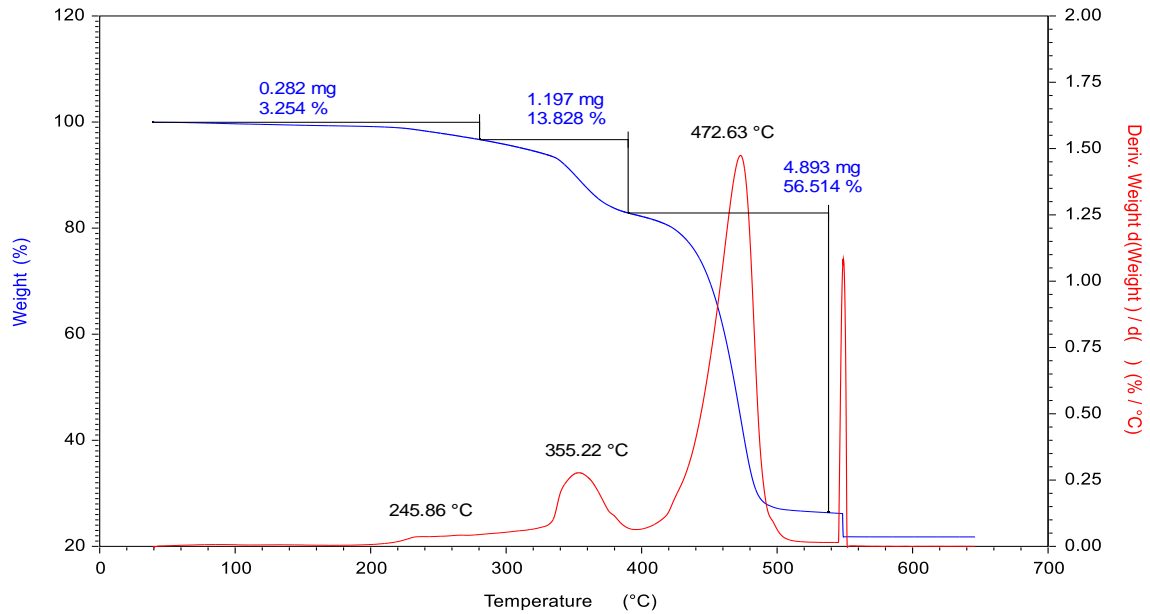


M101 P/ Mg(OH)2/ADN/ K  
RAMPA 10C/MIN

TGA5500,4/11/2018 1:29:29 PM  
8.65849 mg  
Platinum HT  
INTERNO

G. MENDEZ  
C:\2018 TGAIM101 P Mg(OH)2ADN K.tri

M101 P Mg(OH)2ADN K



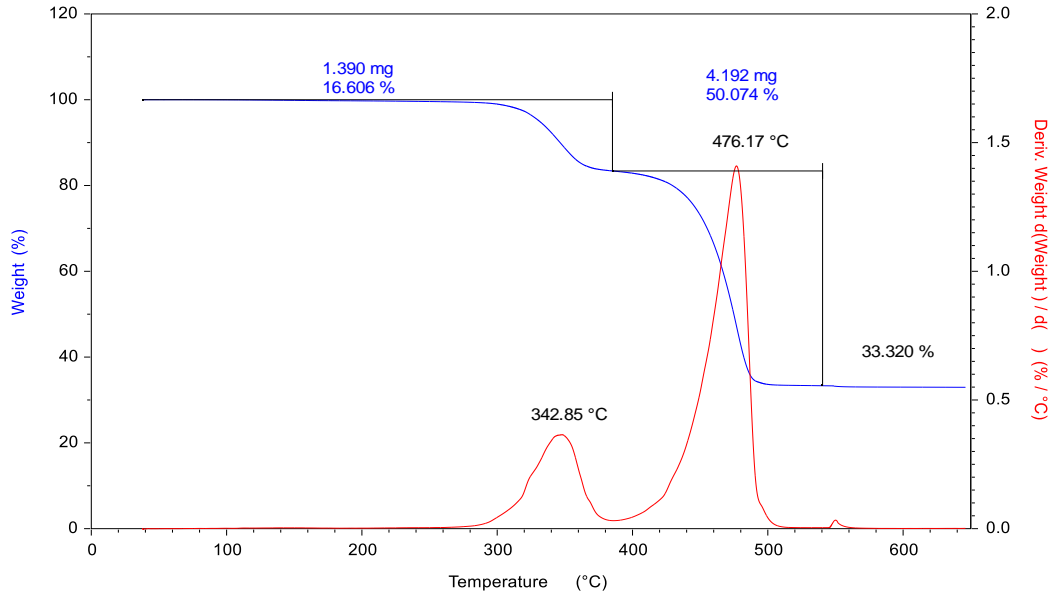
# Anexo 1. Continuación

M101 P-Mg(OH)2- 50%  
RAMP 10C/MIN ATM - N2, O2.

G. MENDEZ  
C:\2018 TGA\M101 P-Mg(OH)2- 50% .tri

TGA5500,4/4/2018 3:50:04 PM  
8.37087 mg  
Platinum HT  
PROYECTO INDUSTRIA

M101 P-Mg(OH)2- 50%

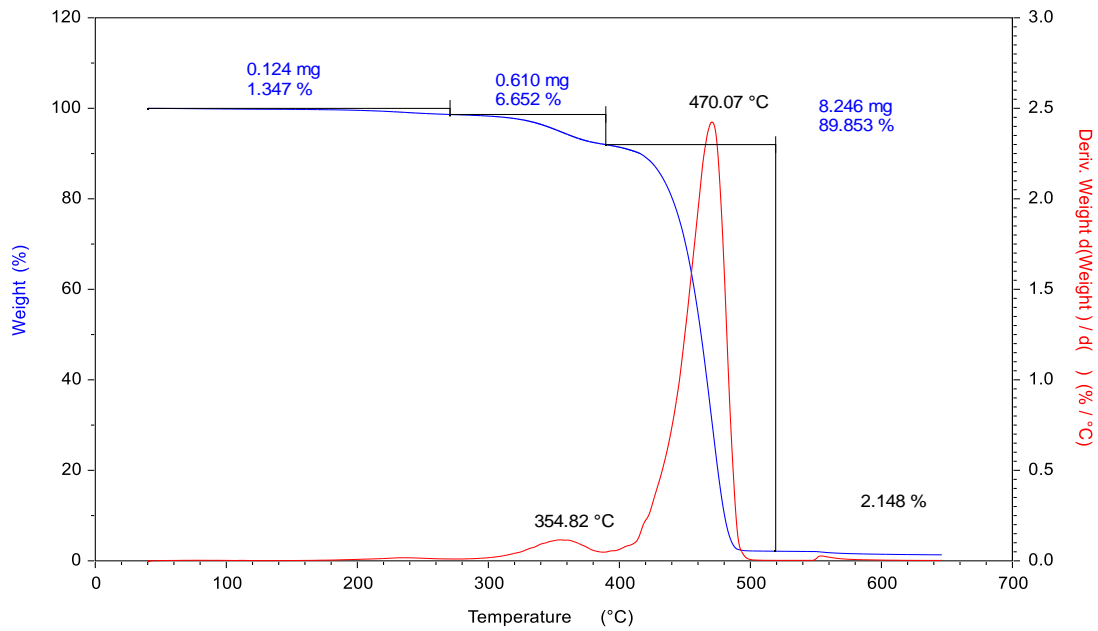


M101 R ADN-P. PUROS  
RAMPA 10C/MIN

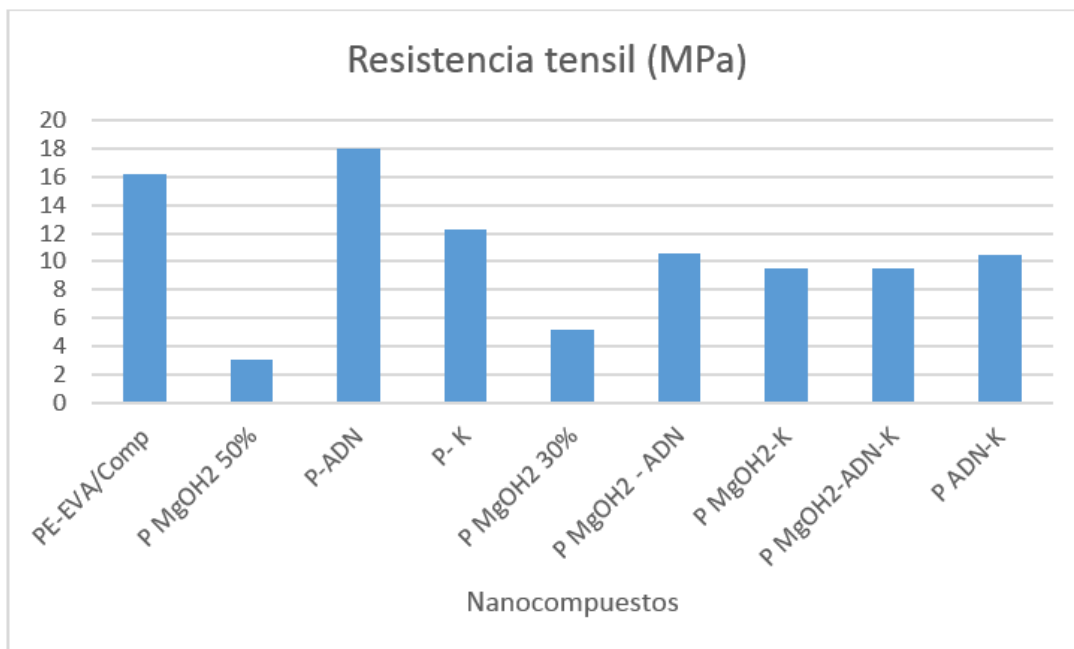
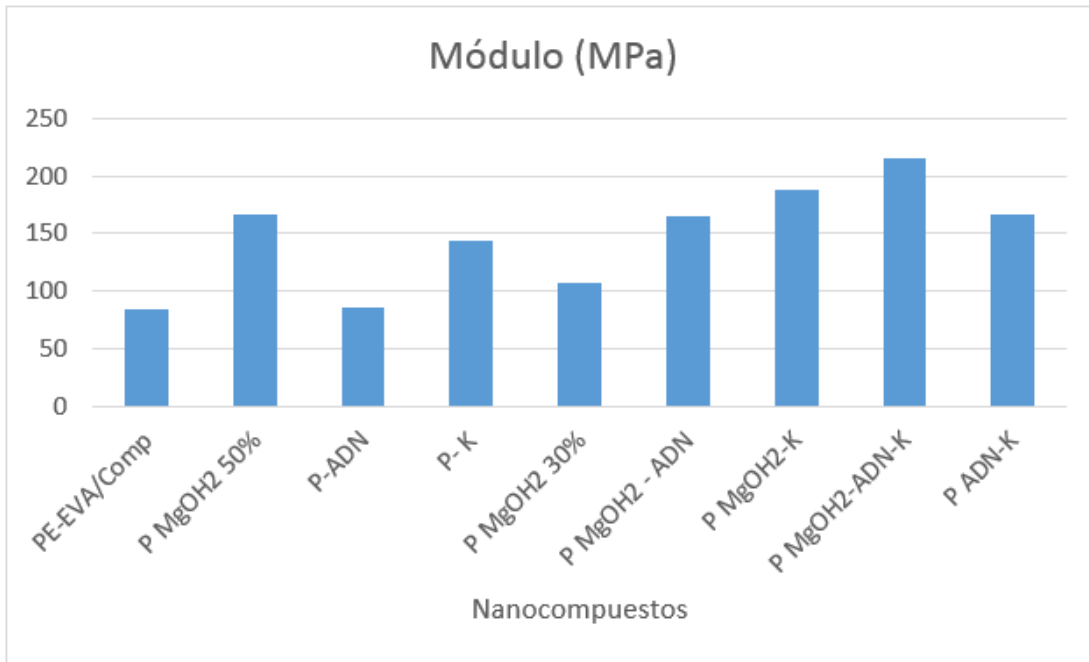
G. MENDEZ  
c:\2018 tga\m101 r adn-p. puros.tri

TGA5500,4/11/2018 10:14:16 AM  
9.17682 mg  
Platinum HT  
INTERNO

M101 R ADN-P. PUROS



## Anexo 2. Propiedades mecánicas





## Anexo 2. Continuación

