

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Opción I

Tesis

“PREPARACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE UN COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO (SBS) Y PLUMA DE POLLO”

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

I.Q. Carolina Castillo Castillo G10071156

Director de Tesis:

Dr. José Luis Rivera Armenta

Co-Director de Tesis:

M.P. María Yolanda Chávez Cinco

Ciudad Madero, Tamaulipas

Mayo 2018

Cd. Madero, Tams., a 23 de Mayo de 2018

OFICIO No.: U1.128/18
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. CAROLINA CASTILLO CASTILLO
No. DE CONTROL G10071156
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"PREPARACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE UN COPOLIMERO ESTIRENO-BUTADIENO (SBS) Y PLUMA DE POLLO"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

| | | |
|-----------------------|------|------------------------------|
| PRESIDENTE : | DR. | JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA |
| SECRETARIO: | M.P. | MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO |
| VOCAL: | DRA. | BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ |
| SUPLENTE: | DR. | HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR |
| DIRECTORA DE TESIS : | DR. | JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA |
| CO-DIRECTOR DE TESIS: | M.P. | MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO |

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA*
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"



DR. JOSE AARÓN MELO BANDA
ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB*
mdcoa*



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,
www.itcm.edu.mx

DEDICATORIA

Dedicado este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional, por darme la sabiduría e inteligencia de haber concluido este proyecto que sin el conocimiento no se hubiera podido realizar.

A mi madre, por ser el pilar más importante y por su ilimitado amor, consejos, sacrificio y por tan bondadoso sustento. Mil gracias mami por impulsarme a seguir adelante y ser una mejor persona que sin tus regaños no sería la persona que soy. Me haces sentir día con día muy amada por tan buena y responsable madre que eres.

A mi padre, por haberme inculcado la importancia de la educación, del libre pensamiento y por ayudarme a alcanzar mis sueños. Estoy muy agradecida contigo porque siempre te preocupas y estas al pendiente de mí, porque hasta hoy en día nunca me dejas sola y me enseñas las cosas buenas de la vida.

A ti hermano muchas gracias porque en las buenas y en las malas siempre sabes responder, siempre que necesito ayuda tu estas ahí apoyándome, en los momentos de dolor o tristeza me sacas sonrisas y sentir tu inmenso amor hacia mí.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi director de tesis el Dr. José Luis Rivera Armenta por permitirme trabajar con usted y confiar en mí, por compartir su tiempo, dedicación y principalmente brindarme sus conocimientos científicos. Al igual que por su paciencia y empeño en el desarrollo de este trabajo; gracias a su orientación, dirección y supervisión permanente, es que se ha logrado cumplir el objetivo. Muchas gracias por todas sus enseñanzas y su invaluable apoyo que me impartió a lo largo de estos dos años.

A los revisores de este trabajo de investigación, por la presencia incondicional de cada uno de ellos, el cual está formado por la maestra Yolanda Chávez Cinco, el Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar y la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz, estoy agradecida por sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios, sugerencias y por compartir el tiempo de manera generosa que sin duda alguna fueron pilares muy importantes durante el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Tania Ernestina Lara Ceniceros, Investigadora Titular A del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de la ciudad de Monterrey, por su apoyo en la realización de análisis DRX de los materiales compuestos.

De la misma manera agradezco al Dr. Iván Estrada Moreno, catedra Conacyt-Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de la ciudad de Chihuahua, por su apoyo en algunos análisis para caracterización de los materiales compuestos.

Al Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) por darme la oportunidad de formarme dentro de sus aulas y laboratorios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

Resumen

Con el objetivo de disminuir el impacto ambiental de la industria avícola y al mismo tiempo aprovechar la gran cantidad de proteínas que contienen los desechos de esta actividad económica. En este estudio se prepararon materiales compuestos formados por un copolímero SBS de dos diferentes tipos de estructura utilizando un agente compatibilizante y la queratina de las plumas de pollo.

Primeramente, las plumas de pollo fueron lavadas con agua y acetona para posteriormente ser secadas y proceder a la separación del raquis y barbas. El raquis (parte dura de la pluma) se somete al proceso de molienda, se tamizo con un tamaño de partícula de 707 micrones. Se utilizaron dos tipos de hule un copolímero de estructura radial (SBS-411) y el otro de estructura lineal (SBS-501). Se prepararon mezclas de SBS/Queratina y mezclas de SBS/Queratina adicionándole un agente compatibilizante Óxido de Zinc (ZnO) en un Plasti-Corder con tres diferentes concentraciones de queratina 1phr, 3phr y 5phr utilizando dos tipos de temperatura para el SBS-411 90°C y para el SBS-501 130°C, variando la velocidad de mezclado en tres niveles 30, 50 y 70 rpm con un tiempo de mezclado de 20 minutos. Por último, se caracterizaron todos los materiales compuestos mediante los análisis Termogravimetría (TGA), Análisis Mecánico Dinámico (DMA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Abstract

With the aim of reducing the environmental impact of the poultry industry and at the same time take advantage of the large amount of proteins that contain the waste of this economic activity. In this study, composite materials composed of an SBS copolymer of two different structure types were prepared using a compatibilizing agent and the keratin of chicken feathers.

First the chicken feathers were washed with water and acetone to be dried later and proceed to the separation of the rachis and beards. The rachis (hard part of the pen) is subjected to the grinding process, sieved with a particle size of 707 microns. Two types of rubber were used: one copolymer with a radial structure (SBS-411) and the other with a linear structure (SBS-501). SBS / Keratin mixtures and SBS / Keratin mixtures were prepared by adding a Zinc Oxide compatibilizing agent (ZnO) in a Plasti-Corder with three different concentrations of 1phr, 3phr and 5phr keratin using two types of temperature for SBS-411 90 ° C and for the SBS-501 130°C, varying the mixing speed in three levels 30, 50 and 70 rpm with a mixing time of 20 minutes. Finally, all the composite materials were characterized by Thermogravimetry (TGA), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis.

Índice de contenido

| | |
|--|-----------|
| Introducción..... | 1 |
| Planteamiento del Problema..... | 3 |
| Justificación..... | 3 |
| Hipótesis..... | 3 |
| Objetivos..... | 4 |
| CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO..... | 5 |
| 1.1 Antecedentes..... | 6 |
| 1.2 Generalidades de los materiales compuestos..... | 9 |
| 1.2.1 Materiales compuestos..... | 9 |
| 1.2.2 Tipos de materiales compuestos..... | 9 |
| 1.2.3 Características de los materiales compuestos..... | 11 |
| 1.2.4 Matrices usadas en los materiales compuestos..... | 11 |
| 1.3 Rellenos para polímeros..... | 12 |
| 1.3.1 Tipos de rellenos y sus efectos..... | 12 |
| 1.4 Descripción del hule sintético..... | 12 |
| 1.4.1 Usos del hule sintético..... | 13 |
| 1.4.2 Proceso del hule sintético..... | 13 |
| 1.4.3 Propiedades del hule..... | 13 |
| 1.4.4 Tipos de hule..... | 14 |
| 1.5 Polímeros elastómeros..... | 15 |
| 1.6 Generalidades del copolímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)..... | 16 |
| 1.6.1 Copolímeros en bloque de Estireno-Butadieno (SBS)..... | 16 |
| 1.6.2 Síntesis química del SBS..... | 19 |

| | |
|---|-----------|
| 1.6.3 Propiedades del SBS..... | 21 |
| 1.7 Definición queratina como refuerzo..... | 22 |
| 1.7.1 Función estructural de la queratina..... | 23 |
| 1.7.2 Propiedades de la queratina..... | 24 |
| CAPÍTULO II METODOLOGÍA..... | 26 |
| 2.1 Materiales..... | 27 |
| 2.1.1 Información del copolímero SBS 411..... | 27 |
| 2.1.2 Información del copolímero SBS 501..... | 28 |
| 2.1.3 Descripción del óxido de zinc (ZnO)..... | 30 |
| 2.2 Procedimiento de preparación de materiales..... | 30 |
| 2.2.1 Obtención del raquis de la pluma de pollo..... | 30 |
| 2.2.2 Preparación de materiales compuestos SBS/queratina y SBS/ZnO/queratina..... | 32 |
| 2.2.3 Elaboración de placas de los materiales compuestos SBS/queratina y SBS/ZnO/queratina..... | 33 |
| 2.3 Técnicas de caracterización..... | 35 |
| 2.3.1 Análisis Termogravimétrico..... | 35 |
| 2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido..... | 36 |
| 2.3.3 Análisis Mecánico Dinámico..... | 38 |
| 2.3.4 Difracción de rayos X..... | 40 |
| 2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido..... | 40 |
| 2.4 Diseño de experimentos..... | 41 |
| CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIONES..... | 42 |
| 3.1 Preparación de los materiales compuestos del SBS/queratina y SBS/ZnO/queratina en la cámara de mezclado..... | 43 |
| 3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 47 |
| 3.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)..... | 54 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 63 |
| 3.5 Difracción de rayos X (DRX)..... | 65 |
| 3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)..... | 69 |
| CONCLUSIONES..... | 73 |
| Referencias bibliográficas..... | 76 |

Índice de Figuras

| No. Fig. | Título | Pág. |
|----------|--|------|
| 1.1 | Representación estructural de la cadena SBS..... | 16 |
| 1.2 | Estructuras telebloque radial y lineal de los copolímeros en bloque de SBS..... | 16 |
| 1.3 | Esquema de la morfología de SBS..... | 17 |
| 1.4 | Reacción de polimerización..... | 19 |
| 1.5 | Formación de copolímero activo..... | 20 |
| 1.6 | Cadena aniónica..... | 20 |
| 1.7 | Obtención del SBS..... | 21 |
| 1.8 | Estructura secundaria: α -queratina..... | 24 |
| 1.9 | Estructura general de la queratina | 25 |
| 2.1 | Metodología empleada para la obtención del raquis molido..... | 31 |
| 2.2 | Cámara de mezclado empleada en la preparación de los materiales..... | 32 |
| 2.3 | Aspecto de los materiales compuestos obtenidos (a) Compuestos SBS 411/queratina, (b) compuestos SBS 411/ZnO/queratina..... | 33 |
| 2.4 | Prensa hidráulica empleada en la preparación de placas..... | 34 |
| 2.5 | Aspecto de las placas de materiales compuestos (a) Compuestos SBS 411/queratina, (b) compuestos SBS 411/ZnO/queratina..... | 34 |
| 2.6 | Equipo TGA TA-Instruments Q-600..... | 36 |
| 2.7 | Equipo Perkin Elmer DSC 8000..... | 37 |
| 2.8 | (a) Preparación de las pastillas empleadas en el equipo DSC, (b) prensa para preparación de cápsulas..... | 38 |
| 2.9 | Equipo DMA TA-Instruments Q-800..... | 39 |
| 2.10 | Placas obtenidas de las cuales se obtuvieron las muestras para DMA..... | 39 |
| 3.1 | Comportamiento del torque y la velocidad (1/min) con respecto al tiempo del mezclado para la preparación de mezcla SBS 411/Q1PHR a 90°C y 50 rpm..... | 46 |
| 3.2 | Comportamiento del torque y la velocidad (1/min) con respecto al tiempo del mezclado para la preparación de mezcla SBS 411/ZnO/Q1PHR a 130°C y 70 rpm..... | 47 |
| 3.3 | Termogramas TGA de la queratina pura, SBS 411 puro y el efecto de condiciones de procesado de los materiales SBS 411 411/Q 1PHR a 30 y 50 rpm..... | 48 |

| | |
|--|----|
| 3.4 Termogramas TGA del SBS 411 y el efecto de concentración de la queratina de los materiales SBS 411/Q 1,3 y 5 PHR a 50 rpm..... | 50 |
| 3.5 Termogramas TGA de los compuestos SBS 411/Q 1 PHR y SBS 411/ZnO/Q 1PHR..... | 51 |
| 3.6 Termogramas TGA de los compuestos SBS 501/Q 1 PHR y SBS 501/ZnO/Q 1PHR..... | 52 |
| 3.7 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411 y SBS 411/Q con 30 y 50 rpm..... | 54 |
| 3.8 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411 y SBS 411/Q..... | 55 |
| 3.9 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411/Q con y sin agente compatibilizante..... | 56 |
| 3.10 Curvas de Tan δ obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411/Q sin agente compatibilizante..... | 58 |
| 3.11 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501 y SBS 501/Q con 50 y 70 rpm..... | 59 |
| 3.12 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501 y SBS 501/Q..... | 60 |
| 3.13 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501/Q con y sin agente compatibilizante..... | 61 |
| 3.14 Curvas de Tan δ obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501 puro y SBS 501/Q con y sin agente compatibilizante..... | 62 |
| 3.15 Difractograma del material compuesto SBS 411/Q 1PHR..... | 66 |
| 3.16 Difractograma del material compuesto SBS 411/ZnO/Q 1PHR..... | 67 |
| 3.17 Difractograma del material compuesto SBS 501/Q 1PHR..... | 68 |
| 3.18 Difractograma del material compuesto SBS 501/ZnO/Q 1PHR..... | 69 |
| 3.19 Micrografías SEM de los materiales compuestos (a) SBS 411, (b) SBS 411/Q 3PHR, (c) SBS 411/ZnO/Q 3PHR y (d) SBS 411/ZnO/Q 5PHR..... | 70 |
| 3.20 Micrografías SEM de los materiales compuestos (a) SBS 501, (b) SBS 501/Q 1PHR, (c) SBS 501/Q 5PHR y (d) SBS 501/ZnO/Q 1PHR..... | 71 |

Índice de Tablas

| No. Tabla | Título | Pág. |
|-----------|--|------|
| 1.1 | Valores medios de las propiedades físicas de SBS..... | 18 |
| 1.2 | Propiedades de SBS..... | 22 |
| 2.1 | Propiedades de SBS S-411..... | 27 |
| 2.2 | Propiedades de SBS C-501..... | 29 |
| 2.3 | Propiedades del óxido de zinc..... | 30 |
| 2.4 | Matriz experimental de muestras SBS-queratina y SBS /ZnO/Queratina..... | 41 |
| 3.1 | Datos y cálculos para la preparación de los materiales compuestos..... | 44 |
| 3.2 | Datos térmicos obtenidos mediante TGA de compuestos SBS 411 y SBS 411/Queratina con y sin agente compatibilizante..... | 53 |
| 3.3 | Datos térmicos obtenidos mediante TGA de compuestos SBS 501 y SBS 501/Queratina con y sin agente compatibilizante..... | 53 |
| 3.4 | Transiciones de la queratina, SBS 411 y compuestos SBS 411/Q c/s ZnO obtenidos por DSC..... | 63 |
| 3.5 | Transiciones del SBS 501 y compuestos SBS 501/Q c/s ZnO obtenidos por DSC..... | 64 |

Introducción

La queratina por si sola tiene buenas propiedades es durable, insoluble, químicamente no reactiva y flexible, puede recuperar sus propiedades mecánicas originales con poca pérdida después de deformaciones repetidas, la presencia de enlaces cruzados disulfuro de la cistina y los aminoácidos no hidrófilos predominantes en la secuencia de la cadena le dan a la queratina de plumas un carácter hidrofóbico, además de estas ventajas, la queratina de pluma de pollo es un material autosostenible y continuamente renovable.

Por lo tanto, es adecuado para soportar condiciones ambientales severas. La queratina es el componente estructural principal de las plumas de pollo, contribuye a una amplia gama de sus funciones esenciales, incluyendo el control de temperatura y protección física o química, y también proporciona resistencia mecánica y elasticidad ^[1].

La queratina puede ser utilizada como relleno de mezclas poliméricas. La queratina es una proteína resistente a la acción de muchos agentes químicos y factores físicos. La descomposición térmica de la mayoría de las proteínas, incluyendo la queratina, oscila entre 50 y aproximadamente 200°C ^[2].

A nivel mundial las plumas de pollo son el producto de desecho más común de queratina, con altas cantidades producidas en los mataderos de aves de corral. Estos residuos orgánicos se pueden utilizar como una fuente natural para extraer la queratina y usarlo en aplicaciones comerciales. Las queratinas son las proteínas ricas en cisteína asociados con filamentos intermedios, que son un elemento citoesqueleto con diámetro de 8-10 nm. Este se encuentra principalmente en dos formas queratina α y queratina β . Las queratinas α se encuentran abundantemente en los tejidos suaves como lana de oveja, piel y cabello. Estos son ricos en cisteína y contenían menos cantidad de hidroxiprolina y prolina aminoácidos. Sin embargo, las queratinas β están presentes en la parte dura de las proteínas de los tejidos de plumas de aves, escamas de pescado, las uñas y otros. Son ricos en alanina y glicina, pobre en cisteína,

hidroxiprolina y prolina. Químicamente la queratina es muy estable e insoluble en la mayoría de disolventes orgánicos.

La presencia de cisteína en una amplia cantidad de queratina hecho susceptibles de las reacciones de hidrólisis y oxidación^[3].

Las plumas de pollo están compuestas aproximadamente del 90% de queratina, tiene una estructura característica de los materiales de alta resistencia mecánica, comprende aproximadamente de 20 aminoácidos, su estructura consiste en un carbono central unido a grupos funcionales (amina-NH₂ y ácido carboxílico-COOH, los átomos de hidrogeno y el grupo R (Azufre).

Las plumas son fuentes de estructura natural, renovables, bajo costo y de estructura hueca, una de sus características es que tiene una baja densidad de 0.8g/ cm³ en comparación con las fibras de lana 1.3 g/ cm³ y de celulosa 1.5 g/ cm³ y actúan como aisladores térmicos.

De acuerdo a la caracterización microestructural, fibras de plumas de pollo tienen varias características distintivas, tales como: dureza superficial, flexibilidad, alta duración a diámetro, hidrofobicidad y una morfología altamente organizada que se caracteriza por su estructura jerárquica compleja.

En el presente proyecto de investigación se elaboraron materiales compuestos a partir de un elastómero estireno-butadieno SBS y queratina obtenida de las plumas de pollo con la finalidad de obtener materiales compuestos con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas con respecto al elastómero, además aprovechando las buenas propiedades que contiene la queratina se utilizó como refuerzo del hule dándole mejores propiedades al material compuesto. Esta combinación de material polimérico (SBS) y pluma de pollo jamás ha sido reportada en investigaciones previas a pesar de que tanto otros tipos de elastómeros, sí han sido utilizados exitosamente en la preparación de mezclas con plumas de pollo por métodos similares al propuesto en esta tesis.

Planteamiento del problema

Atacar el problema de la contaminación generada por la pluma de pollo, ya que muchos mataderos pagan para la disposición de obtener estas plumas de pollo.

La estabilidad térmica que puede llegar a tener un hule se puede decir que no es muy buena y con la pluma de pollo este si puede mejorar una estabilidad térmica.

Es por esto que se plantea en este proyecto preparar un material compuesto aprovechando las propiedades que tiene la queratina como refuerzo utilizando dos tipos de hule con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas.

Justificación

Reducir la contaminación del medio ambiente utilizando la queratina como refuerzo del hule para aprovecharlos y hacer materiales compuestos aprovechando que la queratina tiene mejores propiedades mecánicas y térmicas.

Hipótesis

Las plumas de pollo se componen principalmente de una proteína llamada queratina y de ciertas impurezas. La queratina se caracteriza por poseer una baja densidad y unas buenas propiedades. Estas propiedades podrían ser aprovechadas ventajosamente para el desarrollo de materiales. La inclusión de la queratina de la pluma de pollo mejora las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales.

Objetivos

Objetivo general

- Preparar un material compuesto a partir de un copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) y queratina obtenida de la pluma de pollo utilizada como refuerzo.

Objetivos específicos

- Encontrar las condiciones de procesado, ya sea por extrusión o cámara de mezclado.
- Conocer la estabilidad térmica del material por medio del Análisis de Termogravimetría (TGA).
- Identificar transiciones de segundo orden mediante el Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Conocer el desempeño dinámico mecánico del material y que tan estable puede ser el material mediante el método de Análisis Dinámico Mecánico.
- Estudiar la morfología mediante microscopía electrónica.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

La innovación de este proyecto es que se probaron dos tipos de hule (SBS) con estructura diferente reforzado con queratina de pluma pollo y un agente compatibilizante que hasta el momento no se ha reportado en ningún grupo de investigación. Tradicionalmente los polímeros más ampliamente utilizados para la elaboración de materiales compuestos han sido el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el caucho SBR, caucho butadieno-acrilonitrilo, entre otros tipos de caucho siendo estos los de mayor aplicación para este fin. A continuación, se presentan algunos de los antecedentes más sobresalientes que han servido como modelo para contrastar los resultados obtenidos en este proyecto.

En el año 2006 Martínez Hernández y col. realizaron un DMA y térmico de materiales poliméricos compuestos reforzados con biofibras con plumas de pollo. Las fibras de queratina de las plumas de pollo fueron utilizadas como refuerzo de fibra cortas para una matriz polimetacrilato de metilo (PMMA). Los materiales compuestos se evaluaron a través de análisis térmico y dinámico-mecánico. La estabilidad térmica y la temperatura de transición resultaron ser más altas que el PMMA estándar. El módulo de almacenamiento a temperatura ambiente aumentó con 1% y 2% en peso de biofibras de queratina, a alta temperatura, el refuerzo proporciona una mayor estabilidad ^[4].

En el año de 2011 Prochon y col. estudiaron las propiedades térmicas y combustibilidad de materiales compuestos de elastómero en proteínas y describieron los resultados de la medición de la influencia de la queratina de residuos en las propiedades del caucho de estireno-butadieno reticulado sobre todo teniendo sus propiedades térmicas y de inflamabilidad en consideración. El bio-polímero utilizado fue examinado a fondo por medio de derivatografía, análisis elemental y espectroscopia de IR. Se ha encontrado que la presencia de la proteína facilita la reticulación del elastómero y de los materiales elastómero-proteína se caracterizan por buenas propiedades térmicas y mecánicas, así como un aumento considerable de la resistencia al termo envejecimiento oxidativo. Bajo la influencia de la queratina, se reduce la inflamabilidad de los materiales compuestos obtenidos ^[2].

En el año de 2012 López Velázquez y col. obtuvieron y evaluaron un material compuesto de matriz de aluminio y polvo de pluma. Se obtuvo y caracterizó un material compuesto con base en polvos de aluminio y polvos de pluma de pollo a través de la técnica de pulvimetalurgia.

Se determinó, que debido a que la pluma de pollo resiste una temperatura baja (225 °C) antes de quemarse, al combinarla con el aluminio, éste último no alcanza sus condiciones de sinterización (610 °C, aproximadamente), lo cual limita el alcance por temperatura de este nuevo material. Sin embargo, debido a la densidad de la pluma de pollo, se verificó las ventajas en disminución de peso en las probetas de 90% a 110% pluma en un 20% aproximadamente en comparación con las probetas conformadas al 100% de polvo de aluminio ^[5].

En el año 2014 Flores Hernández y col. prepararon un material utilizando quitosano-almidón reforzado con queratina de plumas, utilizaron tres tipos diferentes de refuerzo de queratina: biofibras cortas y largas y partículas de raquis. Estos se añadieron por separado a 5, 10, 15 y 20% en peso a la matriz de almidón de quitosano y los materiales compuestos se procesaron mediante un método de fundido/evaporación del disolvente. Las características morfológicas, mecánicas y térmicas de la matriz y de los materiales compuestos se estudiaron mediante SEM, TGA, DSC y DMA. Los resultados térmicos indicaron que la adición de queratina aumento la estabilidad térmica de los materiales compuestos en comparación con la matriz pura. Esto se corrobora con el DMA ya que los resultados revelaron que el módulo de almacenamiento de los compuestos aumento con respecto a la matriz pura. La morfología evaluada por SEM indico una dispersión uniforme de queratina en la matriz almidón de quitosano como resultado de una buena compatibilidad entre estos biopolímeros, también corroborada por la técnica FTIR. Estos resultados demuestran que las plumas de pollo pueden ser útiles para obtener nuevos refuerzos de queratina y desarrollar nuevos compuestos verdes que proporcionan mejores propiedades que la matriz original de biopolímero ^[6].

En el año 2015 Jiménez Cervantes Amieva y col. realizaron un material compuesto de plumas de pollo con poli-propileno reciclado y debido a su naturaleza hidrofóbica la pluma de pollo mostró una buena distribución e impregnación en la matriz PP que fue confirmado por

los estudios de SEM y DMA y se observó que el contenido de pluma por encima del 5% en peso conduce a una sobrecarga de la matriz, lo que reduce la transferencia de carga adecuada en el análisis de DMA. Sin embargo, el módulo de almacenamiento dinámico de los compuestos se mejoró en todos los casos. El 5% de peso R-PP/Q no solo presentó el aumento máxima de E' del 50%, sino que también presentó el valor de densidad más bajo de 0.75 g/cm^3 . El aumento adicional de la densidad de los compuestos se podría atribuir al efecto de la pluma en la cristalinidad total del polímero como se observó en el análisis DSC, cambiando así el contenido de vacío intrínseco de la matriz y también las fases cristalinas. Sin embargo, lo análisis de TGA demostraron que el contenido de plumas modifica el comportamiento térmico en la matriz PP a pesar de que solo para R-PP/Q 10% en peso la estabilidad térmica fue mejorado. Todos los resultados muestran que pequeñas cantidades de pluma (5-10% en peso) son suficientes para reforzar adecuadamente matrices poliméricas. Además de que la pluma puede incorporarse directamente en polímeros con técnicas industriales estándar como la extrusión ^[1].

En el año 2004 Jong, estudió el efecto del concentrado de proteína de soya (CPS) en compuestos de elastómeros. En donde una dispersión acuosa de CPS se mezcló con el látex de estireno-butadieno para formar elastómero compuestos. La inclusión de hidratos de carbono de soya, además de la proteína de soya en los materiales compuestos incrementa la cizalladura en la pequeña región cepa del módulo elástico, así como mejorar el comportamiento de recuperación en la región no lineal. En pequeñas deformaciones, los módulos de equilibrio elásticos están llenos del 30% de materiales compuestos en $140 \text{ }^\circ\text{C}$ alrededor de 600 veces mayor que la del elastómero sin relleno, lo que indica un efecto de refuerzo significativo generado por CPS ^[7].

En el año 2015 Yao Dou y col, observaron la estructura, las propiedades de tensión y la resistencia al agua hidrolizados a base de queratina utilizada para preparar bioplásticos. En este trabajo la queratina de pluma hidrolizada se extrajo del pollo utilizando un método rentable de extracción de álcali y precipitación de ácido mediante la aplicación de urea y sulfito de sodio y como objetivo fue el desarrollo y caracterización de las películas ecológicas basadas en la queratina de pluma hidrolizada con variables contenidos de glicerol por un

proceso termoplástico. El análisis térmico mostró que la alta temperatura y la alta presión mejoraron la compatibilidad entre las moléculas del glicerol y la queratina de pluma hidrolizada. También se demostró que la adición de agua es necesaria en el proceso de prensado en caliente de las películas. El análisis FT-IR indicó que la formación de los nuevos enlaces de hidrógeno entre la queratina de pluma hidrolizada y glicerol al aumentar el contenido de glicerol la resistencia a la tensión en la película disminuye de 10.5 MPA a 5.7 MPA y la solubilidad aumenta de 15.3% a 20.9% mientras que la elongación a la ruptura alcanza el valor máximo del 63.8% para la película con 35% de glicerol. La hinchazón dio un resultado por debajo del 16.9% a 25°C durante 24 horas lo que sugiere una buena estabilidad de las películas en el agua ^[8].

1.2 Generalidades de los materiales compuestos

1.2.1 Materiales compuestos

Se definen como las combinaciones de dos o más materiales a partir de una unión química o no química. Estos materiales que forman el compuesto poseen mejores propiedades que las que presentan los materiales componentes por si solos.

Los componentes del material compuesto no deben disolverse ni fusionarse completamente entre ellos, es decir, los materiales deben poderse identificar por medios físicos, ya que son heterogéneos. El hecho de que los materiales compuestos sean heterogéneos muchas veces hace que también sean anisotrópicos (sus propiedades dependen de la orientación del material de refuerzo), por lo que hace que sus propiedades no serán las mismas en todo su volumen ^[9].

1.2.2 Tipos de materiales compuestos

Los materiales compuestos se pueden clasificar:

a) En función del tipo de matriz:

- Materiales compuestos de matriz metálica (MMC):

Estos materiales tienen una alta resistencia y muy bajo peso

- Materiales compuestos de matriz cerámica (CMC):

Mejores propiedades mecánicas que los materiales cerámicos tradicionales, como la resistencia y la tenacidad, especialmente en rangos de bajas temperaturas.

- Materiales compuestos de matriz polimérica (PMC):

Son los materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y a causa de sus propiedades físicas, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas.

b) En función de la forma del refuerzo:

- Compuestos reforzados por partículas:

En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga.

Los compuestos reforzados con partículas, se subdividen en reforzados con partículas grandes y endurecidas por dispersión.

- Compuestos reforzados por fibras:

Los materiales reforzados por fibras son los composites más importantes desde el punto de vista tecnológico. El objetivo es conseguir materiales con una elevada resistencia a la fatiga y rigidez, a bajas y altas temperaturas, y simultáneamente una baja densidad, por lo que pretende conseguir una mejor relación resistencia-peso. Esta relación se consigue empleando materiales ligeros tanto en la matriz como en las fibras, siempre que estas cumplan con las propiedades mecánicas que se quieren otorgar al composito.

- Compuestos estructurales:

Un material compuesto estructural está formado tanto por materiales compuestos como por materiales homogéneos y sus propiedades no solo dependen de los materiales constituyentes sino de la geometría del diseño de los elementos estructurales.

Se clasifican los compuestos estructurales en: compuestos laminares, estructuras sándwich y estructuras no-laminares.

1.2.3 Características de los materiales compuestos

Las principales características de los materiales compuestos son:

- **Alta resistencia:** Los materiales compuestos tienen una alta resistencia en relación a su peso.
- **Baja densidad:** Los materiales compuestos proporcionan una buena resistencia por unidad de peso, no como en el caso de los metales, ya que su densidad es mayor.
- **Flexibilidad de formas:** Debido a que las fibras de refuerzo se pueden trabajar con mayor facilidad que otros materiales antes del proceso de curado de la matriz, se pueden preparar una gran variedad de formas y acabados.
- **Alta resistencia dieléctrica:** La mayoría de los materiales compuestos son aislantes eléctricos.
- **Gran capacidad de consolidación de partes:** Los materiales compuestos permiten el ensamblaje de componentes, reduciendo así el número de elementos y, por lo tanto, necesitando menor número de uniones.
- **Resistencia a la corrosión:** Esta propiedad viene determinada por el tipo de matriz que se utiliza. De esta manera se puede seleccionar matrices con resistencia a cualquier medio corrosivo.
- **Comportamiento a fatiga:** El comportamiento a la fatiga de los compuestos es bueno. Al ser materiales amorfos, es decir, no tienen una estructura ordenada, no sufren los mismos efectos de fatiga que los metales y su resistencia es mayor.
- **Reducción de costes de mantenimiento:** Al tener una buena resistencia a la fatiga y presentar muy buena resistencia a la corrosión se reducen las tareas de mantenimiento y costes de reparación

1.2.4 Matrices usadas en los materiales compuestos

Las matrices se clasifican según el comportamiento térmico del polímero, se clasifican:

- **Elastómeros:** Son polímeros que poseen cadenas con mucha libertad de movimiento molecular (flexibilidad).

– **Termoestables:** Son polímeros que no pueden fluir por efecto de la temperatura para ser remodelados. Molecularmente hablando tienen una estructura entrecruzada y por lo tanto tienden a ser resinas de mucha rigidez, y al someterlos a temperatura elevada promueve la descomposición química del polímero. A temperatura ambiente son duros y frágiles ^[9].

1.3 Rellenos para polímeros

Son los materiales que se incluyen en la formulación de los polímeros para modificar y mejorar sus propiedades físicas, mecánicas y de proceso. La mayor parte de los polímeros contienen aditivos, que les proporcionan características especiales.

1.3.1 Tipos de rellenos y sus efectos

1.- Rellenos:

- Pueden ser inorgánicos, orgánicos, minerales, naturales o sintéticos.
- Se agregan para varios fines. Uno de los ejemplos más conocidos es la adición de negro de humo al caucho, para conseguir la resistencia mecánica y al desgaste de las cubiertas de automóvil.
- Es más común su uso en resinas termofraguables (melaninas o fenólicas), aunque también se emplean en algunos termoplásticos.
- Dilatadores o extensores: Son rellenos que se agregan en cantidades grandes, y permiten que se produzcan mayores volúmenes de material polimérico con muy poca resina, reduciendo así el costo. Debido a que las propiedades de un plástico dilatado suelen disminuir, su uso se limita a las aplicaciones menos críticas. Ejemplos: carbonato cálcico, sílice y arcilla son extensores de uso frecuente ^[10].

1.4 Descripción del hule sintético

Los elastómeros son una gran familia de polímeros caracterizados por su naturaleza amorfa, su baja temperatura de transición vítrea, la gran capacidad de sufrir deformaciones elásticas sin ruptura, ser blandos y de bajo módulo elástico. Las moléculas de estos materiales

están entrecruzadas por medio de enlaces químicos o formando estructuras torcidas o rizadas, aquí radica la diferencia con los termoplásticos, además de conferirles gran elasticidad (recuperan casi totalmente su forma original), son también insolubles, no funden con excepción de los elastómeros termoplásticos y no pueden ser reciclados ^[11].

1.4.1 Usos del hule sintético

Las aplicaciones más comunes son la elaboración de neumáticos, suelas de zapatos, mangueras para aceites, gasolina, algunos reactivos químicos, juntas herméticas, recubrimientos para reactores y tanques, aislantes para bajas temperaturas, tubos de uso alimentario y médico.

1.4.2 Proceso del hule sintético

Para que un material se considere elastómero es que su estructura molecular sea entrecruzada; a la técnica utilizada con tal fin, se le denomina vulcanización. La vulcanización se realiza mediante una reacción química no reversible a altas temperaturas, y en donde generalmente se añaden compuestos de azufre al elastómero caliente. El azufre une cadenas vecinas formando enlaces entrecruzados.

1.4.3 Propiedades del hule

Un polímero se clasificará como elastómero, si cumple con las siguientes propiedades:

Debe de cristalizar con dificultad: Los elastómeros son sólidos amorfos.

Los elastómeros deben experimentar una gran deformación elástica, para ello la deformación plástica debe retrasarse: El entrecruzamiento entre cadenas, origina una restricción de la movilidad, lo que contribuye a este efecto.

Los enlaces intra-cadena deben rotar relativamente libres: Esta característica facilita la respuesta de las cadenas enrolladas al aplicar un esfuerzo.

Deben estar por encima de la temperatura vítrea: La menor temperatura donde persiste en comportamiento elastomérico, para la mayoría de los materiales está comprendida entre -50 y 90°C ^[11].

1.4.4 Tipos de hule

Hule natural: se deriva de látex que es una sustancia lechosa que sale del árbol de hule; el látex es pegajoso en clima caliente y duro y quebradizo en clima frío, el hule natural hay que vulcanizarlo mezclándolo con azufre y otros componentes para mejorar su resistencia y dureza sin perder elasticidad, el mercado más grande de hule natural es el mercado de las llantas de automóviles, un aditivo importante para estas llantas es el negro de humo, esto refuerza al hule e incrementa la tensión y la resistencia a la abrasión producida, se utiliza también para suelas, forros, sellos, tapicería.

Hule sintético: el tonelaje es 3 veces más grande que es del hule natural; se creó después de la Primera Guerra Mundial debido a la escasez de hule natural. Como muchos de los polímeros su principal fuente es el petróleo.

Dentro de los hules sintéticos existe una gran variedad de productos de acuerdo con los elementos que se agregan para mejorar su propiedades mecánicas y físicas, de estos se producen mangueras, llantas, neumáticos, bandas transportadoras, empaques, aislantes de cable, sellos, parachoques de automóviles.

Los elastómeros se pueden clasificar de acuerdo a su composición química, algunos ejemplos son:

Grupo R (caucho): La cadena principal se forma de carbono, hidrógeno y dobles enlaces, algunos ejemplos son el caucho natural, el poliisopreno, polibutadieno, polietileno, caucho estireno-butadieno.

Grupo M (Metileno): La cadena principal está saturada y formada por átomos de carbono e hidrógeno, ejemplo el caucho acrílico, caucho etileno-propileno, polietileno clorado.

Grupo O: La cadena contiene además átomos de oxígeno, como el caucho de epiclorohidrina ^[11].

Los tipos de hule más usados son: Hule butadieno, hule cloropropeno, hule propileno, hule isopreno, hule nitroso, poliuretano, silicones y hule estireno-butadieno ^[12].

1.5 Polímeros elastómeros

Elastómeros, son sustancias constituidas por macromoléculas lineales unidas entre sí transversalmente, por puentes de enlace (reticulación suelta).

En los elastómeros o cauchos las cadenas de polímero se encuentran enrolladas y retorcidas de forma arbitraria, al azar, lo que les confiere gran flexibilidad para permitir que el material sea capaz de soportar deformaciones muy grandes.

El proceso de curado por el que estos polímeros son entrecruzados se suele conocer como vulcanización.

Son materiales muy tenaces, resistentes a aceites y grasas, al ozono, y presentan buena flexibilidad a bajas temperaturas; de hecho, todos los elastómeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores a la temperatura ambiente. Presentan, sin embargo, algunas de las desventajas de los termoestables: requieren un procesado lento, lo que consume grandes cantidades de tiempo y energía.

Esto ha llevado a que en los últimos años se haya desarrollado un grupo de elastómeros conocidos como elastómeros termoplásticos (TR). Estos elastómeros termoplásticos pueden estar reticulados de forma química o física.

- Químicamente: la reticulación se deshace a temperaturas altas, convirtiéndose en termoplásticos amorfos o semicristalinos que, cuando la temperatura sigue aumentando, adquieren consistencia termoplástica. Tiene, por tanto, el comportamiento de uso de los elastómeros y el comportamiento de fusión de los termoplásticos.
- Físicamente: consiste por lo general en una mezcla de una matriz termoplástica, generalmente PP, mezclada con un caucho, por lo general EPDM (caucho de etileno-propileno-monómero de dieno). En este caso, la matriz termoplástica permite que el material funda y sea moldeado, mientras que las partículas de caucho contribuyen dando tenacidad y elasticidad al material.

En general la capacidad de deformación de los elastómeros termoplásticos es menor que la de los demás elastómeros (elastómeros permanentes) ^[13].

1.6 Generalidades del copolímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)

1.6.1 Copolímeros en bloque de estireno-butadieno (SBS)

SBS es un elastómero termoplástico obtenido por polimerización aniónica que generalmente utiliza butil-litio como iniciador. Este es un copolímero tribloque en donde los bloques exteriores son de poliestireno y el bloque central es una cadena de polibutadieno, la representación estructural como se muestra en la figura 1.1 ^[14].

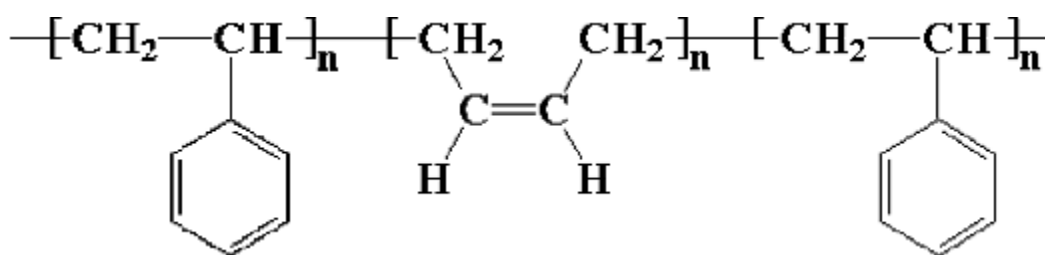


Figura 1.1 Representación estructural de la cadena SBS.

Los copolímeros en bloque de estireno-butadieno se obtienen cuando la polimerización se realiza en solución, y suelen presentar una estructura telebloque, formada por un bloque central de polibutadieno, a cada uno de cuyos extremos se une un bloque de poliestireno. Es por ello que a estos materiales se les denomina SBS, aunque también pueden presentar estructura dibloque (SB). En la figura 1.2 se muestran las estructuras en telebloque de estos copolímeros, que pueden ser tanto lineales como radiales ^[15].

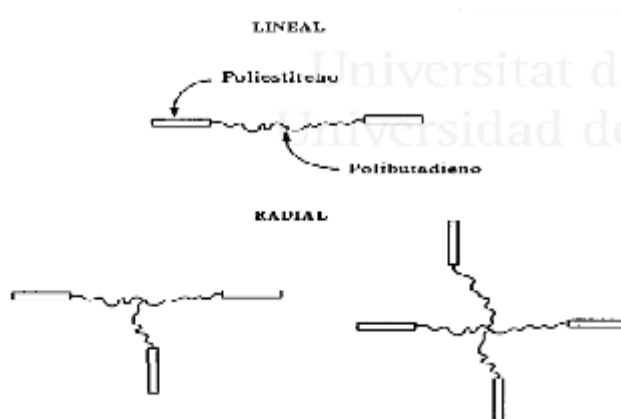


Figura 1.2 Estructuras telebloque radial y lineal de los copolímeros en bloque de SBS.

Debido al carácter inmiscible de los bloques de polibutadieno y de poliestireno, los copolímeros de SBS son sistemas difásicos cuya morfología está determinada, entre otros factores, por el contenido en cada comonomero. En el caso de contenidos de estirenos bajos, los bloques de polibutadieno forman una fase continua elastomérica, mientras que los bloques de poliestireno se asocian en dominios formando la fase discreta en forma de esferulitas. Un incremento del contenido de estireno conduce a la formación de dominios cilíndricos, y para contenidos superiores, laminillas alternadas de polibutadieno y poliestireno. Si el contenido en estireno es suficientemente elevado, se obtienen estructuras en las que el poliestireno forma la fase continua y el polibutadieno la fase discreta, con dominios en forma de cilindros o de esferas. La figura 1.3 representa la morfología del SBS.

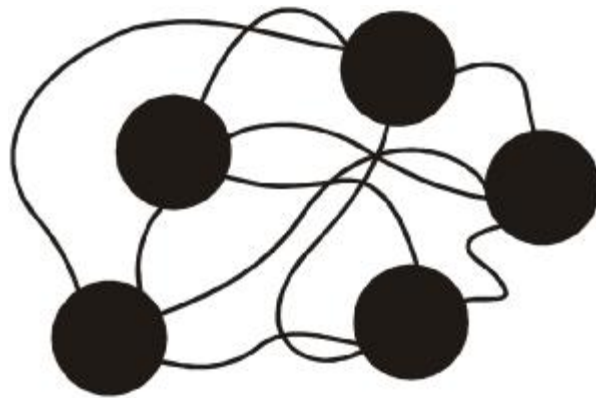


Figura 1.3 Esquema de la morfología de SBS.

Los copolímeros de SBS más utilizados son aquellos que presentan una fase continua de polibutadieno en la que se encuentran inmersos los dominios de poliestireno. El efecto de esta estructura es que estos sistemas se comportan como cauchos vulcanizados, a pesar de no estarlo, pues los bloques de poliestireno asociados actúan como puntos de reticulación. Pero al mismo tiempo mantienen su carácter termoplástico, ya que cuando se supera la temperatura de transición vítrea (temperatura a la que las cadenas de polímero comienzan a tener movilidad) del poliestireno, los bloques de poliestireno dejan de permanecer asociados, de manera que el material puede fluir. Es por esto que este tipo de materiales reciben nombre de elastómeros termoplásticos.

Debido a la existencia de dos fases separadas, estos materiales presentan dos transiciones vítreas, una corresponde al bloque de poliestireno y la otra asociada al de polibutadieno. El límite de utilización a alta temperatura viene impuesto por la temperatura de transición vítrea (T_g) de las cadenas poliestirénicas, que aumenta con el peso molecular. Por otra parte, estos materiales serán flexibles y no tendrán carácter frágil siempre que la temperatura de trabajo sea superior a T_g de polibutadieno.

Las propiedades del copolímero dependen de la proporción butadieno/estireno, del peso molecular y de la estructura.

La relación butadieno/estireno influye en la dureza, módulo, resistencia al desgarre y a la tracción, que mejoran al aumentar el contenido en estireno. También influye la longitud de los bloques: si los bloques de PS tienen peso molecular excesivamente bajo, el polímero correspondiente presenta mala resistencia a la tracción. Cuando los bloques de polibutadieno tienen alto peso molecular, el material presenta mala procesabilidad. Por otra parte, la naturaleza insaturada del polibutadieno hace al polímero susceptible del ataque por ozono ^[15].

Los valores típicos de algunas propiedades de la SBS se muestran en la Tabla 1.1:

Tabla 1.1 Valores medios de las propiedades físicas de SBS.

| PROPIEDADES | SBS |
|--|------------|
| Densidad (g / cm³) | 1.1 |
| Absorción de agua (%) | 0.07 |
| Tensión máxima (Mpa) | 20 - 40 |
| Módulo de elasticidad (GPa) | 1.1 - 1.55 |
| Temperatura máxima de trabajo (° C) | 59 - 65 |

Al ser un caucho duro, el SBS se utiliza para la fabricación de suelas de zapatos y otras aplicaciones donde la durabilidad es un factor importante. Debido a que la composición y la

estructura de SBS, también es ampliamente utilizado en mezclas de polímeros como un agente compatibilizante entre polímeros inmiscibles y tenacificador como algunas mezclas. Se han realizado muchos estudios para mejorar las propiedades mecánicas de SBS [15].

1.6.2 Síntesis química del SBS

El SBS se obtiene por medio de una polimerización aniónica viviente. Una polimerización viviente es la que tiene lugar sin reacciones de terminación, es decir, que una vez que el monómero en el reactor ha sido agotado y se ha transformado en polímero, las cadenas poliméricas aún se encuentran activas. Si se colocara más monómero dentro del reactor, se añadiría al polímero, haciéndolo más grande.

Para obtener una cadena de poliestireno viviente se polimeriza el monómero estireno como antes ya se había mencionado, con un iniciador aniónico como el butil-litio. En la figura 1.4 se muestra la reacción de polimerización.

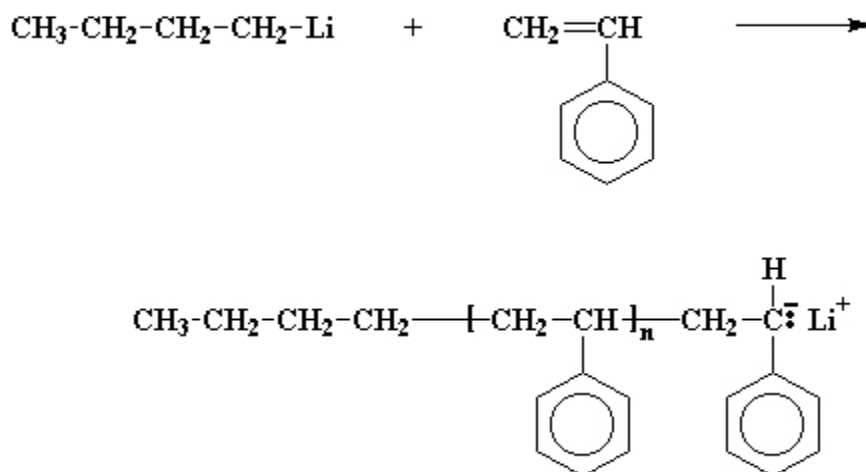


Figura 1.4 Reacción de polimerización.

Al agregar el segundo monómero (butadieno), éste se adicionará al polímero. En la figura 1.5 se ilustra la formación de copolímero activo.

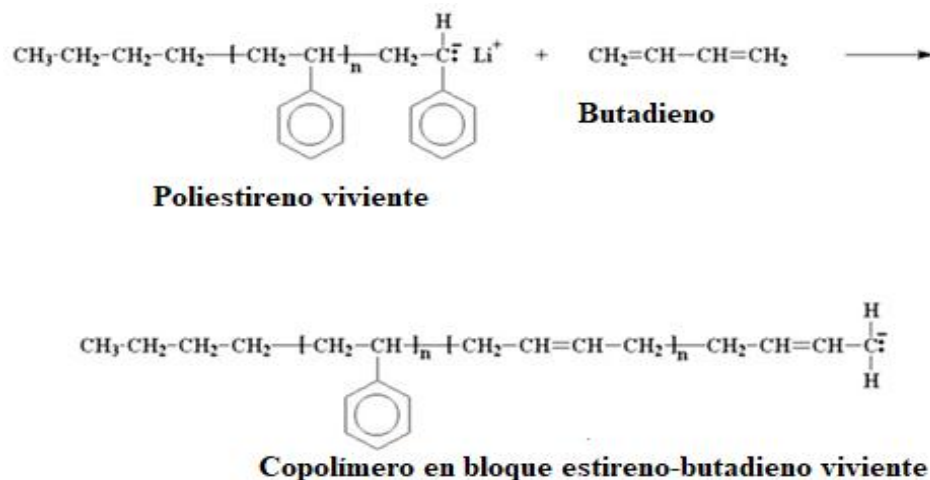


Figura 1.5 Formación de copolímero activo.

Esto da un copolímero en bloque estireno-butadieno vivo. Posteriormente se lo hace reaccionar con un compuesto llamado diclorodimetilsilano. En la figura 1.6 se muestra el desarrollo de la cadena aniónica.

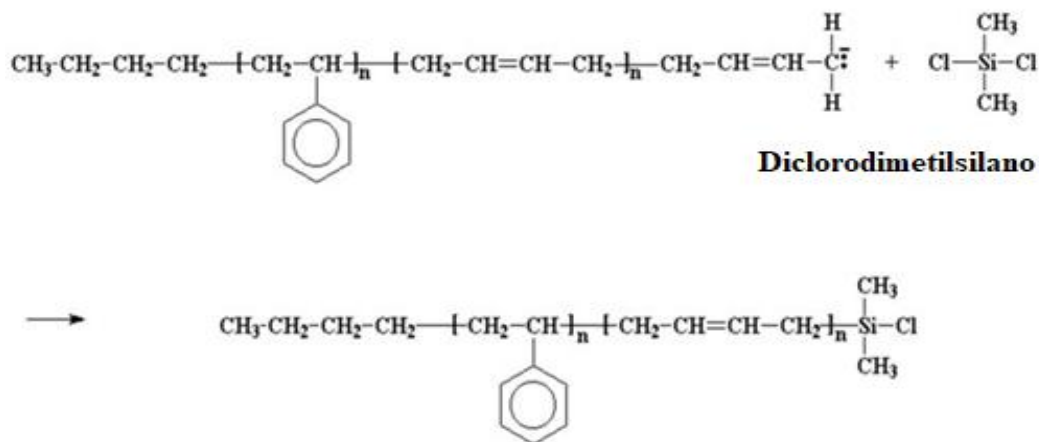


Figura 1.6 Cadena aniónica.

La cadena aniónica viviente expulsa un átomo de cloro del silano y obtenemos un polímero que termina en clorosilano para que el polímero ya no sea más viviente. Con esto se consigue que el homopolímero poliestireno viviente reaccione con el polímero terminado en clorosilano, de igual forma en que lo hizo el copolímero estireno-butadieno con el diclorodimetilsilano. Esto da el copolímero en tribloque como se puede observar en la figura 1.7 [16].

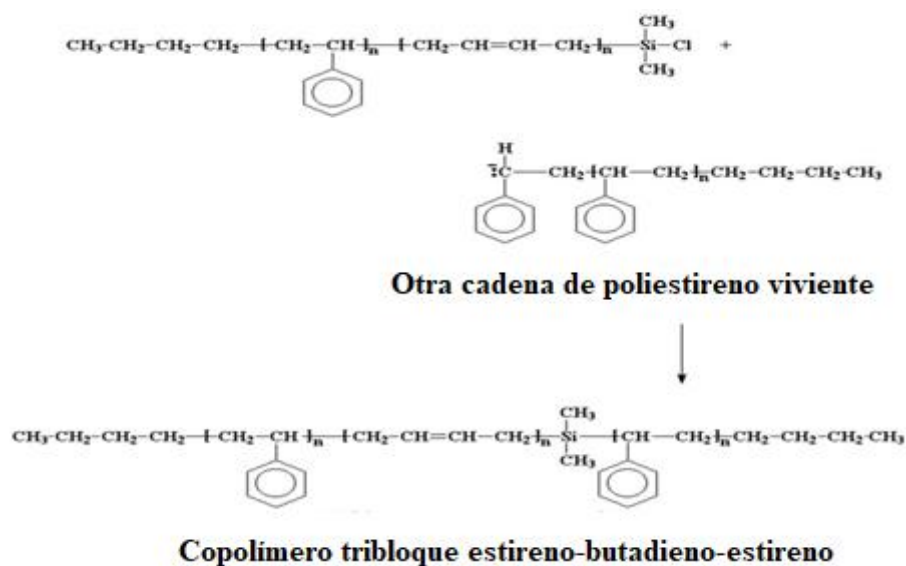


Figura 1.7 Obtención del SBS.

1.6.3 Propiedades del SBS

Las propiedades del copolímero dependen de la proporción butadieno/estireno, del peso molecular y de la estructura. La relación butadieno/estireno influye en la dureza, módulo, resistencia al desgarre y a la tracción que mejoran al aumentar el contenido en estireno. También influye la longitud de los bloques: si los bloques de PS tienen peso molecular excesivamente bajo, el polímero correspondiente presenta mala resistencia a la tracción. Cuando los bloques de polibutadieno tienen alto peso molecular, el material presenta mala procesabilidad.

La mayoría de las propiedades físicas mejoran al aumentar el peso molecular del polímero, aunque a veces puede disminuir la fluidez [14].

El SBS ofrece un excelente coeficiente de fricción superficial, poca deformación permanente, una gran resistencia a la tracción, excelente comportamiento a bajas temperaturas, procesabilidad y buenas propiedades eléctricas ^[16]. En la tabla 1.2 se muestran las propiedades del polímero y el método de prueba.

Tabla 1.2 Propiedades de SBS.

| Propiedades del Polímero | Método de prueba | Unidad | Valores típicos (2) |
|----------------------------|------------------|------------|---------------------|
| Estireno | Método Dexco | % en peso. | 29 |
| Contenido Dibloque | Método Dexco | % en peso. | <1 |
| Índice de fluidez (3) | ASTM D 1238 | dg / min | 12 |
| Viscosidad en solución (4) | ASTM D 2196 | Cps | 400 |
| Volátiles | Método Dexco | % en peso. | 0.4 |
| Ceniza | ASTM D 1416 | % en peso. | 0.8 |
| Propiedades físicas | | | |
| Resistencia a la tracción | ASTM D 412 | PSI (MPa) | 4800 (33.1) |
| Módulo | ASTM D 412 | PSI (MPa) | 530 (3.7) |
| Alargamiento a la rotura | ASTM D 412 | % | 1100 |
| Dureza (5) | ASTM D 2240 | Shore A | 65 |
| Peso específico | ASTM D 792 | | 0.94 |

El SBS pertenecen a la clase de elastómeros termoplásticos que poseen las propiedades mecánicas del caucho a temperatura ambiente y las capacidades de procesamiento de termoplásticos. La mayor parte de los cauchos son difíciles de procesar, porque están entrecruzados. El SBS y otros elastómeros termoplásticos son similares al caucho sin ser entrecruzados, por lo que resulta sencillo procesarlos para lograr formas útiles, pues su punto de fusión esta entre 160-200°C (320-400°F).

1.7 Definición queratina como refuerzo

La queratina es una proteína resistente, insoluble, no es reactiva químicamente, y es adecuada para estar expuesta a condiciones ambientales severas; además de que sus fibras son flexibles y después de repetidas deformaciones se recuperan presentando solo pequeños cambios en sus propiedades. Lo que la distingue de otras proteínas es la cisteína un

aminoácido que contiene azufre, lo que provoca que las cadenas de queratina se encuentren unidas por enlaces bisulfuro proporcionándoles gran estabilidad física y química. Esta proteína puede presentarse principalmente de dos maneras: enrollada de forma helicoidal (alfa-queratina); mediante la aplicación de agentes reductores los puentes bisulfuros se rompen generando beta-queratina (queratina blanda).

La presencia de queratina mejora las propiedades mecánicas de los materiales.

La queratina alfa presenta en sus cadenas de aminoácidos restos (monómeros) de cisteína, los cuales constituyen puentes disulfuro, lo que se denomina grupo cistina. Los puentes disulfuro proporcionan la rigidez y resistencia a la queratina alfa. Así, existe mayor cantidad de enlaces cistina (disulfuro) en regiones estructurales de los cuernos de un animal y en las uñas o en el pelo. La queratina alfa se encuentra en pelos, cuernos, uñas, entre otros.

La queratina beta no presenta cisteína, o lo hace en muy baja proporción, por lo tanto contiene pocos entrecruzamientos intermacromoleculares a través de puentes disulfuro (cistina). Sin embargo la queratina de tipo beta, presenta mayor proporción de plegamientos de forma lámina- β . La alta cohesión dada por el gran número de asociaciones por puentes de hidrógeno de las láminas- β , hace que la presencia de queratina- β resulte en materiales de gran resistencia tales como la seda de araña. Las queratinas- α pueden presentar también láminas- β , aunque en menor proporción que las queratinas- β . Así mismo las queratinas- β presentan también hélices- α . Esto hace que esta clasificación de las queratinas sea controvertida.

1.7.1 Función estructural de la queratina

La queratina es una proteína con una estructura secundaria. Es decir, la cadena macromolecular con cierta estructura primaria (o secuencia), se pliega sobre sí misma, adquiriendo tres dimensiones, como se ilustra en la figura 1.8. Esta estructura puede ser de tipo helicoide, llamándose así proteína α -hélice o de forma laminar o lámina- β . Las interacciones intermoleculares de tipo puentes de hidrógeno, fuerzas hidrofóbicas, o enlaces salino, como los dados entre los aminoácidos ácido glutámico y lisina, mantienen unidos los aminoácidos de distintas hebras o segmentos macromoleculares de la proteína. La

capacidad de transferencia de carga a través de los enlaces intermoleculares hace de las queratinas unos buenos biomateriales estructurales, con buenas propiedades mecánicas [17].

Hélice alfa: un puente de H entre el CO de un aminoácido y el NH del cuarto aminoácido (i+4) por detrás

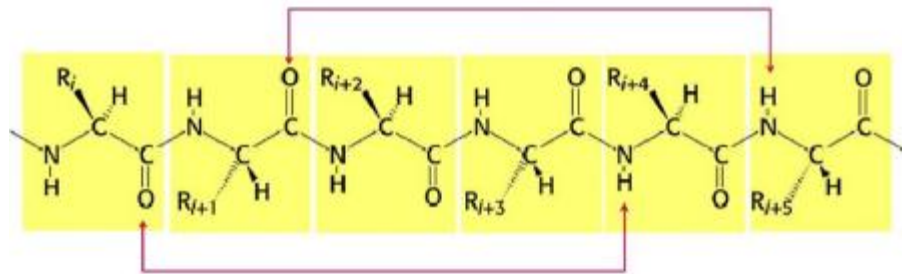


Figura 1.8 Estructura secundaria: α -Queratina.

1.7.2 Propiedades de la queratina

Una de las propiedades más interesantes de la queratina es que es muy difícil de disolver. La causa de que no se pueda disolver con facilidad es que contiene un elemento llamado disulfuro de cisteína. Este componente crea puentes en forma de aspas que son tremendamente fuertes. En la formación de estas aspas también intervienen los átomos de azufre que ayudan a hacer la queratina de difícil disolución.

Dependiendo de cuánto disulfuro y azufre tenga la queratina, ésta será más o menos fuerte, es decir, será más o menos rígida. Por ejemplo, en el caso de los cuernos de los animales, los colmillos o los cascos de los caballos, la cantidad de disulfuro de cisteína es alto [17]. En la figura 1.9 se ilustra de manera compleja la estructura de la queratina y los grupos funcionales que contienen dicha proteína.

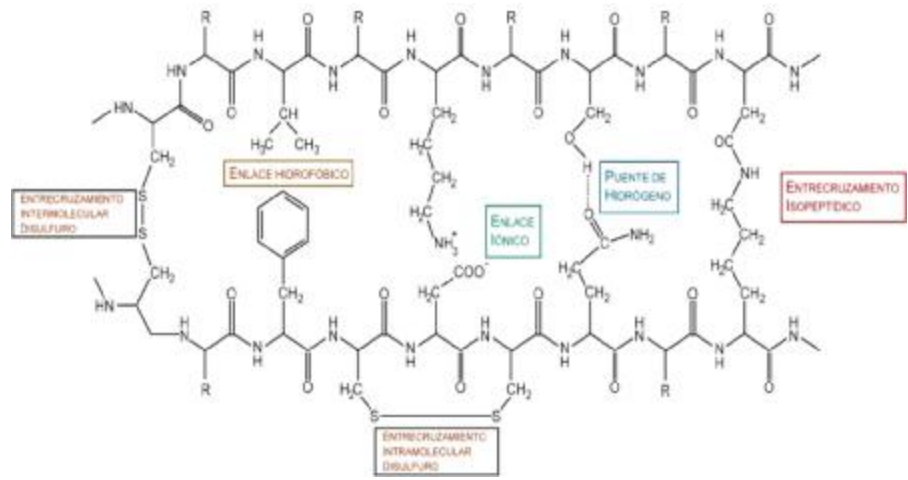


Figura 1.9 Estructura general de la queratina.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1 Materiales

- Elastómero tipo SBS 411
- Elastómero tipo SBS 501
- Óxido de zinc
- Queratina de pluma de pollo

2.1.1 Información del copolímero SBS 411

El elastómero que se utilizó para el desarrollo de este proyecto es un copolímero termoplástico con un contenido de butadieno/estireno 70/30 estructura radial, preparado por medio de un proceso de polimerización en solución presentado en forma de pellets porosos comercialmente denominado Solprene 411 producto de Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. En la siguiente tabla 2.1 se mencionan las propiedades del copolímero utilizado^[18].

Tabla 2.1 Propiedades de SBS S-411.

| Propiedades del Polímero | Valor Típico | Método Ensayo |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| Viscosidad en tolueno 25%, Pa-s | 18.5 | MA 04-3-064 |
| Viscosidad en tolueno 5.23%, cSt | 26 | MA 04-3-003 |
| Materia volátil, % | 0.4 | ASTM D-5668 |
| Índice Amarilleamiento | 2 | ASTM E-313 |
| Estireno total (sobre polímero), % | 30 | ASTM D-5775 |
| Insolubles en tolueno, malla 325, % | < 0.1 | MA 04-3-018 |
| Cenizas, % | 0.4 | ASTM D-5667 |

| Propiedades del Polímero | Valor Típico | Método Ensayo |
|--|---------------------|----------------------|
| En membrana estancas el agua (100/200 betún +12% polímero) | | |
| Temperatura Anillo& Bola, °C | > 130 | ASTM D-36 |
| Penetración a 25 °C, dmm | < 50 | ASTM D-5-86 |
| Viscosidad a 180°C, cP | 2200 | --- |
| Flexibilidad en frio, °C | < -30 | MA 04-5-009 |

2.1.1.1 Aplicaciones del hule SBS 411

Las principales áreas de aplicación de los hules tipo SBS 411 son las siguientes:

- Modificación de betunes
- Calzado
- Artículos técnicos
- Modificación de plásticos
- Adhesivos

2.1.2 Información del copolímero SBS 501

El otro elastómero que se utilizó para el desarrollo de este proyecto es un copolímero termoplástico con un contenido de butadieno/estireno 69/31 estructura lineal, preparado por medio de un proceso de polimerización en solución presentado en forma de pellets porosos comercialmente denominado Calprene 501 producto de Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.

Una de sus características principales de este polímero según la hoja técnica es que tiene una alta porosidad y fácil dispersión. En la siguiente tabla 2.2 se mencionan las propiedades del copolímero utilizado^[19].

Tabla 2.2 Propiedades de SBS C-501.

| Propiedades del Polímero | Valor Típico | Método Ensayo |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| Viscosidad en tolueno 25%, Pa-s | 5 | MA 04-3-064 |
| Viscosidad en tolueno 5,23% cSt | 13 | MA 04-3-003 |
| Materia volátil, % | 0.4 | ASTM D-5668 |
| Color Hunterlab | 2 | ASTM D-1925-70 |
| Estireno total (sobre polímero), % | 31 | ASTM D-5775 |
| Dureza, °Shore A | 76 | ASTM D-2240 |
| Insolubles en tolueno, malla 325, % | < 0.1 | MA 04-3-018 |
| Cenizas, % | < 0.35 | ASTM D-5669 |

| Propiedades del Polímero | Valor Típico | Método Ensayo |
|--|---------------------|----------------------|
| En membrana estancas el agua (100/200 betún +12% polímero) | | |
| Temperatura Anillo& Bola, °C | > 115 | ASTM D-36 |
| Penetración a 25 °C, 1/10 mm | < 55 | ASTM D-5-86 |
| Viscosidad a 180°C, cP | 1600 | --- |
| Flexibilidad en frio, °C | < -35 | MA 04-5-009 |

2.1.2.1 Aplicaciones del hule SBS 501

Las principales áreas de aplicación de los hules tipo SBS 501 son las siguientes:

- Modificación de betunes
- Calzado
- Artículos técnicos
- Modificación de plásticos
- Adhesivos

2.1.3 Descripción del óxido de zinc (ZnO)

Para mejorar el desempeño físico del polímero reforzado con proteína natural se empleó como agente compatibilizante en la matriz polimérica SBS-queratina. El ZnO es un polvo blanco insoluble en agua, y es comúnmente usado como aditivo en diversos materiales y productos, como, por ejemplo: caucho, plásticos, cerámicas, adhesivos, entre otros. El compuesto posee un peso molecular de 81.39g/mol, una densidad de 5.606 g/ml y su punto de fusión es de 1975°C, donde comienza a descomponerse.

Una habilidad del ZnO es que puede operar en ambientes más difíciles y es resistente a la radiación. Posee una combinación atractiva de propiedades ópticas, piezoeléctricas, piroeléctricas, sensoriales y magnéticas, además de algunas otras propiedades relacionadas con su estructura que le confieren una estabilidad térmica y química. En la siguiente tabla 2.3 se muestran algunas propiedades físicas del ZnO.

Tabla 2.3 Propiedades del Óxido de zinc.

| Propiedad | Valor |
|---------------------|------------------|
| Prueba | 99.9% |
| Forma | Polvo |
| Tamaño de partícula | <5 μm |

2.2 Procedimiento de preparación de materiales

2.2.1 Obtención del raquis de la pluma de pollo

Las plumas de pollo se obtuvieron de un rastro local en Altamira, Tamaulipas.

El raquis se obtuvo de la pluma de pollo, posteriormente se hizo un lavado con agua y finalmente un secado expuesto al sol de dos días. La separación del raquis y de las barbas se realizó con tijeras, se procedió a cortar en trozos el raquis en forma cilíndrica con una longitud aproximada de 4.4 mm y un rango de diámetro de 0.28 a 2.87 mm, posteriormente estos

pequeños trozos fueron molidos en una pica lica T-fal en tiempos de 45s. Finalmente el polvo se tamizo en una malla tamaño 25 y con un tamaño de partícula de 707 micrones.

En la figura 2.1 se muestra el proceso de manera visual desde el comienzo de la obtención completa de la pluma pollo hasta adquirir en polvo la queratina de la pluma de pollo.



Figura 2.1 Metodología empleada para la obtención del raquis molido.

2.2.2 Preparación de materiales compuestos SBS/queratina y SBS/ZnO/queratina

La sección donde sucede el proceso de mezclado de dos corrientes de fluidos, es llamada cámara de mezcla, o mezclador. Este tipo de dispositivo solo se emplea en los sistemas continuos o circulantes para la mezcla completa de fluidos miscibles.

Funcionamiento:

Es un equipo en el cual ingresan más de una corriente de fluido (gas ideal o vapor), que luego de mezclarse, salen bajo un mismo estado. La condición de funcionamiento para este equipo, es que las presiones de entrada deben ser iguales a la presión de salida. La cámara de mezcla funciona en régimen permanente y es adiabática [20].

La segunda secuencia para la obtención de los materiales compuestos fue la preparación de las mezclas en un equipo cámara de mezclado *intelli-Torque Plasti-Corder/reómetro* marca *C.W. Brabender Instruments PL2000* como se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Cámara de mezclado empleada en la preparación de los materiales.

Para llevar a cabo el mezclado se probaron dos tipos de hule y se le adiciono como refuerzo la queratina de la pluma de pollo en tres diferentes concentraciones (1, 3 y 5 PHR), en la operación de dicho equipo se varió la temperatura y la velocidad de mezclado (dos niveles) utilizando para el SBS 411 una temperatura de 90°C y una velocidad de 30 y 50 rpm y para el SBS 501 una temperatura de 130°C con una velocidad de 50 y 70 rpm en un tiempo total de mezclado de 20 minutos. Se evaluó la adición del óxido de zinc (ZnO) como agente compatibilizante a una concentración fija de 1 PHR.

Los productos generados en la cámara de mezclado se prepararon para elaboración de placas y posteriormente ser caracterizados, un ejemplo del resultado de estas mezclas se puede observar en la figura 2.3.



Figura 2.3 Aspecto de los materiales compuestos obtenidos (a) compuestos SBS 411/queratina, (b) compuestos SBS 411/ZnO/queratina.

2.2.2 Elaboración de placas de los materiales compuestos SBS/queratina y SBS/ZnO/queratina

La tercera secuencia contemplada para la obtención de los materiales compuestos fue la preparación de placas donde se utilizó una prensa hidráulica marca Dake, como se ilustra en la figura 2.4.



Figura 2.4 Prensa hidráulica empleada en la preparación de placas.

Este equipo se operó a dos diferentes temperaturas de prensado, para el SBS 411 se manejó una temperatura de 410°F y para el SBS 501 a 350°F, con tres diferentes presiones y cada presión con su respectivo tiempo, se empezó con una presión de 0 toneladas en un tiempo de 20 minutos, posteriormente una presión de 5 toneladas con un tiempo de 10 minutos y finalmente una presión de 8 toneladas con un tiempo de 8 minutos. El espesor de las placas fue de 1/8". En la figura 2.5 se observa un ejemplo de la elaboración de placas de algunos materiales.



(a)



(b)

Figura 2.5 Aspecto de las placas de materiales compuestos (a) compuestos SBS 411/queratina, (b) compuestos SBS 411/ZnO/queratina.

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Análisis Termogravimétrico

El comportamiento térmico de un polímero es muy importante, ya que en base a estas propiedades se pueden definir las aplicaciones y el rendimiento de un material. Para los polímeros con refuerzo se hace necesario identificar el efecto sobre estas propiedades de la matriz.

La Termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

Las aplicaciones de la termogravimetría son:

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Estudios composicionales.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas ^[21].

La estabilidad térmica de los dos tipos de SBS puros y los materiales compuestos SBS/queratina, SBS/ZnO/queratina se observó utilizando un analizador termogravimétrico (TGA) SDT TA-Instruments Q-600 con atmósfera de nitrógeno y flujo de 100 ml/min en un rango de temperatura de 30 a 600°C, la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min, utilizando 10 ± 2 mg de muestra para el análisis. En la figura 2.6 se puede observar el equipo que se operó para esta técnica.



Figura 2.6 Equipo TGA TA-Instruments Q-600.

2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. Es la técnica de medición más popular para detectar transiciones endotérmicas y exotérmicas, como la determinación de temperaturas de transformación y la entalpía de sólidos y líquidos como una función de la temperatura. Por ello, tanto la muestra como la referencia se mantienen casi a la misma temperatura durante todo el experimento y el flujo de calor podrá ser medido.

Puede ser utilizada para medir varias propiedades características de una muestra. Es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización, así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g). La técnica DSC puede ser también utilizada para estudiar medidas de capacidad calorífica, es decir fenómenos de relajación estructural, estabilidad térmica de los materiales, la cinética de cristalización de los materiales, la oxidación [22].

Esta técnica es de sumo interés porque permite estudiar que ocurre cuando un polímero es calentado además de conocer las transiciones térmicas del mismo, lo cual significa los cambios que tienen lugar en un polímero.

Para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) se obtuvieron los análisis mediante el equipo Perkin Elmer DSC 8000 como se ilustra en la figura 2.7. Se realizó un barrido de temperatura de -100°C a 200°C con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un ambiente nitrógeno con un flujo de $20\text{ ml}/\text{min}$.



Figura 2.7 Equipo PerkinElmer DSC 8000.

En la figura 2.8 se puede observar cómo se prepararon las capsulas empleadas en este equipo, obtenidas por medio de una pequeña prensa, utilizando $10 \pm 2\text{ mg}$ de muestra para el análisis.



(a)



(b)

Figura 2.8 (a) Preparación de las pastillas empleadas en el equipo DSC, (b) Prensa para preparación de capsulas.

2.3.3 Análisis Mecánico Dinámico

El análisis mecánico dinámico es una técnica que involucra la aplicación de un pequeño ciclo de deformación en una muestra y se mide el esfuerzo resultante, o de manera equivalente, se aplica un ciclo de esfuerzo en una muestra y se mide la deformación resultante. En la mayoría de los instrumentos comerciales de DMA, la deformación es la variable controlada, mientras que se mide el esfuerzo resultante ^[23].

Los datos se usan para calcular el desfase calculado como la tangente del cociente entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento y conocido como factor de pérdida. El DMA es mucho más sensible que otros métodos y por ejemplo permite medir la temperatura de transición vítrea de materiales con rellenos o capas delgadas de substratos que son difíciles de medir mediante DSC.

Para medir las propiedades mecánicas-dinámico (DMA) se utilizó un TA-Instruments Q-800 (figura 2.9), primeramente, se cortaron muestras con medidas de 20.0 x 14.0 x 3.0 mm

(Figura 2.10), y se sujetaron con mordaza dual cantiléver, el barrido de temperatura fue de -100°C a 200°C, velocidad de calentamiento de 5°C/min, 1 Hz de frecuencia y 2 μm de amplitud.

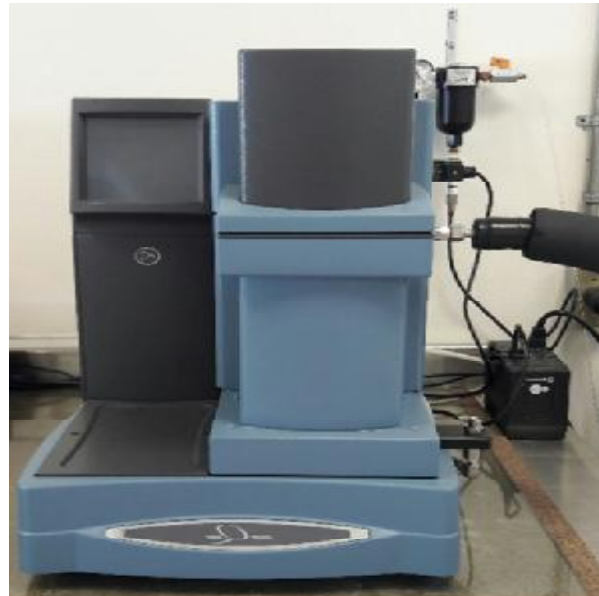


Figura 2.9 Equipo DMA TA-Instruments Q-800.



Figura 2.10 Placas obtenidas de las cuales se obtuvieron las muestras para DMA.

2.3.4 Difracción de rayos X

Es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. Determina la estructura detallada de un material, es decir, permite conocer la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas que lo forman. Debido a este ordenamiento se puede determinar propiedades tanto físicas como químicas de los materiales [24].

La cristalinidad se refiere al grado de orden estructural en un sólido. En un cristal, los átomos o moléculas están dispuestos de forma regular. La cristalinidad hace un material fuerte, pero también lo hace quebradizo. Un polímero completamente cristalino sería demasiado frágil para ser utilizado como plástico. Las regiones amorfas dan una tenacidad del polímero, es decir, la capacidad de doblarse sin romperse [25].

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para obtener información acerca del patrón de dispersión de la queratina en matriz polímero SBS-Queratina con y sin ZnO. Las pruebas fueron realizadas en un difractor de rayos X, Empyrean en un rango de 5 a 90°C en la escala de 2θ y una temperatura de 298°K.

2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM), se utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra [26].

Las muestras se analizaron con un microscopio electrónico de barrido TM-1000 de Hitachi operado a 15 KV con un detector de electrones retrodispersados.

La pluma de pollo se compone de tres unidades distintas: el raquis, el eje central de la pluma que recorre toda la longitud de pluma a la que están unidas las estructuras secundarias llamadas barbas y las estructuras terciarias conocidas como barbuls.

En este proyecto solamente se utilizó el raquis. La longitud del raquis varía dependiendo la posición de la muestra de la pluma en el cuerpo del pollo. Las longitudes del raquis son de aproximadamente 1-150 mm. Esta técnica permite observar a nivel microscópico la superficie de los materiales, así como el comportamiento y dispersión de la queratina en la matriz polimérica.

2.4 Diseño de experimentos

Para llevar a cabo el mezclado se probaron dos tipos de hule adicionándole como refuerzo la pluma de pollo en tres diferentes concentraciones, variando la velocidad de mezclado (dos niveles) y se evaluó la adición del óxido de zinc (ZnO) como agente compatibilizante en los materiales compuestos a una concentración fija de 1 PHR. Otra de las variables independientes involucradas en la experimentación fue la secuencia de incorporación del relleno y del agente en la matriz SBS. Primero se incorporaron los SBS posteriormente el agente compatibilizante (ZnO) y finalmente el relleno (queratina). Para la matriz SBS-queratina el mezclado se inició primero con la incorporación de los SBS y enseguida con la queratina. Esta secuencia se debe a que, al introducir todos los compuestos juntos daba como resultado una mezcla de color muy oscuro casi quemada y mejor se optó por hacer la incorporación por separado dando como resultado una mezcla homogénea. En la tabla 2.4 se representa la matriz experimental donde pueden visualizarse todas las variables independientes de la experimentación.

Tabla 2.4 Matriz experimental de muestras SBS/queratina y SBS/ZnO/queratina.

| SBS | Sin ZnO | | | | | Con ZnO | | | | |
|---------------------|----------------------|---|---|------------------------|----|----------------------|---|---|------------------------|----|
| | Pluma de pollo (PHR) | | | Vel. de mezclado (rpm) | | Pluma de pollo (PHR) | | | Vel. de mezclado (rpm) | |
| Solprene 411 | 1 | 3 | 5 | 30 | 50 | 1 | 3 | 5 | 50 | 70 |
| Calprene 501 | 1 | 3 | 5 | 30 | 50 | 1 | 3 | 5 | 50 | 70 |

PHR (partes por cien de resina)

CAPÍTULO III
RESULTADOS
Y
DISCUSIONES

1 Preparación de los materiales compuestos del SBS/queratina y SBS/ZnO/queratina en la cámara de mezclado

La preparación de los materiales compuestos se realizó en una cámara de mezclado con una capacidad máxima de 60g, velocidad máxima de torque de 150 rpm y temperatura máxima de operación de 400°C. A pesar de que la cámara de mezclado tiene una capacidad límite de 60g, es recomendable llenar menos del 90% del volumen admisible para evitar la saturación del compartimiento y favorecer un mezclado adecuado. Por esta razón los materiales compuestos se prepararon en cargas máximas de 45g en total (SBS/queratina, SBS/ZnO/queratina).

A continuación, se presentan los cálculos que se realizaron para obtener las concentraciones que se usaron para este proyecto. En la tabla 3.1 se muestran los resultados de dichos cálculos.

Se utilizó el 70% de la capacidad de la cámara más la suma del relleno y el agente compatibilizante para que no hubiera problemas de saturación del llenado de dicho equipo. Los cálculos se hicieron en base a PHR (partes por cien de resina).

Cálculo de la cantidad de SBS

$$\begin{array}{r} 70\% \text{ ————— } 100\% \\ x \text{ ————— } 60 \text{ g} \end{array}$$

Cálculo de concentraciones de queratina (1, 3 y 5 PHR)

$$\begin{array}{r} 1 \text{ PHR ————— } 100\% \\ x \text{ ————— } 42 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 3 \text{ PHR ————— } 100\% \\ x \text{ ————— } 42 \text{ g} \end{array}$$

$$5 \text{ PHR} \text{ ————— } 100\%$$

$$x \text{ ————— } 42 \text{ g}$$

Cálculo de concentración de ZnO (1 PHR)

$$1 \text{ PHR} \text{ ————— } 100\%$$

$$x \text{ ————— } 42 \text{ g}$$

Tabla 3.1 Datos y cálculos para la preparación de los materiales compuestos.

| Sin ZnO | | | Con ZnO | | | |
|---------------|----------------|------|------------------------|---------|--------------------|------------------------|
| Tipos de hule | Pluma de pollo | | Vel. de mezclado (rpm) | ZnO (g) | Pluma de pollo (g) | Vel. de mezclado (rpm) |
| | PHR | g | | | | |
| SBS 411 | 1 | 0.42 | 30 50 | 0.42 | 0.42 | 30 50 |
| | 3 | 1.26 | | | 1.26 | |
| | 5 | 2.1 | | | 2.1 | |
| SBS 501 | 1 | 0.42 | 50 70 | 0.42 | 0.42 | 50 70 |
| | 3 | 1.26 | | | 1.26 | |
| | 5 | 2.1 | | | 2.1 | |

Las cantidades calculadas de cada componente se incorporaron en un recipiente libre de humedad (vaso de precipitado) y se verificó que la cámara de mezclado estuviera acondicionada a temperatura de trabajo. El proceso de introducción de los componentes a la cámara de mezclado se realizó por medio de una tolva de alimentación y se dio seguimiento a la tendencia del torque requerido por la cámara para realizar su función.

Para darse una idea de la temperatura que se introduce al equipo se necesita conocer el historial térmico de los materiales (Temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, temperatura de oxidación y temperatura de degradación) que significa la temperatura a la que

funde el polímero a presión atmosférica, esta información sobre la temperatura de descomposición se obtiene mediante TGA y sobre esos datos basarse mediante el método de prueba y error.

Se inició una temperatura de mezclado de 230°C, pero al ser muy alta la temperatura el material se quemó. Es importante mencionar que la principal condición de mezclado es que sea una mezcla homogénea, así mismo se siguieron probando temperaturas hasta llegar a las condiciones ideales del material compuesto operando con una temperatura para el SBS 411 de 90°C a dos niveles diferentes de velocidad de 30 y 50 rpm y para el SBS 501 se operó con una temperatura de 130°C, se manejó 50 y 70 rpm. Con un tiempo total de mezclado de 20 minutos para cada preparación. De lo contrario el artículo de Méndez-Hernández ^[27] utilizó una temperatura y una velocidad alta de 185°C y 100 rpm en un tiempo total de mezclado de 20 min debido a que usaron un copolímero SBR y se justifica que son diferentes elastómeros lo cual se manejan diferentes condiciones de procesado.

Los materiales compuestos presentaron excelentes propiedades de procesabilidad durante el mezclado a bajas temperaturas. Se observó muy buena consistencia y flexibilidad en los materiales, continuos y uniformes mezclas se obtuvieron y la coloración fue más oscura con el incremento del contenido de la queratina de pluma de pollo.

Además, se observó una buena distribución de partículas de pluma de pollo en la matriz SBS. La queratina de pluma de pollo se ha revelado como un refuerzo hidrofóbico en diferentes estudios previos ^[1]. El comportamiento hidrofóbico hace que la pluma tenga una buena dispersión con la matriz polimérica SBS, lo que refleja cierta compatibilidad adicionándole el óxido de zinc (ZnO).

En la figura 3.1 se exhibe la gráfica de monitoreo del torque y la velocidad con respecto al tiempo de mezclado empleado en la preparación de alguno de los materiales. Se puede observar que el torque máximo es de aproximadamente 73 Nm después de los seis minutos y una vez alcanzado ese punto la tendencia de la curva es decreciente. La explicación de este comportamiento radica en que el SBS y la queratina son introducidos a temperatura ambiente,

por lo que la cámara de mezclado que está programada para operar a 90°C tarda en transferir calor suficiente para que la temperatura del sistema se mantenga uniforme, por esta razón, al principio la tendencia del torque es incremental y cuando adquiere la temperatura de trabajo se observa que el polímero comienza a reblandecer y con el ello el esfuerzo requerido por el equipo para mezclar los materiales es cada vez menor.

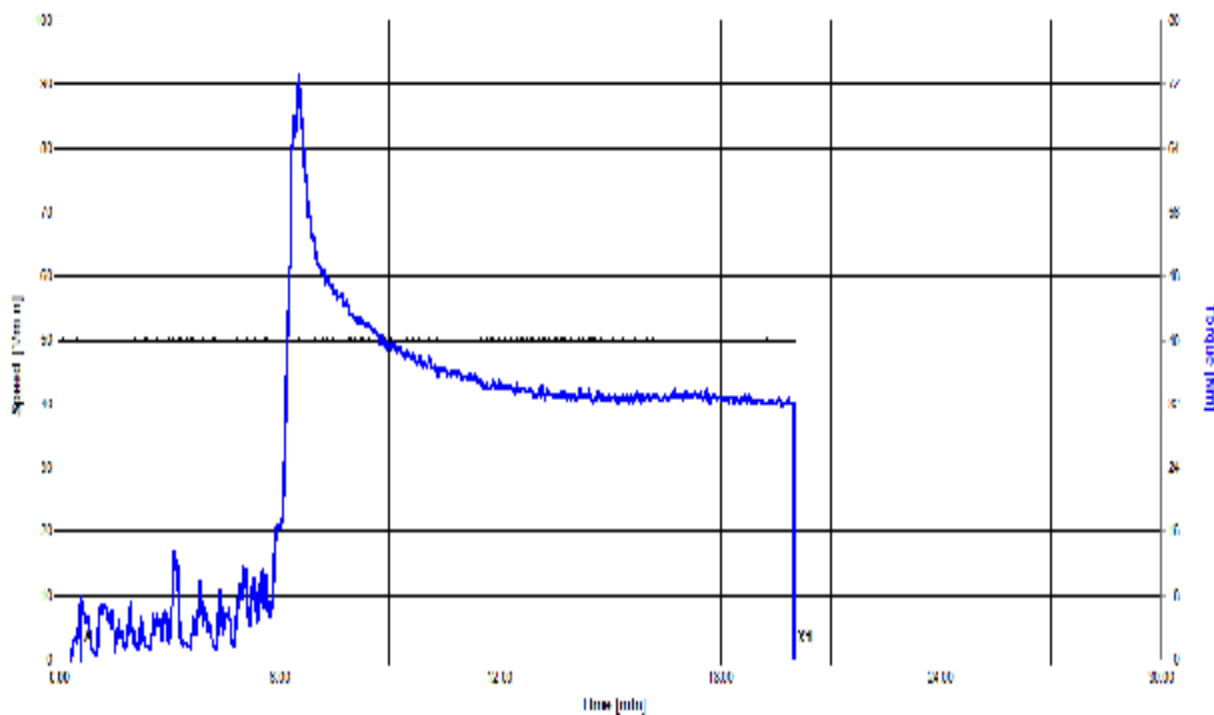


Figura 3.1 Comportamiento del torque y la velocidad (1/min) con respecto al tiempo del mezclado para la preparación de la mezcla SBS 411/Q IPHR a 90°C y 50 rpm.

En la figura 3.2 se muestra la gráfica del torque y la velocidad con respecto al tiempo de mezclado del material SBS 501/ZnO/Q 1PHR/70 rpm. La tendencia del torque sigue un patrón de comportamiento similar al descrito anteriormente, la diferencia es que en esta preparación el torque máximo es menor y aproximadamente a los cuatro minutos la curva es decreciente, esto se debe a que el SBS 501 es menos viscoso que el SBS 411 y por lo tanto el esfuerzo del torque es menor y se alcanza más rápido el nivel de homogenización de la mezcla. Como observación la señal que se lee aproximadamente en los 17 minutos representa un momento en que se mantuvo presionada la tolva de alimentación.

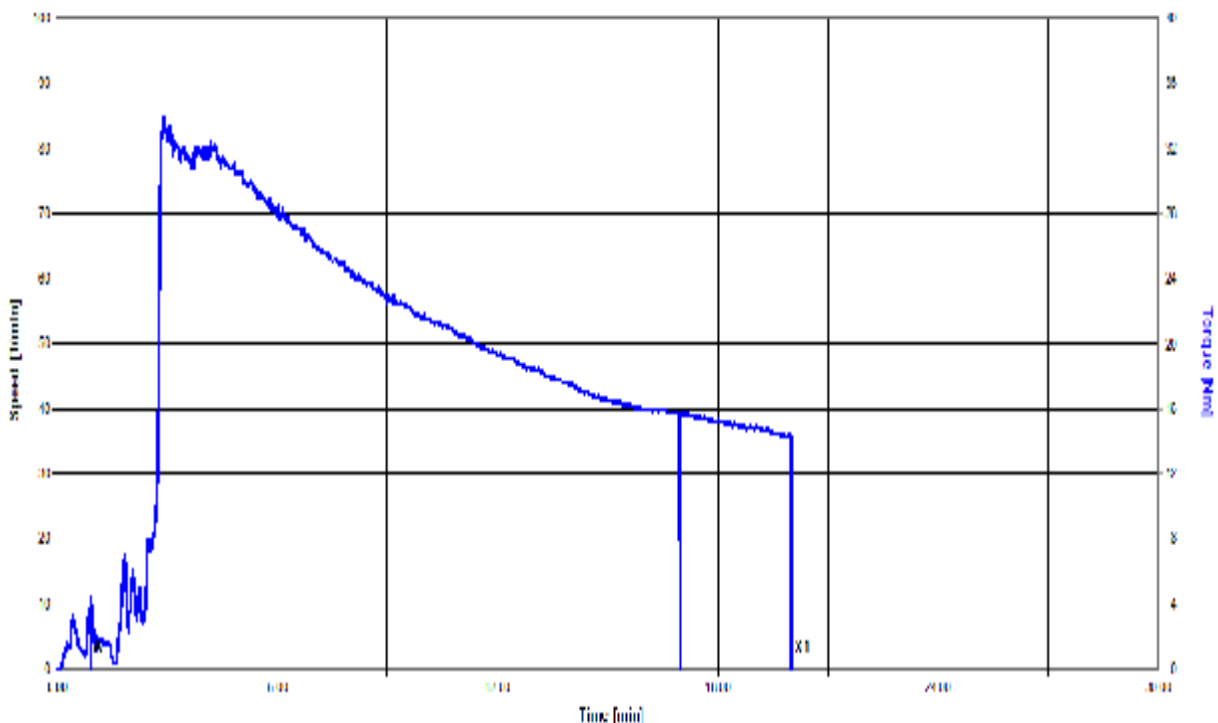


Figura 3.2 Comportamiento del torque y la velocidad (1/min) con respecto al tiempo del mezclado para la preparación de la mezcla SBS 501/ZnO/Q IPHR a 130°C y 70 rpm.

3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica mide normalmente la pérdida de peso, estabilidad térmica, entre otros y permite al usuario examinar el rendimiento final, la composición, el procesamiento, la estabilidad, la movilidad y la estructura molecular, así como la propiedad de descomposición del material.

Jiménez Cervantes (2015) reportaron que la queratina de la pluma de pollo representa una pérdida de peso entre 30 y 116°C debido a la humedad en el material, entre 214 y 410°C una pérdida de peso de aproximadamente 65% está asociada con la ruptura de los enlaces disulfuro de los componentes de queratina, que es el componente principal de la pluma de pollo, y también de la remoción de H_2S , atribuido a la desnaturalización de la estructura de la proteína beta así como a la degradación de los enlaces C-C en la estructura principal del polímero. A 550°C, la queratina tiene un residuo de aproximadamente el 20% en peso ^[1].

En la figura 3.3 se muestran los termogramas de los composites en los que se analiza el efecto de las condiciones de procesado de la queratina de pluma de pollo, del hule SBS 411 y SBS 411/queratina donde se variaron dos niveles de velocidades de mezclado como ya se había mencionado antes las cuales fueron de 30 y 50 rpm. Se observa que no hay un efecto significativo al variar la velocidad de mezclado en la pérdida de peso de los materiales. Por su parte, se pueden observar dos procesos principales de pérdida de peso para la queratina de la pluma de pollo pura.

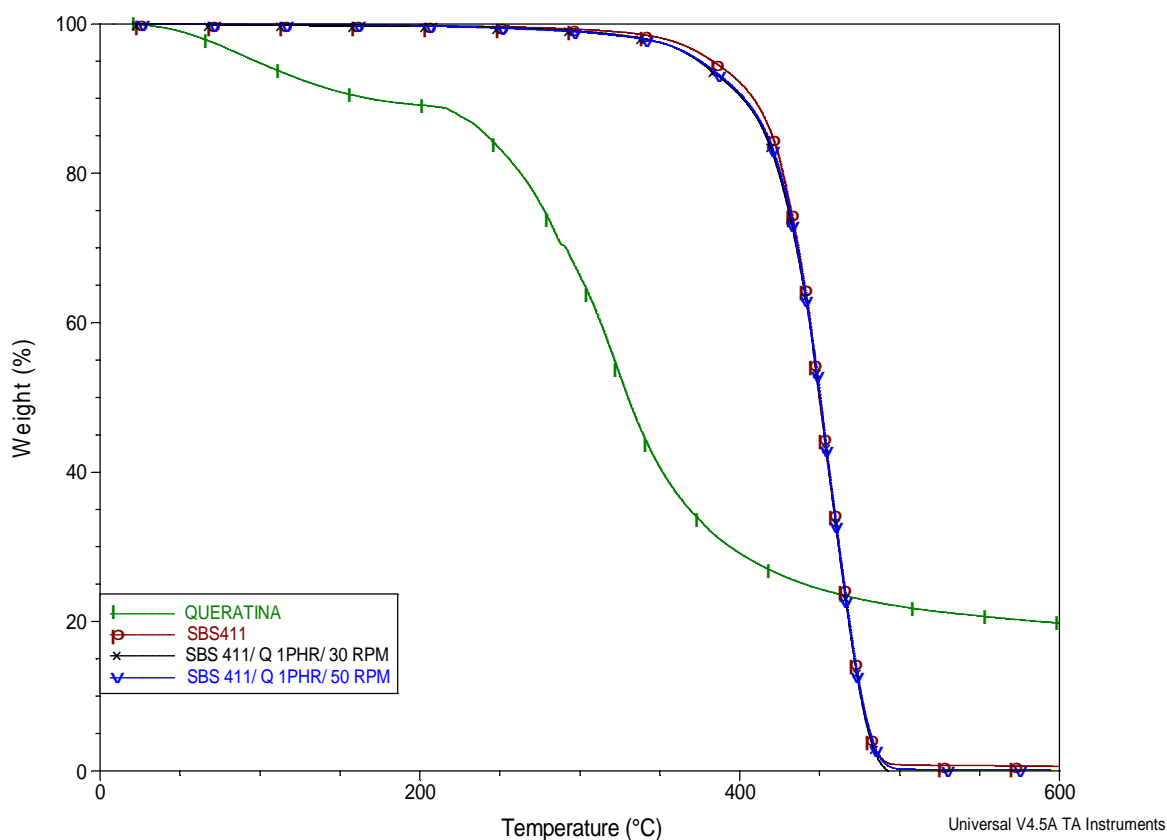


Figura 3.3 Termogramas TGA de la queratina pura, SBS 411 puro y el efecto de condiciones de procesado de los materiales SBS 411/Q 1PHR a 30 y 50 rpm.

El primer proceso de pérdida de peso a una temperatura desde 30 hasta 143°C con una disminución del 10%, se atribuye a la pérdida de agua. Relacionado con Jiménez-Cervantes reportan una disminución similar del 8% que se atribuye a la pérdida de agua, lo cual coinciden con los resultados obtenidos en este análisis.

El segundo proceso que ocurre de 204 a 424°C con una disminución del 65% en pérdida de peso de la pluma se relaciona con la destrucción de los enlaces disulfuro y la eliminación del H_2S . El residuo después de la descomposición térmica de la queratina es del 16% (a 600°C).

De acuerdo con Jimenez-Cervantes ^[1] este proceso corresponde a la desnaturalización de la estructura β -capa en la queratina de la pluma de pollo. Incluso cuando la β -capa que es la parte más dura tiene un mayor contenido de cisteína que la α -hélice suave, y por lo tanto una mayor presencia de enlaces químicos disulfuro, es inferior la estabilidad térmica de la pluma comparada con la fibra se debe a la mayor eficiencia de empaquetamiento de las estructuras α -helicoidal.

El elastómero SBS 411 puro muestra una descomposición térmica de 285 a 495°C. Cabe mencionar que el otro tipo de SBS 501 tiene la misma tendencia de condiciones de procesado y es por eso que solo se muestra una gráfica de un tipo de hule para este efecto de condiciones de procesado.

En la figura 3.4 se ilustra el efecto de la concentración de la queratina las cuales se variaron en tres diferentes concentraciones como ya se había mencionado antes estas fueron de 1, 3 y 5 PHR, sobre la estabilidad térmica de los materiales. Se puede observar que no hay un cambio significativo sobre el comportamiento de los materiales con las concentraciones de 1 y 3 PHR, pero se observa que con 5 PHR el material pierde más peso y con 1 PHR es el material que pierde menos peso y se puede decir que tiene una mayor estabilidad térmica en comparación con el material con concentración 5 PHR, el cual se degrada más fácilmente y hay una mayor pérdida de peso.

Todos los materiales compuestos son térmicamente estables hasta 285°C. De acuerdo al artículo de Prochon M. reporta que a una temperatura aproximada de 360°C comienza una descomposición térmica intensa del elastómero SBR, comparado con este trabajo, el SBR tiene una mayor estabilidad térmica a elevadas temperaturas.

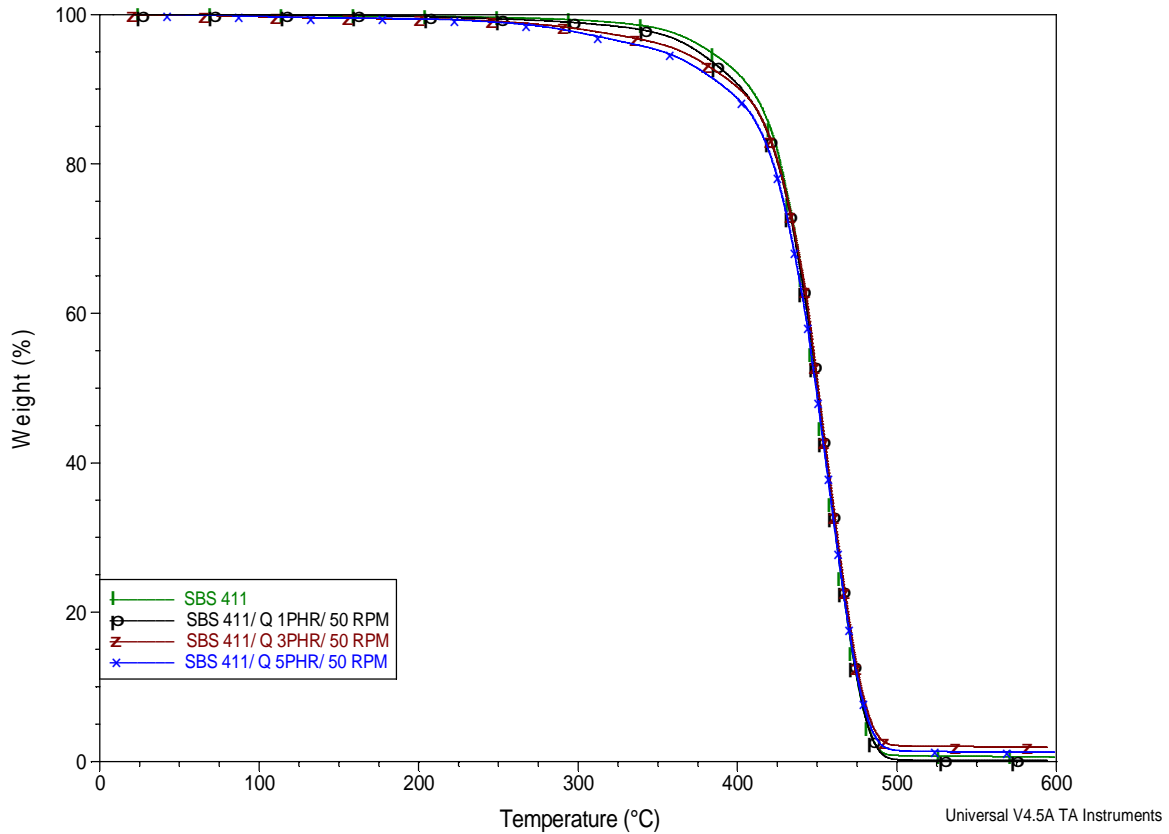


Figura 3.4 Termogramas TGA del SBS 411 y el efecto de concentración de la queratina de los materiales SBS 411/Q 1, 3 y 5 PHR a 50 rpm.

De la misma forma, el elastómero SBS 501 tiene un comportamiento similar con las tres diferentes concentraciones que el elastómero SBS 411 y por esta razón solo se muestran los materiales compuestos con SBS 411.

En la figura 3.5 se presenta el termograma TGA de compuestos preparados con elastómero SBS 411 al que se añadió ZnO, se aprecia que no hay un efecto sobre el comportamiento térmico de los compuestos al adicionarle el ZnO, aunque con el óxido de zinc contiene más residuo a los 600°C debido a que este material no se descompone a esta temperatura.

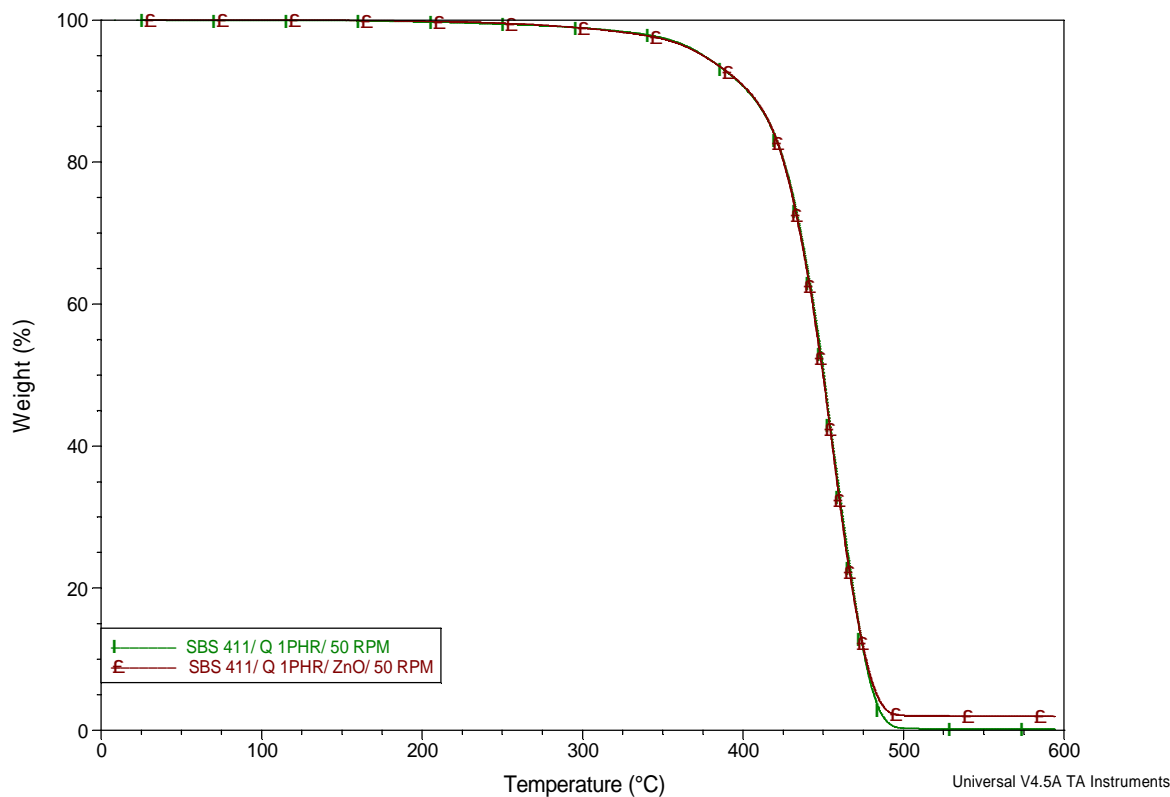


Figura 3.5 Termogramas TGA de los compuestos SBS 411/ Q 1PHR y SBS 411/ ZnO/ Q 1PHR.

En la figura 3.6 se observa el efecto de la adición del óxido de zinc (ZnO) en los compuestos elaborados con elastómero SBS 501, donde se puede observar una mejora en la estabilidad térmica del material compuesto SBS 501-Q 1PHR con óxido de zinc.

El ZnO da como resultado una mejor afinidad al material compuesto además de que se puede decir que existe una mayor estabilidad térmica de dicho material. Así mismo variando las concentraciones de 3 y 5 PHR con la adición del ZnO tienden a presentar el mismo comportamiento de mejorar la estabilidad de dichos materiales.

El propósito de agregar el óxido de zinc es aumentar la afinidad entre la queratina, el componente principal de la pluma de pollo y la matriz de SBS, se puede observar una ligera mejora en la estabilidad térmica, especialmente a altas temperaturas.

Prochon M. reporta lo contrario, las pruebas de propiedades térmicas mostraron que bajo la influencia de la queratina se reduce la estabilidad térmica de los materiales con óxido de zinc a altas temperaturas.

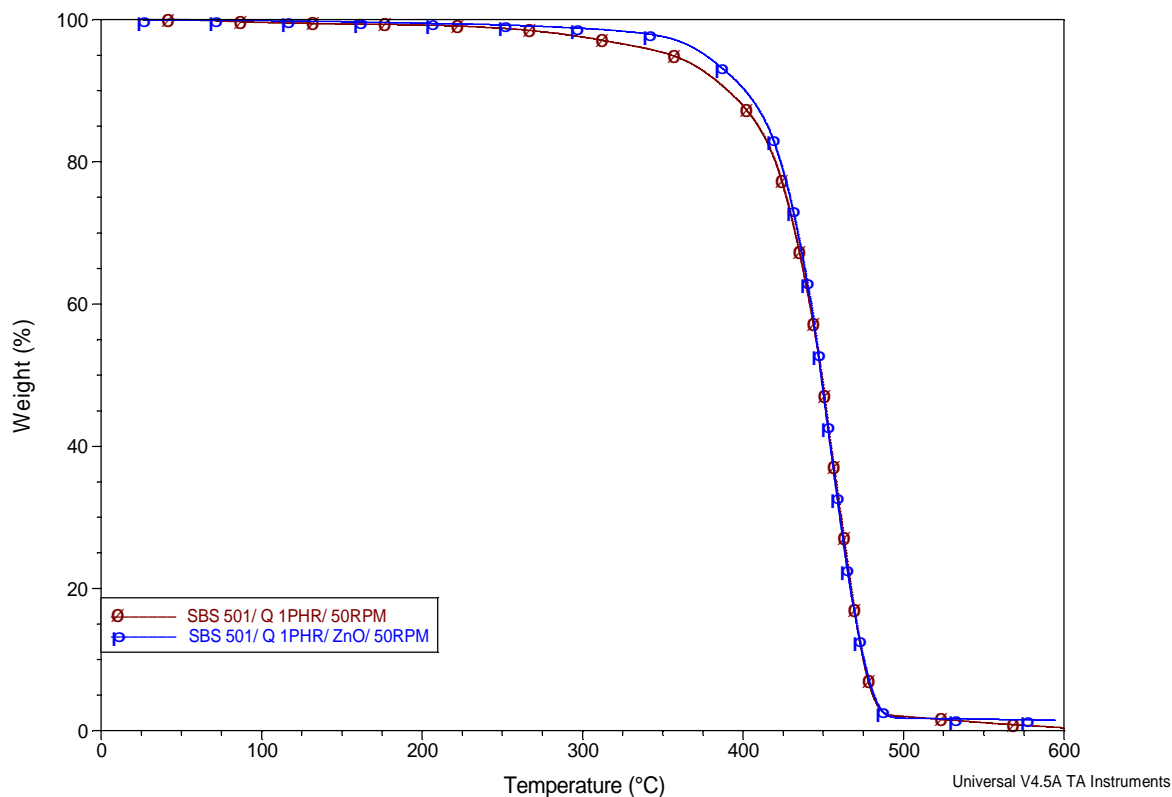


Figura 3.6 Termogramas TGA de compuestos SBS 501/ Q 1PHR- SBS 501/ ZnO/ Q 1PHR.

En la tabla 3.2, se muestran las temperaturas de descomposición a 10, 30, 50 y 70% de los valores de pérdida de peso. Los valores de temperatura de descomposición de los materiales compuestos sin y con agente compatibilizante con una pérdida de peso del 10% va disminuyendo y es menor en comparación con el SBS 411 puro. Con 30 y 50% de pérdida de peso no muestra un cambio considerable de temperaturas, se mantienen estables los valores, así mismo con el 70%, aunque con concentración de 3 PHR hay un ligero aumento, por lo tanto, aumenta la estabilidad de la matriz. El aumento de la temperatura de descomposición se atribuye a la miscibilidad de la queratina con la matriz de SBS. El comportamiento de las temperaturas de descomposición con ZnO con una pérdida de peso del 30, 50 y 70% son menores en comparación con el SBS 411 puro.

Tabla 3.2 Datos térmicos obtenidos mediante TGA de compuestos SBS 411 y SBS 411/Queratina con y sin agente compatibilizante.

| Sin ZnO (Temperatura, °C) | | | | |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Material | 10% Pérdida de peso | 30% Pérdida de peso | 50% Pérdida de peso | 70% Pérdida de peso |
| SBS 411 | 409 | 436 | 450 | 462 |
| SBS 411/Q 1PHR | 403 | 436 | 450 | 462 |
| SBS 411/Q 3PHR | 402 | 436 | 450 | 463 |
| SBS 411/Q 5PHR | 393 | 434 | 449 | 462 |
| Con ZnO (Temperatura, °C) | | | | |
| SBS 411/Q 1PHR | 404 | 435 | 450 | 461 |
| SBS 411/Q 3PHR | 396 | 433 | 449 | 461 |
| SBS 411/Q 5PHR | 389 | 431 | 448 | 460 |

En la tabla 3.3, se muestran las temperaturas de descomposición a 10, 30, 50 y 70% de los valores de pérdida de peso, los valores de temperatura de descomposición de los materiales compuestos sin y con agente compatibilizante con una pérdida de peso del 10 y 30% son generalmente menores en comparación con el SBS 501 puro. Sin embargo, las temperaturas de descomposición con el 50 y 70% con concentración de 3 PHR con y sin agente compatibilizante hay un ligero aumento y da el mismo significado que lo mencionado anteriormente. Por consiguiente, los materiales con dicha concentración aumentan ligeramente la estabilidad del compuesto considerándose como la cantidad optima de queratina tanto para los elastómeros con estructura radial y lineal, viendo que no se presenta un efecto considerable de acuerdo al tipo de estructura de la matriz.

Tabla 3.3 Datos térmicos obtenidos mediante TGA de compuestos SBS 501 y SBS 501/Queratina con y sin agente compatibilizante.

| Sin ZnO (Temperatura, °C) | | | | |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Material | 10% Pérdida de peso | 30% Pérdida de peso | 50% Pérdida de peso | 70% Pérdida de peso |
| SBS 501 | 408 | 436 | 449 | 461 |
| SBS 501/Q 1PHR | 391 | 432 | 449 | 461 |
| SBS 501/Q 3PHR | 399 | 434 | 450 | 462 |
| SBS 501/Q 5PHR | 385 | 430 | 447 | 460 |
| Con ZnO (Temperatura, °C) | | | | |
| SBS 501/Q 1PHR | 402 | 434 | 449 | 460 |
| SBS 501/Q 3PHR | 399 | 434 | 450 | 462 |
| SBS 501/Q 5PHR | 390 | 432 | 448 | 461 |

3.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El DMA se realizó para evaluar el efecto de la adición de la queratina de la pluma de pollo y el agente compatibilizante en una matriz de elastómero SBS sobre sus propiedades viscoelásticas. En la figura 3.7 se exhibe el termograma DMA de los materiales compuestos de SBS 411, SBS 411/Q 5PHR/30 rpm y SBS 411/Q 5PHR/50 rpm. Se deduce que con una velocidad a 50 rpm hay un aumento de E' , además que a una temperatura por encima de 67°C , se presenta una mayor rigidez el material compuesto a dicha velocidad en comparación con el SBS 411 puro y materiales compuestos procesados a 30 rpm.

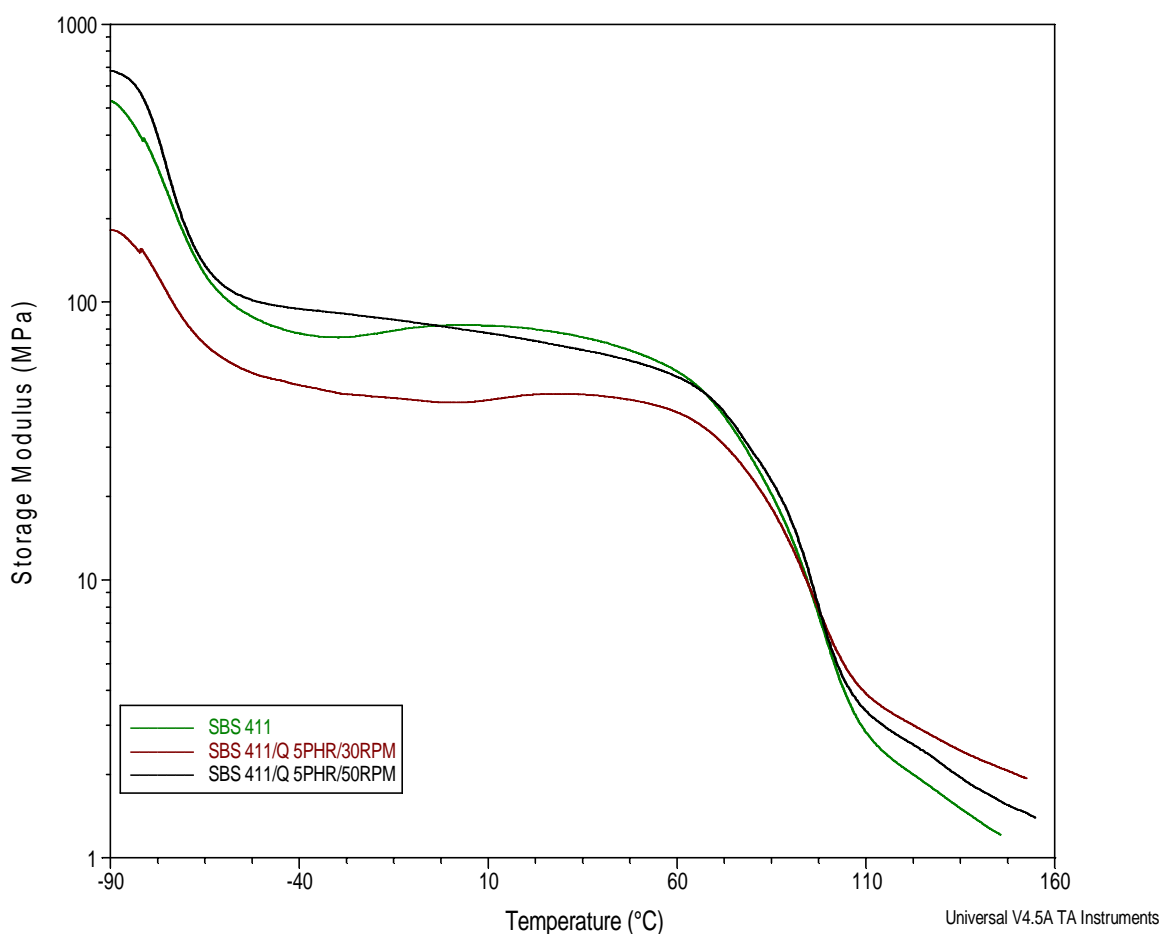


Figura 3.7 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411 y SBS 411/Q con 30 y 50 rpm.

En la figura 3.8 se presenta el termograma DMA de los materiales compuestos de SBS 411, SBS 411/Q 1PHR/50 rpm, SBS 411/Q 3PHR/50 rpm y SBS 411/Q 5PHR/50 rpm, en el cual se evalúa el efecto de la concentración de queratina en los materiales compuestos. Todos los compuestos de SBS 411-Q muestran valores de E' superiores en comparación con el SBS 411 a -90°C , el material compuesto que presentó el mayor valor de E' fue el compuesto con un contenido de queratina de pluma de pollo con 3 PHR. Este comportamiento es similar al reportado por Martínez-Hernández ^[4], quienes encontraron que la adición de fibras de pluma de pollo al 1 y 2% generó un aumento en los valores de módulo de almacenamiento. Sin embargo, a temperaturas superiores a 67°C se observa que el único material compuesto por encima del SBS 411 puro es el material compuesto SBS 411 con un contenido de 5 PHR de queratina, esto quiere decir que con dicha cantidad de queratina, el material compuesto presenta un mejor desempeño en comparación con 1 y 3 PHR de queratina que no logran este comportamiento.

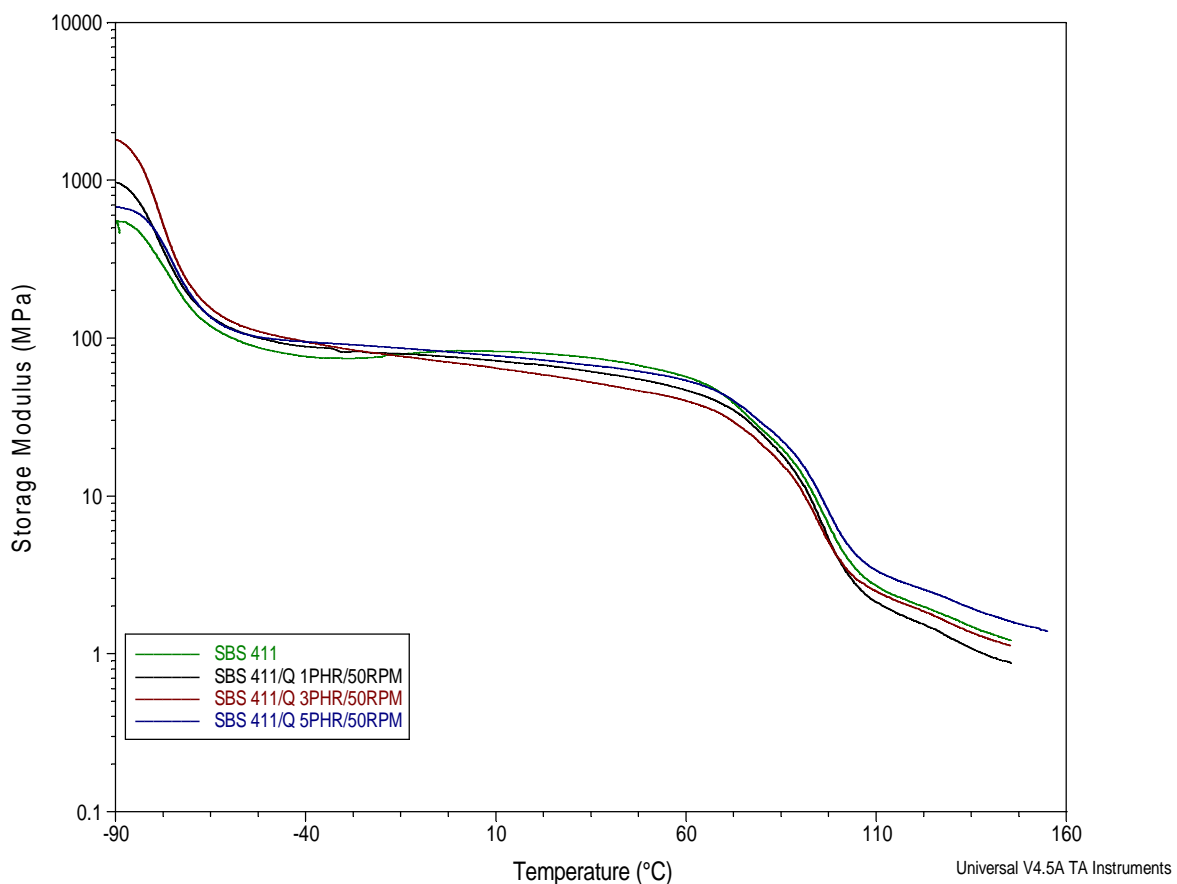


Figura 3.8 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411 y SBS 411/Q.

Con un aumento de E' se esta hablando de una mayor capacidad de soportar cargas o esfuerzos del material compuesto. Jiménez-cervantes ^[1] reporta que la pluma de pollo aumenta la rigidez R-PP ya que la tension se transfiere desde la matriz al refuerzo en la interfaz, lo que reduce la movilidad de la cadena polimérica y por lo tanto, la deformación de la matriz.

En la figura 3.9 se exhibe el termograma DMA del efecto del agente compatibilizante (ZnO) de los materiales compuestos SBS 411/Q 5PHR y SBS 411/ZnO/Q 5PHR a 50 rpm. Se observa que el compueso SBS 411/ Q 5PHR con la adición del óxido de zinc promueve el aumento del módulo de almacenamiento a 1308 MPa mejorando con eso la rigidez de la matriz elastomérica. Este comportamiento se sigue durante todo el rango de temperaturas estudiado, lo cual sugiere que el ZnO genera una mejor interacción con la pluma de pollo ocasionando un incremento en la rigidez de los materiales compuestos, comparado con los compuestos que no tienen ZnO, por lo que se puede decir que hay un efecto compatibilizante del ZnO en este tipo de compuestos.

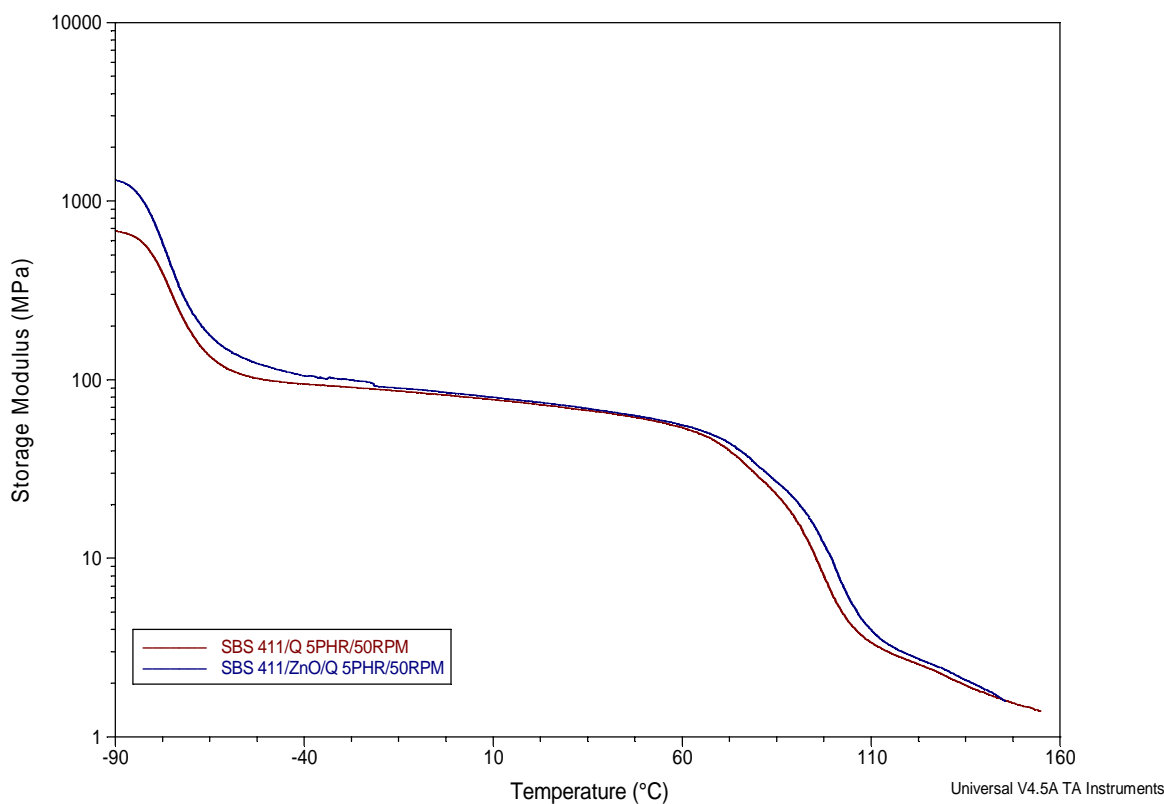


Figura 3.9 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411/Q con y sin agente compatibilizante.

Prochon y col. Reportan que la reticulación de SBR en presencia de ZnO y los desechos de queratina influye beneficiosamente en sus propiedades mecánicas.

El parámetro de $\text{Tan } \delta$ se determina por la relación de módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento (E''/ E') en función de la temperatura. Dicho parámetro brinda información sobre la temperatura de transición vítrea utilizando el máximo de la curva. Es una influencia dentro o sobre un sistema oscilatorio que tiene el efecto de reducir, restringir o prevenir sus oscilaciones. En los sistemas físicos, la $\text{Tan } \delta$ se produce mediante procesos que disipan la energía almacenada en la oscilación por lo tanto esto permite encontrar una relación de la capacidad de los materiales para absorber energía vibratoria. El parámetro $\text{Tan } \delta$ indica la respuesta viscoelástica de un material, mientras que el módulo de almacenamiento y pérdida indica la capacidad de un material para absorber o disipar energía. El pico de $\text{Tan } \delta$ aparece en la región de transición vítrea donde se produce una transición de un estado rígido a un estado más elástico y a menudo se utiliza como ya había mencionado para determinar el valor de T_g . Sin embargo, existen diferencias cuando los valores de T_g se informan utilizando el análisis DMA, ya que ésta puede determinarse utilizando los módulos de almacenamiento (E') o de pérdida (E''), así como la $\text{Tan } \delta$ por lo que es importante indicar cual señal se utilizó para la determinación.

La figura 3.10 presenta el termograma de la $\text{Tan } \delta$ en función de la temperatura evaluado por DMA para compuestos de SBS 411 y SBS 411/Q sin agente compatibilizante. Se puede observar que se presentan dos valores de T_g en todos los materiales compuestos la primera T_g que se muestra en la figura a bajas temperaturas se atribuye al bloque de polibutadieno y a altas temperaturas corresponde al bloque de poliestireno y se visualiza que los valores de T_g no se ven afectados por la adición de la queratina de la pluma de pollo, ya que la T_g del SBS 411 puro del bloque de polibutadieno es de -76°C y la del bloque de poliestireno de 97°C y los materiales compuestos tienen valores de T_g muy similares al compuesto de SBS 411 puro con un grado de diferencia de dichos materiales, en excepción del material que contiene 5 PHR presenta un aumento de T_g . En materiales compuestos, un cambio en el valor T_g a valores más altos es indicativo de una buena interacción entre la matriz y el refuerzo como lo indica Villareal ^[28]. Además, que presenta menos movilidad de las cadenas poliméricas unidas a la

queratina, lo que se puede interpretar de que hay mayor rigidez en el material compuesto. Todos los materiales compuestos de SBS 411 que contienen queratina tienen valores más altos de $\text{Tan } \delta$, lo que indica que la rigidez de estos materiales aumenta. De acuerdo al ancho del pico si se forma menos anchura del pico quiere decir que hay una mayor homogeneidad de los materiales lo que deduce que el compuesto SBS 411 con un contenido de 5 PHR de queratina de pluma de pollo tiene una mayor homogeneidad comparado con los demás materiales que presentan picos más anchos. También se analiza que el compuesto SBS 411/ Q 1PHR tiene un mejor desempeño o comportamiento para fluir.

No se presenta el termograma de los materiales compuestos con ZnO debido a que el comportamiento es similar que el termograma sin agente compatibilizante. Como reporta el mismo caso Villarreal ^[28] en los valores de Tg para compuestos de pluma de pollo a los que se añadió el agente de acoplamiento, no se observaron cambios significativos.

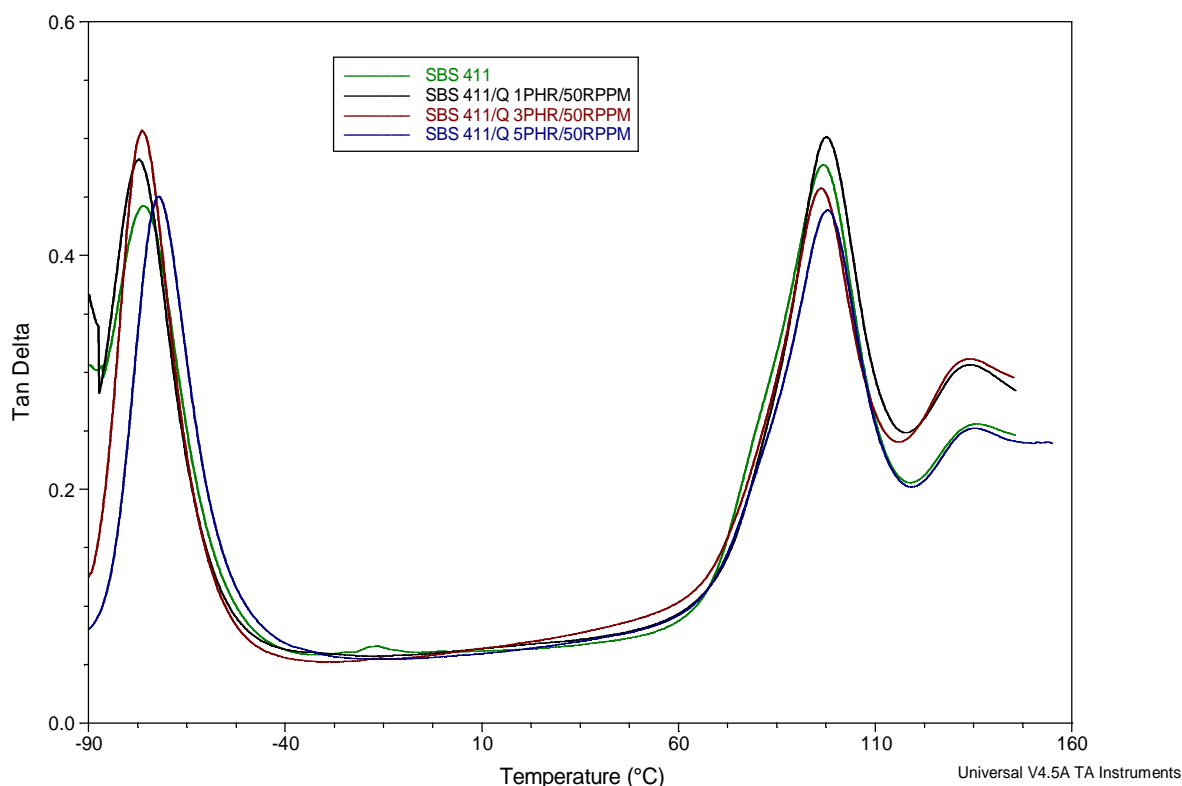


Figura 3.10 Curvas de $\text{Tan } \delta$ obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 411 puro y SBS 411/Q sin agente compatibilizante.

En la figura 3.11 se muestra el termograma del efecto de las condiciones de procesado de los materiales compuestos de SBS 501, SBS 501/Q 5PHR/50 rpm y SBS 501/Q 5PHR/70 rpm. Se distingue que en la velocidad de procesamiento a 70 rpm a bajas temperaturas existe un aumento en el módulo de almacenamiento E' , además que a temperaturas elevadas alrededor de los 100°C presenta el mismo comportamiento de aumentar el E' comparado con el SBS 501 puro y con la condición de procesado de 50 rpm.

Las velocidades de mezclado mas elevadas estan favoreciendo a una mejor dispersión de las particulas de la queratina en la matriz, las cuales permiten una mejor respuesta a los esfuerzos aplicados reflejandose en el incremento de los modulos de almacenamiento.

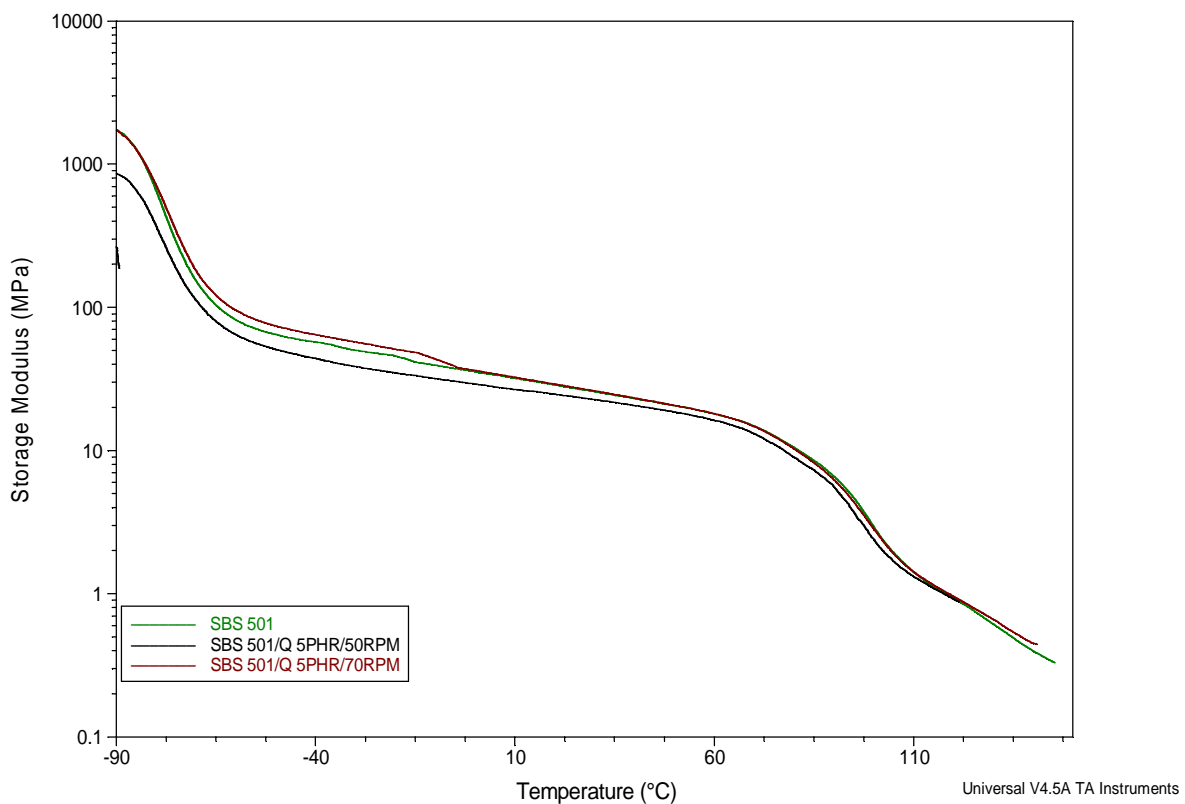


Figura 3.11 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501 y SBS 501/Q con 50 y 70 rpm.

En la figura 3.12 se ilustra el termograma del efecto de concentración de la queratina de los materiales compuestos de SBS 501, SBS 501/Q 1PHR/70 rpm, SBS 501/Q 3PHR/70 rpm y SBS 501/Q 5PHR/70 rpm. En este caso el unico material que muestra un valor ligeramente mayor de modulo de almacenamiento E' fue el material que contiene 5 PHR de queratina de pluma de pollo comparado con el SBS 501, de lo contrario el compuesto con un contenido de 3 phr tiene un bajo valor de E', a pesar de su bajo valor de módulo de almacenamiento a temperaturas altas de alrededor de 100°C presenta un aumento de rigidez del material en comparacion con los demas materiales. Este comportamiento es tambien reportado por Jiménez-Cervantes ^[1], donde concluyeron que la adición de la queratina de pluma de pollo al 5% en peso genero el valor más alto de E' en comparación con el propileno (PP) puro.

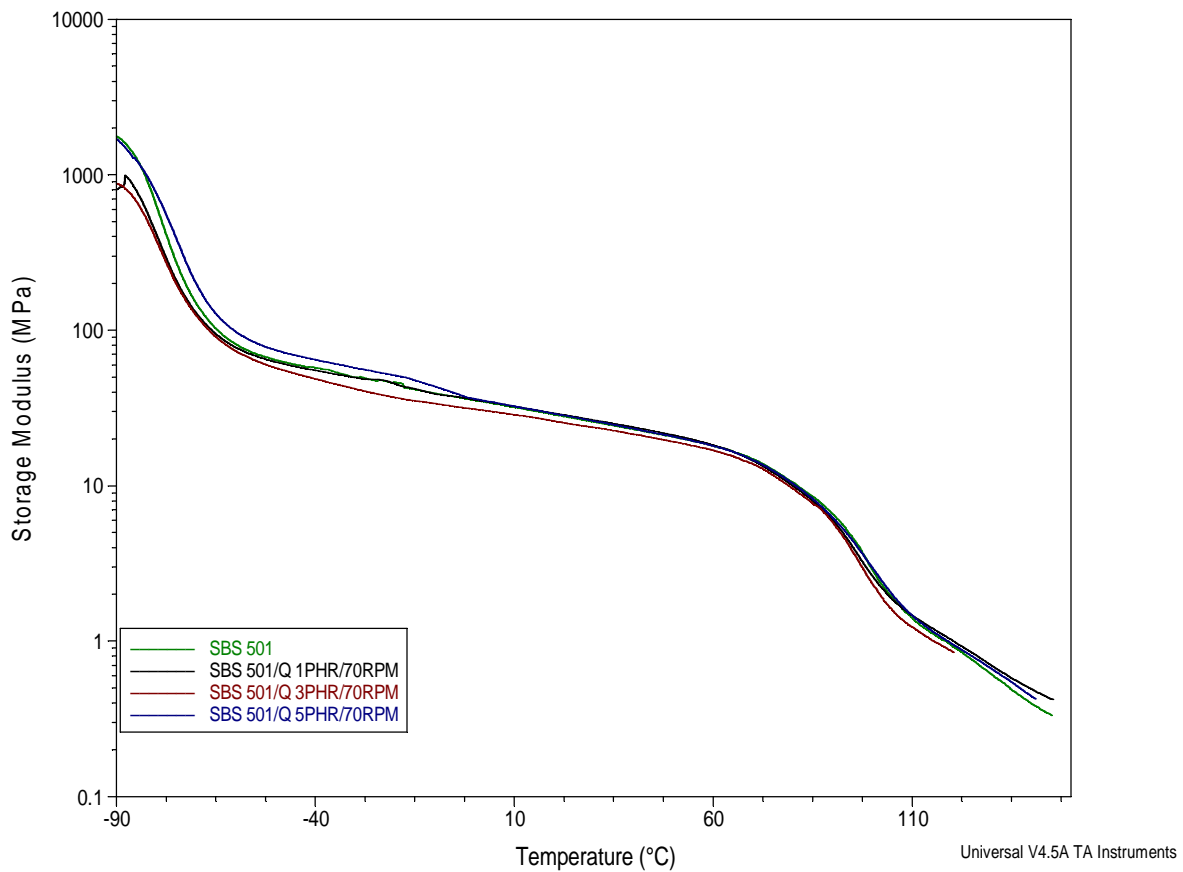


Figura 3.12 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501 y SBS 501/Q.

En la figura 3.13 se muestra el termograma del efecto del agente compatibilizante (ZnO) de los materiales compuestos SBS 501/Q 5PHR y SBS 501/ZnO/Q5PHR. Este efecto de la adición de ZnO tiene un comportamiento contrario al SBS 411, ya que el módulo de almacenamiento tiene un valor menor con el agente compatibilizante, sin embargo a temperaturas bajas de aproximadamente -16°C presenta un mejor desempeño el material, de lo contrario el comportamiento de dicho material es reversible a temperaturas superiores a 73°C presenta una menor rigidez en la matriz elastomérica y el material compuesto sin agente compatibilizante mejora su desempeño.

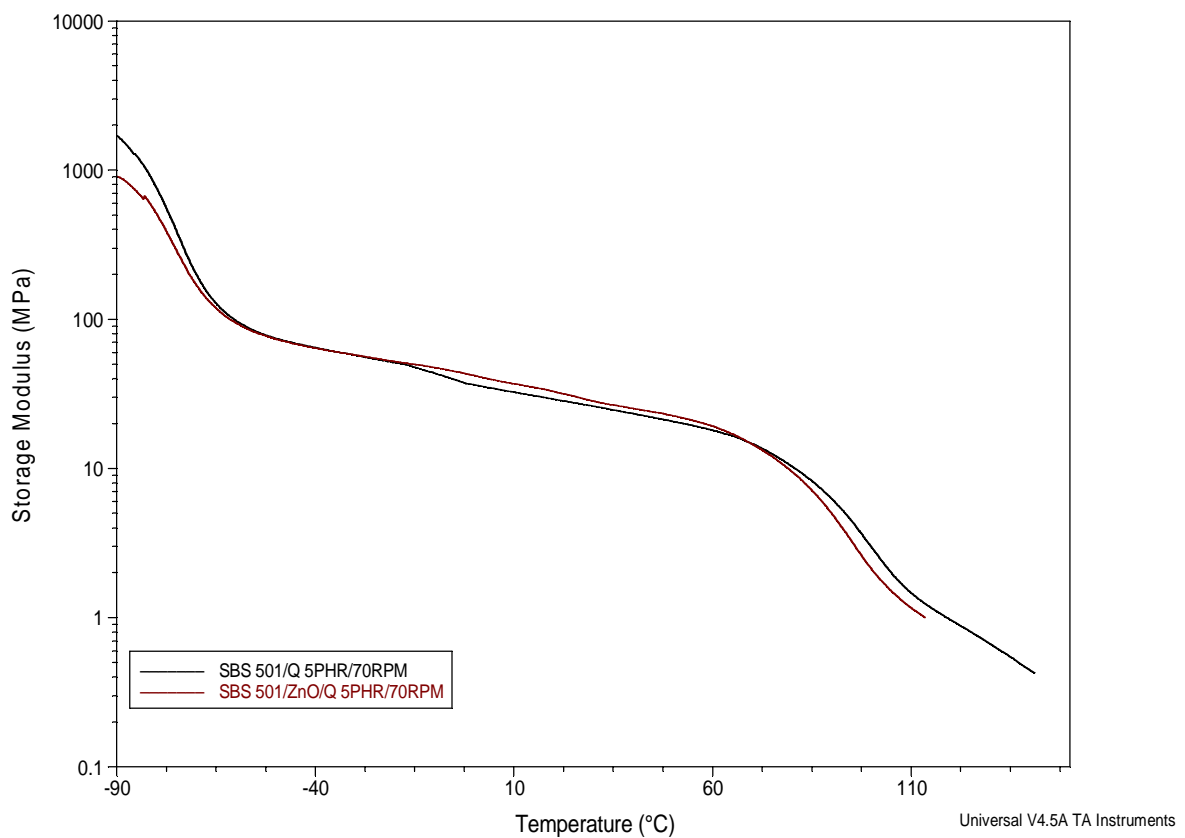


Figura 3.13 Curvas de módulo de almacenamiento (E') obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501/Q con y sin agente compatibilizante.

Cuando se agrega el ZnO como agente compatibilizante (figura 3.14) un fuerte enlace se refleja en un valor bajo de $\text{Tan } \delta$, aunque en este caso se utilizó una matriz elastomérica que tiene mayor valor de $\text{Tan } \delta$. Este cociente bajo de la $\text{Tan } \delta$ favorece al material compuesto con

agente compatibilizante ya que puede soportar más esfuerzos y se hace más elástico el material. La adición de la queratina y el agente compatibilizante mejora la rigidez del material. De igual manera que el SBS 411 se presentan dos valores de Tg en estos materiales compuestos y se observa que en los valores de Tg hay una diferencia con el material que contiene ZnO ya que en su bloque de polibutadieno presenta un valor de Tg de -65°C comparado con el SBS 501 puro que tiene un valor Tg en el bloque de polibutadieno de -76°C , como ya había mencionado este aumento de la Tg produce una mayor rigidez al material compuesto. Los valores de la Tg de los bloques de poliestireno presentan valores muy similares al compuesto SBS 501 puro con un valor de Tg de 101°C lo cual no afecta la adición del ZnO y de la queratina de la pluma de pollo.

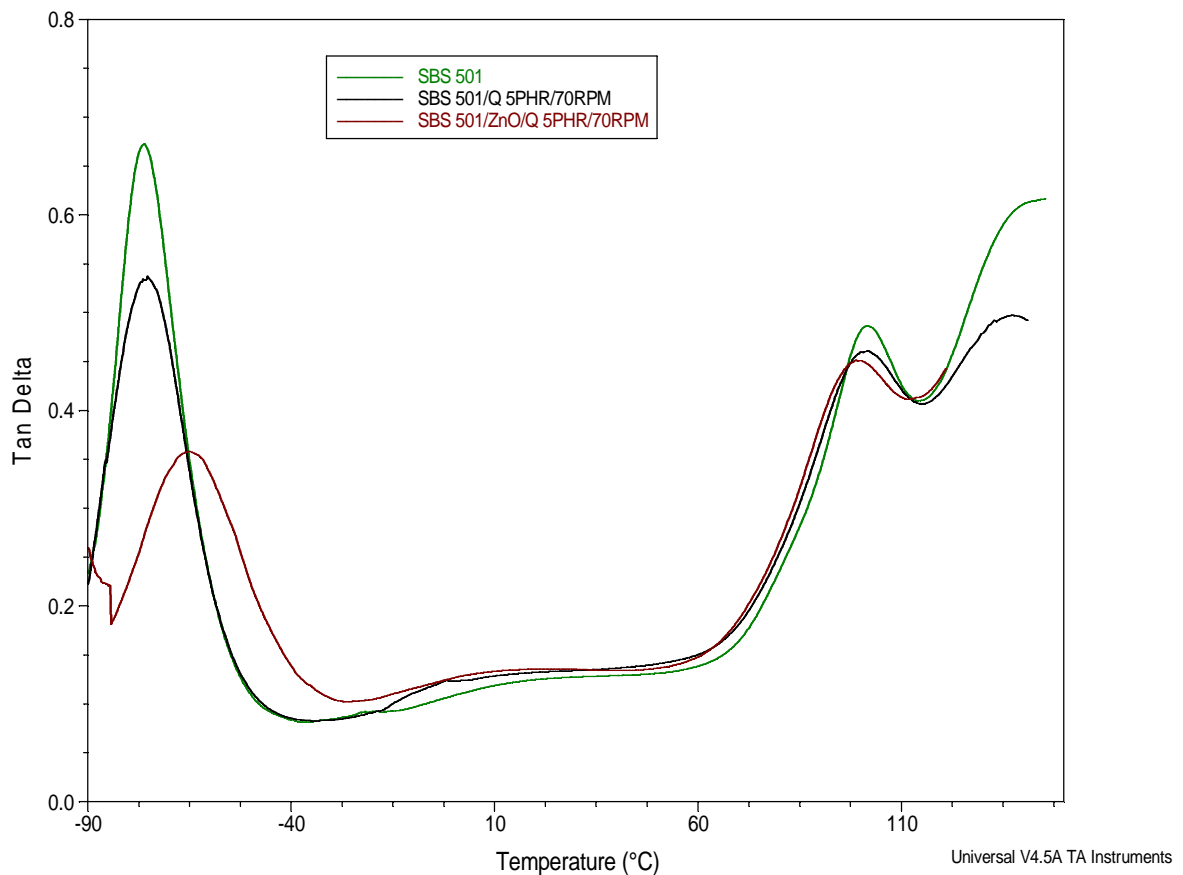


Figura 3.14 Curvas de Tan δ obtenido por DMA para los materiales compuestos SBS 501 puro y SBS 501/Q con y sin agente compatibilizante.

Como ya se discutió anteriormente la forma del pico de la señal de Tan δ (ancho y altura) nos provee información referente al nivel de reforzamiento y al grado de dispersión de las partículas en la matriz, un pico ancho habla de una menor homogeneidad del compuesto.

3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La tabla 3.4 muestra los resultados obtenidos de DSC, de la Queratina pura, SBS 411 y para los compuestos SBS 411/Q a diferentes concentraciones sin y con agente compatibilizante. Se observa que la queratina de la pluma de pollo presenta dos temperaturas de transición (134°C y 246°C), que corresponden a la temperatura de fusión cristalina (T_m) de la queratina de la pluma de pollo, que son similares a los reportes anteriores [29]. De la misma manera Méndez-Hernández reporta dos temperaturas de transición (140°C y 263°C) las cuales están relacionadas con la temperatura de fusión cristalina de la queratina. Por otro lado, hay un ligero aumento en todos los valores de T_g del bloque de polibutadieno de todos los compuestos SBS 411/Q con y sin ZnO comparado con el SBS 411 puro y del bloque de poliestireno la mayoría de los materiales compuestos muestran valores inferiores en comparación con el SBS 411 puro, probablemente esta disminución es debido a que el contenido de estireno es menor que el SBS 501, puede haber una baja interacción entre el bloque de poliestireno con queratina y se está presentando como resultado un ablandamiento en las cadenas que se refleja en la disminución de T_g . En excepción de los materiales con un contenido de 1 y 5 PHR de queratina de la pluma de pollo con la adición del agente compatibilizante muestran un pequeño aumento en la T_g como resultado de una mayor rigidez de estos materiales.

Tabla 3.4 Transiciones térmicas de la queratina, SBS 411 y compuestos SBS 411/Q c/s ZnO obtenidos por DSC.

| Sin ZnO | | | |
|--------------------------------|----------------------|-------|-----------|
| Material | Valor Tg (°C) | | Tm |
| Queratina de la pluma de pollo | ----- | ----- | 134 / 246 |
| SBS 411 | -89 | 110 | ----- |
| SBS 411/Q 1PHR/50RPM | -90 | 109 | ----- |
| SBS 411/Q 3PHR/50RPM | -88 | 96 | ----- |
| SBS 411/Q 5PHR/50RPM | -86 | 106 | ----- |
| Con ZnO | | | |
| SBS 411/Q 1PHR/ZnO/50RPM | -88 | 111 | ----- |
| SBS 411/Q 3PHR/ZnO/50RPM | -88 | 103 | ----- |
| SBS 411/Q 5PHR/ZnO/50RPM | -88 | 112 | ----- |

Méndez Hernández ^[27] concluye en esta técnica DSC que la Tg para materiales compuestos utilizando elastómeros SBR aumenta con el contenido de queratina de pluma de pollo mejorando la rigidez a nivel molecular.

En la tabla 3.5 se presentan los valores de las transiciones del otro tipo de elastómero SBS 501 y los compuestos SBS 501/Q, igualmente a las tres diferentes concentraciones con y sin ZnO.

Las temperaturas de transiciones vítreas del bloque de polibutadieno para estos compuestos son muy similares a los materiales compuestos de SBS 411, de igual manera hay un ligero aumento en la Tg, por otro lado, los valores de Tg del bloque de butadieno van disminuyendo, en excepción del material con 5 PHR de queratina y con el agente compatibilizante que aumento el valor de la Tg en comparación con el SBS 501 puro. Tal vez este aumento de 5°C es posible que el contenido de queratina de la pluma de pollo puede mejorar la rigidez a nivel molecular, producida por la unión de las cadenas polipeptídicas de queratina con las cadenas estirénicas y butadiénicas del SBS 501.

Tabla 3.5 Transiciones térmicas del SBS 501 y compuestos SBS 501/Q c/s ZnO obtenidos por DSC.

| Sin ZnO | | |
|--------------------------|----------------------|-----|
| Material | Valor Tg (°C) | |
| SBS 501 | -90 | 113 |
| SBS 501/Q 1PHR/70RPM | -89 | 109 |
| SBS 501/Q 3PHR/70RPM | -90 | 103 |
| SBS 501/Q 5PHR/70RPM | -89 | 94 |
| Con ZnO | | |
| SBS 501/Q 1PHR/ZnO/70RPM | -87 | 95 |
| SBS 501/Q 3PHR/ZnO/70RPM | -88 | 112 |
| SBS 501/Q 5PHR/ZnO/70RPM | -88 | 118 |

Este mismo caso es reportado por Méndez Hernández, el cual reporta una relación del copolímero SBR cuya Tg inicial respecto a las cadenas estirénicas es de -63°C y la Tg para el compuesto SBR con queratina es de -40°C, lo cual concluyen que este aumento de Tg de -

23°C es posible que el contenido de pluma de pollo pueda mejorar la rigidez a nivel molecular, producida por la unión de las cadenas polipeptídicas de queratina con las cadenas estirénicas del SBR.

3.5 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una técnica que se emplea para determinar las fases cristalinas presentes en un material. La cristalinidad se refiere al grado de orden estructural en un sólido. En un cristal, los átomos o moléculas están dispuestos de manera regular y periódica. La cristalinidad hace que un material sea fuerte, pero también lo hace quebradizo. Un polímero completamente cristalino sería demasiado quebradizo para ser utilizado como plástico. Las regiones amorfas dan una tenacidad del polímero, es decir, la capacidad de doblarse sin romperse ^[25].

Las cristalinidades de las plumas de pollo juegan un papel importante en sus propiedades físicas, químicas, ópticas y térmicas. Las plumas de pollo tienen un tipo de estructura de polímero macromolecular entre sus regiones cristalina y amorfa. Todas las fracciones de pluma muestran un pico de difracción media alrededor de $2\theta = 9^\circ$ (para la estructura α -hélice de cadenas de péptido en fracciones de pluma de pollo) y un pico prominente alrededor de $2\theta = 22^\circ$, como se ha reportado en trabajos previamente ^[25] ^[30].

El patrón de DRX de la queratina de las plumas de pollo presenta dos picos característicos, cabe mencionar que las plumas de pollo poseen dos tipos de estructuras cristalinas: es decir α -hélice y β -lamina.

De acuerdo a referencia Bomou ^[33] reporta los picos característicos de la queratina, los cuales son 9° y 19° correspondientes al patrón de difracción de la estructura de hélice α y β de pluma de pollo.

En la figura 3.15 se muestra el difractograma del material compuesto SBS 411/ Q 1PHR y se observa que el primer pico asignado al plano de difracción es de alrededor $2\theta = 9^\circ$ y el

segundo pico de $2\Theta = 20^\circ$. Como se mencionó anteriormente el pico ancho en $2\Theta = 9^\circ$ corresponde a la configuración de α -hélice, mientras que el pico alrededor de $2\Theta = 20^\circ$ es un pico típico de la estructura β -lamina [25]. También aparecen dos picos de aproximadamente $2\Theta = 27^\circ$ y $2\Theta = 29^\circ$, esta apariencia sugiere un nuevo patrón cristalino y esto es debido al tratamiento químico del material compuesto que puede ser atribuido al comportamiento del elastómero SBS 411.

Méndez Hernández reporta del mismo modo, que los materiales compuestos SBR-Queratina presentan dos picos de 25.7° y 25.9° lo cual menciona que estos picos no se han informado antes para los compuestos con queratina, esta apariencia lo sugiere a un nuevo patrón cristalino, este tipo de cambios para los materiales compuestos con queratina es atribuido a un tratamiento químico.

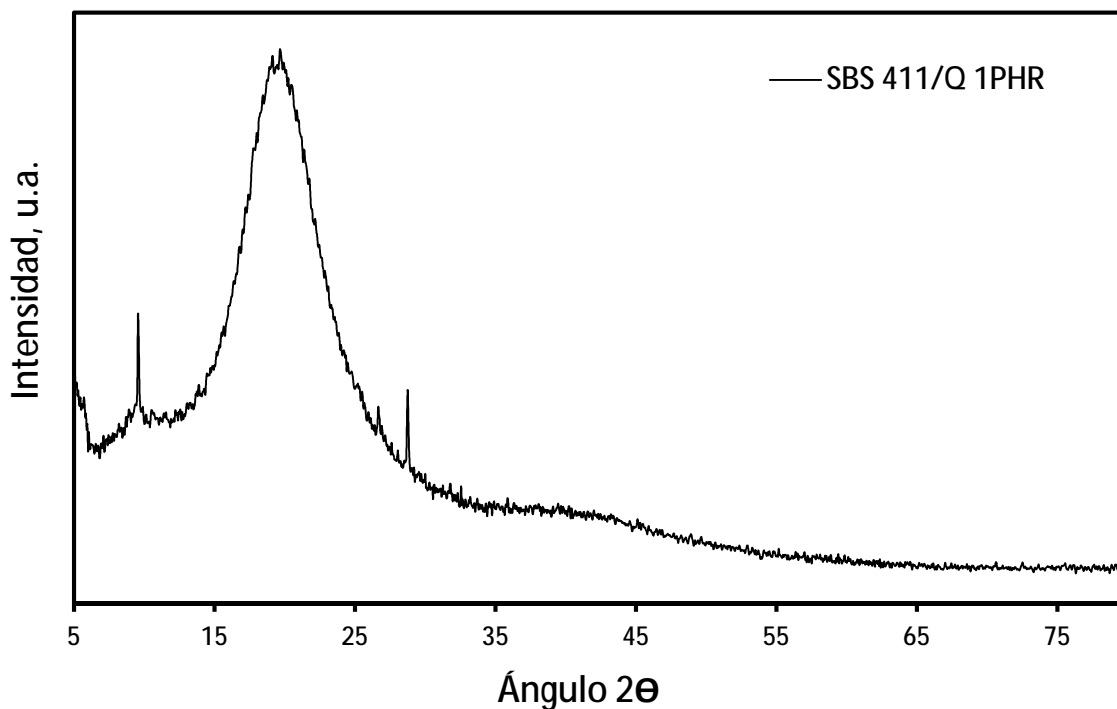


Figura 3.15 Difractograma del material compuesto SBS 411/Q 1PHR.

En esta técnica solo se presentan los difractogramas de los materiales compuestos con la concentración de 1 PHR y la velocidad de 50 rpm ya que los comportamientos de los demás

materiales compuestos presentan resultados muy similares que dicho material, además que presentan los mismos picos característicos de los compuestos presentes en la matriz polimérica SBS-Queratina.

Es importante mencionar que el óxido de zinc (ZnO) es un material multifuncional no tóxico ampliamente utilizado. Presenta alta estabilidad química, térmica y mecánica, alta fotoestabilidad, piezoelectricidad y biocompatibilidad, entre otras propiedades. La estructura cristalina de ZnO es hexagonal a temperatura ambiente.

En la figura 3.16 se ilustra el difractograma del material compuesto SBS 411/ZnO/Q 1PHR donde se muestran las señales características del óxido de zinc. Los picos que se presentan desde alrededor de $2\theta = 32$ a $2\theta = 70$, se puede observar un total de 9 picos que corresponden a la fase hexagonal del ZnO esto se puede confirmar con los difractogramas presentados en los artículos científicos ^[31] ^[32].

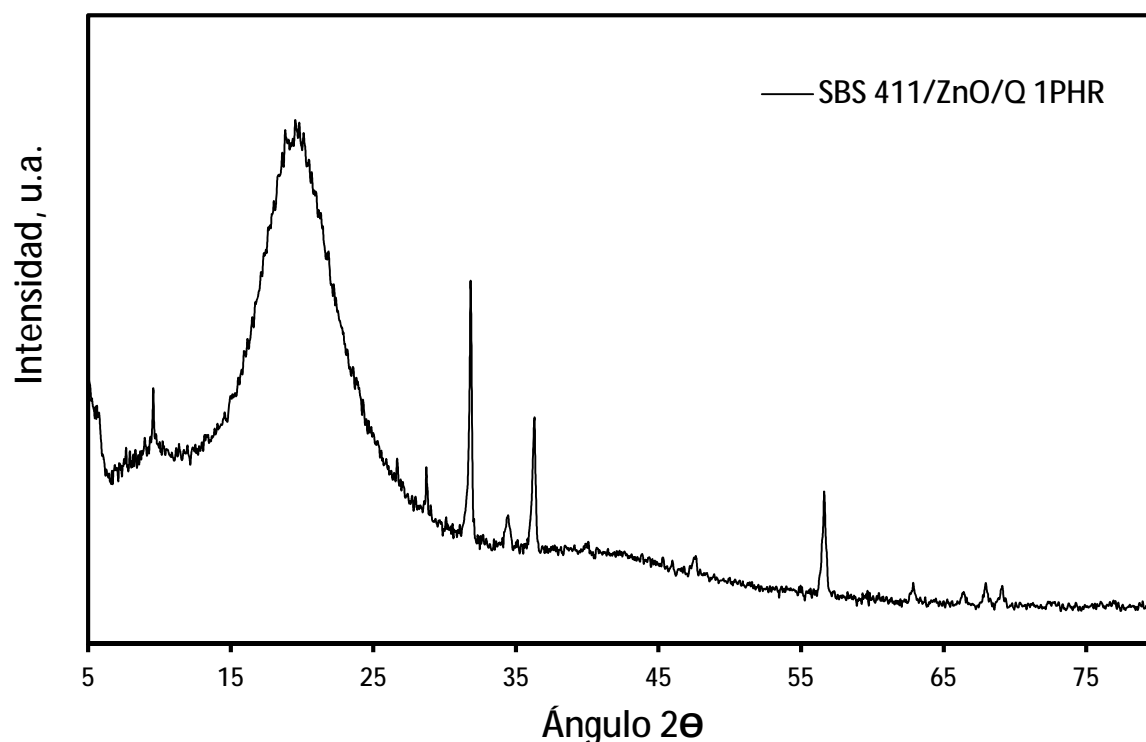


Figura 3.16 Difractograma del material compuesto SBS 411/ZnO/Q 1PHR.

Como se ha mencionado anteriormente de igual manera se presentan los picos característicos de la queratina en $2\theta = 9^\circ$ y $2\theta = 20^\circ$ y aparecen los dos picos de aproximadamente $2\theta = 27^\circ$ y $2\theta = 29^\circ$ que están relacionados con el tratamiento químico de la matriz polimérica.

En la figura 3.17 se ilustra el difractograma del material compuesto SBS 501/Q 1PHR donde se aprecian las mismas señales características de la queratina de las plumas de pollo. Con respecto a los materiales compuestos con el elastómero SBS 411 comparado con el SBS 501 a las mismas condiciones no se observaron cambios significativos solo se confirma la presencia de la queratina en la matriz polimérica y de otros nuevos picos que están atribuidos al tratamiento químico del elastómero. La intensidad máxima en los difractogramas es indicativa del contenido de la estructura cristalina.

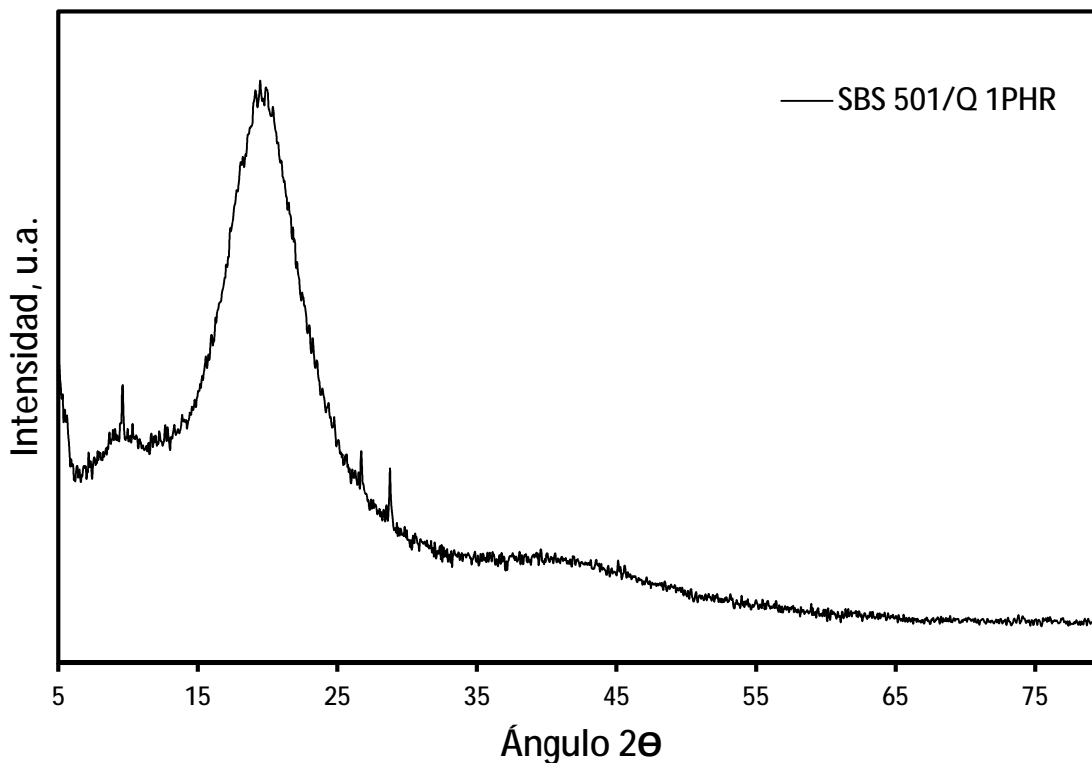


Figura 3.17 Difractograma del material compuesto SBS 501/Q 1PHR.

En la figura 3.18 se exhibe el difractograma del material compuesto SBS 501/ZnO/Q 1PHR donde se muestran los mismos picos característicos del óxido de zinc. La mayor parte de la literatura ^[32] sobre medidas de DRX en cristales presentes en el ZnO corresponden a estos picos que se exponen en este difractograma (figura 3.18) lo cual confirma la presencia del óxido de zinc.

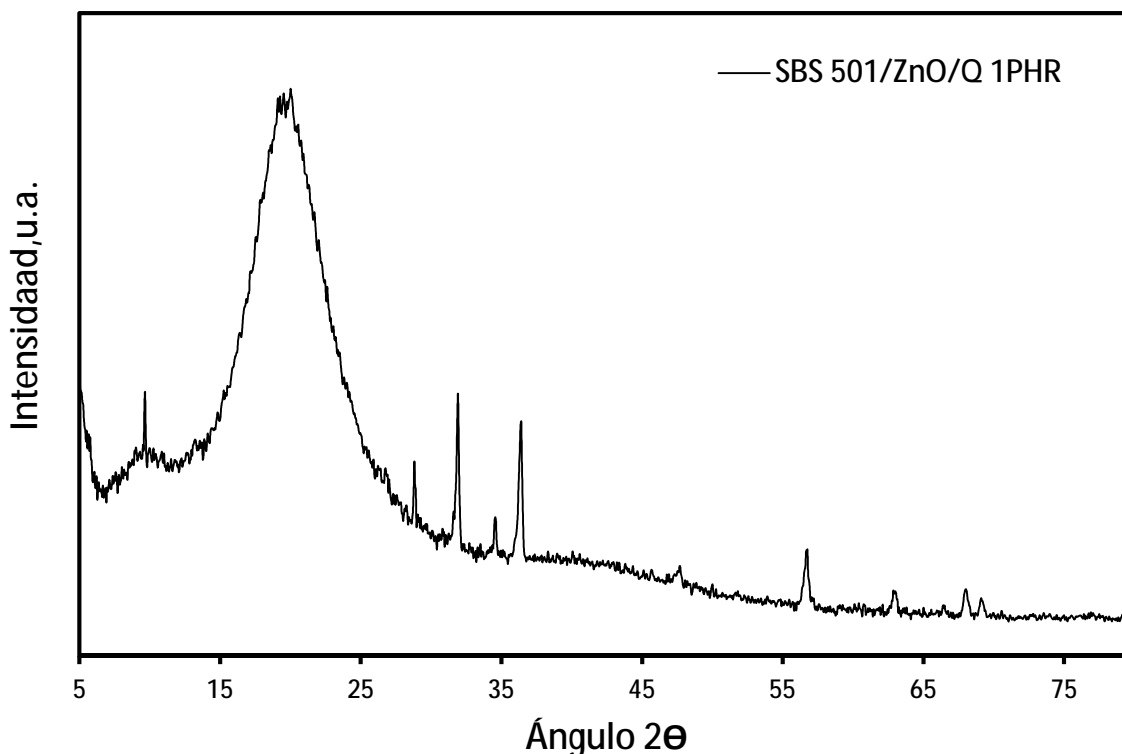


Figura 3.18 Difractograma del material compuesto SBS 501/ZnO/Q 1PHR.

3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la superficie de los materiales compuestos SBS/Q con y sin agente compatibilizante (ZnO) fue investigada por SEM. La superficie de la queratina de la pluma de pollo se informó antes como uniforme con rugosidad en el nivel micro ^[33]. La figura 3.19 muestra las imágenes de SEM de los materiales compuestos SBS 411, SBS 411/Q 3PHR, SBS 411/ZnO/Q 3PHR y SBS 411/ZnO/Q 5PHR. En general, los materiales compuestos con SBS 411 se observan rugosos esto es debido al tipo de estructura radial del elastómero. La

queratina se puede identificar en presencia de pequeñas partículas en forma de frijol en la superficie que aumentan de acuerdo con la cantidad de queratina de la pluma de pollo. La presencia del óxido de zinc se presenta en partículas en forma de bolitas de color blanco, como referencia de literatura [30] y se observa que hay una buena dispersión entre la matriz polimérica y la queratina. La adición del agente compatibilizante mejora el refuerzo con la interacción de la matriz polimérica, haciéndose más compatibles entre sí.

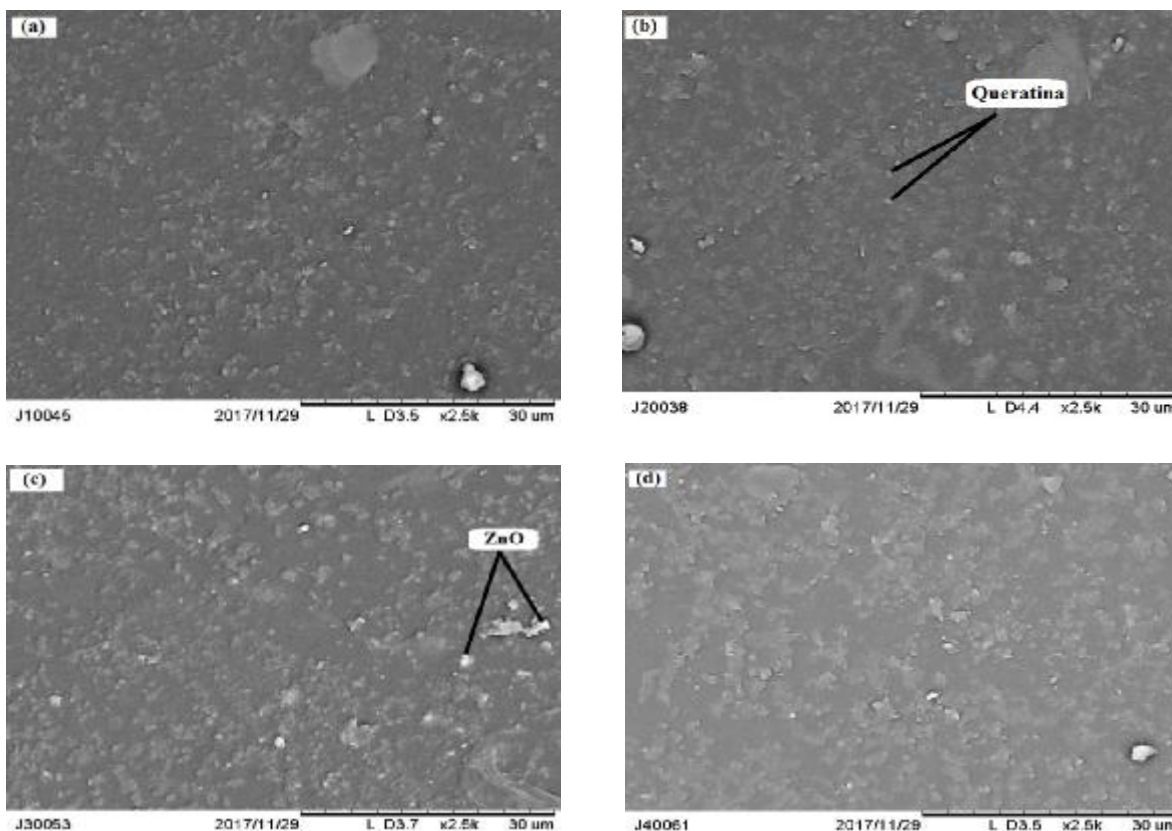


Figura 3.19 Micrografías SEM de los materiales compuestos (a) SBS 411, (b) SBS 411/Q 3PHR, (c) SBS 411/ZnO/Q 3PHR y (d) SBS 411/ZnO/Q 5PHR.

La figura 3.20 muestra las imágenes de SEM de los materiales compuestos SBS 501, SBS 501/Q 1PHR, SBS 501/Q 5PHR y SBS 501/ZnO/Q 1PHR. Dichos materiales compuestos presentan una uniformidad de la superficie ya que el SBS 501 tiene una estructura lineal y esto ayuda a que haya una mejor dispersión de la queratina en la matriz polimérica. De igual

manera existe una buena interacción entre la queratina como refuerzo y la matriz polimérica debido a la buena compatibilidad entre ambos materiales. Jiménez-Cervantes-Amieva ^[1] ha informado de un comportamiento similar para los composites PP reciclado-Quill, que atribuyen ese comportamiento a la naturaleza hidrófoba de la queratina y la matriz polimérica para tener una interfaz adecuada.

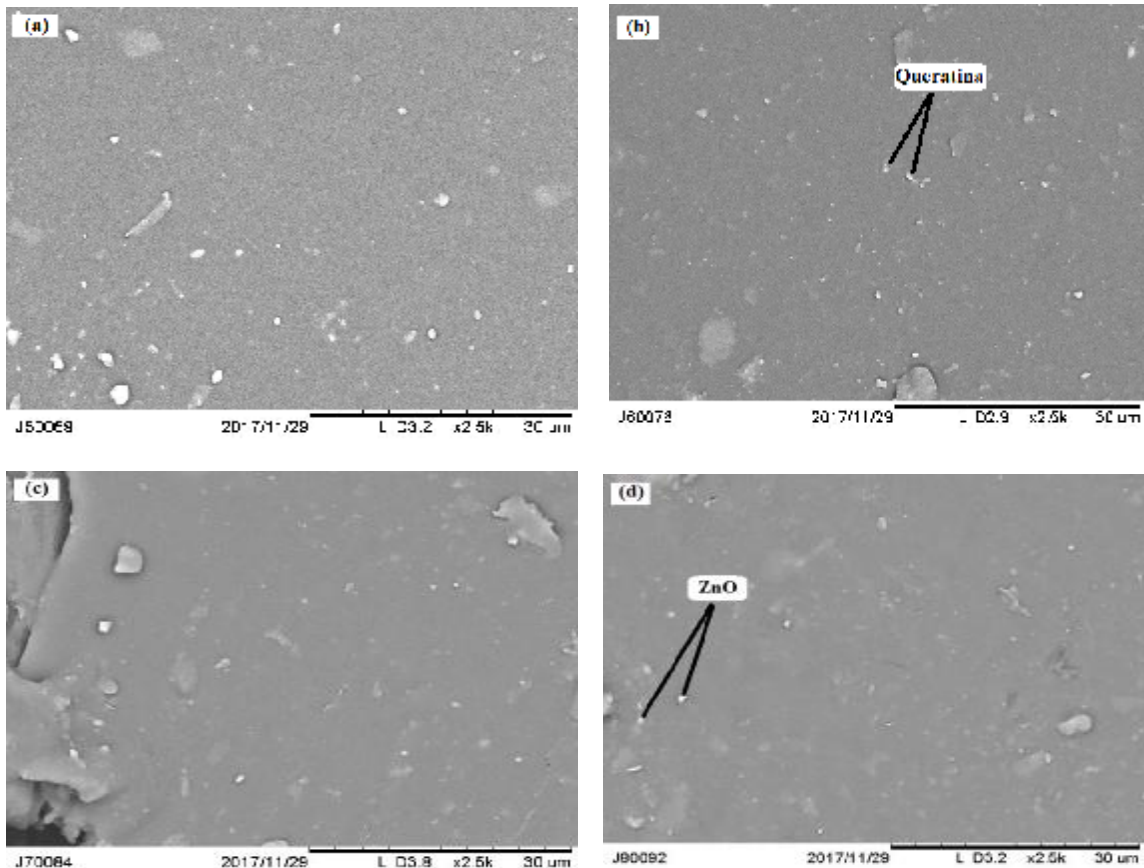


Figura 3.20 Micrografías SEM de los materiales compuestos (a) SBS 501, (b) SBS 501/Q 1PHR, (c) SBS 501/Q 5PHR y (d) SBS 501/ZnO/Q 1PHR.

Yazid ^[34] reporta en este análisis que los materiales compuestos de RHDPE/NR con 5 y 10 phr de queratina muestran muchos huecos al desprendimiento de fibra de la superficie de la matriz, esto se debió a la escasa adherencia interfacial y al vacío entre la matriz RHDPE/NR y la fibra, y más fibra se retiró de la matriz, lo que dio como resultado una menor resistencia a la tracción de los materiales compuestos. además, a medida que aumentaban la carga de fibras,

las fibras tendían a aglomerarse debido a la tendencia al aumento de la interacción entre el relleno-relleno en lugar de la interacción entre la matriz-relleno. Por otra parte, indicaron que los materiales compuestos RHDEP/NR/CFE con agente de acoplamiento (benzil urea) presentaron superficies lisas y buena dispersión de fibras de plumas de pollo.

Comparando este trabajo con dicho artículo, los materiales compuestos con y sin agente compatibilizante exhiben una buena interacción entre la queratina como refuerzo y la matriz polimérica (SBS), esto tiene que ver con la preparación de la queratina, en dicho artículo no molieron la queratina, sino que utilizaron completa la pluma de pollo, por lo tanto, entre más fina y uniforme sea la muestra y con un cierto tamaño de partícula del refuerzo, mejor dispersión existe en los materiales compuestos.

CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados obtenidos, se llegó a las siguientes conclusiones:

Es posible preparar materiales compuestos a partir de hule SBS/queratina de pluma de pollo mediante el proceso de mezclado en fundido.

Todos los materiales compuestos demostraron una buena interacción utilizando la queratina como refuerzo en la matriz polimérica.

Se obtuvieron materiales compuestos por medio de un proceso de mezclado usando una temperatura baja (90°C) para el elastómero de estructura radial SBS 411 y una temperatura más alta (130°C) para el elastómero de estructura lineal SBS 501 a dos diferentes velocidades para el SBS 411 30 y 50 rpm y para el SBS 501 50 y 70 rpm. La estabilidad térmica de los mejores compuestos fue con las velocidades de mezclado más altas, ya que al ser procesado a altas velocidades se obtuvo una buena homogeneidad de los materiales.

Los análisis de TGA de todos los materiales compuestos mostraron que el contenido de queratina de la pluma de pollo modifica el comportamiento térmico en la matriz SBS demostrando un proceso de degradación que comienza de 285°C a 495°C. Los resultados revelan que a pequeñas cantidades de queratina (1 PHR) son óptimas para reforzar adecuadamente las matrices poliméricas, pese a que, en el DMA es lo contrario.

Los resultados de DMA comprobaron que el material SBS 411 con un contenido de 5 PHR y con la incorporación del agente compatibilizante posee un valor más alto de módulo de almacenamiento comparado con el SBS 411 puro y esto quiere decir que tiene la capacidad de soportar cargas o esfuerzos por lo tanto mejora sus propiedades mecánicas, así mismo a temperaturas superiores a 67°C está mejorando el desempeño comparándose con el blanco, sin embargo, los que contienen 1 y 3 PHR no logran este desempeño. Este comportamiento se ve más claro en los valores de la Tg donde se comprueba que el SBS 411 con una cantidad de 5 PHR sus valores de Tg son más altos que el blanco y de los demás materiales compuestos lo que atribuye a que hay menos movilidad de las cadenas y se puede descifrar que hay una mayor rigidez a nivel molecular en el material con dicha concentración.

El análisis DSC corroboró que con el alto contenido de queratina (5 PHR) y con la adición del agente compatibilizante el valor de la Tg aumento lo cual se concluye que fue el mejor material que proporciono una mayor rigidez por lo cual tiene mejores propiedades mecánicas.

Los resultados de DRX mostraron los picos característicos de la queratina de la pluma de pollo y el óxido de zinc mejorando la dispersión de la matriz polimérica utilizando como refuerzo la queratina y dándole una mejor afinidad al material adicionándole el agente compatibilizante.

Por último, las imágenes de SEM de los materiales compuestos comprueban que existe una buena interacción entre la queratina como refuerzo y la matriz polimérica debido a la buena compatibilidad entre ambos materiales.

Referencias bibliográficas

- [1] Jimenez Cervantes Amieva E., Velasco Santos C., Martínez Hernández A.L., Rivera Armenta J.L., Mendoza Martínez A.M., Castaño V.M., “Composites from chicken feathers quill and recycled polypropylene”, *Journal Of Composites Materials*, (2015), 49(3), 275-283.
- [2] Prochon M., Janowska G., Przepiorkowska A., Kucharska-Jastrzabek A., “Thermal properties and combustibility of elastomer-protein composites”, *J Therm Anal Calorim*, (2012), vol.109, 1563-1570.
- [3] Swati Sharma, Arun Gupta, “Sustainable Management of Keratin Waste Biomass: Applications and Future Perspectives”, *Journal SciELO*, (2016), vol.59.
- [4] Martínez A.L., Velasco C., De Icaza M., Castaño V.M., Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers, *Elsevier, Compos. Part. B Eng.*, 38, 405-410, 2007.
- [5] López Velázquez A., Palomino Espinosa S., Marín Hernández J.J., Hernández Quiroz T., García González L., Hernández Torres J., “Obtención y evaluación de un material compuesto de matriz de aluminio y polvo de pluma”, *MEMORIAS DEL XVIII CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM*, (2012), 894-899.
- [6] Flores Hernández E.C.G, Colín Cruz C., Velasco Santos C., Castaño V.M., Rivera Armenta J.L., Almendarez Camarillo A., García Casillas P.E. y Martínez Hernández A.L., “All Green Composites from Fully Renewable Biopolymers: Chitosan-Starch Reinforced with Keratin from Feathers”, *Polymers*, (2014), vol.6, 686-705.
- [7] Jong L., “Effect of soy protein concéntrate in elastomer composites”, *ELSEVIER*, (2006), Part A 37, 438-446.
- [8] Yao Dou, Buning Zhang, Ming He, Guoqiang Yin, y Yingde Cui, “Th estructura, tensile properties and wáter resistance of hydrolyzed feather keratin-based bioplastics”, *ELSEVIER, Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2016), 415-420.

- [9] Naval Composites, (2016), Materiales Compuestos, Conceptos, Pagina disponible: <http://www.navalcomposites.com/materiales-compuestos/>.
- [10] Tecnología de los Plásticos, (2011), Blog dedicado a los materiales plásticos, características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado, Aditivos y rellenos para polímeros, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/02/aditivos-y-rellenos-para-polimeros.html>.
- [11] Información técnica del Hule sintético, (1995), online cosmos, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <https://www.cosmos.com.mx/wiki/hule-sintetico-cq1n.html>.
- [12] Conceptos del Hule, EcuRed conocimiento con todos y para todos, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <https://www.ecured.cu/index.php/Hule>.
- [13] Definición polímeros elastómeros, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <http://ocw.usal.es/enseanzas-tecnicas/materiales-ii/contenidos/PLASTICOS.pdf>
- [14] Vinicius Bassanesi Veronese, “Desarrollo y Evaluación de propiedades de mezclas de Poliéstireno (PS) y Copolímeros en bloque Estireno-Butadieno-Esireno (SBS)”, Universidad Federal del Rio Grande del Sur, (2003), Tesis para obtener el título de maestría en ingeniería, 1-80.
- [15] Escoto Palacios M.J, “Estudio de mezclas de copolímeros en bloque de estireno-butadieno y copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente reticulados por peróxidos”. (1995), Tesis Doctoral, 1-225.
- [16] Tecnología de los plásticos, (2011), Conceptos de SBS, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/12/sbs.html>, 2011.

- [17] Definición de Keratina, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <http://keratina.info/mx/que-es-keratina>
- [18] Hoja técnica del calprene 411, (2015), Dynasol, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <http://www.dynasolelastomers.com/cms/uploads/htcal-0411-esp-2015-corrected.pdf>.
- [19] Hoja técnica del calprene 501, (2001), Dynasol, Recuperado el 10 de abril de 2018 Pagina disponible: http://www.quimicosypolimeros.com/admin/images/productos/datasheet/HOJA_TECNICA_C501.pdf.
- [20] Definición y características de los dispositivos Cámara de Mezcla, (2013), Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <http://termodispositivos.blogspot.mx/2013/06/camara-de-mezcla-introduccion.html>.
- [21] Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA), QuimiNet, (2007), Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <https://www.quiminet.com/articulos/el-analisis-termogravimetrico-tg-y-termico-diferencial-dta-20473.htm>, 2007.
- [22] Calorimetría Diferencial de Barrido, Johnprieto's Blog, Escuela de Ciencias Químicas, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <https://johnprieto.wordpress.com/calorimetria-diferencial-de-barrido/>.
- [23] Chartoff Richard P., Menczel Joseph D., Dillman Steven H., *Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*, En: *Thermal Analysis of Polymers-Fundamental and Applications*, 2009.
- [24] Gómez Pinilla I, Arroyo Rey X., Difracción de rayos X, Universidad Complutense Madrid, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/difraccion-de-rayos-x-drx>.

- [25] Tesfaye T., Sithole B., Ramjugernath D., Chunilall V., *Valorisation of chicken feathers: Characterisation of chemical properties*, Elsevier, (2017), 1-10.
- [26] Pineda Aguilar N, Conceptos de Microscopía Electrónica de Barrido, Cimav, Recuperado el 10 de abril de 2018, Pagina disponible: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.
- [27] Méndez Hernández M.L., Salazar Cruz B.A., Rivera Armenta J.L., Estrada Moreno I.A., Chávez Cinco M.Y., “Preparation and characterization of composites from copolymer styrene-butadiene and chicken feather”, *Journal Polímeros*, (2018), 1-13.
- [28] Villareal D.S., Rivera J.L., Rivas V., Diaz N.P., Páramo U., Gallardo N.V., Chávez M.Y., Manufacturing of composites from chicken feathers and polyvinyl Chloride (PVC), *Handbook of composites renewable materials*, 159-174, 2017.
- [29] Barone J. R., & Schmidt, W.F. “*Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers*”, *Composites Science and Technology*, Elsevier, (2004), 65(2), 173–181.
- [30] Khosa M. A., Wu J., Ullah A., Chemical modification, characterization, and application of chicken feathers as novel biosorbents, *Royal society of chemistry Advances*, (2013), 3(43), 20800-20810.
- [31] Díaz C.L., Olivas I., Hernández J.F., Gómez C.D., Reyes H., Hernández M., Velasco C., Rivera J.L., Rodríguez C.A., Synthesis by sol-gel cytotoxicity of zinc oxide nanoparticles using wasted alkaline batteries, *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, (2017), vol.12, No.2, 371-379.
- [32] Salas G., Rosas N., Galeas S., Guerrero V., Debut A., Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el método de pechini, *Revista Politécnica*, (2016), Vol.38, No.1.
- [33] Ma B., Qiao X., Hou X., Yang Y., Pure keratin membrane and fibers from chicken feather, *International journal of biological macromolecules*, (2016), Vol. 89, 614-621.

- [34] Yazid M.I.M., Supri A.G., Zainuddin F., Musa L., “Recycled High Density polyethylene/Natural Rubber/Chicken Feather Fibers (RHDPE/NR/CFF) composites: The effects of Fiber Loading and Benzil Urea on Tensile Properties and Morphology Analysis”, *Advance Materials Research*, (2013), vol. 795, 582-586.