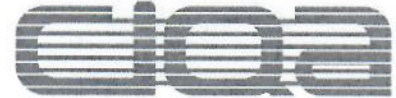




CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

Saltillo, Coahuila a 9 de enero de 2019

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 **YAMILA RODRÍGUEZ CUETO** titulado Estudio del efecto de la modificación química de vermiculita (VMC) y la procesabilidad de nanocompuestos almidón termoplástico (ATP)/vermiculita el cual fue presentado el día 17 de diciembre 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. Ernesto Hernández Hernández
Presidente

Dr. Pablo González Moranes
Secretario

Dr. Saúl Sánchez Valdés
Vocal

Vo. Bo. del Asesor

Dr. Francisco Javier Rodríguez González

Dra. Sagrario Martínez Montemayor

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: YAMILA RODRÍGUEZ CUETO FIRMA 

TITULO: Estudio del efecto de la modificación química de vermiculita (VMC) y la procesabilidad de nanocompuestos almidón termoplástico (ATP)/vermiculita.

ASESORES : Dr. Francisco Javier Rodríguez González FIRMA 

Dra. Sagrario Martínez Montemayor 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 17 de Diciembre 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 la modificación química de vermiculita (VMC) y la procesabilidad de nanocompuestos almidón termoplástico (ATP)/vermiculita

Presentada por:

YAMILA RODRÍGUEZ CUETO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Francisco Javier Rodríguez González
Dra. Sagrario Martínez Montemayor

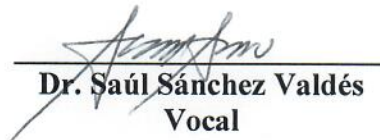
SINODALES



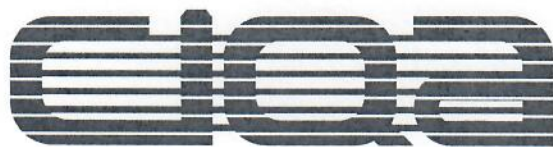
Dr. Ernesto Hernández Hernández
Presidente



Dr. Pablo González Morones
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdés
Vocal



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

TESIS

**Estudio del efecto de la modificación química de vermiculita
(VMC) y la procesabilidad de nanocompuestos
almidón termoplástico (ATP)/vermiculita**

Presentada por:

YAMILA RODRÍGUEZ CUETO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dr. Francisco Javier Rodríguez González
Dra. Sagrario Martínez Montemayor**

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 17 de diciembre de 2018

YAMILA RODRÍGUEZ CUETO

Nombre y Firma





**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Estudio del efecto de la modificación química de vermiculita (VMC) y el uso de plastificante con funcionalidad amino en el almidón termoplástico (ATP) y la procesabilidad de nanocompuestos almidón termoplástico/vermiculita

Presentado por:

Yamila Rodríguez Cueto

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Francisco Javier Rodríguez González

Dra. Sagrario Martínez Montemayor

Saltillo, Coahuila

Agosto de 2018

*A mi familia que a pesar de la distancia
siempre estuvo conmigo*

Gracias,

Al centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), especialmente a toda la coordinación del Programa de Posgrado que hicieron posible mi estancia aquí.

A mis asesores el Dr. Francisco Javier Rodríguez González y la Dra. Sagrario Martínez Montemayor, por su apoyo incondicional y la confianza depositada en mí, al darme la oportunidad de realizar esta investigación para obtener el título de Maestro en Tecnología de Polímeros.

A todos los técnicos de laboratorio que me dieron su apoyo, tanto para realizar mi experimentación, como la caracterización de mis muestras.

A los amigos y compañeros de trabajo, quienes contribuyeron conmigo de una u otra forma a la permanencia en mi estudios, especialmente a Sailyn, que estuvo conmigo desde la llegada a este país.

I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES.....	3
2.1. FILOSILICATOS.....	3
2.2. VERMICULITA	4
2.3. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES.....	4
2.4. ADECUACIÓN DE LA VERMICULITA	6
2.4.1. Molienda y tamizado	6
2.5. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA VERMICULITA	7
2.5.1. Exfoliación y oxidación.....	7
2.5.2. Modificación orgánica.....	9
2.6. ALMIDÓN	10
2.6.1. Generalidades del almidón	10
2.6.2. Principales aplicaciones del almidón.....	12
2.6.3. Plastificación del almidón	12
2.7. NANOCOMPUESTOS.....	14
2.7.1. Extrusión de nanocompuestos ATP/Arcillas.....	17
III. HIPÓTESIS.....	25
IV. OBJETIVO GENERAL	25
4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
V. MATERIALES Y MÉTODOS	26
5.1. MATERIALES.....	26
5.2. METODOLOGÍA	26
5.2.1. Molienda y tamizado de la VMC	26
5.2.2. Exfoliación de la VMC.....	27
5.2.3. Sililación de la VMC	27
5.2.4. Preparación del ATP y los biocompósitos de ATP/VMC	27
5.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LA CARACTERIZACIÓN	28
5.3.1. Caracterización de la Materia Prima y de los Nanocompuestos	29

5.3.2.	Caracterización fisicoquímica	29
5.3.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	29
5.3.4.	Contenido de grupo hidroxilo (OH)	29
5.3.5.	Contenido de grupo amino (NH ₂).....	30
5.4.	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	31
5.4.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
5.5.	CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA	31
5.5.1.	Reómetro oscilatorio	31
5.6.	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	32
5.6.1.	Calorimetría de diferencial barrido (DSC)	32
5.7.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	32
5.7.1.	Pruebas de tensión-elongación	32
VI.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	34
6.1.	DEFINICIÓN DE CONDICIONES DE DISPERSIÓN DE VMC	34
6.1.1.	Efecto del tiempo de sonicación.....	34
6.1.2.	Efecto del porcentaje de sólidos	35
6.2.	DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE OXIDACIÓN	39
6.2.1.	Efecto de la concentración de H ₂ O ₂	39
6.3.	SILILACIÓN DE LA VMC	45
6.4.	ANÁLISIS DE LOS NANOCOMPUESTOS	46
6.4.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	49
6.5.	ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	51
6.6.	PROPIEDADES MECÁNICAS	52
6.6.1.	Pruebas de tensión -elongación	52
VII.	CONCLUSIONES.....	57

Figura 1. Lámina idealizada de tetraedro ^[28]	3
Figura 2. Unidades básicas estructurales: “tetraedros (arriba) y octaédrica (abajo)” ^[34]	4
Figura 3. Diagrama estructural de la vermiculita ^[16]	5
Figura 4. Representación estructural de los dos polímeros que contiene el almidón: amilosa (arriba) y amilopectina (abajo) ^[90]	11
Figura 5. Termogramas de DSC de ATP con diferentes concentraciones de plastificantes 30, 40, 50 y 60 %.....	14
Figura 6. Esquema representativo de estructuras posibles, cuando una arcilla es incorporado a un polímero:(a) microcompuesto, (b) nanocompuesto intercalado y (c) nanocompuesto exfoliado ^[113]	16
Figura 7. Esquema de preparación de un nanocompuesto mediante mezclado en estado fundido ^[117]	17
Figura 8. Módulo de Young de nanocompuestos de almidón / arcilla plastificados en función del contenido de MMT ^[125]	19
Figura 9. Módulo de Young en función del contenido de hule (a) y de arcilla (b) ^[126]	20
Figura 10. Módulo de Young en función de las fracciones de volumen nominal de la arcilla en nanocompuestos ATP/VMC ^[128]	21
Figura 11. Efecto de la fracción de volumen de arcilla sobre la resistencia tensil de los nanocompuestos ATP/Silicato. Símbolos: (□) N784, (○) N948 ^[129]	23
Figura 12. Configuración del extrusor doble husillo ZSK30 utilizado para la elaboración de ATP y biocompósitos de ATP/VMC.....	28
Figura 13. Efecto del tiempo de sonicación con lanza, sobre las curvas de viscosidad de suspensiones de VMCE con 20 % de sólidos.....	35
Figura 14. Efecto del % de concentración sobre las curvas de viscosidad de la VMC.....	36
Figura 15. Patrón de difracción de las VMCs sonicadas a 20 y 60 min, con un 5 y 20 % de sólidos (muestras en polvo).....	37
Figura 16. Patrón de difracción de las VMCs sonicadas a 20 y 60 min, con un 5 y 20 % de sólidos (muestras en suspensión).....	38
Figura 17. Patrón de difracción de las VMCs sonicadas a 20 y 60 min, con un 5 % de sólidos (muestras en suspensión).....	39

Figura 18. Comportamiento reológico de las VMCs oxidadas durante 60 min en tratamiento ultrasónico en copa en presencia de 0,5, 10, 15 y 30 % H ₂ O ₂	40
Figura 19. Patrón de difracción de la VMCs oxidadas con H ₂ O ₂ a diferentes concentraciones (15 y 30 %) durante 60 min en copa de US (muestras en suspensión).....	41
Figura 20. Micrografías de VMC a) VMC mineral, b) VMC-400, c) VMCE-0 %, d) VMCO-30 %	44
Figura 21. Micrografía de VMC a) VMCE- 0 %, b) VMCO-30 %, c) VMCS.....	47
Figura 22. Efecto de la modificación química y orgánica de la VMC en las curvas de viscosidad.	48
Figura 23. Patrón de difracción de la VMCs utilizadas en la formación de nanocompuestos ATP/VMC.	49
Figura 24. Termograma DSC de ATP.....	50
Figura 25. Patrones de difracción de los nanocompuestos ATP/VMCO y ATP/VMCS.	52
Figura 26. Curvas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos de ATP/VMCO en función del contenido de arcilla.....	53
Figura 27. Curvas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos de ATP/VMCS en función del contenido de arcilla.....	55
Figura 28. Módulo de Young en función del tipo de arcilla y su contenido.	56

En el presente estudio se modificó la vermiculita (VMC) químicamente con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con concentraciones de 5, 10, 15 y 30 % durante 60 min. La superficie de la VMC también fue modificada orgánicamente con un aminosilano utilizando diferentes relaciones de VMC-aminosilano y diferentes tiempos de reacción. Además de la modificación de la arcilla, se prepararon nanocompuestos de almidón termoplástico (ATP)/VMC mediante el proceso de extrusión utilizando almidón de papa plastificado con glicerina y concentraciones de VMC de 1, 2 y 5 %. Se utilizaron pruebas reológicas después de los procesos de exfoliación y modificación para inferir el estado de dispersión de las suspensiones acuosas de VMC. Se realizó difracción de rayos X para determinar la intercalación presentada por la VMC. Se cuantificó el grado de oxidación y el injerto de silanos en la superficie de la VMC mediante titulación de grupo hidroxilo y grupo amino, respectivamente. El análisis de las pruebas reológicas mostró que mejor estado de dispersión no se logró con la mayor concentración de H_2O_2 (30 %), sino con la menor concentración (5%). A pesar de no mostrar el mejor estado de dispersión con el 30 % de H_2O_2 , se alcanzó con esta concentración el mayor grado de oxidación. Se logró modificar la VMC químicamente y orgánicamente, dando paso a la conformación exitosa de nanocompuestos de ATP/VMCO y ATP/VMCS. Los nanocompuestos de ATP/VMCO formulados con 2 y 5 % de arcilla presentaron cambios dramáticos en las curvas de σ - ϵ mostrando un comportamiento tenaz similar a los termoplásticos semicristalinos. Además, los valores de E, con respecto al obtenido por el ATP, aumentaron casi 8 veces para los nanocompuestos ATP/VMCO un 1 % de VMCO, para el 2 % ~ 110 veces y para el 5 % ~ 207 veces su valor.

I. Introducción

Durante las últimas décadas los nanocompuestos de matrices poliméricas han recibido considerable atención tanto en áreas científicas como industriales. Un tipo muy importante, que constituye una nueva clase de plástico reforzado, es el que está formado por la dispersión de partículas manométricas de arcillas en una matriz polimérica. El interés creciente en el estudio de estos nanocompuestos se debe a que las arcillas son de bajo costo y de fuentes abundantes ^[1-2], y presentan gran versatilidad en cuanto a sus aplicaciones en diversos campos, incluyendo la industria cerámica, la fabricación de papel, en soportes catalíticos ^[3], adsorbentes como intercambiadores de iones ^[4], la construcción, la horticultura, como sustrato de alimento para animales, y para aplicaciones de alta temperatura y aislamiento ^[5]. Algunos estudios realizados han demostrado que, con una carga relativamente baja de arcilla, muchas propiedades físicas y químicas de los compuestos mejoran significativamente en comparación con el polímero puro o con el correspondiente macro o microcomposite ^[6-12].

Las arcillas son aluminosilicatos, que generalmente necesitan ser modificadas adecuadamente con especies orgánicas para utilizarla en la preparación de nanocompuestos de polímero a base de arcilla. Esto se debe a la falta de afinidad entre el silicato hidrófilo y el polímero hidrófobo, que provoca la aglomeración del mineral en la matriz polimérica. Para hacer que los silicatos estratificados sean miscibles en la matriz del polímero, es necesario transformar la superficie de silicato hidrófilo en un compuesto organofílico ^[13]. La modificación superficial de la arcilla es uno de los pasos más importantes en la preparación de nanocompuestos ^[14], ya sea intercalando cadenas alquílicas mediante la introducción de diferentes grupos funcionales. El tratamiento superficial facilita la intercalación y exfoliación de las capas minerales de arcilla dentro de las matrices poliméricas, ofreciendo así efectos de refuerzo para los polímeros. Los minerales de arcilla más utilizados como relleno nanoescalado se basan en el grupo esmectita ^[15], de los cuales la montmorillonita (Mt) es un representante típico ^[6]. La vermiculita (VMC) es otro mineral arcilloso, que es abundante y mucho más barato que la Mt ^[16], presenta características típicas, tales como estructura lamelar, alta capacidad de intercambio iónico (usualmente de

90-150 meq por 100 g de sólido) y composición química conocida, que permite interacciones con sustancias orgánicas ^[17].

La naturaleza del polímero también juega un papel fundamental en la preparación de estos nanocompuestos. Estudios realizados mostraron que el comportamiento hidrófilo del almidón favorece la formación de nanocompuestos con arcillas esmectitas naturales ^[18-20] y compuestos convencionales con caolinita ^[21]. Teniendo en cuenta la versatilidad del almidón termoplástico (ATP), se han realizados investigaciones recientes de este material, pero usando arcillas como reforzantes ^[18-22], donde se demostró una mejora de las propiedades de dicho compuesto, ya que la resistencia a la tracción de ATP y el alargamiento a la rotura, se incrementó con la presencia de menos de un 5 % en peso de arcilla, así como se logró la reducción del coeficiente de difusión de vapor de agua relativo de ATP a un 65 % ^[19].

El tipo de mineral de arcilla y su composición, la naturaleza química del modificador de minerales de arcilla, la naturaleza del polímero y la ruta de procesamiento son los parámetros más importantes en la definición del estado de dispersión de las arcillas orgánicas en los polímeros y las propiedades del compuesto preparado ^[23-27]. Por ese motivo el estudio de esta investigación se basa en analizar el efecto de la modificación química de la arcilla, en este caso VMC, sobre el desempeño mecánico y la procesabilidad de nanocompuestos ATP/VMC.

II. Antecedentes

2.1. Filosilicatos

Las micas son minerales pertenecientes a un grupo numeroso de silicatos de alúmina, hierro, calcio, magnesio y minerales alcalinos caracterizados por su fácil exfoliación en delgadas láminas flexibles, elásticas y muy brillantes, dentro del subgrupo de los filosilicatos. De acuerdo con el número de hojas que constituyen una capa, los filosilicatos se pueden clasificar en filosilicatos 1: 1 o 2: 1. La **Figura 1a** muestra un ejemplo de una lámina idealizada de tetraedros que forman los silicatos y que se conocen como “hojas tetraédricas”. La unión de dos hojas tetraédricas da lugar a la formación de una lámina tetraédrica. En el ejemplo que se presenta en la **Figura 1b** se muestra una lámina formada por tetraedros opuestos unidos a través de sus vértices. De manera similar, la unión de octaedros se conoce como “hoja octaédrica” y la unión de dos hojas octaédricas da lugar a la formación de una lámina octaédrica. Por otra parte, la unión de una hoja tetraédrica (T) y una hoja octaédrica (O) da lugar a una lámina T-O en una relación 1:1, mientras que la unión de dos hojas tetraédricas y una hoja octaédrica, en disposición tipo sándwich, da lugar a láminas T-O-T en una relación 2:1 **Figura 1c**.

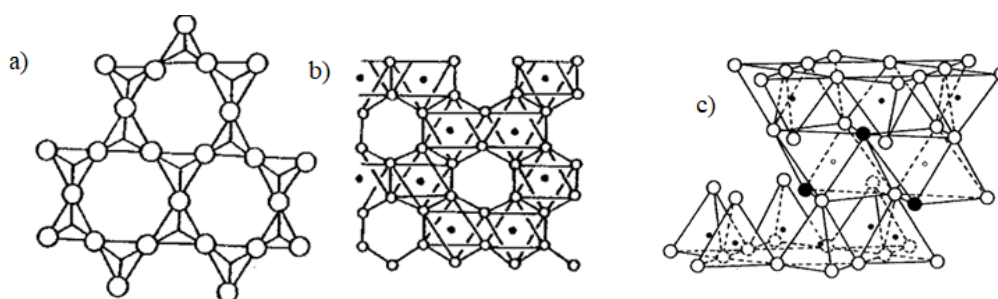


Figura 1. Lámina idealizada de tetraedro ^[28].

Otras características que presentan los silicatos es el grado de ocupación de los sitios octaédricos. Las unidades estructurales más pequeñas contienen tres sitios octaédricos; cuando la posición central de los 3 está ocupada por uno de los cationes, se llama “trioctaédrica”, y cuando 2 de las posiciones está ocupada y una está vacante, se llama “dioctaédrica”^[29].

2.2. Vermiculita

La vermiculita es un silico-aluminato laminar de tamaño macroscópico que posee una importante cantidad de magnesio en su composición. Se forma mediante la hidratación de biotita o flogopita bajo la influencia de la meteorización o la alteración hidrotermal [30- 31]. Durante este proceso de formación, a partir de minerales de mica (biotita y flogopita), que están unidos por un fuerte ensamblaje de enlaces y tienen un bajo contenido de humedad, hay una ligera reordenación de los átomos (intercambio catiónico) dentro de las capas cristalinas seguidas por introducción de moléculas de agua en el espacio intercapas [16]. Los iones de potasio intercalares (K^+) de la mica madre se reemplazan por otros cationes tales como Mg^{2+} , o por una combinación de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} . La vermiculita producida a partir de este proceso contiene moléculas de agua en el espacio entre capas, unidas por enlaces de Van der Waals [16, 30,32].

2.3. Características estructurales

La estructura de la vermiculita fue establecida por Mathieson y Walker [16] como un silicato laminar de tres capas, en los que cada capa de la estructura consiste en el ensamblaje de dos o tres láminas. Las unidades básicas que forman la estructura de las vermiculitas son tetraedros y octaedros formados por la coordinación de los cationes metálicos (que ocupan la posición central) con aniones oxígenos o hidroxilo [33] ubicados en los vértices (**Figura 2**).

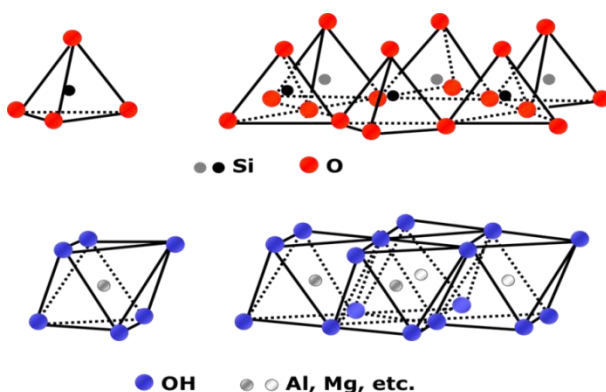


Figura 2. Unidades básicas estructurales: “tetraedros (arriba) y octaédrica (abajo)” [34].

Estas unidades estructurales básicas (tetraedros y octaedros) se unen entre sí formando anillos pseudohexagonales distribuidos, de forma semiregular, a lo largo de un plano (ejes X y Y) formando láminas. Cada lámina está formada por una capa de iones Mg (II) y Fe (II) octaédricamente coordinados entre dos capas de tetraedros silico-oxígeno [35-36] por lo que tienen una ocupación trioctaédrica de distancia interlamina característica entre 0.151 y 0.153 nm (d_{060}). Las sustituciones isomórficas en la vermiculita, son muy frecuentes y ocurren principalmente en las capas tetraédricas, sustituyéndose Si (IV) por Al (III). Esta deficiencia de carga positiva se compensa, en parte, por otras sustituciones en las posición es octaédricas de Mg (II) por Al (III) y Fe (III), pero la lámina queda siempre con una carga residual negativa que se compensa por la entrada de los cationes intercambiados en el espacio interlamina, generalmente iones Mg (II), de esta manera se preserva la electroneutralidad de la estructura. Este espacio es accesible también a las moléculas de agua. En estado totalmente hidratado, todos los sitios están ocupados por moléculas de agua, resultando un espacio basal de 14.8 Å. La capacidad de intercambio catiónico de la vermiculita es alta, pudiendo estar su valor comprendido entre 110 y 180 meq/100g [16]. La **Figura 3** representa el diagrama estructural de la vermiculita con los cationes octaédricos, tetraédricos e hidratados intercalados [16].

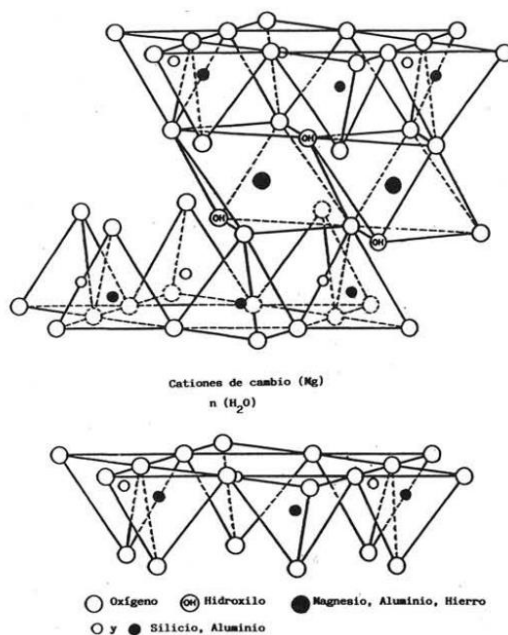
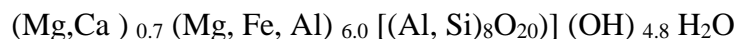


Figura 3. Diagrama estructural de la vermiculita [16].

Teniendo en cuenta las características estructurales de la vermiculita, su fórmula molecular general ^[16, 30,31] se describe a continuación:



La técnica de caracterización más ampliamente utilizada en la caracterización de las vermiculitas es Difracción de Rayos X (XRD). Aunque es raro encontrar vermiculitas con ordenamiento de largo alcance, su estructura “semiordeñada”, se estudia determinando las variaciones en los valores de “d” de su espaciado basal. Ejemplos del uso de esta técnica en la caracterización de vermiculitas provenientes de diferentes menas, disponibles en Estados Unidos, Brasil, Sudáfrica, han sido reportados por diversos autores ^[37-39].

2.4. Adecuación de la vermiculita

2.4.1. Molienda y tamizado

En la naturaleza, la VMC se encuentra en forma de terrones de gran tamaño, por lo que, antes de empezar a trabajar con ella, es necesario “adecuarla”. El primer paso es la reducción de tamaño, para obtener muestras micrométricas, y el segundo es el tamizaje, para tener un tamaño homogéneo.

La reducción de tamaño se lleva a cabo, típicamente, mediante pasos alternos de molienda en seco y acuosa ^[29]. La amorfización progresiva y la aglomeración de partículas de vermiculita tienen lugar cuando el tiempo de molienda aumenta ^[40]. De acuerdo con Balex y col. ^[41], el tiempo de molienda de la vermiculita es un factor clave en la obtención de partículas pequeñas. En su trabajo encontraron que después de moler la VMC durante 2 min aumentó la superficie específica de 1 m²g⁻¹ a 39 m²g⁻¹. La prolongación del tiempo de trituración a 10 min condujo a la formación de fase amorfa y el área superficial disminuyó a 20 m²g⁻¹. De estos resultados se puede inferir que el incremento del tiempo de molienda de 2 a 10 minutos da lugar a una disminución de efectividad. El tamizaje, por otra parte, es un paso sencillo pero indispensable para la adecuación de la muestra, debido a los efectos que, diferencias en el área superficial de las partículas de VMC, tienen sobre su incorporación posterior en una matriz polimérica.

Algunos autores han propuesto, como alternativa, el uso de ultrasonido para la reducción del tamaño de partícula. El ultrasonido es un método alternativo para la reducción del tamaño de partícula usando tratamiento por alta potencia. El ultrasonido causa la delaminación y la reducción del tamaño de partícula no sólo a lo largo de los planos basales, sino también en diferentes direcciones ^[42-45]. Los resultados de Wiewiora y col. ^[46], muestran que el efecto del ultrasonido, en la reducción del tamaño de las partículas de VMC, es eficiente (en comparación con la molienda convencional) pero depende en gran medida del porcentaje de sólidos en la dispersión. Ellos demuestran que, en mezclas con un bajo porcentaje de sólidos, el uso de ultrasonido conduce al enrollado de las láminas dando lugar a la formación de tubos.

Pérez-Maqueda y col. ^[47] en sus trabajos compararon las vermiculitas después de los tratamientos de molienda y ultrasonidos y se obtuvo como resultado que la sonicación reduce el tamaño de partícula y las partículas retenían la morfología similar a una placa de la vermiculita original.

2.5. Modificación química de la vermiculita

2.5.1. Exfoliación y oxidación

La exfoliación y la oxidación ocurren de manera continua y/o simultánea. La exfoliación nos permite separar las láminas de las arcillas y la oxidación transformar los grupos funcionales orgánicos que presenta el material en su estado natural, logrando así, propiedades más homogéneas y reproducibles.

La vermiculita puede modificarse de muchas maneras, dando lugar a materiales multifuncionales en la clase de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos ^[48-52]. Su modificación depende de la aplicación, y existen varios factores, como la temperatura, la concentración, la capacidad adsorbente, el pH, el disolvente y el tamaño de partícula, que influyen y pueden ser controlados para mejorar las propiedades del material ^[53-54]. En métodos convencionales para determinar la influencia de cada uno de estos factores, los experimentos se realizan variando sistemáticamente el factor estudiado, manteniendo los otros constantes. Se debe seleccionar una técnica adecuada para revelar las posibles interacciones entre las variables con un número mínimo de experimentos ^[55].

La propiedad de exfoliación de los minerales de vermiculita ha sido atribuida a su contenido de agua por diferentes autores ^[56-58]. Varios investigadores que utilizan muestras de vermiculita de diferentes ubicaciones geológicas han estudiado la estructura y relación con los estados de hidratación de la capa de agua (WLHS) ^[31,36, 59-62]. El WLHS se define como el número de capas de agua en el espacio intercalar mineral ^[39,63-64], y según Suzuki y col. ^[73], la vermiculita tiene 1 y 2 capas de agua y éstas están relacionadas con los cationes intercalados, la humedad relativa y la temperatura ^[65-66].

El procedimiento más utilizado para lograr la expansión de la vermiculita es el choque térmico. Este proceso implica el calentamiento súbito del material, a temperaturas superiores a los 200 °C, da lugar a la transformación del agua de la capa intermedia en vapor. La presión del vapor hace que las capas de silicato se separen formando paquetes que son varios órdenes más gruesos que las capas fundamentales de manera que las partículas exhiben una morfología del tipo "acordeón". Esta exfoliación genera una expansión de volumen de 10 a 20 veces, pero las dimensiones basales de las partículas no cambian ^[67].

Además de los métodos térmicos, la vermiculita también puede ser exfoliada químicamente. Durante este proceso los productos de la descomposición de las especies utilizadas pueden interactuar con los cationes en la superficie de las láminas provocando una reacción de óxido-reducción entre la VMC (que es la especie que se oxida) y el agente químico (que es la especie que se reduce) ^[29], lo que rompe la atracción electrostática entre las láminas. Productos químicos como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido clorhídrico (HCl) y ácido fosfórico (H₃PO₄) se pueden utilizar para la exfoliación unidimensional de la vermiculita, perpendicular a los planos de la capa de silicato, a temperaturas inferiores a 100 °C ^[36,68]. Se ha demostrado que los óxidos de Mn y Fe localizados en el espacio intercalar mineral también pueden catalizar el proceso ^[69].

Erol y Girgin ^[70] investigaron las propiedades de oxidación química de la muestra de vermiculita bajo diferentes concentraciones de H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄ y H₂O₂. Su trabajo reveló que el H₂O₂ proporciona el grado más elevado de oxidación entre todas las

sustancias químicas utilizadas. También observaron que el grado de exfoliación estaba influenciado por factores tales como la concentración de H_2O_2 , el tiempo de reacción y la temperatura, pero la relación de sólido a líquido no tuvo un efecto significativo. La tasa de exfoliación aumentó con un aumento en la concentración de H_2O_2 .

Basados en los estudios reportados y en las continuas investigaciones, muchos autores propusieron que el mecanismo de oxidación química con H_2O_2 es producido mediante la descomposición de H_2O_2 en H_2O y gas O_2 , que se difunde en los espacios intercalados de la vermiculita. El gas evolucionado causa la alteración del equilibrio entre la capa individual de silicato y los cationes intercalados [5, 68, 71].

2.5.2. Modificación orgánica

La composición química de las vermiculitas de naturaleza iónica, hace que presenten un comportamiento hidrófilo. Con el fin de que la vermiculita pueda ser utilizada en la obtención de biocompuestos de matriz polimérica, es indispensable modificar su superficie, con especies orgánicas, que permitan lograr la compatibilidad entre la carga (VMC) y la matriz (polímero). La mejora de las propiedades en biocompuestos depende sobre todo de la exfoliación de las placas de la arcilla dentro de la matriz polimérica, lo cual por medio de aditivos orgánicos añadidos a la arcilla previa a la introducción en la matriz polimérica, se logran mejorar.

Desde hace varios años las arcillas han sido modificadas en su superficie para cambiar su estado hidrófilo a organófilo mediante una reacción de sustitución de los llamados iones onium con los cationes hidratados ubicados en las galerías de la arcilla [72]. Generalmente, se utiliza un ion onium cuaternario como agente compatibilizante. Por ejemplo, alquilamonio o alquifosfonio. Como la mayoría de los cationes intercambiables se encuentran dentro de las galerías, cuando los cationes hidratados son intercambiados por cationes orgánicos se provoca un mayor espacio en la interplaca. La energía superficial de las arcillas órgano-modificadas también denominadas nanoarcillas se ve disminuida y es más compatible con polímeros orgánicos.

Otro método de modificación eficaz, es la activación ácida. Ésta es una ruta efectiva para preparar sólidos porosos con estructuras estratificadas. En el ataque ácido, primero los cationes intercambiables originales se intercambian por H_3O^+ . El segundo paso es la salida

de iones de las láminas octaédricas y tetraédricas sin la lixiviación de silicio de la lámina tetraédrica ^[73]. Estos tratamientos conducen a una reducción permanente de la carga negativa global de las capas minerales de arcilla ^[74]. Por lo tanto, los sólidos activados por ácido tienen propiedades estructurales alteradas, y sus aplicaciones pueden mejorarse. Las vermiculitas activadas por ácido se aplican como precursores para nanocompuestos de arcilla-polímero, adsorbentes ^[48], catalizadores ^[3].

El injerto de silano es otro de los métodos utilizados que presenta efectividad en la modificación superficial de la VMC. Los agentes sililantes reaccionan altamente con grupo hidroxilo situados en los bordes de los minerales arcillosos. El proceso de sililación implica la formación de enlaces covalentes entre grupo silano y organosilano ^[75]. Después de la modificación, se modifican las propiedades superficiales de los minerales arcillosos y sus capacidades de adsorción. Los minerales de arcilla sililadas tienen aplicaciones amplias y han demostrado ser adsorbentes eficientes en el tratamiento de los residuos y efluentes tóxicos ^[76-78], en catálisis ^[79-80], como sensores electroquímicos ^[81], como transportadores de fármacos ^[82], como cargas enzimáticas ^[83-84], y para la síntesis de nanocompuestos polímero / arcilla ^[85].

Un mecanismo propuesto por Fernández y col. ^[86], que explica como los aminosilano, mejoran la compatibilidad entre vermiculita y un polímero biodegradable, poli (ácido láctico), es el siguiente. La hidrólisis de los aminosilano, produce grupos silanol, que pueden reaccionar con los grupos hidroxilos, en la superficie de la vermiculita, en cuyo caso de espaciado basal “d” permanece sin cambio. Si la arcilla presenta una buena exfoliación, la reacción del silanol con OH, también puede ocurrir entre las galerías de la arcilla, en cuyo caso ocurre una expansión interlaminar (causada por el injerto del aminosilano).

2.6. Almidón

2.6.1. Generalidades del almidón

El almidón es el principal carbohidrato de reserva sintetizado por las plantas y es una fuente de energía para muchos organismos. Representa una fracción importante en un gran número de productos agrícolas como son: los cereales (maíz, trigo, arroz), en los cuales se

ha reportado un contenido de almidón del 30 al 80%; las leguminosas (frijol, chícharo, haba) con un contenido entre 25 a 50%; los tubérculos (papa y yuca) con un 60 a 90%; y algunas frutas (plátanos y mango) que en su estado inmaduro alcanzan contenidos de almidón de hasta el 70% en base seca ^[87].

Químicamente, el almidón es un polímero de D-glucosa que está integrado por dos polímeros de diferentes estructuras: la amilosa y la amilopectina. La **Figura 4** representa la estructura de los dos polímeros que conforman al almidón (Arriba: amilosa. Abajo: amilopectina). La amilosa está formada por α -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces α -(1 \rightarrow 4) en una cadena lineal. Esta cadena adopta una disposición helicoidal y tiene seis monómeros por cada vuelta de hélice. Suele constituir del 25 al 30 % del almidón ^[88]. La amilopectina también está formada por α -D-glucopiranosas, pero la diferencia en ramificaciones que le dan una forma de árbol. Las ramas están unidas al tronco central por enlaces α -D-(1,6) que originan lugares de ramificación cada doce monómeros. Constituye el 70-75 % restante ^[89]. Las cantidades relativas de estos dos polímeros y su organización física dentro de la estructura granular, le confieren propiedades fisicoquímicas y funcionales características a los diferentes almidones.

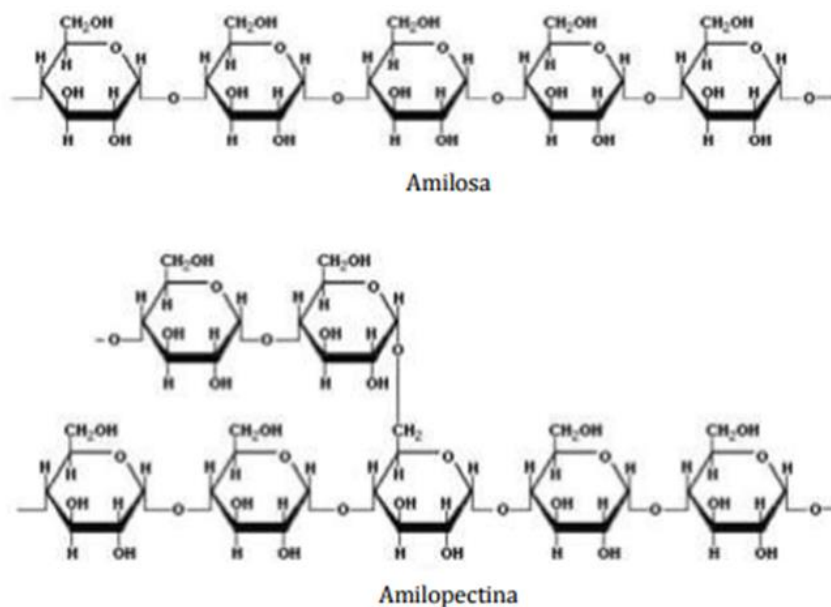


Figura 4. Representación estructural de los dos polímeros que contiene el almidón: amilosa (arriba) y amilopectina (abajo) ^[90].

2.6.2. Principales aplicaciones del almidón

El almidón es una materia prima con un amplio campo de aplicaciones que van desde la impartición de textura y consistencia en alimentos hasta la manufactura de papel, adhesivos y empaques biodegradables ^[91]. Debido a que el almidón es el polisacárido más utilizado como ingrediente funcional (espesante, estabilizante y gelificante) en la industria alimentaria, ningún otro ingrediente alimenticio se compara con el almidón en términos de versatilidad de aplicación en la industria.

En la industria del plástico la durabilidad de los envases es un problema serio para el medio ambiente. Es por eso que se están desarrollando plásticos biodegradables, es decir, que pueden ser transformados en sustancias simples (CO_2 y H_2O) por la acción de organismos vivos, y ser así eliminados más rápidamente del medio ambiente. Los plásticos biodegradables pueden producirse a partir del almidón. En este sentido, se han fabricado películas biodegradables, se han utilizado como materia activa para tensoactivos biodegradables. Se logró un material biodegradable fabricado con el almidón de papa que podría reemplazar al polietileno empleado, por ejemplo, en agricultura para cubrir los suelos y así evitar la aparición de malezas y reducir la cantidad de agua de riego. La ventaja es que este material derivado del almidón es biodegradable y, por lo tanto, no tiene que retirarse del campo ^[92].

2.6.3. Plastificación del almidón

El almidón nativo puede comportarse como un termoplástico cuando es sometido a tratamientos de alta temperatura, alta presión y elevados esfuerzos de corte en presencia de la acción de plastificantes, tales como agua, glicerina, sorbitol, xilitol, entre otros. El almidón preparado de esta manera se le conoce como almidón termoplástico (ATP) ^[93-95].

La plastificación del almidón se obtiene por la destrucción de la estructura del gránulo de almidón cuando éste es procesado con un bajo contenido de agua y la acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de plastificantes que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento ^[96]. Las formulaciones varían entre el 40-90 % de almidón y entre el 60-10 % de aditivos plastificantes. Varios estudios realizados con ATP reflejan evaluaciones con diferentes concentraciones de plastificantes. Rui Shi y col. ^[97] evaluaron el envejecimiento del almidón termoplástico suave con alto contenido de glicerol usando

concentraciones de 30, 40, 50 y 60 %. Kristóf y col. ^[98] analizaron la estructura, interacción y propiedades de compuestos termoplásticos de almidón / silicato estratificado utilizando un 36 % de glicerol. F.J. Rodríguez y col. ^[99] analizaron propiedades reológicas y térmicas del almidón termoplástico con contenidos de glicerol de 29, 33,36 y 40 %.

El ATP se puede procesar muy fácilmente usando los equipos estándar empleados en la transformación de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana^[100-102]. Durante la extrusión del almidón, ocurre el fenómeno de gelatinización cuando hay exceso de humedad, primero penetrando en la región amorfa y causando hinchamiento y disminución de la birrefringencia, una propiedad óptica del material. El movimiento de las moléculas de almidón en la región cristalina, debido a un aumento de la temperatura a través del extrusor, permite que el agua interrumpa estas regiones estructuradas. Mientras que la gelatinización se producirá sólo a contenidos de humedad relativamente altos, la fusión puede producirse una vez que las moléculas de almidón son suficientemente móviles para romper la estructura cristalina ^[103].

Una desventaja importante del ATP se relaciona con la alta higroscopicidad, por lo que generalmente presenta baja estabilidad estructural cuando las condiciones de humedad son muy altas ^[104]. Este fenómeno se debe a que los enlaces de hidrógeno dentro y entre las moléculas del almidón son más estables entre sí, que entre los enlaces tipo puente de hidrógeno que se establecen con el agua o algún otro agente plastificante, por lo que comienzan a formarse estructuras cristalinas entre las cadenas de amilosa y amilopectina diferentes a las que los gránulos de almidón presentaban originalmente. La estabilidad, transformación y las propiedades físicas de los ATP van a depender de la naturaleza de las zonas amorfas y cristalinas presentes en la estructura del gránulo.

La proporción de plastificante y su naturaleza química influyen fuertemente en las propiedades físicas del almidón, procesado de dos maneras: (i) controlando su destructuación y despolimerización y (ii) afectando las propiedades finales del material, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g) y el módulo. Adicionalmente, un alto contenido de plastificante, hace que el ATP puede exhibir la separación de fases como se describe por Lourdin y col. ^[105] y estas composiciones son más sensibles a la humedad

ambiente a medida que aumenta el contenido de plastificante. También, la migración eventual de los plastificantes al ambiente aumenta la fragilidad del material ^[106]. La investigación de Rui Shi y col. ^[97] corrobora como la diferencia de concentración de plastificante afecta la Tg. La **Figura 5** muestra el termograma correspondiente para el ATP con las diferentes concentraciones de plastificantes usadas 30, 40, 50 y 60 %. Los valores de Tg alcanzados para dichas concentraciones fueron de -46.4, -61.7, -67.6 y -71.8 ° C respectivamente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Rui Shi y col. ^[97], se puede inferir que el aumento de plastificantes provoca una disminución en la Tg del ATP y siendo más significativa la disminución de Tg para el intervalo de 30-40 % de plastificantes, con una diferencia de aproximadamente 15 ° C.

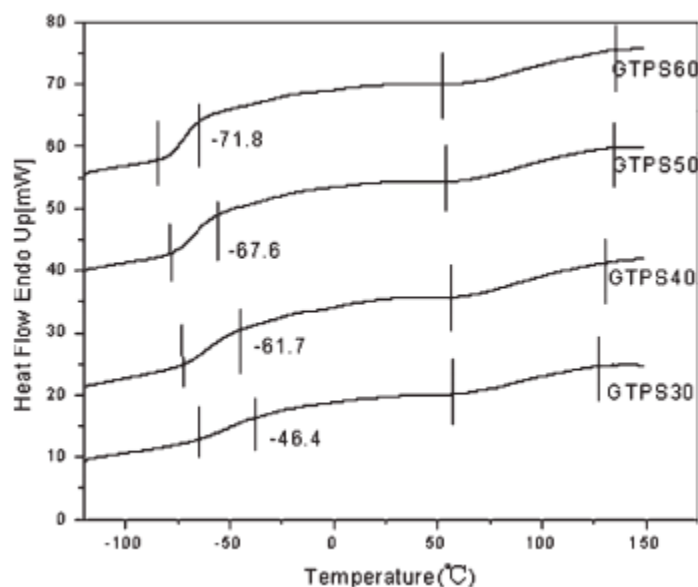


Figura 5. Termogramas de DSC de ATP con diferentes concentraciones de plastificantes 30, 40, 50 y 60 %.

2.7. *Nanocompuestos*

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tienen una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. Teniendo en cuenta el conocimiento que existe acerca del mecanismo de intercalación del modificador orgánico ^[107-108] en las arcillas, y la disponibilidad de éstas en la naturaleza, el estudio de nanocompuestos a partir de silicatos laminares (nanoarcillas) se ha ido haciendo frecuente.

Se ha identificado que la nanodispersión de partículas de arcilla a través de una matriz polimérica proporciona materiales con propiedades mecánicas y térmicas enormemente mejoradas ^[109-110]. Dado que las propiedades mejoradas de los nanocompuestos de polímero / arcilla fueron identificadas por primera vez por investigadores de Toyota, ya que fueron los primeros en obtener estos sistemas nanoestructurados, al sintetizar híbridos de nylon 6-arcilla con propiedades mejoradas como el módulo elástico, la resistencia a la tensión, la temperatura de: flexión bajo carga (HDT), la resistencia al calor, disminución a la permeabilidad de gases y retardación a la flama ^[111-112].

Las investigaciones en este campo se han centrado en mejorar las propiedades de los plásticos tradicionales. Algunos materiales que se han examinado incluyen sistemas epoxi, poliuretano, polipropileno, poliimida, poliestireno, cauchos y poli (ϵ -caprolactona), entre otros ^[109].

Los nanocompuestos biodegradables polímero/arcilla han sido una alternativas biosostenible para la sustitución de los materiales clásicos, en el sector del envasado alimentario, compaginando sus excelentes propiedades para este tipo de aplicaciones con su carácter biodegradable y biosostenible.

Los mecanismos mediante los cuales las partículas de arcilla nanométrica actúan para mejorar las propiedades de los polímeros han sido objeto de una amplia gama de estudios. La tecnología nanocompuesta requiere la dispersión de partículas de arcilla a nanoescala a través de una matriz polimérica, produciendo un material con un alto grado de integridad estructural en dos dimensiones ^[110]. Las partículas de arcilla actúan como una fase de refuerzo en el polímero, con la alta relación de aspecto para estos materiales haciéndolos ideales para este propósito ^[109]. La mayor mejora en las propiedades de los materiales nanocompuestos se encuentra cuando se forma un nanocompósito completamente exfoliado ^[113]. Sin embargo, la dispersión de la arcilla a través de la matriz polimérica puede ser desafiante, ya que el material de arcilla prefiere permanecer apilado cara a cara en tactoides aglomerados ^[109]. Los diversos niveles de dispersión de silicato que se pueden conseguir se ilustran en la **Figura 6**.

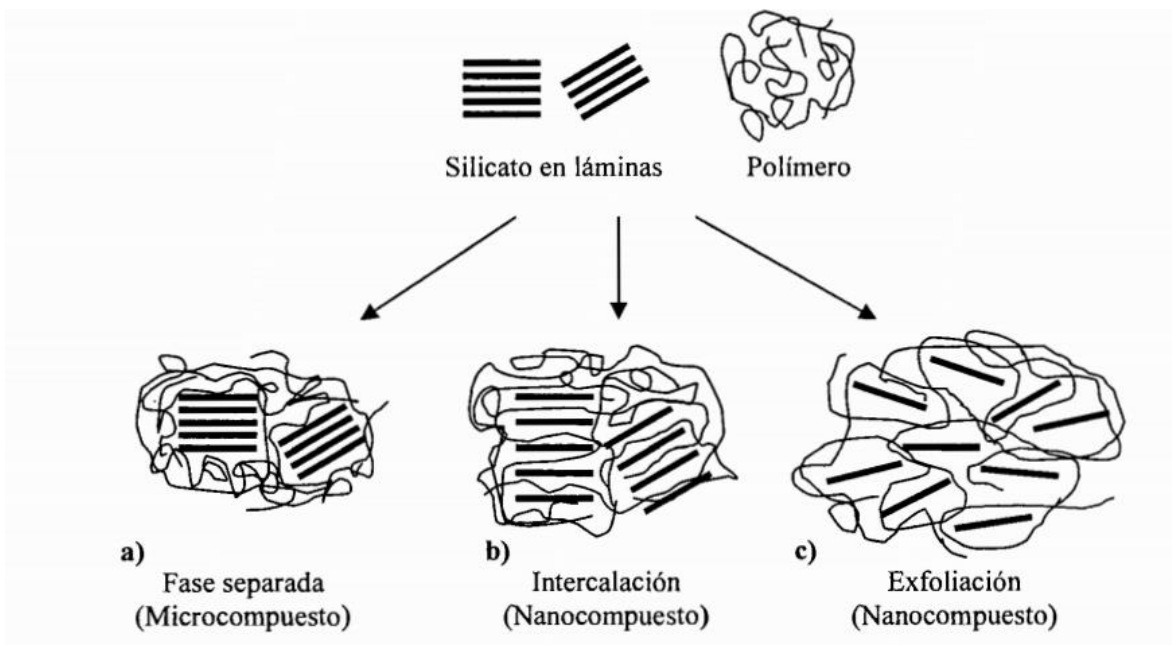


Figura 6. Esquema representativo de estructuras posibles, cuando una arcilla es incorporado a un polímero:(a) microcompuesto, (b) nanocompuesto intercalado y (c) nanocompuesto exfoliado ^[113].

Teniendo en cuenta lo observado en la **Figura 6**, se denomina microcompuesto, si el polímero no se introduce entre las nanoplacas de la arcilla y forma un compuesto con fases separadas **Figura 6a**, sus propiedades permanecen en el mismo rango que los materiales con rellenos convencionales. Para el caso de nanocompuesto intercalado, es donde al menos una cadena polimérica se intercala entre las nanoplacas resultando en una morfología con nanoplacas inorgánicas ordenadas o desordenadas alternadas con las macromoléculas del polímero **Figura 6b**. El nanocompuesto exfoliado es aquel donde la intercalación de varias cadenas poliméricas provoca la separación máxima de las nanoplacas, causando una dispersión completa y uniforme de las mismas en la matriz polimérica **Figura 6c**.

Para preparar nanocompuestos polímero/arcilla, la intercalación en fundido es atractiva por su compatibilidad con técnicas de procesamiento actuales y su bajo impacto al medio ambiente debido a la ausencia de disolvente. En esta técnica, la nanoarcilla organomodificada es mezclada con la matriz polimérica en estado fundido. Bajo ciertas

condiciones de procesamiento y si la superficie de las placas es suficientemente compatible con el polímero seleccionado, el polímero puede desplazarse en el espacio interplaca y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado **Figura 7**. En esta técnica, no se requiere de disolvente ^[114-116].

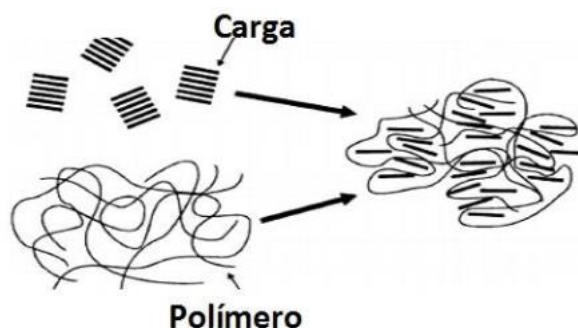


Figura 7. Esquema de preparación de un nanocompuesto mediante mezclado en estado fundido ^[117].

2.7.1. *Extrusión de nanocompuestos ATP/Arcillas*

Para obtener exfoliación en nanocompuestos a partir de arcillas organo-modificadas y matrices poliméricas mediante el proceso de intercalación en fundido (extrusión) se requiere de un polímero con característica polar y arcillas con modificantes orgánicos capaces de permitir interacciones entre la superficie de las nanoplaquetas y las cadenas polares poliméricas ^[118-119]. Los parámetros que afectan este proceso de extrusión de nanocompuestos, se identificaron como fuerza de corte, tiempo de residencia, velocidad de cizallamiento, velocidad del tornillo, temperatura y composición. La Mantia y col.^[120] reportaron cambios en el comportamiento de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos debido a la temperatura y la velocidad del husillo, ya que a altas temperaturas disminuye la presencia de estructuras intercaladas, en cambio para temperaturas más bajas el torque es mayor y teniendo en cuenta que para obtener una buena exfoliación de las nanoplaquetas se requieren suficientes esfuerzos de corte, entonces, es posible obtener un mayor grado de intercalación a más bajas temperaturas. El tamaño de los aglomerados de las nanoplaquetas se disminuye por los esfuerzos de corte aplicados, logrando que las cadenas poliméricas entren en las galerías de la arcilla hasta lograr la separación total, involucrando la difusión del polímero dentro de las galerías, influenciado esto por la

afinidad química del polímero con la superficie de las placas de la arcilla, facilitado así el tiempo de residencia en el extrusor. Otro factor de influencia en la obtención de estructuras intercaladas o exfoliadas en nanocompuestos polímero-nanoarcilla es la concentración de arcilla en el sistema. El mejor balance en propiedades finales (mecánicas, térmicas, mecánicas-dinámicas, etc.) sucede a concentraciones menores al 10 % en peso de arcilla [121-122]. En altas concentraciones, el sistema comienza a saturarse promoviendo el apilamiento de las nanoplacas hasta la formación de tactoides [123-124]. La formación de tactoides en el sistema polimérico repercute en las propiedades del material, ya que disminuye el grado de interacción polímero-arcilla provocando la separación de la parte inorgánica (arcilla) de la orgánica (polímero). El apilamiento de las placas ocurre como efecto de las atracciones consigo mismas, específicamente atracciones de van der Waals [123]. A bajas concentraciones, el efecto de interacción polímero-arcilla predomina sobre las interacciones arcilla-arcilla promoviendo la separación y exfoliación de las nanoplacas.

Un estudio de Fischer y col. [103] ha identificado el potencial de mejora en las propiedades del almidón mediante el uso de partículas de arcilla nanométrica. Sus investigaciones preliminares han identificado varias mejoras tanto en las propiedades materiales del almidón como en el procesamiento del polímero:

- ❖ La adición de partículas de arcilla soporta la gelatinización del almidón durante la extrusión, dando lugar a mejores condiciones de procesamiento.
- ❖ Se observa una disminución en la hidrofilia de compuestos de almidón / arcilla, lo que da como resultado propiedades de transmisión de agua mejoradas.
- ❖ A través de la variación del contenido de agua de los materiales compuestos se puede ajustar la rigidez, resistencia y tenacidad del material.

Mondragón y col. [125] realizaron un estudio sobre la formación de nanocompuestos de ATP/Arcillas, empleando tres tipos de almidón de maíz: con alto contenido de amilopectina, normal y alto contenido de amilosa, reforzados con el aluminosilicato hidratado natural de sodio, calcio, magnesio y hierro (arcilla MMT PGW G105). El método empleado para la formación de los nanocompuestos fue el método tradicional. Prepararon suspensiones de almidón-agua con 5 % de sólidos. Los almidones se mezclaron primero a

mano con una cantidad constante de glicerol al 30 % y con un contenido de 0, 2, 5, 10 y 15 % de MMT y luego se dispersaron en agua. Los nanocompuestos obtenidos fueron evaluados mediante pruebas de tracción. La **Figura 8** muestra el módulo de Young (E) de nanocompuestos de almidón / arcilla plastificados en función del contenido de MMT. Los E de los nanocompuestos tendieron a aumentar con el contenido de arcilla y experimentaron una mejora incremental, representando un máximo con el almidón ceroso que alcanzó un incremento de E mayor a 8 veces cuando el contenido de MMT fue 15 %.

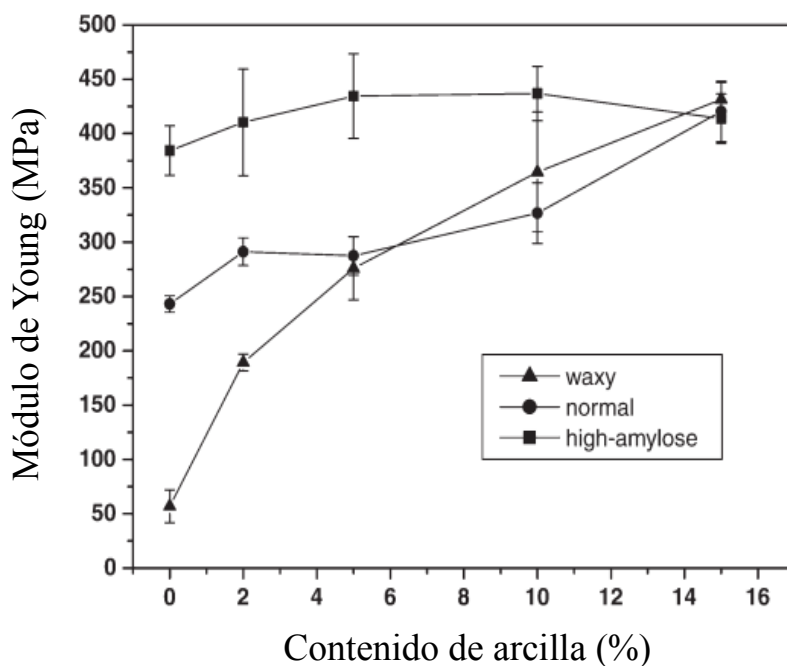


Figura 8. Módulo de Young de nanocompuestos de almidón / arcilla plastificados en función del contenido de MMT ^[125].

Otro estudio realizado Mondragón y col. ^[126], fue la evaluación del desempeño de nanocompuestos de almidón termoplástico (ATP)/hule natural (HN)/montmorillonita (MMT) bajo pruebas de tensión. Las mezclas del almidón y látex de hule natural con arcilla las prepararon en un mezclador interno Haake Rheocord Polylab System, con rotores tipo J a 150 °C y 65 rpm por 15 min. Estas mezclas se moldearon por compresión a 170 °C en placas de 2 mm para obtener las probetas de caracterización de los nanocompuestos.

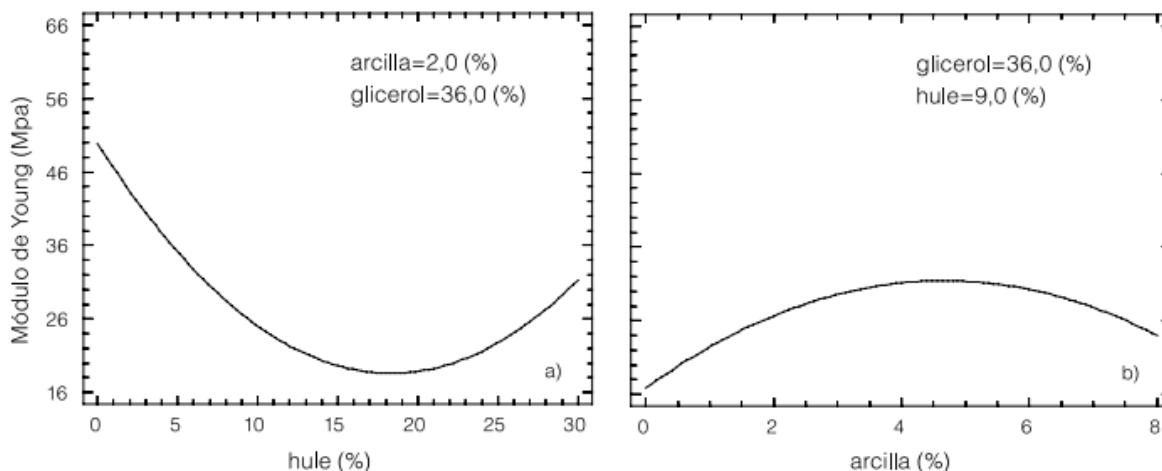


Figura 9. Módulo de Young en función del contenido de hule (a) y de arcilla (b) ^[126].

La **Figura 9** muestra el comportamiento del E en función del contenido de hule (a) y de arcilla (b). Las gráficas demostraron el efecto de los factores que influyen significativamente en el módulo de Young de los nanocompuestos ATP/HN/MMT; esto es, el hule y la arcilla MMT (a 36 % de glicerol). Los valores máximos del E de los nanocompuestos ATP/ H N / MMT (~56MPa) son muy superiores a los del ATP con esta concentración de glicerol (~10MPa), representando aproximadamente 5.6 veces el valor del E del ATP, para una concentración de arcilla de un 6 % y de hule de 9 %. Sin embargo, al aumentar el contenido de hule disminuye la rigidez de los nanocompuestos debido a la naturaleza elástica del hule **Figura 9 a**, mientras que la rigidez aumenta al incrementarse el contenido de la arcilla **Figura 9 b**, por la rigidez característica de las cargas minerales^[127].

Chen ^[128] examinó nanocompuestos de almidón plastificado con glicerol, con montmorillonita y hectorita (sin tratamiento) y hectorita y caolinita tratadas. La preparación de los nanocompuestos fue en dos etapas. La preparación del ATP fue la primera etapa, realizando un mezclado con glicerol en una relación 10:3 en masa. La mezcla se realizó en un molino de rodillos gemelos donde se mezcló 5 veces a 120 °C durante 15 min. La arcilla se agregó gradualmente al polímero fundido en el molino de doble rodillo. Los módulos elásticos de compuestos termoplásticos de almidón-arcilla se representan frente a fracciones nominales de volumen de arcilla y se muestran en la **Figura 10**.

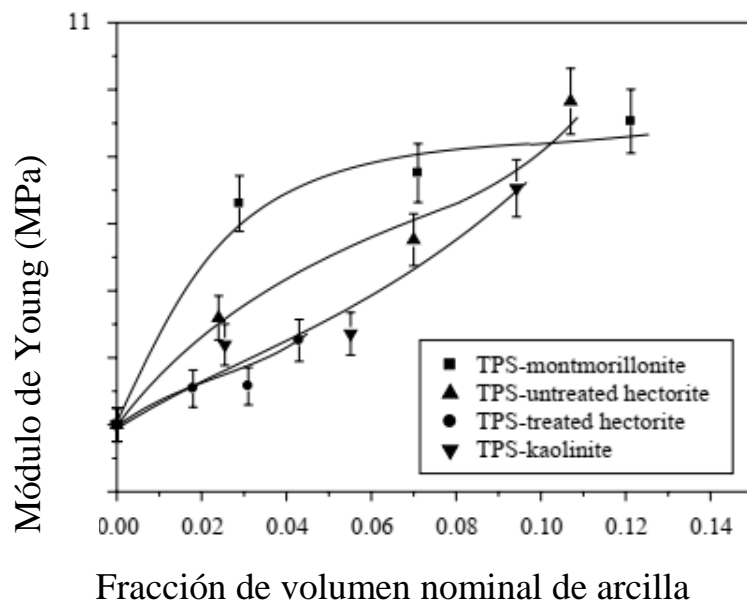


Figura 10. Módulo de Young en función de las fracciones de volumen nominal de la arcilla en nanocompuestos ATP/VMC ^[128].

En todos los composites, la presencia de arcilla aumentó el E y la montmorillonita y la hectorita sin modificar proporcionaron un aumento significativo del E de casi un 100 % con la adición de entre 10 y 12 % de arcilla

Park y col. ^[18] también prepararon nanocompuestos de ATP/Arcillas utilizando una relación constante de 37.5 % de glicerina con respecto al almidón y 4 tipos de arcillas: MMT modificada orgánicamente (Cloisite 30B, Cloisite 10A y Cloisite 6A) y Na⁺- MMT natural (Cloisite Na⁺), donde la hidrofobicidad superficial de las arcillas presentada fue: 6A>>10A>30B> Na⁺. La concentración de arcilla empleada fue de 5 % en peso con respecto al ATP. El proceso de preparación de los nanocompuestos fue en dos etapas. En la primera etapa, prepararon el ATP premezclando el almidón de papa nativo con glicerina por una 1 hora para dejar que el plastificante hinchara las moléculas de almidón granular. Esta mezcla hinchada la transfirieron a un mezclador Haake y el almidón se gelatinizó a 110°C durante 25 minutos a 100 rpm (velocidad del rodillo). En la segunda etapa prepararon los nanocompuestos, mezclando el ATP seco con las arcillas previamente secas durante al menos 24 horas a una temperatura de 80° C. La mezcla fue por fusión, en un mezclador de rodillos Haake Rheocoder 600 a 110°C, 50 rpm durante 20 minutos. Con ese material prepararon probetas por inyección con una micro-inyectora. Las propiedades que

obtuvieron fueron, con respecto al ATP solo, una elongación a la ruptura (ϵ_b) que se mantuvo más o menos constante, siendo un material frágil con menos de un 100 % de deformación, pero la resistencia a la tracción aumentó un máximo de 27 %, representado este aumento por la Cloisite Na⁺. En contraste, para las Cloisite 10A y 6A el valor alcanzado fue inferior al obtenido por el ATP solo. Este comportamiento lo atribuyeron a que como son demasiadas hidrófobas, no coinciden con la polaridad presentada por el ATP, por lo que desfavorecen la intercalación del ATP en sus galerías.

Park y col. ^[19] prepararon una nueva serie de nanocompuestos de ATP/Arcillas utilizando la misma relación de glicerina con respecto al almidón (37.5%) y el mismo procedimiento descrito anteriormente. En este nuevo trabajo solo emplearon MMT modificada orgánicamente (Cloisite 30B) y Na⁺ - MMT natural (Cloisite Na⁺), pero se varió la proporción de arcilla (2.5, 5.0 y 10 % en peso con respecto al ATP). Al igual que en el trabajo anterior, la resistencia a la tensión máxima se observó a una concentración de Cloisite Na⁺ de 5%. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en ambos estudios concluyeron que la dispersión de las arcillas en la matriz de ATP depende de la hidrofiliidad de las arcillas y proporciona las mejores propiedades mecánicas.

Bagdi y col. ^[129] realizaron un estudio de las propiedades mecánicas de nanocompuestos de almidón termoplástico/arcilla. En los experimentos se empleó almidón de trigo plastificado con 36 % en peso de glicerol y dos arcillas organofílicas, una tratada con ácido aminododecanoico (Nanofil 784) y la otra con cloruro de diestearil dimetil amonio (Nanofil 948). Para la formación de los nanocompuestos hincharon la arcilla en glicerol durante 1 día y luego la homogenizaron con el polvo de almidón. La mezcla la introdujeron en un mezclador interno (Brabender W 50 EH) y la homogeneizaron a 150°C durante 10 min. Luego por moldeo por compresión, obtuvieron placas de 1 y 2 mm de espesor a partir de la masa fundida a 150°C, en 5 min. Las placas se almacenaron en condiciones secas hasta su posterior estudio. La resistencia a la tracción de los nanocompuestos ATP/Arcillas fue evaluada en función de la fracción de volumen de arcilla empleada. La **Figura 11** muestra los resultados obtenidos por Bagdi y col. ^[129] donde la resistencia tensil alcanzó un máximo aumento de 31 % representado por el nanocompuesto de ATP/N784. Al igual que

los demás investigadores, ellos también lograron alcanzar mejores en las propiedades mecánicas usando arcilla para reforzar la matriz polimérica.

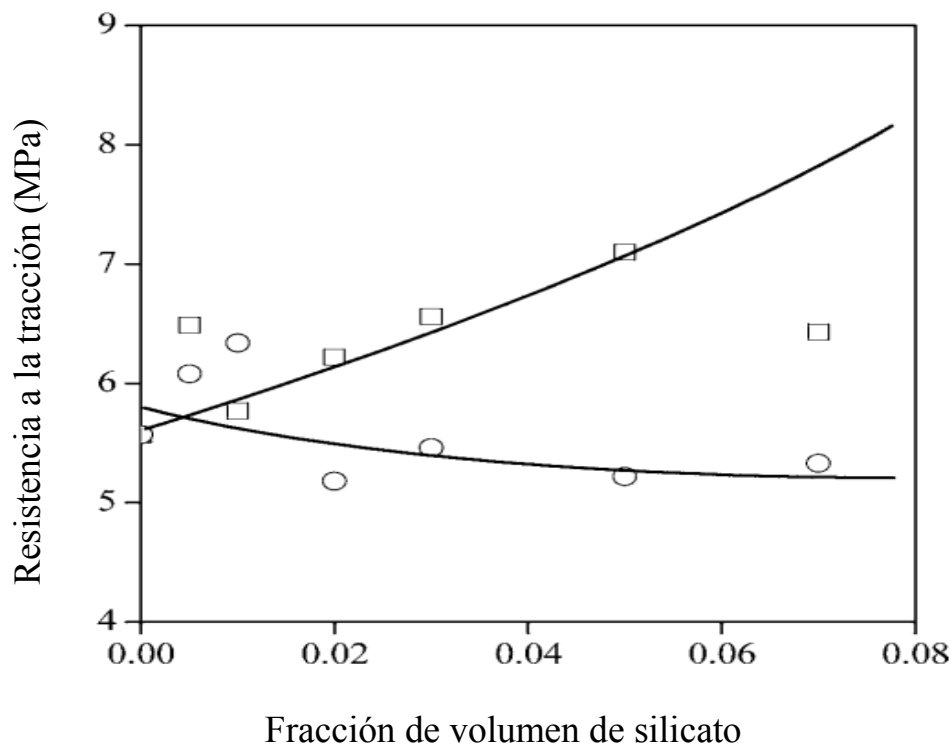


Figura 11. Efecto de la fracción de volumen de arcilla sobre la resistencia tensil de los nanocompuestos ATP/Silicato. Símbolos: (□) N784, (○) N948 [129].

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, el grado de intercalación de una arcilla órgano-modificada puede ser afectado por las características químicas de la arcilla, del polímero y por las variables del procesamiento empleado. Debido a la mejora que proporciona a las propiedades mecánicas y térmicas las arcillas en el ATP, este proyecto tiene como propósito estudiar los efectos combinados de la modificación de arcillas (VMC) con aminosilano sobre las propiedades mecánicas de los biocompósitos de ATP/VMC, evaluando el estado de dispersión de la arcilla en cada una de las etapas de la modificación a la que fue sometida.

III. Hipótesis

El sistema ATP/VMC puede presentar una contribución polar elevada debido a la naturaleza hidrófila de ambos materiales. Sin embargo, se ha observado que el carácter ácido del almidón provoca la repulsión en el sistema de ATP/montmorillonita de sodio Mondragón ^[125]. La modificación de la arcilla y una buena dispersión de ésta en la matriz polimérica, puede ayudar a mejorar las interacciones en el sistema ATP/VMC, lo cual se verá reflejado como una mejora importante del desempeño mecánico de este biocompósitos.

IV. Objetivo General

Estudiar el efecto de la modificación química de la VMC y el contenido de arcilla sobre las propiedades mecánicas de biocompósitos ATP/VMC.

4.1. Objetivos Específicos

- ❖ Evaluar el efecto del tiempo de sonicación, contenido de sólidos y concentración de peróxido sobre el estado de dispersión y el grado de oxidación de las partículas de vermiculita oxidada (VMCO).
- ❖ Estudiar el efecto de la concentración del agente sililante, así como el tiempo de reacción sobre el grado de sililación de la vermiculita sililada (VMCS)
- ❖ Estudiar el efecto de la concentración de la VMC y el tipo de modificación sobre el desempeño de los nanocompuestos de ATP/VMC.

V. *Materiales y Métodos*

5.1. *Materiales*

Para el desarrollo experimental de esta investigación se utilizó Vermiculita b MIC suministrada por Termolita S.A.P.I. de C.V. y como agente oxidante de ésta, se empleó peróxido de hidrógeno (H₂O₂) de Sigma-Aldrich. El Geniosil GF95 de (Wacker de México) se utilizó como agente de modificación superficial en la etapa de sililación. Para la conformación de los biocompósitos se utilizó almidón nativo de papa (Penfood de México) y como plastificante glicerina de Sigma-Aldrich.

5.2. *Metodología*

5.2.1. *Molienda y tamizado de la VMC*

La molienda mecánica de la VMC se llevó a cabo en un molino planetario marca Fritsh modelo Pulverisette 6. Las condiciones de trabajo evaluadas incluyeron una velocidad de rotación de 300 rpm y tiempo de molienda de 5 minutos. El tamizado del material se realizó en una tamizadora marca RO-TAP modelo RX-29, diseñado para tamices de 200 mm de diámetro. Las características de los tamices usados, se muestran en la **Tabla 1** ^[130].

Tabla 1. Características de los tamices empleados ^[130].

No. tamices	Tamaño de partículas (μm)	% 5 min
Mayor a 70	-	2.3
70	≥ 212	26.3
100	≥ 150	25.8
200	≥ 75	21.6
400	≤ 38	23.6

5.2.2. Exfoliación de la VMC

La exfoliación mecánica de la VMC que pasó por el tamiz número 400, se ejecutó en un procesador ultrasónico marca Cole-Parmer, modelo CP750, con una potencia fija de 750 W y una amplitud del 25 %. Las variables evaluadas fueron el porcentaje de sólidos (5 y 20 %) y el tiempo de aplicación del ultrasonido (20 y 60 min.). La oxidación se realizó con H₂O₂ (entre 5 y 30 %) en un procesador ultrasónico marca SONICS, modelo VC750, manteniendo las mismas condiciones de trabajo empleadas en la exfoliación. El uso de ambos equipos fue para la preparación de muestras de volúmenes pequeños, para mayores volúmenes, se empleó el baño de ultrasonido marca Cole-Parmer, modelo 08895-16. Una vez exfoliadas y oxidadas las muestras, éstas fueron lavadas tres veces, dos con agua desionizada y uno con etanol, luego se secaron durante 24 h a 80 °C.

5.2.3. Sililación de la VMC

El procedimiento para la sililación que se empleó fue el reportado por Fernández ^[86] realizando algunas modificaciones con el fin de encontrar condiciones óptimas de trabajo. El procedimiento modificado consistió en hacer reaccionar en reflujo (a 70 °C), durante diferentes tiempos (2, 4 y 6 horas), la mezcla de VMC sonicada y oxidada con el agente de sililación, cuya concentración fue variada en (12.5, 25 y 50 gramos), mientras que la concentración de VMC fue de 50 g para cada reacción. Debido a que no podemos demostrar en que tiempo termina la reacción, nos basamos en la bibliografía reportada ^[86], para elegir de manera arbitraria los tiempos fijados anteriormente. Al finalizar el tiempo establecido la mezcla se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente se procedió al lavado y filtrado de la VMC con etanol, tres veces. Finalmente, la muestra se colocó en una estufa a vacío, a 50 °C, por un período de 48 horas. Se evaluó el efecto de la variación del tiempo y la concentración del agente de sililación mediante la titulación de grupo amino (NH₂).

5.2.4. Preparación del ATP y los biocompósitos de ATP/VMC

La preparación del ATP y los biocompósitos de ATP/VMC se realizaron en un extrusor de doble husillo, ZSK30 de Werner & Pfleiderer compuesto de 9 zonas. El ATP se preparó a partir de una suspensión de almidón/plastificante/agua donde la concentración del

plastificante (glicerina) fue de un 36 %. La VMC tuvo una etapa previa de secado y fue incorporada en la suspensión de ATP en la zona de alimentación en proporciones de 1, 2 y 5 % en peso con respecto al mismo. En las primeras 4 zonas del husillo se llevó a cabo la gelificación, plastificación del almidón, así como el mezclado del mismo con la VMC. El agua fue eliminada en la zona 5 mediante un venteo con vacío. El perfil de temperatura y la velocidad del husillo fue el mismo para todas las mezclas, presentando en la zona 1 y 2 80°C y en la zona 3,4 y 5 120 °C, con una velocidad de husillo 150 rpm. Se utilizó un dado de rejilla de 3 mm de espesor y para el enfriamiento del material se empleó el calandrado de rodillos marca Killion. La **Figura 12**, muestra la configuración del husillo.

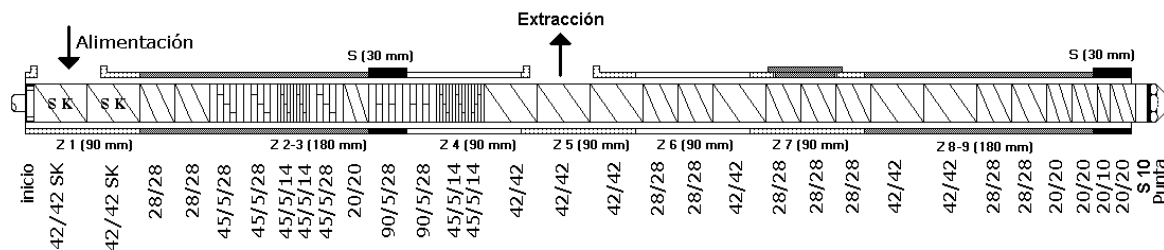


Figura 12. Configuración del extrusor doble husillo ZSK30 utilizado para la elaboración de ATP y biocompósitos de ATP/VMC.

5.3. Preparación de muestras para la caracterización

Una vez culminado el proceso de extrusión se elaboraron placas de ATP y ATP/VMC usando una prensa de moldeo por compresión marca Carver, modelo 3895.4NE1000. Las placas fueron obtenidas con un espesor de 3 mm a 120 °C, con una presión de 5 ton en un período de 2 minutos, con el objetivo de caracterizar posteriormente térmicamente el material.

Para determinar la elongación de los materiales, lo cuales presentaron un carácter elastomérico proporcionado por la VMC, se requirió preparar probetas tipo IV (ASTM D-638M) ^[131] modificada, mediante suaje con moldes estandarizados a partir de las placas obtenidas por moldeo por compresión.

5.3.1. Caracterización de la Materia Prima y de los Nanocompuestos

La VMC y los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas analíticas, para proceder a la comparación del material de partida con los productos ya nanoestructurados. La morfología de la arcilla fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en cada una de sus etapas de modificación.

5.3.2. Caracterización fisicoquímica

5.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

La VMC fue analizada mediante difracción de rayos X, a partir de la posición del pico principal y utilizando la Ley de Bragg se calculó el valor de la distancia interplanar, que en este caso, corresponde con la distancia interlaminar de la arcilla. La ecuación de la Ley de Bragg es: $d = n\lambda/2\sin \theta$, en donde, d es el espacio entre los planos cristalinos, n es un número entero, λ corresponde a la longitud de onda de la radiación de rayos-X utilizada y θ es el ángulo del haz difractado.

Las muestras fueron medidas en polvo y suspensión. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando una geometría Bragg-Brentano, a temperatura ambiente y utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) en un difractorémetro Ultima IV (de Rigaku) equipado con un detector D/tex. Los patrones de las muestras se registraron de 4° a 80° (2θ) en pasos de 0.02° y una velocidad de escaneo de $10^\circ/\text{min}$.

5.3.4. Contenido de grupo hidroxilo (OH)

Se determinó la cantidad de grupo hidroxilo (OH) mediante el procedimiento anhídrido acético-piridina del método ASTM E 222-10^[132]. Este método consistió en sonicar durante una hora la mezcla de un gramo de VMC oxidada con 5 mL de reactivo acetilante de piridina-anhídrido acético (3:1) en un matraz bola de 250 mL tapado. Simultáneamente se preparó un blanco añadiendo solo los reactivos para la realización de la prueba (sin muestra), pero obviando la hora de sonicación. Posteriormente se conectaron los matraces a un condensador y se calentó sobre una parrilla durante 1 h. Seguidamente se añadieron 10 mL de agua a través del condensador y se continuó el calentamiento durante 10 minutos más. Las muestras se dejaron enfriar y se le añadieron 15 mL de alcohol etílico por el condensador para limpiar las paredes y 10 mL más para lavar las paredes del matraz. La titulación se llevó a cabo en el titulador automático 848 Titrino Plus a una temperatura de

25 °C, con una agitación de 375 rpm. La solución titulante fue de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N. El número de hidroxilo se determinó mediante la siguiente fórmula ^[132]:

$$OH = \frac{(A - B) * N * 40}{W}$$

donde:

A= mL de solución de NaOH 0.5 N consumidos para titular el blanco.

B= mL de solución de NaOH 0.5 N consumidos para titular la muestra.

N= Normalidad de la solución titulante NaOH.

40= Peso equivalente de NaOH.

W=Peso de la muestra empleada en gramos.

5.3.5. Contenido de grupo amino (NH₂)

El contenido de grupo amino en la superficie de la VMC sililada fue evaluado por titulación. El procedimiento empleado consistió en sonicar un gramo de VMC sililada con 5 mL de reactivo acetilante de piridina-anhídrido acético (3:1) durante una hora a temperatura ambiente en un vaso de precipitado de 250 mL tapado. Luego, se dejó reposar 15 minutos la muestra y, pasado ese tiempo, se le añadió 5 mL de agua destilada. Se agitó bien la muestra para homogenizar la mezcla y se dejó reposar durante 10 minutos, con el fin de hidrolizar el exceso de anhídrido acético. Transcurrido el tiempo, se le agregó 10 mL de n-butanol y se procedió a la titulación con una solución de NaOH al 0.5 N. La titulación se llevó a cabo con el mismo procedimiento descrito anteriormente para la determinación de grupo hidroxilo.

El número de grupo amino fueron determinados por la ecuación descrita a continuación

$$\#NH_2 = N*(A-B)$$

donde:

A= mL de solución de NaOH 0.5 N consumidos para titular el blanco.

B= mL de solución de NaOH 0.5 N consumidos para titular la muestra.

N= Normalidad de la solución titulante (NaOH).

5.4. Caracterización morfológica

5.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones de alta energía obtenidos de un filamento de tungsteno sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra, se generan principalmente las siguientes partículas: electrones retro dispersados, electrones secundarios, además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas. Estos electrones con dichas características nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener imágenes de alta resolución de la superficie ^[133].

Las muestras fueron caracterizadas por esta técnica para visualizar los cambios morfológicos una vez que fue tratada la VMC. Previamente a su análisis fueron recubiertas con una aleación Au/Pd. Las mediciones se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JCM 6000 operado a 10 kV. Las magnificaciones empleadas estuvieron en un rango de 300-3000.

5.5. Caracterización reológica

5.5.1. Reómetro oscilatorio

El uso del reómetro permite ver los cambios en el comportamiento de flujo a lo largo del tiempo y a distintas temperaturas. Las mediciones reológicas muestran la estructura de una muestra, ofreciendo detalles sobre el comportamiento viscoelástico. Permiten estudiar las propiedades de la muestra en un rango de condiciones más extenso. Ofrecen una curva de flujo que muestra el comportamiento de una muestra en condiciones variables, como distintas velocidades de corte y temperaturas. Además permite evaluar la parte elástica (G') y la parte viscosa (G'') de una muestra en una prueba de barrido de amplitud. La relación entre estas partes define el nivel de fuerza de la red interna de la muestra, que influye en la estabilidad a largo plazo ^[134].

Las propiedades de flujo de las suspensiones de VMC se realizaron en modo continuo utilizando un reómetro oscilatorio marca Anton Paar, modelo MCR 501. Las muestras se analizaron en suspensión a una temperatura de 25 °C y una rampa de velocidad de corte de 1-1000 (s^{-1}). La geometría de doble gap C-DG26.7, de diámetro externo de 26.665 mm y de diámetro interno de 24.649 mm, con un largo de 40.000 mm fue la utilizada para llevar a cabo el análisis.

5.6. *Caracterización térmica*

5.6.1. *Calorimetría de diferencial barrido (DSC)*

La calorimetría diferencial de barrido, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas.

Las transiciones térmicas, de fusión y cristalización, asociadas a la acción plastificante de la glicerina en la formación de nanocompuestos, teniendo en cuenta los componentes que los forman, se estudiaron a partir del análisis térmico en un calorímetro diferencial de barrido DSC marca TA instruments, modelo Discovery Series, DSC2500, en el intervalo de temperatura de -90 a 200°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Se realizaron 2 barridos de calentamientos a cada una de las muestras y uno de enfriamiento. El primer calentamiento fue de -90 a 200 °C para borrar el historial térmico en el material o para conocer las transiciones ocurridas durante el procesamiento. Una vez que el calentamiento llega a los 200 °C permaneció isotérmicamente durante 3 minutos y se enfrió hasta -90°C y nuevamente se calentó hasta 200 °C.

5.7. *Caracterización mecánica*

5.7.1. *Pruebas de tensión-elongación*

El ensayo a tracción es la forma básica de obtener información sobre el comportamiento mecánico de los materiales. Mediante una máquina de ensayos se deforma una muestra o probeta del material a estudiar, aplicando la fuerza uniaxialmente en el sentido del eje de la muestra. A medida que se va deformando la muestra, se va registrando la fuerza (carga), llegando generalmente hasta la fractura de la pieza. Así pues, el resultado inmediato es una

curva de carga frente a un alargamiento, que, transformados en tensión y deformación, en función de la geometría de la probeta ensayada, aportan una información más general.

Con el objetivo de definir el comportamiento fisicomecánico de los nanocompuestos y determinar el efecto del contenido de VCM tratada en las propiedades del ATP, se realizó el ensayo de tracción, mediante pruebas de tensión y elongación. Éstas se efectuaron a partir de las probetas tipo IV obtenidas por suaje de acuerdo a la norma ASTM D-638 ^[131] modificada. Las probetas fueron deformadas a 50 mm/min con una celda de 5 KN, con una separación de mordaza de 1 in. El equipo utilizado fue una máquina de ensayos mecánicos universales marca Instron, modelo 4301. La deformación al instante de haber sido confeccionadas, para mantener el ATP como una mezcla binaria de almidón – glicerina sin la presencia de agua. Evaluar las muestras lo más fresca posible permitió evitar que las muestras tomaran humedad y ocurriera el fenómeno de retrogradación y afectara las propiedades mecánicas del material.

VI. *Discusión de los Resultados*

6.1. *Definición de condiciones de dispersión de VMC*

6.1.1. *Efecto del tiempo de sonicación*

Para visualizar el estado de dispersión que presentaba el material como consecuencia de la aplicación del ultrasonido (US), se llevaron a cabo pruebas reológicas donde se muestra el efecto del tiempo de sonicación sobre la viscosidad (η) de suspensiones de VMC en agua. En la **Figura 13** se observa que el agua presenta un comportamiento newtoniano, mientras que las suspensiones al 20 % de sólidos de VMC (VMCE-20 %) presentaron un comportamiento pseudoplástico. La presencia de 20 % de VMC produjo un cambio en el comportamiento de la fase acuosa, el cual parece ser dependiente del tiempo de exposición al tratamiento con US.

Debido a que la η de los fluidos pseudoplásticos tienden a disminuir a medida que aumenta la velocidad de corte (γ), los valores de η reportados en este estudio fueron tomados a una $\gamma = 30 \text{ s}^{-1}$. El agua presentó una $\eta = 9.38 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. En cambio, la suspensión de VMC sonicada durante 20 min (VMCE-20 %-20 min) mostró una $\eta = 7.21 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, lo que representa un aumento de casi 2 décadas con respecto a la η del agua desionizada. Por su parte, la suspensión sonicada durante 60 min (VMCE-20 %-60 min) exhibió una $\eta = 1.67 \times 10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, lo cual es más del doble de lo mostrado por la suspensión VMCE-20 %-20 min. Estos resultados dejan ver que el estado de dispersión de las suspensiones de VMC mejora con el aumento del tiempo de exposición al tratamiento de US. Por tal motivo se concluyó que el tiempo de sonicación sería de 60 min.

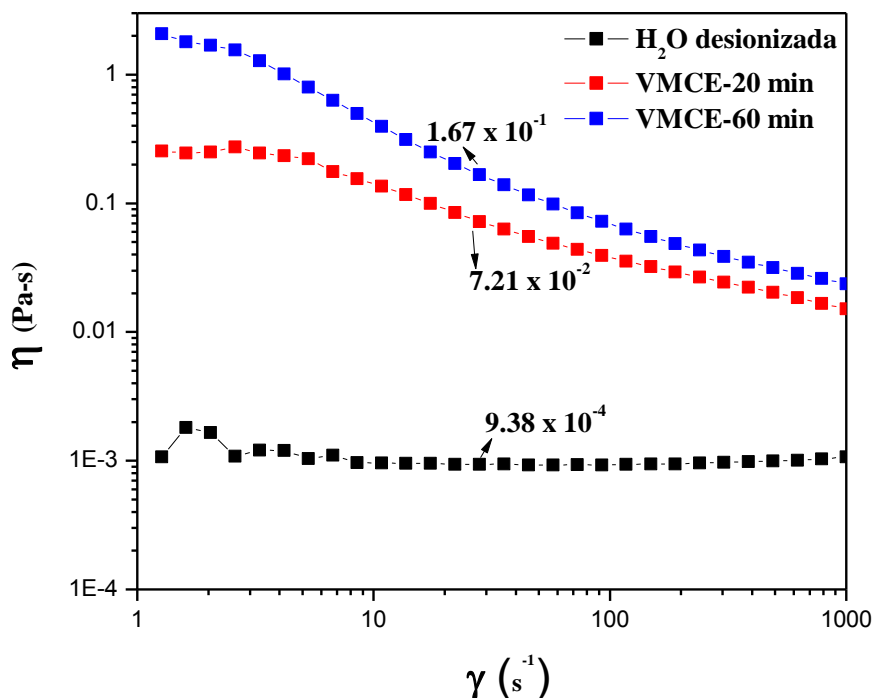


Figura 13. Efecto del tiempo de sonicación con lanza, sobre las curvas de viscosidad de suspensiones de VMCE con 20 % de sólidos.

6.1.2. Efecto del porcentaje de sólidos

El efecto del porcentaje de sólidos (5 y 20 %) en las suspensiones de VMCs sonicadas durante 60 min, fue otra variable evaluada mediante el uso de pruebas reológicas. El objetivo de esta prueba rápida, fue determinar cuál sería la concentración de VMC que podríamos trabajar y ver cambios muy evidentes en las curvas de η en función de una variable.

En la **Figura 14** se observa que el comportamiento de la suspensión de 5 % de sólidos de VMC (VMCE-5 %) fue similar al del agua, presentando ambos comportamiento newtoniano, al contrario de la suspensión de VMCE-20 % que exhibió un comportamiento pseudoplástico. Este estudio, al igual que en el anterior, los valores de η presentados fueron a una $\gamma = 30 \text{ s}^{-1}$. El agua presentó una $\eta = 9.38 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. En cambio, la suspensión de VMCE-5 % mostró una $\eta = 1.15 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, lo que representa un aumento de poco más de un 20 % con respecto a la η del agua. Por el contrario, la suspensión de VMCE-20 % exhibió una $\eta = 1.67 \times 10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, representando un aumento significativo de más de dos

décadas de lo mostrado por la suspensión de VMCE-5 %. Los resultados obtenidos dejaron ver una diferencia en la η muy grande con respecto a la composición de VMC usada, permitiendo ver un sistema en el cual esta prueba rápida de η , nos puede servir para inferir un estado de dispersión.

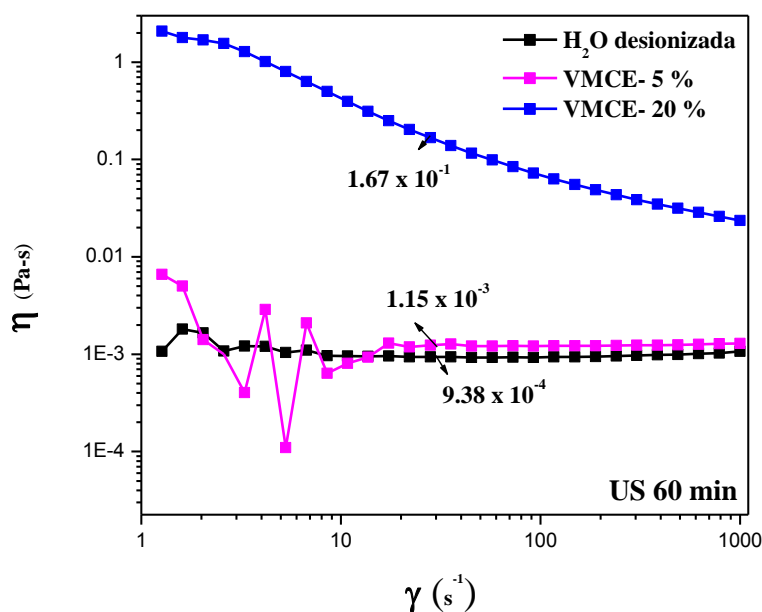


Figura 14. Efecto del % de concentración sobre las curvas de viscosidad de la VMC.

La XRD juega un papel importantísimo en el análisis de compuestos laminares, debido a que el pico principal de los difractogramas además de ser el más intenso, corresponde a la distancia existente entre una lámina y la otra, denominada distancia interlaminar (d) [135].

La **Figura 15** muestra el intervalo de 5 a 7 $^{\circ}2\theta$ de los difractogramas de las muestras de VMC molida y tamizada (VMC-400), VMCE-5 %-20 min, VMCE-5 %-60 min, VMCE-20 %-20 min y VMCE-20 %-60 min, analizadas después de los tratamientos de US y secado descritos en la parte experimental. Los valores de distancia interplanar de la arcilla, calculados mediante el uso de la ecuación de Bragg, son también mostrados en el difractograma.

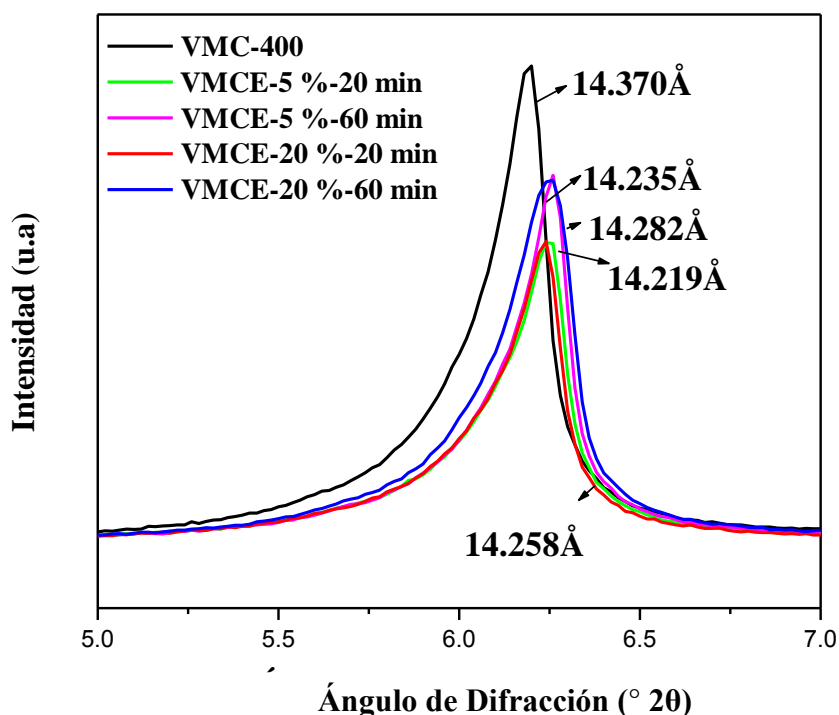


Figura 15. Patrón de difracción de las VMCs sonicadas a 20 y 60 min, con un 5 y 20 % de sólidos (muestras en polvo).

La VMC-400 presenta una señal a $6.15^\circ 2\theta$ ($d= 14.370 \text{ \AA}$). Las muestras de VMCE-5 % sonicadas durante 20 y 60 min presentaron señales a 6.19 y $6.21^\circ 2\theta$ ($d= 14.258$ y 14.219 \AA), respectivamente. De igual forma, las muestras de VMCE-20 % sonicadas a 20 y 60 min, mostraron señal es a 6.18 y $6.20^\circ 2\theta$ ($d= 14.282$ y 14.235 \AA), respectivamente. Todas las muestras sonicadas presentaron un pequeño desplazamiento del ángulo 2θ del pico principal de la VMC, de 0.03 (VMCE-20 % - 20 min) a 0.06 (VMCE-5 % - 60 min) $^\circ 2\theta$. Dichas diferencias corresponden a reducciones mínimas en la distancia interplanar de las muestras secas, de 0.088 (0.06%) y 0.151 (1.05%) \AA para la VMCE-20 % -20 min y VMCE-5 % - 60 min, respectivamente.

En la **Figura 16** se presentan los difractogramas en una misma escala de intensidades de las muestras analizadas en suspensión. Las muestras de VMCE-5 %, sonicadas durante 20 y 60

min, presentaron señales a 6.04 y $6.00^\circ 2\theta$ ($d= 14.625$ y 14.729 \AA), respectivamente. Las muestras de VMCE-20 %sonicadas a 20 y 60 min, mostraron señales a 5.99 y $5.96^\circ 2\theta$ ($d= 14.750$ y 14.811 \AA), respectivamente. Todas las muestras se desplazaron hacia ángulos 2θ más pequeños con respecto a la VMC-400, favoreciendo así, el aumento de la distancia interplanar. La mayor distancia fue alcanzada para la muestra de VMCE-20 % -60 min de sonicación.

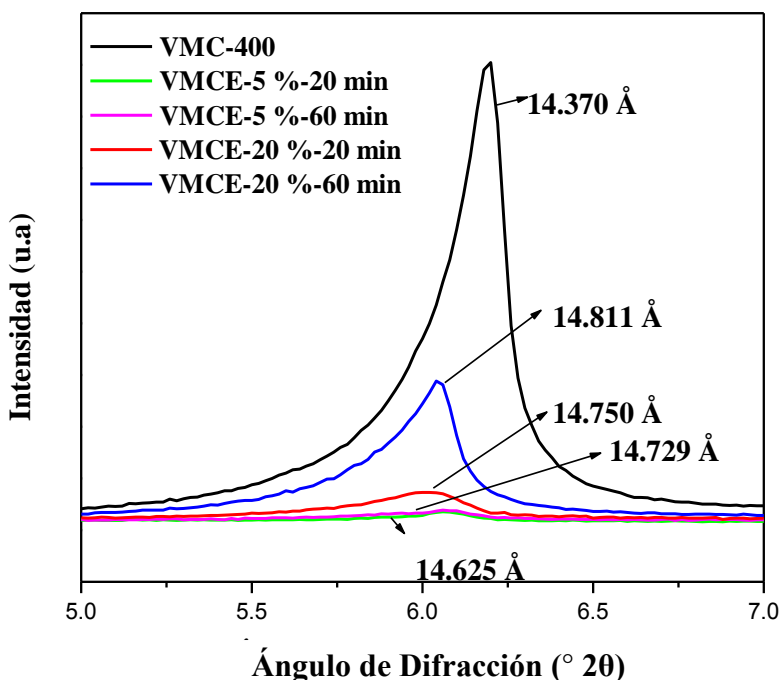


Figura 16. Patrón de difracción de las VMCs sonicadas a 20 y 60 min, con un 5 y 20 % de sólidos (muestras en suspensión).

La baja intensidad de los picos, mostrada en la **Figura 16**, puede ser asociada a la sensibilidad de la técnica y a las condiciones en que fueron analizadas las muestras; ya que el análisis de una suspensión inestable, por esta técnica, conlleva un cierto grado de incertidumbre. Los picos correspondientes a las VMCE-5 % sonicadas a 20 y 60 min, no pudieron ser percibidos en el difractograma mostrado, debido a la escala empleada. La **Figura 17** muestra los picos correspondientes a las muestras de VMCE-5 %-20 min (a) y VMCE-5 %-60 min (b) en un intervalo de 5 a $7^\circ 2\theta$, a una escala de intensidades menor a la

empleada en la **Figura 16**. Los inconvenientes que tiene analizar suspensiones mediante XRD, dieron la pauta para proponer que se utilice la reometría, como alternativa, para inferir el grado de separación interlamina de las muestras.

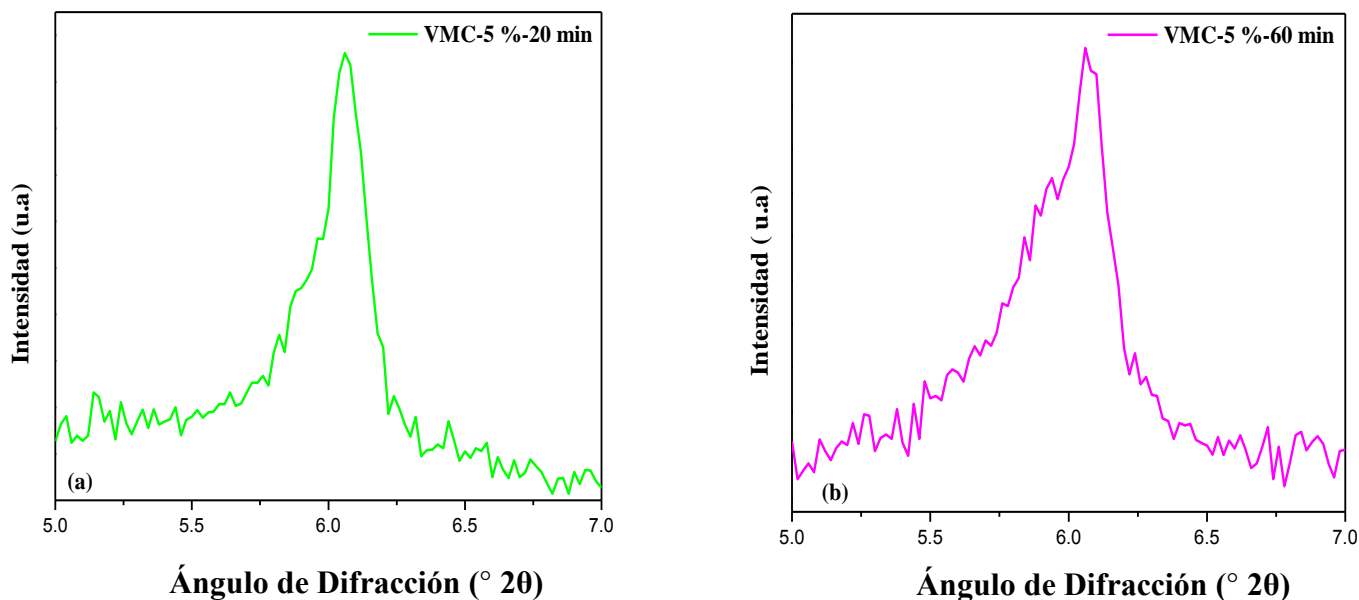


Figura 17. Patrón de difracción de las VMCs sonicadas a 20 y 60 min, con un 5 % de sólidos (muestras en suspensión).

6.2. Definición de las condiciones de oxidación

6.2.1. Efecto de la concentración de H_2O_2

Las muestras de VMCs oxidadas, fueron evaluadas mediante el uso de pruebas reológicas, para visualizar el efecto de las concentraciones de H_2O_2 empleadas (5, 10, 15 y 30 %) en el estado de dispersión de la VMC. En la **Figura 18** se muestran las curvas de η correspondientes al agua, a la VMC-0 % y a las vermiculitas oxidadas VMCO-5 %, VMCO-10 %, VMCO-15 % y VMCO-30 %, donde se observa que el agua presenta un comportamiento newtoniano al igual que la suspensión de VMCE-0 %, mientras que las suspensiones de las muestras oxidadas presentaron un comportamiento pseudoplástico.

El agua presentó una $\eta = 9.38 \times 10^{-4}$ Pa-s. En cambio, la suspensión de VMCE-0 % mostró una $\eta = 3.36 \times 10^{-3}$ Pa-s, lo que representa un aumento de más de 3.5 veces con respecto al agua. Por el contrario, las suspensiones VMCO-5 %, VMCO-10 %, VMCO-15 % y VMCO-30 %, mostraron una $\eta = 2.43 \times 10^{-1}$, 2.10×10^{-1} , 1.98×10^{-1} y 1.61×10^{-1} Pa-s, respectivamente. Estos resultados obtenidos representaron un aumento de dos décadas con respecto al agua, dejando ver que el estado de dispersión de las suspensiones de VMC mejora con la presencia de un agente oxidante. Inesperadamente, el mayor valor de η se obtuvo con un 5 % de H_2O_2 , lo que sugiere, desde el punto de vista reológico, que la concentración de H_2O_2 no tiene que ser alta para determinar un buen estado de dispersión de las partículas.

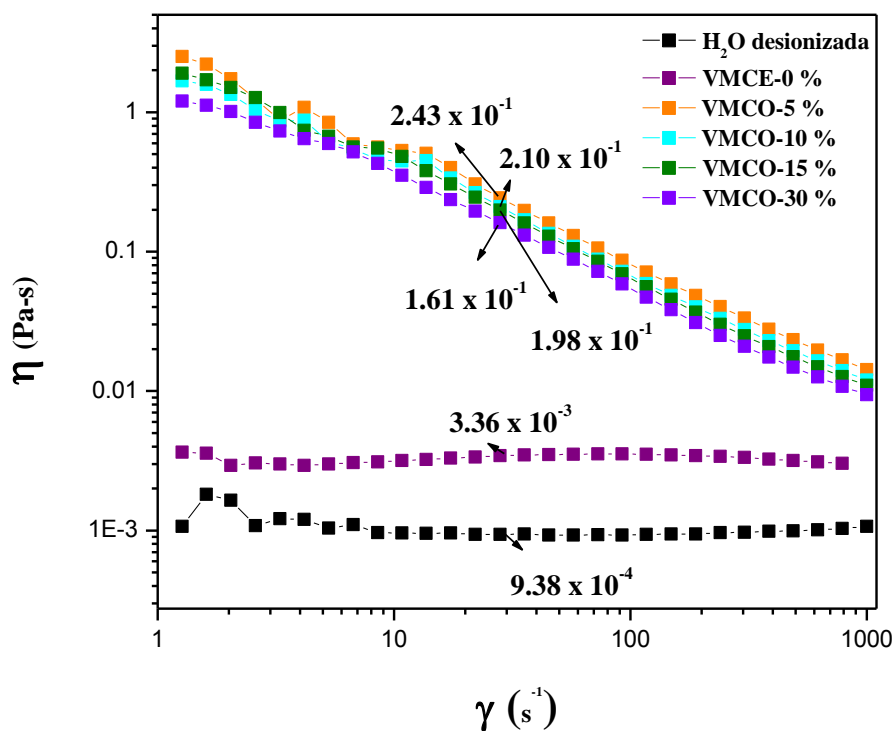


Figura 18. Comportamiento reológico de las VMCs oxidadas durante 60 min en tratamiento ultrasónico en copa en presencia de 0,5, 10, 15 y 30 % H_2O_2 .

Las muestras tratadas con H_2O_2 también fueron analizadas mediante XRD para determinar el cálculo de la distancia interplanar, la posible intercalación de las láminas, en presencia de

un agente oxidante. En la **Figura 19** se muestran los difractogramas de: la muestra de VMC-400 (en polvo), VMCE-0 %, VMCO-15 % y VMCO-30 % (en suspensión). La muestra de VMC-400 presentó una señal a $6.15^\circ 2\theta$ ($d = 14.370 \text{ \AA}$) y la VMC-0 % a $5.96^\circ 2\theta$ ($d = 14.811 \text{ \AA}$).

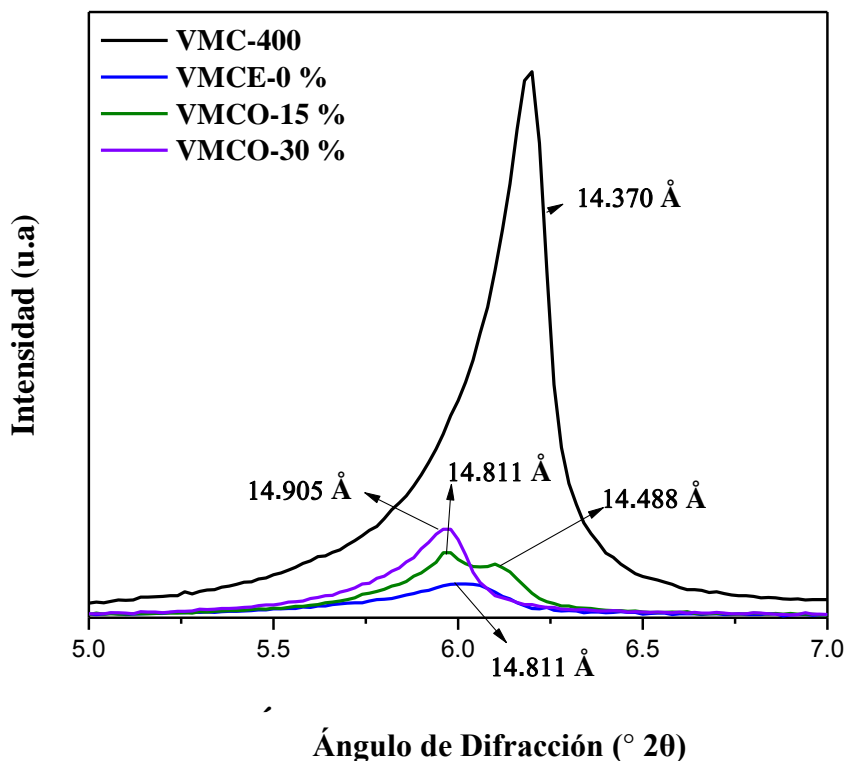


Figura 19. Patrón de difracción de la VMCs oxidadas con H₂O₂ a diferentes concentraciones (15 y 30 %) durante 60 min en copa de US (muestras en suspensión).

El uso de peróxido de hidrógeno, con diferente concentración (15 y 30 % P/V), durante el sonicado de las muestras tiene un efecto evidente en la estructura de la VMC-400. Las muestras VMCO-15 % presentan dos señales en la región del difractograma donde se espera encontrar el pico asociado a la distancia interplanar, en $5.96^\circ 2\theta$ y $6.1^\circ 2\theta$, en lugar de una, ($d = 14.811 \text{ \AA}$ y 14.488 \AA), respectivamente. En cambio, las muestras VMCO-30 %, presentan una sola señal a $5.92^\circ 2\theta$ ($d = 14.905 \text{ \AA}$). Es posible inferir que el tratamiento de la VMC-400, con H₂O₂ al 15 %, provoca una separación interplanar mayor en algunos

tactoides que en otros. Ambas muestras presentaron un desplazamiento hacia ángulos 2θ más pequeño con respecto a la VMC-400 y VMCE-0 %.

Con el propósito de verificar la eficiencia del proceso de oxidación de la VMC, se llevó a cabo la titulación de grupo hidroxilo para determinar de manera cuantitativa el grado de oxidación presentado por las muestras. La **Tabla 2** muestra los valores obtenidos en miliequivalentes (meq) de OH, para las suspensiones de VMCE-0 %, VMCO-5 %, VMCO-10 %, VMCO-15 % y VMCO-30 %. La muestra de referencia (VMCE-0 %) presentó un contenido de OH de 16.6 meq. Por otra parte, las muestras oxidadas VMCO-5 %, VMCO-10 %, VMCO-15 % y VMCO-30 % alcanzaron un contenido de OH de 19.8, 23.2, 35.6 y 44.8 meq, respectivamente. La adición de 5 y 10 % de H_2O_2 aumentaron en 19 y 40 %, respectivamente, mientras que la VMC oxidada con 15 y 30 % de H_2O_2 , mostraron aumentos de 114 y 170 %, respectivamente. Estos resultados muestran que la concentración de H_2O_2 si afecta el grado de oxidación del material, especialmente a altas concentraciones de H_2O_2 . Es importante señalar que el incremento de grupo OH en la superficie de las arcillas puede dar lugar a un mayor número de injertos del aminosilano (Geniosil) durante la etapa de sililación. Por tal motivo se concluyó que el material sería oxidado con una concentración de un 30 % de H_2O_2 durante 60 min.

Tabla 2. Determinación de grupo hidroxilo (OH).

Muestras	OH (meq)
VMCE-0 %	16.6
VMCO-5 %	19.8
VMCO-10 %	23.2
VMCO-15 %	35.6
VMCO-30 %	44.8

Para ver el efecto de los tratamientos mecánicos y químicos aplicados a la VMC, se realizó un análisis morfológico mediante el uso del SEM. La **Figura 20** muestra la micrografía correspondiente a la VMC mineral con una magnificación (x20). También se muestran las micrografías correspondientes a los tratamientos a los que fue sometida la arcilla: molienda mecánica (x300), exfoliación(x600) y oxidación(x600).

La estructura presentada por la arcilla (VMC mineral) suministrada por la empresa Termolita (Figura 20a) muestra partículas con formas compactas de más de 1 mm de la dimensión mayor y la apariencia de un material esponjoso debido a la expansión térmica a la que fue sujeta esta VMC. Por otra parte, la vermiculita molida y tamizada que pasa por malla 400 (VMC-400) presenta partículas de forma también compacta y dimensiones menores a 40 μm acompañadas algunas de partículas más finas que tienen tamaños menores a 5 μm . A diferencia de la VMC mineral, la VMC-400 muestra una superficie con apariencia más compacta, probablemente producto del proceso de molienda. La aplicación de US a las partículas de VMC-400 suspendidas en agua (VMCE, Figura 20c) produce una enorme disminución del tamaño y número de aglomerados de tactoides ^[46]. En el campo visual de la figura se observan solamente 4 aglomerados de diámetro $>20 \mu\text{m}$ y una gran cantidad de aglomerados $< 5\text{mm}$. Llama la atención que la apariencia superficial de los aglomerados ya no es tan lisa como en el caso de la VMC-400 y parece más áspera debido, probablemente, a la parcial delaminación de la superficie de los tactoides de arcilla ^[46].

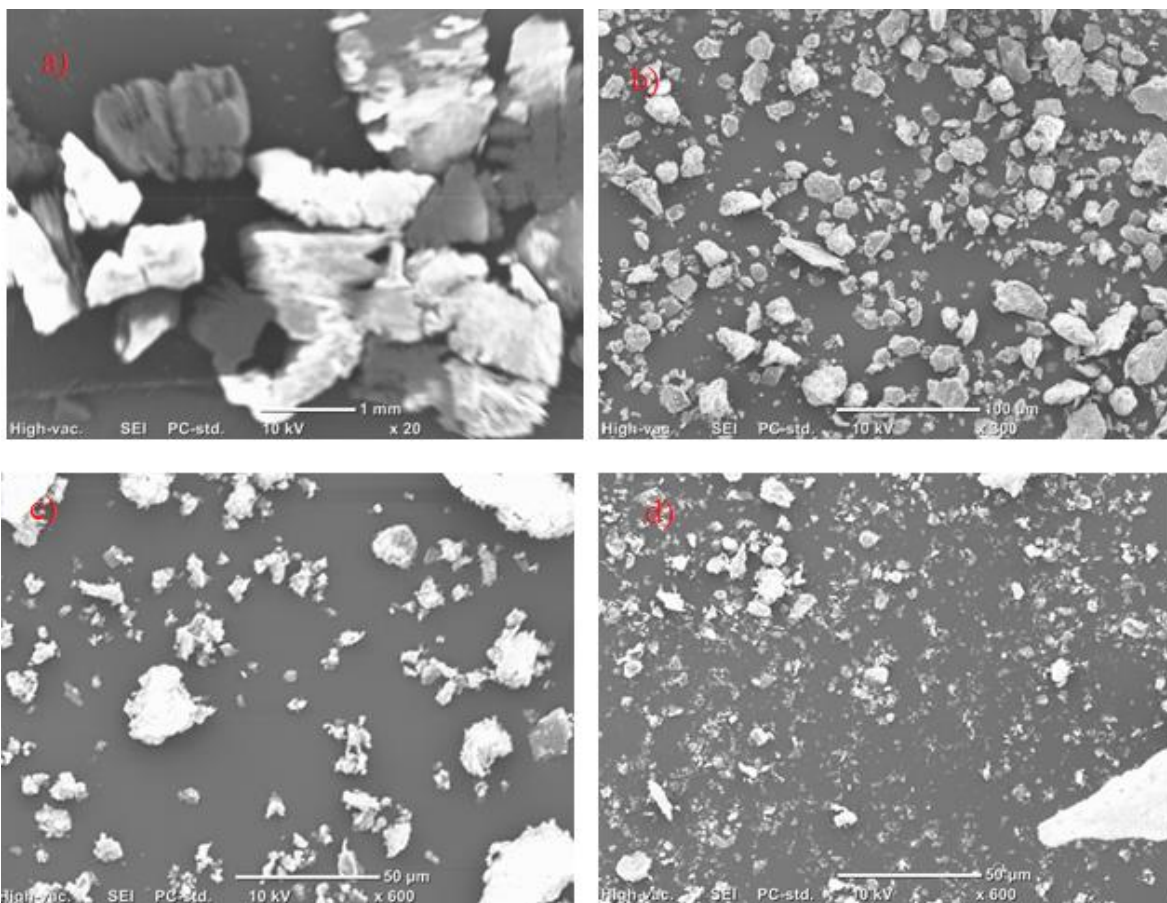


Figura 20. Micrografías de VMC a) VMC mineral, b) VMC-400, c) VMCE-0 %, d) VMCO-30 %

La incorporación de un agente oxidante, como el H_2O_2 , durante la sonicación de la suspensión de VMC-400 provocó una mayor reducción del tamaño y número de aglomerado de tactoides de arcilla (VMCO, Figura 20d). Prácticamente desaparecen los aglomerados de tactoides $> 20 \mu m$ y los aglomerados restantes también presentan una superficie de apariencia áspera. Además de los aglomerados con forma compacta que se observa en la micrografía, también se aprecian partículas de forma alargada que tiene entre 1 y 2 μm en la dimensión menor. Harikrishnan y col. ^[136] mencionan que las partículas elementales en las arcillas pueden tener forma laminar o cilíndrica. La reducción del tamaño de los aglomerados de tactoides y la presencia de estas partículas de forma cilíndrica podrían explicar el mejor estado de dispersión de la VMCO-30 % comparado con la VMC-0 %, como se observó en la **Figura 18**.

6.3. Sililación de la VMC

Una forma de determinar la concentración de silano injertado en la superficie de la VMC es por medio de la titulación del grupo amino (NH_2). La **Tabla 3** muestra los resultados obtenidos en las reacciones que se llevaron a cabo a 2, 4 y 6 h utilizando relaciones de VMC-Geniosil de 1:0.25, 1:0.5 y 1:1.

Tabla 3. Determinación de grupo amino (NH_2)

Muestras	NH_2 (meq)	Geniosil (mg)	Eficiencia (%)
VMCS2h-0.25	2.64	13.8	5.5
VMCS4h-0.25	2.89	15.1	6.0
VMCS6h-0.25	2.93	15.2	6.1
VMCS2h-0.5	3.07	16.0	3.2
VMCS4h-0.5	3.41	17.8	3.6
VMCS6h-0.5	3.52	18.3	3.7
VMCS2h-1	3.18	16.5	1.7
VMCS4h-1	3.36	17.5	1.7
VMCS6h-1	3.74	19.5	1.9

Las muestras de VMCS2h-0.25, VMCS2h-0.5 y VMCS2h-1 mostraron meq de grupo NH_2 de 2.64, 2.89 y 2.93, respectivamente. Estos valores muestran que, aunque de manera muy magra, el contenido de aminosilano aumenta conforme se hace más largo el tiempo de reacción. Las muestras reaccionadas con relaciones de VMC-Geniosil de 1:0.5 y 1:1 también presentaron la misma tendencia con respecto a los tiempos de reacción. Si bien el contenido de aminosilano injertado en la VMC después de 6 h de reacción aumenta con el aumento de la relación de VMC-Geniosil, la eficiencia de la reacción disminuye de 6.1 a 3.7 y a 1.9 % a medida que el contenido de aminosilano aumenta en el medio de reacción

de 0.25 a 0.5 y a 1, respectivamente. Esto última implica un mayor desperdicio de aminosilano durante las reacciones de sililación. A pesar de estos inconvenientes se concluyó que para las pruebas de dispersión en ATP, se tomarían en cuenta las muestras de VMCS2h-0.25 y VMCS6h-1 ya que fueron las que presentaron menor y mayor cantidad de silano injertado en la superficie de la VMCO-30 % respectivamente.

6.4. *Análisis de los nanocompuestos*

En el presente trabajo se obtuvieron nanocompuestos de ATP/VMC en un rango de concentraciones de 1 a 5 % en peso de arcilla con respecto al ATP. Antes de preparar los nanocompuestos de ATP/VMC, se analizó la morfología por medio de SEM (Figura 21), el estado de dispersión de las arcillas por medio de pruebas reológicas (Figura 22), DRX (Figura 23).

Con el objetivo de visualizar el estado de la morfología del material modificado con el agente sililante (VMCS), se realizó un estudio morfológico mediante el uso del SEM tomando como referencias las micrografías de la VMCE-0 % y la VMCO-30 % (Figura 21a y b), respectivamente. Todas las micrografías fueron evaluadas a (x600).

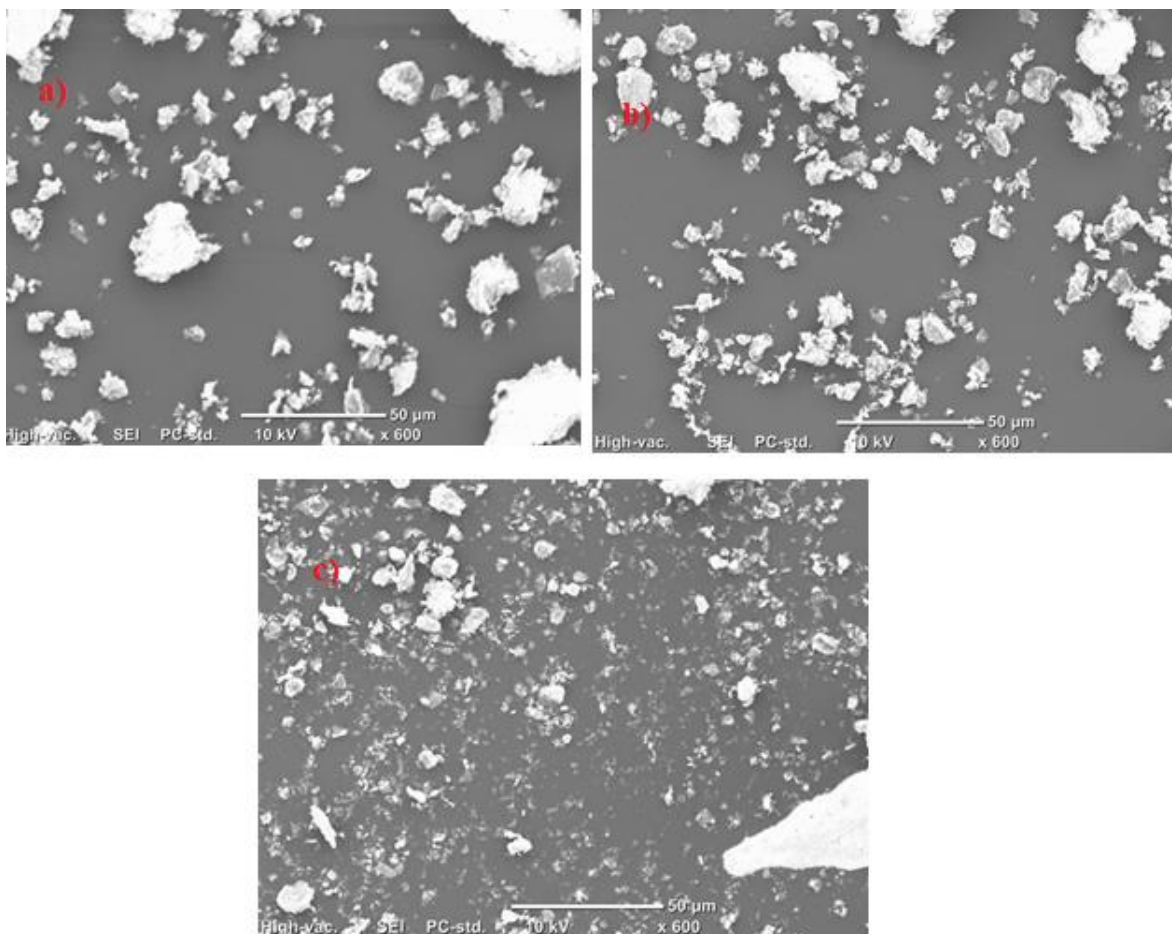


Figura 21. Micrografía de VMC a) VMCE- 0 %, b) VMCO-30 %, c) VMCS.

La estructura presentada por la VMCS (Figura 21c) presentó un número de aglomerado de tactoides de arcilla de menor tamaño, superior, que los mostrados en las micrografías de la VMCE-0 % y la VMCO-30 % (Figura 21a y b). Los aglomerados de tactoides $> 20 \mu\text{m}$ desaparecieron, siendo visualizado apenas uno solo, del lado derecho. La presencia de aglomerados $> 10 \mu\text{m}$ se visualizó más, aunque lo que predominó en la micrografía, fueron partículas más finas con tamaños aproximados de $1 \mu\text{m}$. En el campo visual se puede inferir que el tratamiento de sililación provocó un mejor estado de dispersión de la VMC con respecto a la VMCE-0 % y VMCO-30 %.

Para inferir el efecto de la oxidación y la sililación, las muestras de VMCO-30 %, VMCS2h-0.25 y VMCS6h-1 fueron resuspendidas en agua para analizar el estado de dispersión, por medio de pruebas reológicas. Como era esperado, en las curvas de

viscosidad de la **Figura 22** se observan que todas las suspensiones mostraron un comportamiento pseudoplástico y viscosidades de corte muy similares. La suspensión de VMCO-30 % presentó una $\eta = 1.99 \times 10^{-1}$ Pa-s a $\gamma = 30 \text{ s}^{-1}$. En cambio, las VMCS2h-0.25 y VMCS6h-1, exhibieron $\eta = 1.19 \times 10^{-1}$ Pa-s y 1.43×10^{-1} Pa-s a $\gamma = 30 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Las muestras mostraron diferencias entre 1.19 y 1.99 de un 40 % y entre 1.43 y 1.99 de 28 %. Teniendo en cuenta lo observado en el reómetro, el comportamiento de la dispersión de las muestras fue inesperado, no correspondiendo esta observación a lo visto en la **Figura 21**. Esto pudiera estar dado por el hecho que la VMCS se volvió hidrófoba debido a la sililación, lo que podría llevar a la reaglomeración de la VMCS al momento de ser resuspendida en agua para hacer la evaluación de las pruebas reológicas.

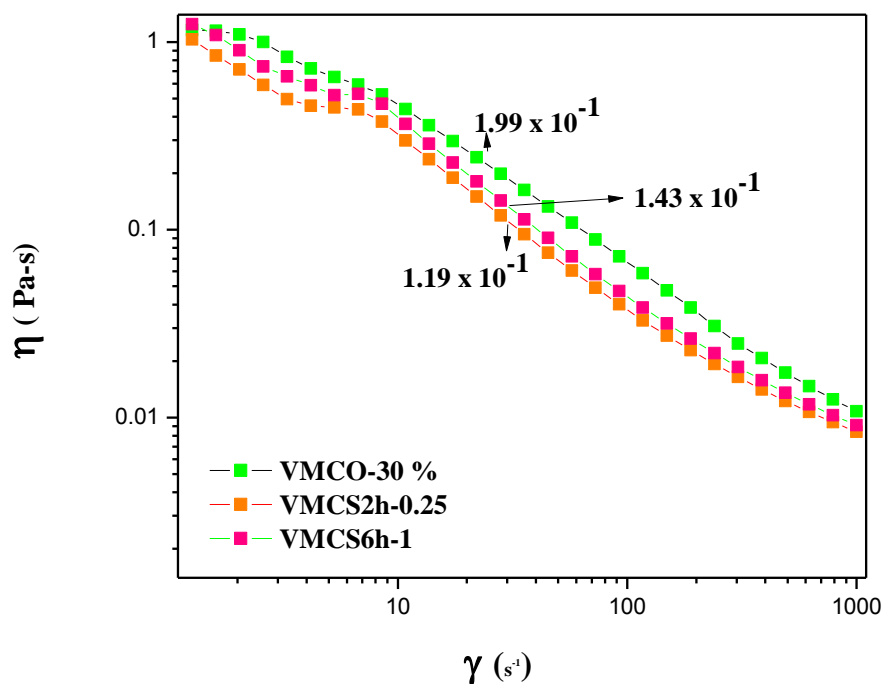


Figura 22. Efecto de la modificación química y orgánica de la VMC en las curvas de viscosidad.

La **Figura 23** muestra los patrones de difracción obtenidos de las muestras: VMCO-30 % VMCS2h-0.25 y VMCS6h-1 (en suspensión) y, como referencia, el de la VMC-400 (en

polvo). El difractograma de la VMCO-30 % presenta una señal en $6.03^\circ 2\theta$, desplazada hacia ángulos 2θ más pequeños (con respecto a la señal de la VMC-400), con una distancia interlaminaar calculada de 14.647Å . Contrario a este comportamiento, las señales principales de las muestras VMCS2h-0.25 y VMCS6h-1 se desplazaron significativamente hacia ángulos 2θ mayores, 7.05 y $6.85^\circ 2\theta$, respectivamente; cuyas distancias interlaminares calculadas son de 12.558 y 12.899Å , respectivamente. Teniendo en cuenta los resultados de microscopía, reometría y la sensibilidad de la técnica de XRD se puede inferir que, en las muestras de VMC oxidadas y sililadas, se encuentran partículas más pequeñas (que no presentan señales en el difractograma) y algunos tactoides.

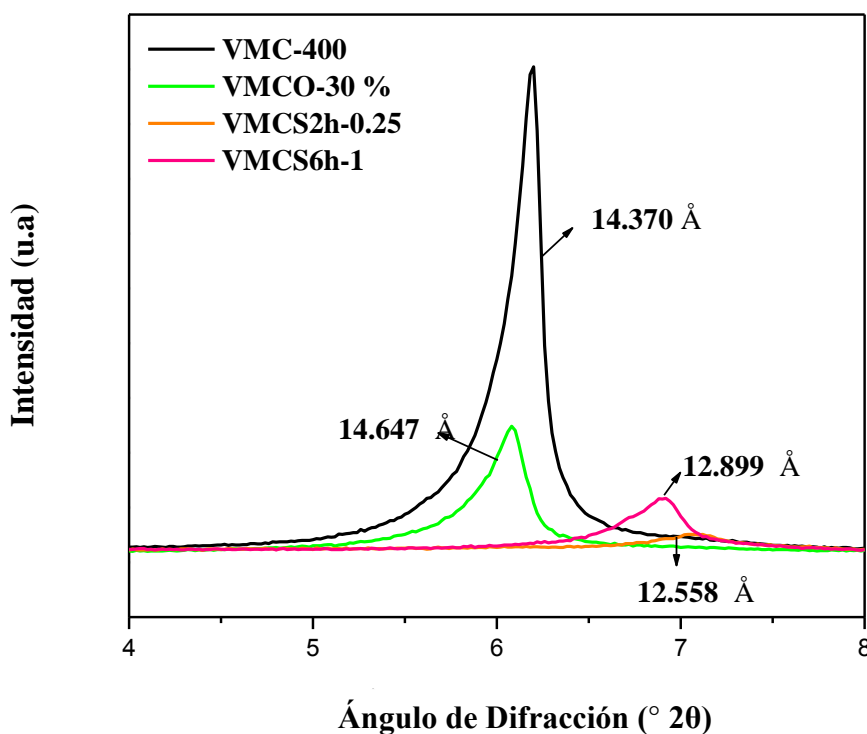


Figura 23. Patrón de difracción de la VMCs utilizadas en la formación de nanocompuestos ATP/VMC.

6.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La transición vítrea (T_g) es el parámetro más importante para determinar las propiedades mecánicas de los polímeros amorfos. El contenido de plastificante es un factor importante

que afecta a la Tg. La diferencia de 10 % en concentraciones de plastificantes puede causar aumentos en la Tg de aproximadamente 5 °C e incluso de hasta 15 °C para el intervalo de 30-40 % de plastificante [97].

La **Figura 24** muestra el termograma correspondiente al ATP donde se observa, que durante el primer calentamiento se presenta un Tg de -68.58 °C. Esta temperatura no se asocia a la Tg de un ATP plastificado con 36 % de glicerina, ya que según lo reportado en la bibliografía [97], la Tg está comprendida en un rango de temperatura de -45 a -65 °C para concentraciones de plastificantes comprendidas de 30-40 %. La corrida del segundo calentamiento presentó una Tg de -57.08 °C, correspondiendo al rango de temperatura reportado.

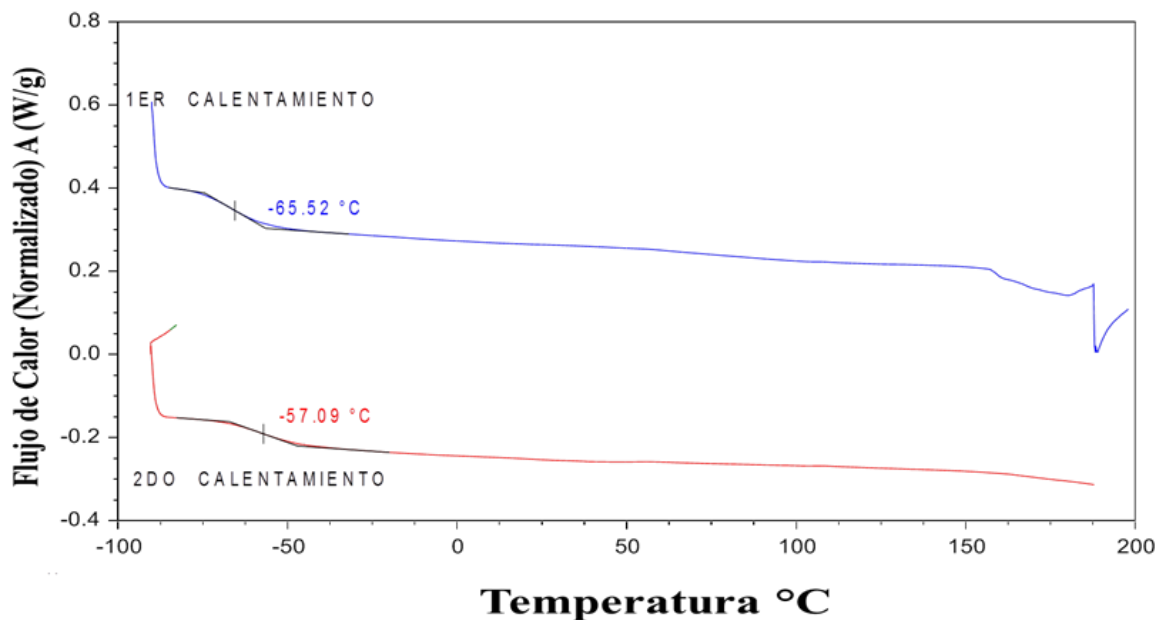


Figura 24. Termograma DSC de ATP.

La **Tabla 4** muestra las Tg obtenidas para los nanocompuestos de ATP/VMCO y ATP/VMCS con concentraciones de arcilla de 1,2 y 5 %. Los nanocompuestos preparados con la VMCO, ATP/VMCO-1, ATP/VMCO-2 y ATP/VMCO-5, mostraron valores de Tg de -57.09, -56.79, -55.98 °C, respectivamente. Estas temperaturas son muy similares a la Tg del ATP, ya que la diferencia más alta alcanzada fue de aproximadamente 1°C. Por el contrario, las muestra preparadas con la arcilla sililada VMCS si mostraron una tendencia

donde la Tg aumenta gradualmente (-57.02, -55.59 y -53.53 °C, para las concentraciones de VMCS de 1, 2 y 5 %, respectivamente), con respecto al ATP, conforme aumenta el contenido de VMCS. Esta diferencia de aproximadamente 4 °C, pudo estar dada, por una posible reaglomeración de la VMCS-5, que propició un sistema en el cual la arcilla pudiera estar intercalada, facilitando así, la incorporación de la glicerina en sus galerías, debilitando las interacciones almidón-glicerina.

Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea para los diferentes nanocompuestos.

Nanocompuestos	Temperatura de transición vítrea (Tg) en °C
ATP	-57.09
ATP/VMCO-1	-57.09
ATP/VMCO-2	-56.79
ATP/VMCO-5	-55.98
ATP/VMCS-1	-57.02
ATP/VMCS-2	-55.59
ATP/VMCS-5	-53.53

6.5. Análisis de difracción de rayos X

En la **Figura 25** se presentan los difractogramas de los nanocompuestos ATP/VMCO y ATP/VMCS, que se obtuvieron al analizar las probetas obtenidas para estudiar las propiedades mecánicas. En todos los difractogramas se presenta un pico, cercano a los 6 °2θ, asociado a la estructura laminar de la VMC. La presencia de esta señal característica confirma la presencia de VMC con estructura laminar, probablemente intercalada, en los nanocompuestos. Es importante mencionar que, con esta técnica, no es posible descartar la presencia simultánea de algunas láminas exfoliadas (que no presentarían una señal en el difractograma). La posición de las señales no se discute ya que la información que se puede extraer de estos difractogramas es de carácter cualitativo, debido a que la superficie y el grosor de las probetas analizadas es irregular y variable, lo que afecta directamente en la posición del pico.

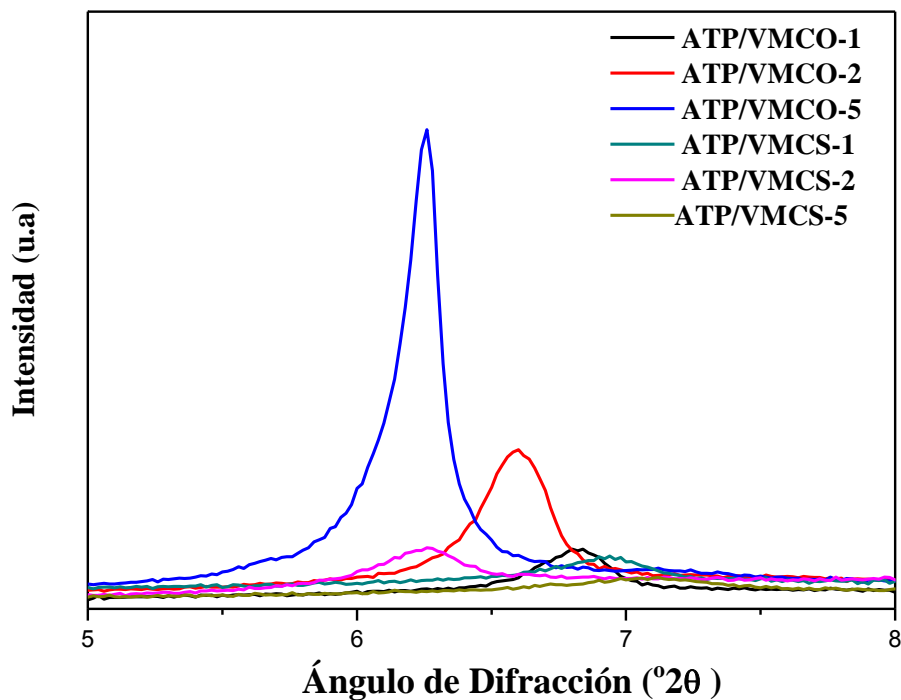


Figura 25. Patrones de difracción de los nanocompuestos ATP/VMCO y ATP/VMCS.

6.6. *Propiedades mecánicas*

6.6.1. *Pruebas de tensión -elongación*

Las propiedades mecánicas de un material describen el modo en que este responde a la aplicación de una fuerza o carga. Con el objetivo de analizar las propiedades presentadas por los nanocompuestos obtenidos ATP/VMCO y ATP/VMCS, se conformaron probetas de tipo IV.

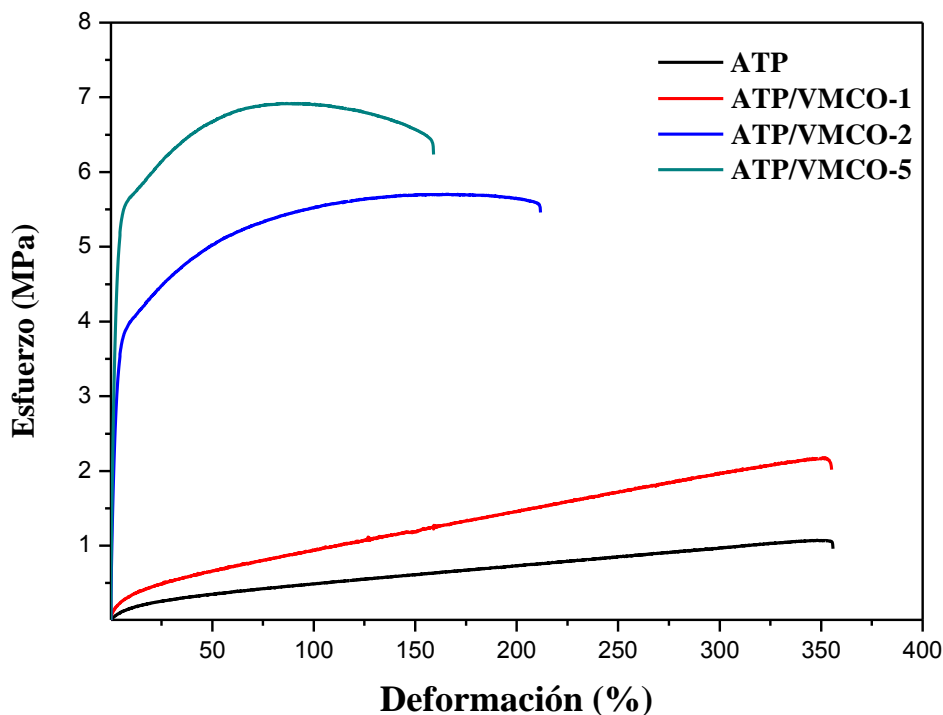


Figura 26. Curvas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos de ATP/VMCO en función del contenido de arcilla.

La **Figura 26** muestra las curvas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos de ATP/VMCO en función del contenido de arcilla. El ATP mostró el comportamiento típico de un elastómero con un esfuerzo máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) de 1.08 MPa y una elongación a la ruptura (ϵ_b) de 350 %. La adición de solamente 1 % de VMCO en el ATP/VMCO-1 produjo un aumento de $\sigma_{\text{máx}}$ hasta 2.16 MPa, lo cual representa un aumento ~2 veces superior al del ATP, aunque la ϵ_b fue igualmente de 350 %. De manera inesperada, cuando se incorporó el 2 % de VMCO al ATP se produjo un cambio en el comportamiento de la curva de σ - ϵ ya que el ATP presentó un comportamiento tenaz similar a un termoplástico semicristalino con un $\sigma_{\text{máx}}$ de 5.59 MPa, siendo ~5 veces superior al alcanzado por el ATP. Para el caso del ATP/VMCO-5 el aumento fue más dramático, al presentar un $\sigma_{\text{máx}}$ de

6.86 MPa, representando ~7 veces el valor del ATP. Las ϵ_b presentadas por ATP/VMCO-2 y el ATP/VMCO-5 fueron de 200 y 150 %, respectivamente, las cuales son considerablemente menores a las mostradas por el ATP, aunque aún se consideran como materiales dúctiles. Teniendo en cuenta los estudios analizados en los antecedentes de las propiedades de nanocompuestos de ATP/Arcillas y los procedimientos descritos, en esta investigación se logró alcanzar valores superiores a los reportados por Park y col. ^[18] que alcanzaron un $\sigma_{m\acute{a}x}$ de 3.32 MPa para una concentración de arcilla de 5 % y una deformación de 57.2 %.

Las curvas de esfuerzo-deformación, correspondientes a los nanocompuestos de ATP/VMCS se muestran en la **Figura 27**. La curva de ATP/VMCS-1 mostró un aumento de ~3 veces el valor del ATP con un $\sigma_{m\acute{a}x}$ de 3.14 MPa y una ϵ_b de 350 %, representando el comportamiento de una material suave y dúctil. Similar a ese comportamiento fue el mostrado por el ATP/VMCS-2 que también mostró un aumento de ~3 veces el valor del ATP con un $\sigma_{m\acute{a}x}$ de 3.35 MPa y una ϵ_b de 200 %. Contrario a este comportamiento, el ATP/VMCS-5 representó una reducción dramática con un $\sigma_{m\acute{a}x}$ de 0.69 MPa siendo este valor inferior a todos los demás incluyendo el ATP. A pesar de eso el material no tuvo un comportamiento de un material frágil debido a que presentó una ϵ_b de 150 %.

Teniendo en cuenta lo planteado por Varghese y col. ^[127], el aumento de la concentración de arcilla hace que la rigidez del material aumente, por lo que el comportamiento alcanzado por el ATP/VMCS-5 se puede decir que es inesperado. Basados por lo planteado por Park y col. ^[18], la modificación de la arcilla con un agente orgánico la vuelve hidrófoba, lo cual contrasta con la polaridad presentada por el ATP, por lo que desfavorecen la intercalación del ATP en sus galerías Este contraste provocó la repulsión de los 2 materiales y dio como resultado una dispersión pobre de la arcilla en la matriz polimérica.

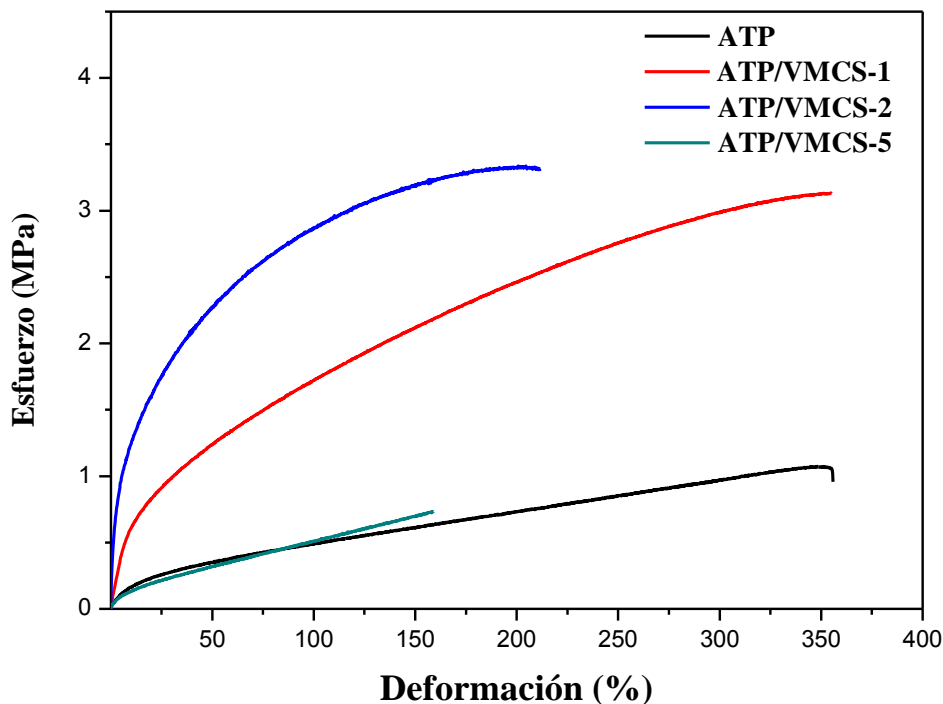


Figura 27. Curvas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos de ATP/VMCS en función del contenido de arcilla.

El módulo de Young (E) fue analizado en función del tipo de modificación realizada a la arcilla y la concentración de ésta en la matriz polimérica. En la **Figura 28** se observa que el ATP evaluado alcanzó un E de 1.08 MPa. Con la adicción de un 1 % de VMCO el valor de E alcanzado fue de 8.24 MPa aumentando así, casi 8 veces el valor de E con respecto al ATP, es decir, casi un 800 %, para el 2 % de VMCO, E obtenido fue de 118.66 MPa representando un aumento de 110 veces y para el caso de 5 % de VMCO el valor de E adquirido fue de 223.79 MPa mostrando un aumento de ~ 207 veces. Los valores de E obtenido en este trabajo fueron superiores a lo reportado por Mondragón y col. ^[125], los cuales alcanzaron valores máximos de 5.6 veces para una concentración de arcilla de 6 % y más de 8 veces para una concentración de arcilla de 15 %. La adición de 1 % de VMCS hizo que E fuera de 8.12 MPa, lo que representó un aumento de ~ 8 veces, mientras que para el caso de un 2 % de VMCS el valor de E obtenido fue de 111.8 MPa, provocando un

aumento de ~ 103 veces. Este aumento de E fue muy similar al observado en el caso de los nanocompuestos de ATP preparados con 1 y 2 % de VMCO y fueron superior a los obtenidos por Bagdi y col. ^[129] que alcanzaron aproximadamente un E de 8 MPa con una concentración en peso con respecto al ATP de 8 % de arcilla organomodificada . Por otra parte, llama la atención la reducción de casi un 50 % del valor de E para el nanocompuesto de ATP/VMCS con 5 % de VMCS con respecto al E del ATP. Park y col. ^[18] observaron la reducción de E en los nanocompuestos de ATP/Cloisite 10A con respecto a su ATP de referencia, aunque la caída fue solo de 18 %. Esta reducción, como se mencionó arriba podría estar relacionada con la pobre interacción entre los aglomerados de VMCS con el almidón en los nanocompuestos de ATP/VMCS-5. Estos resultados obtenidos ratifican la importancia que tienen lograr una buena dispersión de la arcilla en la matriz polimérica para lograr mejores propiedades mecánicas, de ahí la importancia de evaluar el estado de dispersión de la arcilla en cada una de los procesos a lo que es sometida.

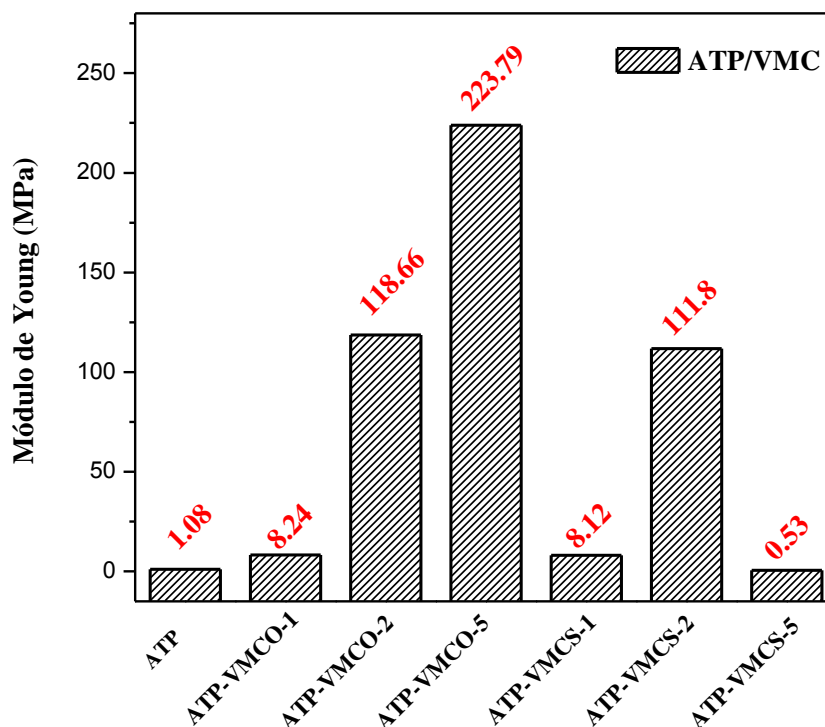


Figura 28. Módulo de Young en función del tipo de arcilla y su contenido.

VII. Conclusiones

- ❖ Se logró modificar químicamente y orgánicamente la VMC, dando paso a la preparación exitosa de nanocompuestos de ATP/VMC.
- ❖ En este trabajo se implementó el uso de pruebas reológicas como prueba rápida para inferir el estado de dispersión de dispersiones acuosas de VMC.
- ❖ Durante el estudio del efecto de la concentración de oxidación de la VMC se concluyó que el mejor estado de dispersión se logró con la menor concentración de H_2O_2 (5%), pero el mayor grado de oxidación se alcanzó con la concentración mayor utilizada en este trabajo, es decir 30 % de H_2O_2 .
- ❖ El análisis de la morfología demostró que la VMCS mostró partículas más finas que la VMCO, sin embargo, las partículas de VMCO mostraron un mejor estado de dispersión que las partículas de VMCS tanto en las suspensiones acuosas como en los nanocompuestos de ATP/VMC debido a que las últimas tendieron a la reaglomeración. Esta reaglomeración propició la intercalación de una porción de la glicerina en las galerías de VMCS, reduciendo el contenido de plastificante en el ATP de los nanocompuestos de ATP/VMCS.
- ❖ Los nanocompuestos de ATP/VMCO formulados con 2 y 5% de VMCO manifestaron cambios dramáticos de las curvas de σ - ϵ ya que el ATP mostró el comportamiento característico de un hule mientras que los nanocompuestos presentaron un comportamiento tenaz, similar a un termoplástico semicristalino. El efecto reforzante de las partículas de VMCO provocó aumentos dramáticos en los valores de E con respecto al obtenido por el ATP, representando para un 1 % de VMCO casi 8 veces, para el 2 % ~ 110 veces y para el 5 % ~ 207 veces su valor.
- ❖ Los nanocompuestos ATP/VMCS no presentaron los mismos cambios de las curvas de σ - ϵ como los nanocompuestos de ATP/VMCO debido al carácter organófilo de las primeras.

- [1] Do Nascimento, F. H., & Masini, J. C. (2014). Influence of humic acid on adsorption of Hg (II) by vermiculite. *Journal of environmental management*, 143, 1-7.
- [2] Liang, X., Xu, Y., Tan, X., Wang, L., Sun, Y., Lin, D., & Wang, Q. (2013). Heavy metal adsorbents mercapto and amino functionalized palygorskite: Preparation and characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 426, 98-105.
- [3] Chmielarz, L., Wojciechowska, [1] M., Rutkowska, M., Adamski, A., Węgrzyn, A., Kowalczyk, A., & Matusiewicz, A. (2012). Acid-activated vermiculites as catalysts of the DeNO_x process. *Catalysis today*, 191(1), 25-31.
- [4] Zhang, D., Zhou, C. H., Lin, C. X., Tong, D. S., & Yu, W. H. (2010). Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science*, 50(1), 1-11.
- [5] Kehal, M., Reinert, L., & Duclaux, L. (2010). Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H₂O₂ reaction and/or sonication. *Applied Clay Science*, 48(4), 561-568.
- [6] Lan, T., & Pinnavaia, T. J. (1994). Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chemistry of materials*, 6(12), 2216-2219.
- [7] Wang, Z., & Pinnavaia, T. J. (1998). Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chemistry of Materials*, 10(12), 3769-3771.
- [8] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(7), 1755-1758.
- [9] Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R., Manias, E., Giannelis, E. P & Phillips, S. H. (2000). Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. *Polypropylene and polystyrene nanocomposites. Chemistry of Materials*, 12(7), 1866-1873.
- [10] Usuki, A., Hasegawa, N., Kato, M., & Kobayashi, S. (2005). Polymer-clay nanocomposites. In *Inorganic polymeric nanocomposites and membranes* (pp. 135-195). Springer Berlin Heidelberg.
- [11] Hussain, F. A. R. Z. A. N. A., Hojjati, M. E. H. D. I., Okamoto, M. A. S. A. M. I., & Gorga, R. E. (2006). Nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *J. Composite Mater*, 40, 1511-1575.
- [12] Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-63.

- [13] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- [14] Fernández, M. J., Fernández, M. D., & Aranburu, I. (2013a). *Poly (l-lactic acid) /organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: effect of clay modification on microstructure and thermal properties*. *European Polymer Journal*, 49(6), 1257-1267.
- [15] Xie, W., Gao, Z., Pan, W. P., Hunter, D., Singh, A., & Vaia, R. (2001). *Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite*. *Chemistry of Materials*, 13(9), 2979-2990.
- [16] Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). *General introduction: clays, clay minerals, and clay science*. *Developments in clay science*, 1, 1-18.
- [17] Carrado, K.A., 2004. *Clay structure, surface acidity and catalysis*. In: Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K. (Eds.), *Handbook Layered Materials*. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 1–38.
- [18] Park, H.-M., Li, X., Jin, C.-Z., Park, C.-Y., Cho, W. J., & Ha, C.-S. (2002). *Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 553–558.
- [19] Park, H.-W., Lee, W.-K., Park, C.-Y., Cho, W.-J., & Ha, C.-S. (2003). *Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites*. *Journal of Materials Science*, 38, 909–915.
- [20] Wilhelm, H.-M., Sierakowski, M.-R., Souza, G. P., & Wypych, F. (2003). *Starch films reinforced with mineral clay*. *Carbohydrate Polymers*, 52, 101–110.
- [21] De Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Agnelli, J. A. M. (2001). *A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin*. *Carbohydrate Polymers*, 45, 189–194.
- [22] McGlashan, S. A., & Halley, P. J. (2003). *Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials*. *Polymer International*, 52, 1767–1773.
- [23] Williams-Daryn, S., Thomas, R. K., Castro, M. A., & Becerro, A. (2002). *The structures of complexes of a vermiculite intercalated by cationic surfactants, a mixture of cationic surfactants, and a mixture of cationic and nonionic surfactants*. *Journal of colloid and interface science*, 256(2), 314-324.

- [24] Cui, L., Khramov, D. M., Bielawski, C. W., Hunter, D. L., Yoon, P. J., & Paul, D. R. (2008). *Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. Polymer*, 49(17), 3751-3761.
- [25] Davis, R. D., Gilman, J. W., Sutto, T. E., Callahan, J. H., Trulove, P. C., & De Long, H. C. (2004). *Improved thermal stability of organically modified layered silicates. Clays and Clay Minerals*, 52(2), 171-179.
- [26] Elban, W. L., Howarter, J. A., Richardson, M. C., Stutzman, P. E., Forster, A. M., Nolte, A. J., & Holmes, G. A. (2012). *Influence of solvent washing on interlayer structure of alkylammonium montmorillonites. Applied Clay Science*, 61, 29-36.
- [27] Xi, Y., Frost, R. L., He, H., Klopogge, T., & Bostrom, T. (2005). *Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. Langmuir*, 21(19), 8675-8680.
- [28] Pinnavaia, T. J.; *Science* 1983, 220, 365.
- [29] Valášková, M., & Martynková, G. S. (Eds.). (2012). *Clay Minerals in Nature: Their Characterization, Modification and Application. InTech*.
- [30] Grim, R. A.: *Clay Mineralogy, Edit. McGraw-Hill, New York, 1968*.
- [31] Basset, W. A. 1963. *The Geology of Vermiculite Occurrences. Clays and Clays Minerals*, 10, 61-93.
- [32] Deer, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. 1966. *An introduction to the rock forming minerals, London, Longmans, Green and Co.*
- [33] Souza Santos, P.; *Tecnologia de Argilas Vol.1 - Fundamentos; Ed. da USP - Ed. Edgard Blücher Ltda.; São Paulo, 1975.*
- [34] <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/13283/18/FInorgánica.ppt>. [En línea].
- [35] Mathieson, A. y Walker, G. P.: *Crystal structure of magnesium-vermiculite. Am. Miner.*, 39, 231-255 (1954).
- [36] Walker, G. F. y Garrett, W. G.: *Science*, 156, 385 (1967).
- [37] Collins, D.R. et al; *J. Mat. Chem.*8 (1992) 865-873.
- [38] Temuujin, J., Okada, K., & MacKenzie, K. J. (2003). *Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. Applied Clay Science*, 22(4), 187-195.
- [39] Marcos, C., Arango, Y. C., & Rodriguez, I. (2009). *X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. Applied Clay Science*, 42(3), 368-378.

- [40] Sánchez-Soto, P. J., Ruiz-Conde, A., & Aviles, M. (1994). *Mechanochemical effects on vermiculite and its influence on the synthesis of nitrogen ceramics*. *Adv. Sci. Technol.* 3 B.
- [41] Balek, V., Pérez-Rodríguez, J., Pérez-Maqueda, L. A., Šubrt, J., & Poyato, J. (2006). *Thermal behaviour of ground vermiculite*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 88(3), 819-823.
- [42] Peters, D. (1996). *Ultrasound in materials chemistry*. *Journal of materials chemistry*, 6(10), 1605-1618.
- [43] Pérez-Maqueda, L. A., Caneo, O. B., Poyato, J., & Pérez-Rodríguez, J. L. (2001). *Preparation and characterization of micron and submicron-sized vermiculite*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(1), 61-66.
- [44] Pérez-Rodríguez, J. L., Carrera, F., Poyato, J., & Pérez-Maqueda, L. A. (2002). *Sonication as a tool for preparing nanometric vermiculite particles*. *Nanotechnology*, 13(3), 382.
- [45] De Haro, M. J., Blanes, J. M., Poyato, J., Pérez-Maqueda, L. A., Lerf, A., & Pérez-Rodríguez, J. L. (2004). *Effects of mechanical treatment and exchanged cation on the microporosity of vermiculite*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2), 435-439.
- [46] Wiewióra, A., Pérez-Rodríguez, J. L., Pérez-Maqueda, L. A., & Drapała, J. (2003). *Particle size distribution in sonicated high-and low-charge vermiculites*. *Applied Clay Science*, 24(1), 51-58.
- [47] Pérez-Rodríguez, J. L., Pascual, J., Franco, F., de Haro, M. J., Duran, A., del Valle, V. R., & Pérez-Maqueda, L. A. (2006). *The influence of ultrasound on the thermal behaviour of clay minerals*. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(4), 747-753.
- [48] Hashem, F. S., Amin, M. S., & El-Gamal, S. M. A. (2015). *Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb 2+ and Cd 2+ removal*. *Applied Clay Science*, 115, 189-200.
- [49] Jaber, M., & Miehé-Brendlé, J. (2008). *Synthesis, characterization and applications of 2: 1 phyllosilicates and organophyllosilicates: Contribution of fluoride to study the octahedral sheet*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1), 121-127.
- [50] Oliveira, F. J., Melo, M. A., & Airoidi, C. (2013). *Inorganic-organic hybrids presenting high basic center content: SBA-15 incorporation, toxic metals sorption and energetic behavior*. *Materials Research Bulletin*, 48(3), 1045-1056.
- [51] Wu, N., Wu, L., Liao, L., & Lv, G. (2015). *Organic intercalation of structure modified vermiculite*. *Journal of colloid and interface science*, 457, 264-271.

- [52] Kogel, J. E. (Ed.). (2006). *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. SME.
- [53] Haro, M. J., Pérez-Rodríguez, J. L., Poyato, J., Pérez-Maqueda, L. A., Ramírez-Valle, V., Justo, A. & Wagner, F. E. (2005). *Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite*. *Applied clay science*, 30(1), 11-20.
- [54] Maqueda, C., Romero, A. S., Morillo, E., & Pérez-Rodríguez, J. L. (2007). *Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5), 1220-1224.
- [55] Bruns, R. E., Scarminio, I. S., & de Barros Neto, B. (2006). *Statistical design-chemometrics (Vol. 25)*. Elsevier.
- [56] Hayes, J. C. & PALATINE. 1958. *Method of Exfoliating Vermiculite*. U.S.A patent application. 1962.
- [57] Zhao, M., Tongjlang, P., Yongguang, X. & Wei, Y. 2010. *Preparation of Expanding Vermiculite by Chemical and Microwave Methods*. *Advanced Material Research*, 96, 155-160.
- [58] Justo, A., Maqueda, C., Pérez-Rodríguez, J. L. & Morillo, E. 1989. *Expansibility of some vermiculite*. *Applied Clay Science*, 4, 509-519.
- [59] Brindley, G. W. 1951. *Structural Mineralogy of Clays*. *Clays and Clays Technology*, 33-43.
- [60] Bassett, W. A. 1959. *Origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana*. *American Minerals*, 44, 282-299.
- [61] Brown, G. 1961. *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, London, Jarold and Sons Ltd.
- [62] Hendrick, S. B. & Jefferson, M. E. 1938. *Crystal Structure of Vermiculites and Mixed Vermiculite-Chlorites*. *American Minerals*. 23, 851-863.
- [63] Suzuki, M., Wada, N., Hines, D. R. & Whittingham, M. S. 1987. *Hydrations states and phase transitions in vermiculite intercalation compounds*. *Physical Review B*, 36, 2851.
- [64] Harraz, H. Z. & Hamdy, M. M. 2010. *Interstratified vermiculite-mica in the gneiss-metapelite-serpentinite rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering*. *Journal of African Earth Sciences*, 58, 305-320.
- [65] Graf, H., Reichenbach, V. & Beyer, J. 1994. *Dehydration and Rehydration of Vermiculite: I. Phlogopitic MG- Vermiculite*. *Clay Minerals*, 29, 327-340.

- [66] Beyer, J. & Reichenbach H. G. V. 2002. *An extended revision of the interlayer structures of one- and two- layer hydrates of Na- vermiculite. Clay Minerals*, 37, 157-168.
- [67] Rau, E., 1985. *Vermiculite. In: Weiss, N.L. (Ed.), SME Mineral Processing Handbook*, pp. 21–29.
- [68] Obut, A. & Girgin, I. 2002. *Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. Minerals Engineering*, 15, 683-687.
- [69] Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K. & Jahn, R. 2005. *Review: Organic Matter Removal from Soils using Hydrogen Peroxide, Sodium Hypochlorite, and Dissodium Peroxodisulfate. Social Science Society of America*, 69, 120-135.
- [70] Erol Ucgul & Girgin, I. 2002. *Chemical Exfoliation Characteristics of Karakoc Phlogopite in Hydrogen Peroxide Solution. Turkish Journal of Chemistry*, 26, 431-439.
- [71] Huo, X., Wu, L., LIAO, L., XIA, Z. & WANG, L. 2012. *The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. Powder Technology*, 224, 241-246.
- [72] Jordan J. W. *J Phys. Chem.* 1949, 59, 294-305.
- [73] Steudel et al., 2009 *Alteration of swelling clay minerals by acid activation. Volume 44, Issues 1–2, April 2009, Pages 105-115.*
- [74] Del Rey-Perez-Caballero, F.J., Poncelet, G., 2000. *Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. Microporous and Mesoporous Materials* 37, 313–327.
- [75] He, H., Tao, Q., Zhu, J., Yuan, P., Shen, W., & Yang, S. (2013). *Silylation of clay mineral surfaces. Applied clay science*, 71, 15-20.
- [76] Carvalho, W. A., Vignado, C., & Fontana, J. (2008). *Ni (II) removal from aqueous effluents by silylated clays. Journal of hazardous materials*, 153(3), 1240-1247.
- [77] Guimarães, A. D. M. F., Ciminelli, V. S. T., & Vasconcelos, W. L. (2009). *Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. Applied Clay Science*, 42(3), 410-414.
- [78] Xue, A., Zhou, S., Zhao, Y., Lu, X., & Han, P. (2011). *Effective NH₂-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. Journal of hazardous materials*, 194, 7-14.
- [79] Zhang, L., Jin, Q., Shan, L., Liu, Y., Wang, X., & Huang, J. (2010). *H₃PW₁₂O₄₀ immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions. Applied Clay Science*, 47(3), 229-234.

- [80] Kuźniarska-Biernacka, I., Pereira, C., Carvalho, A. P., Pires, J., & Freire, C. (2011). Epoxidation of olefins catalyzed by manganese (III) salen complexes grafted to porous heterostructured clays. *Applied Clay Science*, 53(2), 195-203.
- [81] Tonlé, I. K., Letaief, S., Ngameni, E., Walcarius, A., & Detellier, C. (2010). Square Wave Voltammetric Determination of Lead (II) Ions Using a Carbon Paste Electrode Modified by a Thiol-Functionalized Kaolinite. *Electroanalysis*, 23(1), 245-252.
- [82] Anirudhan, T. S., Divya, P. L., & Nima, J. (2013). Silylated montmorillonite based molecularly imprinted polymer for the selective binding and controlled release of thiamine hydrochloride. *Reactive and Functional Polymers*, 73(8), 1144-1155.
- [83] Zaidan, U. H., Rahman, M. B. A., Basri, M., Othman, S. S., Rahman, R. N. Z. R. A., & Salleh, A. B. (2010). Silylation of mica for lipase immobilization as biocatalysts in esterification. *Applied Clay Science*, 47(3), 276-282.
- [84] You, Q., Yin, X., Zhao, Y., & Zhang, Y. (2013). Biodiesel production from jatropha oil catalyzed by immobilized *Burkholderia cepacia* lipase on modified attapulgite. *Bioresource technology*, 148, 202-207.
- [85] Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 902-958.
- [86] Fernández, M. J., Fernández, M. D., & Aranburu, I. (2013b). Effect of clay surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly (l-lactic acid) /vermiculite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 80, 372-381.
- [87] Bello Pérez, L. A., & Paredes López, O. (1999). El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos. *Ciencia: Revista de la Academia Mexicana de Ciencias*, 50(3), 29-33.
- [88] Brumovsky, L. A. (2014). *Química del almidón*. Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Posadas, Misiones, Argentina. Disponible el, 9.
- [89] Anaya, G. D, (2014). *Almidón, Gelatinización y Retrogradación*. Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química Química de Alimentos I Seminario.
- [90] Van Der Maarel, MJ, Van der Veen, B., Uitdehaag, JC, Leemhuis, H., y Dijkhuizen, L. (2002). Propiedades y aplicaciones de las enzimas de almidón convertidora de la familia de α -amilasa. *Journal of Biotechnology*, 94 (2), 137-155.
- [91] Zhao, J., & Whistler, R. L. (1994). Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. *Food Technology*, 48(7), 104-105.

- [92] Copyright ArgenBio 2007. *La Biotecnología en nuestra vida cotidiana y en un mundo que crece y cambia*. www.argenbio.org/index.php?action=novedades¬e=405.
- [93] Avérous L, Fauconnier N, Moro L, Fringant C (2000) *Blends of thermoplastic starch and polyestaramide: processing and properties*. *J. Appl. Polym. Sci.* 76: 1117-1128.
- [94] Hulleman SHD, Janssen FHP, Feil H (1998). *The role of water during plasticization of native starches*. *Polymer* 39: 2043-2048.
- [95] Mathew AP, Dufresne A (2002) *Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers*. *Biomacromolecules* 3: 609-617.
- [96] Bastioli, C. (2001). *Global status of the production of biobased packaging materials*. *Starch-Stärke*, 53(8), 351-355.
- [97] Rui Shi, Q. L. (2006). *Ageing of Soft Thermoplastic Starch with*.
- [98] KRISTÓF BAGDI, P. M. (2005). *Thermoplastic starch/layered silicate composites*.
- [99] F.J. Rodriguez-Gonzalez, B. R. (2004). *Rheological and thermal properties of thermoplastic starch*.
- [100] Van Soest, J. J., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegthart, J. F. G. (1996 b). *Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity*. *Carbohydrate Polymers*, 29(3), 225-232.
- [101] Zhai, M., Yoshii, F., & Kume, T. (2003). *Radiation modification of starch-based plastic sheets*. *Carbohydrate Polymers*, 52(3), 311-317.
- [102] Van Soest, J. J. G., & Essers, P. (1997). *Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets*. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 34(9), 1665-1689.
- [103] Lai, L. S., & Kokini, J. L. (1991). *Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion. (A review)*. *Biotechnology progress*, 7(3), 251-266.
- [104] Averous, L. U. C., & Fringant, C. (2001). *Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems*. *Polymer Engineering & Science*, 41(5), 727-734.
- [105] Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). *Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials*. *Polymer*, 38(21), 5401-5406.

- [106] De Graaf, R. A., Karman, A. P., & Janssen, L. P. (2003). *Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing*. *Starch-Stärke*, 55(2), 80-86.
- [107] Theng B. K. G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, 1974.
- [108] Ogawa M.; Kuroda K. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1997, 70, 2593-2618.
- [109] Chung, Y. L., Ansari, S., Estevez, L., Hayrapetyan, S., Giannelis, E. P., & Lai, H. M. (2010). *Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites*. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), 391-396.
- [110] Fischer, S., Vlieger de J, K. T., Gilberts, J., Fischer, H., & Batenburg, L. (2000, August). *Green composites—the materials of the future—a combination of natural polymers and inorganic particles*. In *Proceedings of the Food Biopack Conference (Vol. 27, p. 29)*.
- [111] Okada A.; Kawasumi M. *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 1987, 28, 447-448.
- [112] Kojima Y.; Usuki A.; Kawasumi M.; Okada A.; Fukushima Y.; Karauchi T.; Kamigaito O. *J Mater. Res.* 1993, 6, 1185-1189.
- [113] Martin, D., Truss, R., Halley, P., Le, T., Woo, T., Edwards, G., (2001). *“Polyurethane Nanocomposites”*. *EUPOC Conference on Polymer Nanocomposites*. Gargnano, Italy. 28 May – 1 June.
- [114] Vaia R. A.; Jandt K. D.; Kramer E. J.; Giannelis E. P. *Macromolecules* 1995, 28, 8080-8085.
- [115] Yoon P. J.; Fornes T. D.; Paul D. R. *Polymer* 2002, 43, 6727-6741.
- [116] Liu L.; Qi Z.; Zhu X. *J Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1133-1138.
- [117] Dávila, J.L.G., S.; Guerrero, V. H.; Pontón, P.; Rosas, N. M.; Sotomayor, V.; Valdivieso, C, *Nuevos Materiales; Aplicaciones estructurales e Industriales* Quito, Ecuador. . Primera edición ed. 2011.
- [118] LeBaron P. C.; Wang Z.; Pinnavaia T. *J. Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 11-29.
- [119] Fornes T. D.; Yoon P. J.; Hunter D. L.; Keskkula H.; Paul D. R. *Polymer* 2002, 43, 5915-5933.
- [120] La Mantia F. P.; Lo Verso S.; Dintcheva N.T. *Macromol. Mater. Eng.* 2002, 287, 909-914.

- [121] Lyatskaya Y.; Balazs A. C. *Macromolecules* 1998, 31, 6676-6680.
- [122] Kojima Y.; Usuki A.; Kawasumi M.; Okada A.; Kurauchi T.; Kamigaito O. *J Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1993, 31, 983-986.
- [123] Koo C. M.; Kim S. O.; Chung I. J. *Macromolecules* 2003, 36, 2748-2757.
- [124] Chen L.; Wong S. C.; Pisharath S. J. *Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 3298-3305.
- [125] Mondragón, M., Mancilla, JE, y Rodríguez-González, FJ (2008). *Nanocompuestos de almidones plastificados de alta amilopectina, maíz normal y alto en amilosa. Polymer Engineering & Science*, 48 (7), 1261–1267. doi: 10.1002 / pen.21084
- [126] Mondragón, M., Sánchez Espíndola, M. E., Sánchez Valdés, S., & Rodríguez González, F. J. (2012). *Análisis de mezclas de almidón y hule natural con arcillas utilizando una metodología de superficie de respuesta. Interciencia*, vol. 37, núm.4.
- [127] Varghese S, Karger-Kocsis J (2003) *Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. Polymer* 44: 4921-4927.
- [128] Biqiong Chen, (2005) *Julian R.G. Evans Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics Carbohydrate Polymers* 61 (2005) 455–463.
- [129] KRISTÓF BAGDI, P. M. (2006). *Thermoplastic starch/layered silicate composites*:. [En línea].
- [130] <https://wstyler.com/wp-content/uploads/.../Product-Catalog-2.pdf>. [En línea].
- [131] ASTM D-638 www.instron.com.ar/es-ar/testing-solutions/by-aterial/plastics/.../astm-d638-14. [En línea].
- [132] ASTM Designation: E222-10 "Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation Consistency 2005.
- [133] Carlos Sanjuán Fernández *La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos 2012* <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>). [En línea].
- [134] *Reómetros modulares y compactos. D56IP001ES-LTR-B.*, AntonPaarGmbH | Todos los derechos reservados. *Especificaciones sujetas a cambio sin previo aviso.* 2016.
- [135] https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf. [En línea].
- [136] H. et al. (2015). *United States Patent*.

Patrón de difracción de la VMC con diferentes agentes oxidantes y equipo de ultrasonido

