



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

“MEJORAMIENTO DE COMPATIBILIDAD ENTRE
DIÓXIDO DE TITANIO Y POLIÁCIDO LÁCTICO
MEDIANTE MODIFICACIÓN QUÍMICA DE
NANOSUPERFICIES”.

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

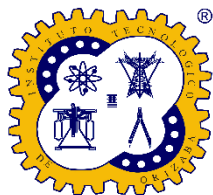
I.Q. BEATRIZ ADRIANA VELÁZQUEZ BALDERAS

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. LETICIA LÓPEZ ZAMORA

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ AMIR GONZÁLEZ CALDERON



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO

JUNIO 2023

Orizaba, Veracruz, 12/junio/2023
Dependencia: División de Estudios de
Posgrado e Investigación
Asunto: Autorización de Impresión
OPCION: I

C. BEATRIZ ADRIANA VELÁZQUEZ BALDERAS
Candidato(a) a Grado de Maestro(a) en:
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.-

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros e Institutos Tecnológicos Federales del Tecnológico Nacional de México, de la Secretaría de Educación Pública, y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

"Mejoramiento de la compatibilidad entre dióxido de titanio y poliácido láctico mediante modificación química de nanosuperficies."

Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA – TÉCNICA – CULTURA®



Dr. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



OG-13-F06





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Orizaba, Veracruz, **05/junio/2023**
Asunto: Revisión de trabajo escrito

C. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.-

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C.

BEATRIZ ADRIANA VELÁZQUEZ BALDERAS

La cual lleva el título de:

“Mejoramiento de la compatibilidad entre dióxido de titanio y políácido láctico mediante modificación química de nanosuperficies.”

Y concluyen que se acepta.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA – TÉCNICA – CULTURA®

PRESIDENTE: DRA. LETICIA LÓPEZ ZAMORA

SECRETARIO: DRA. ROSALÍA CERECERO ENRÍQUEZ

VOCAL: DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

VOCAL SUP.: DR. JOSÉ AMIR GONZÁLEZ CALDERÓN


FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

TA-09-18



Av. Oriente 9 Núm.852, Colonia Emiliano Zapata. C.P. 94320 Orizaba, Veracruz.
Tel. 01 (272)1105360 e-mail: dir_orizaba@tecnm.mx tecnm.mx | orizaba.tecnm.mx



2023
Francisco
VILLA

Declaración de originalidad y cesión de derechos

Orizaba, Veracruz, el día 13 del mes de junio del año 2023

El(la) que suscribe

C Beatriz Adriana Velazquez Balderas

Declaro que esta tesis, que tiene una extensión de 92 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de la tesis titulada

"mejoramiento de compatibilidad entre dióxido de titanio y
poliácido láctico mediante modificación química de
nanosuperficies"

del programa: Maestría en Ciencias en Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección del (la) Dra. Leticia López Zamora Y Dr. José Amir González Calderon y no ha sido sometida en ninguna otra institución previamente.

Todos los datos y las referencias a materiales ya publicados están debidamente identificados con su respectivo crédito e incluidos en las notas bibliográficas y en las citas que se destacan como tal y, en los casos que así lo requieran, cuento con las debidas autorizaciones de quienes poseen los derechos patrimoniales. Por lo tanto, me hago responsable de cualquier litigio o reclamación relacionada con derechos de propiedad intelectual, exonerando de toda responsabilidad al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba.

También declaro que, al presentar esta tesis, cedo los derechos del trabajo al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba para su difusión, con fines académicos y de investigación, bajo las regulaciones propias de la institución y que si existe algún acuerdo de confidencialidad de la información lo haré saber en forma escrita para que se omitan las secciones correspondientes.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: depi_orizaba@tecnm.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.



Beatriz Adriana Velázquez balderas

DEDICATORIAS

A Dios quien ha sido mi guía, fortaleza y su mano de fidelidad y amor han estado conmigo hasta el día de hoy.

Dedico este trabajo a mi amado esposo Fermio Bazán Méndez, por su apoyo y ánimo que me brinda día con día para alcanzar nuevas metas, tanto profesionales como personales.

A mis adorados hijos María José y Fermio Ali, y a la pequeña personita en mi pancita a quienes siempre cuidaré para verlos hechos personas capaces y que puedan valerse por sí mismos.

A mis padres Socorro y José Luis.

AGRADECIMIENTOS

A Dios que supo guiarme en todo momento por el buen camino, darme fuerza para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaron, enseñándome a encarar la adversidad sin perder nunca la dignidad.

A mi amado esposo Fermio te has convertido con el paso de los años en una extensión de mi espíritu y me has ayudado a lo largo de mi vida matrimonial y profesional a superarme en cada paso que damos juntos, con tu apoyo constante y amor incondicional, fuente de sabiduría, calma y consejo en todo momento, Te agradezco por tantas ayudas y muchos aportes no solo para el avance de mi tesis, sino además para mi vida; eres mi inspiración y mi razón. También por soportar mis estados de ánimo sobre todo cuando estaba estresada, gracias por estar a mi lado en este recorrido te amo kokorito Que Dios te premie por la paciencia que tuviste durante la maestría.

A mis hijos María José, Fermio Ali, cuyo amor y cariño han sido la mayor bendición en mi vida, les dedico esta tesis con la esperanza de que siempre sigan adelante y luchen por sus sueños. También a la personita que viene en camino, gracias mi vida por portarte bien en mi pancita y por aguantar ese viaje.

A mis padres primeramente mi mami Socorro por inspirar e infundirme esa superación profesional y animarme a dar este paso en mi vida profesional siempre estaré agradecida, a mi papa José Luis gracias por enseñarme a persistir y siempre poner una sonrisa y ver el lado positivo aun en la adversidad a mis queridos hermanos Evangelina, Luis Raúl, Cristina, Elizabeth, María Guadalupe, Luis Adrián por su cariño y apoyo incondicional que siempre me han brindado y en esta ocasión me motivaron a continuar y finalizar el posgrado este logro también es de ustedes.

A mi suegro y mis cuñadas por sus valiosos consejos y su gran apoyo.

A mi alma mater el Instituto Tecnológico Nacional de México, campus Orizaba, de la cual me siento profundamente orgullosa, que me brindo una educación inmejorable.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de Maestría.

Agradezco al instituto de física, UASLP esta institución de enorme calidad, que me brindo todo el apoyo durante mi estancia.

A mi directora de tesis Dra. Leticia López Zamora por tenerme paciencia, por sus consejos, observaciones y enseñanzas, por su tiempo y conocimientos compartidos para hacer realidad el presente trabajo de investigación.

Agradezco a mi Co-asesor Dr. José Amir González calderón agradezco su orientación que me permitió un buen aprovechamiento para la conclusión de este trabajo de tesis. Mi más sincero agradecimiento a los doctores: Dr. Eusebio Bolaños Reynoso, Dra. Rosalía Cerecero Enríquez por sus aportaciones que han sido de gran importancia.

Agradezco a la coordinadora de MCIQ. la Dra. Ofelia Landeta Escamilla por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Finalmente agradezco mis amigas y compañeros, por apoyarme, por extender su mano en momentos difíciles y por el amor brindado cada día, siempre las llevo en mi corazón.

RECONOCIMIENTOS

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

2021	Expositor	Mejoramiento de compatibilidad enre dióxido de titanio y poliácido lactico mediante modificación química de nanosperficies. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria evento internacional CIM-Orizaba-2021 del 25 al 29 deoctubre de 2021.
2022	Poster	EFFECT OF TITANIUM DIOXIDE PARTICLES ON THERMO-MECHANICAL PROPERTIES IN POLY(LACTIC ACID COMPOSITES. the XXX Internationa Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022

RESUMEN

Mejoramiento de compatibilidad entre dióxido de titanio y poliácido láctico mediante modificación química de nanosuperficies

Elaborada por: I.Q. Beatriz Adriana Velázquez Balderas

Dirigida por: Dra. Leticia López Zamora

Dr. José Amir González Calderón

El panorama mundial es alarmante, ya que la cantidad de residuos plásticos incrementa a pasos agigantados año tras año, también han alcanzado dimensiones amenazantes para el medio ambiente y la salud humana debido a su uso generalizado, los polímeros biodegradables han recibido recientemente atención como alternativas ecológicas a los polímeros derivados del petróleo el objetivo de este trabajo fue probar si la funcionalización de la superficie de dióxido de titanio con un ácido carboxílico de cadena corta podría ayudar a mejorar la interacción de este refuerzo con las cadenas poliméricas del poliácido láctico (PLA) incorporando como refuerzos partículas manométricas de TiO_2 en dos diferentes estructuras cristalinas: anatasa y rutilo funcionalizadas químicamente en su superficie con ácido glutárico e hidróxido de calcio a diferentes porcentajes, a fin de evaluar si las nanopartículas favorecen la resistencia del polímero mejorando sus propiedades mecánicas. Las partículas se evaluaron mediante FTIR y potencial Z demostrando la eficacia de la reacción química con ácido glutárico. Con estas nanopartículas funcionalizadas, se prepararon compositos de PLA a una relación de 0.5% p/p y se midieron propiedades de cristalización mediante calorimetría diferencial de barrido (DCS). Dando como resultados endotermas considerablemente mayores, lo que indica que estos refuerzos tienen un efecto de agente nucleante. En el análisis termogravimétrico (TGA) Mostró temperaturas de descomposición en el rango de 102-320 °C demostrando una mayor eficiencia cuando se agrega una mayor cantidad de ácido glutárico y carbonato de calcio. Para determinar el efecto fotoestabilizador los compositos se sometieron a degradación mediante luz UV-Vis por 7 y 15 días, el composito rutilo funcionalizado a una relación baja de 10+5% mostró las menores diferencias en las bandas de absorción esto indicada que se puede trabajar como inhibidor de la fotodegradación, Se realizó un análisis mecanico-dinamico (DMA) determinando la influencia del TiO_2 funcionalizado con ácido glutárico en su módulo de almacenamiento a la temperatura 30 °C, el composito preparado con PLA/ TiO_2 rutilo logró mejorar en 138% lo que indica un rendimiento superior. que con el rutilo. Finalmente, se hicieron pruebas de fotodegradación por UV los compositos con TiO_2 funcionalizados mostraron mejores valores para el módulo de Young y esfuerzo de tracción indicando que el refuerzo utilizado tiene influencia positiva en la matriz polimérica, permitiendo mantener su rigidez. De acuerdo con todos los resultados, se demostró que la forma cristalina tiene influencia para mejorar la interacción del poliácido láctico.

ABSTRACT

Compatibility enhancement between titanium dioxide and lactic polyacid by chemical modification of nanosurfaces

By: I.Q. Beatriz Adriana Velázquez Balderas

Advisor(s): Dra. Leticia López Zamora

Dr. José Amir González Calderón

The global picture is alarming, as the amount of plastic waste is increasing by leaps and bounds year after year, and has also reached threatening dimensions for the environment and human health due to its widespread use. Biodegradable polymers have recently received attention as environmentally friendly alternatives to petroleum-derived polymers. The objective of this work was to test whether surface functionalization of titanium dioxide with a short-chain carboxylic acid could help to improve the interaction of this reinforcement with the polymeric chains of poly lactic acid (PLA) by incorporating as reinforcements manometric TiO_2 particles in two different crystalline structures: anatase and rutile chemically functionalized on their surface with glutaric acid and calcium hydroxide at different percentages, in order to evaluate if the nanoparticles favor the polymer strength improving its mechanical properties. The particles were evaluated by FTIR and Z-potential demonstrating the effectiveness of the chemical reaction with glutaric acid. With these functionalized nanoparticles, PLA composites were prepared at a ratio of 0.5% w/w and crystallization properties were measured by differential scanning calorimetry (DCS). Resulting in significantly higher endotherms, indicating that these reinforcements have a nucleating agent effect. In thermogravimetric analysis (TGA) showed decomposition temperatures in the range of 102-320 °C demonstrating higher efficiency when a higher amount of glutaric acid and calcium carbonate is added. To determine the photostabilizing effect, the composites were subjected to degradation by UV-Vis light for 7 and 15 days, the rutile functionalized composites at a low ratio of 10+5% showed the smallest differences in the absorption bands indicating that it can work as a photodegradation inhibitor. A mechanico-dynamic analysis (DMA) was performed determining the influence of TiO_2 functionalized with glutaric acid on its storage modulus at the temperature 30 °C, the composite prepared with PLA/ rutile TiO_2 managed to improve by 138% indicating a superior performance than with rutile. Finally, UV photodegradation tests were performed and the composites with functionalized TiO_2 showed better values for Young's modulus and tensile stress indicating that the reinforcement used has a positive influence on the polymeric matrix, allowing to maintain its stiffness. According to all the results, it was demonstrated that the crystalline form has influence to improve the interaction of the lactic polyacid.

INDICE

Resumen	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	ix
Introducción	x
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1.1 Generalidades del poliácido láctico	2
1.1.1 Propiedades del poliácido lactico	4
1.1.2 Estructura cristalina del PLA	5
1.2 Rellenos en polímeros	7
1.2.1 Tipos de rellenos y sus efectos	7
1.2.2 Nanorellenos.	8
1.2.3 Nanorellenos orgánicos	8
1.2.4 Nanorellenos inorgánicos	9
1.2.5 Nanorellenos de carbono	9
1.2.6 Nanorellenos con arcilla	10
1.2.7 Dimensiones de nanorellenos	10
1.3 Dióxido de titanio	10
1.3.1 Estructura del dióxido de titanio	11
1.3.2 Características fisicoquímicas anatasa y rutilo	12
1.3.3 Modificación superficial de TiO_2	12
1.4 Ácidos carboxílicos empleados para modificar la superficie de TiO_2	13
1.4.1 Ácido glutárico	14
1.5 Técnicas de Caracterización de nanopartículas	14
1.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	14
1.5.2 Potencial Z	16
1.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	17
1.6 Elaboración de compositos	18

1.7 Técnicas de caracterización de compositos	19
1.7.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	19
1.7.2 Análisis mecánico-dinámico (DMA)	22
1.8 Degradación UV de polímeros	23
1.9 Caracterización de polímeros después de la degradación UV	24
1.9.1 FTIR después de la degradación UV	24
1.9.2 Propiedades mecánicas	25
1.10 Antecedentes	26
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	
2.1 Metodología general	31
2.2 Materiales	32
2.3 Elaboración de partícula mediante funcionalización química	32
2.4 Elaboración de compositos	33
2.5 Técnicas de caracterización de nanopartículas	33
2.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	33
2.5.2 Potencial Z	34
2.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	34
2.6 Propiedades de los compositos	35
2.6.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
2.6.2 Análisis mecánico dinámico (DMA)	35
2.7 Degradación UV de polímeros	35
2.7.1 Cámara de permeabilidad	35
2.7.2 FTIR después de la degradación UV	36
2.7.3 FTIR de las películas de PLA después de la degradación UV	36
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Caracterización de nanopartículas	39
3.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	39
3.1.2 Potencial Z	41
3.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	43
3.2 Propiedades de los compositos	44
3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	44

3.2.2 Análisis mecánico dinámico (DMA)	47
3.3 Degradación UV de polímeros	50
3.3.1 FTIR después de la degradación UV	50
3.3.2 Propiedades mecánicas después de la degradación UV	54
3.3.3 Permeabilidad al vapor de agua	58
Conclusiones y recomendaciones	60
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pág.
1.1	Ciclo de vida de un producto basado en PLA (Adaptada de Elsayy et al., 2017)..	2
1.2	Ácido láctico con sus isómeros D y L (McMurry, 2018).	3
1.3	Reacción de polimerización de ácido láctico (De França, 2022).	4
1.4	Esferulita polimérica cristalina (Gonzalez-Rodriguez, 2017)	6
1.5	Sistema cristalino de la fase rutilo y anatasa (Maimone <i>et al.</i> , 2015).	11
1.6	Estructura molecular del ácido glutárico (Soria <i>et al.</i> , 2019).	14
1.7	Esquema básico de un espectrómetro de FTIR. (Mondragón., 2020)	16
1.8	Configuración de capas de una partícula (Lunardi <i>et al.</i> , 2020).	17
1.9	Representación del método termogravimétrico (De Blasio., 2019).	18
1.10	Gráfico característico de Calorimetría diferencial de barrido para un polímero (Revanth et al., 2020).	19
1.11	Mecanismo de degradación de poliolefinas (Santucho, 2015).	24
2.1	Diagrama de flujo de la metodología y los análisis de la investigación	31
2.2	Funcionalización de nano partículas, A) Prensado, B) Partículas funcionalizadas.	32
3.1	Espectros FTIR de TiO ₂ rutilo puro y funcionalizado con ácido glutárico en el rango 2000–1000 cm ⁻¹	39
3.2	Espectros FTIR de TiO ₂ anatasa puro y funcionalizado con ácido glutárico en el rango 2000–1000 cm ⁻¹	40
3.3	Potencial Z de TiO ₂ modificado con ácido glutárico, a) rutilo y b) anatasa	41
3.4	Análisis TGA para TiO ₂ modificado con ácido glutárico, a) rutilo y b) anatasa	43
3.5	Análisis DSC para PLA y sus compositos preparados con a) Rutilo y b) Anatasa.	45
3.6	Análisis dinámico-mecánico: Módulo de almacenamiento de PLA y sus compositos preparados con a) Rutilo y b) Anatasa	48

Figura		Pág.
3.7	Análisis dinámico-mecánico: Módulo de pérdida de PLA y sus compositos preparados con a) Rutilo y b) Anatasa	49
3.8	Espectros FTIR para PLA y sus compositos después de 7 y 15 días de degradación UV, PLA puro.	51
3.9	Espectros FTIR para PLA y sus compositos después de 7 y 15, a) P-R, b) P-R-10-5 y c) P-R-20-10	52
3.10	Espectros FTIR para PLA y sus compositos después de 7 y 15 días de degradación UV, a) P-A, b) P-A-10-5 y c) P-A-20-10.	53
3.11	Esfuerzo de tracción antes y después de degradación de PLA con TiO ₂ , rutilo y anatasa, modificado con ácido glutárico. A los a) 0 días, b) 7 días y c) 15 días.	55
3.12	Módulo de Young después de la degradación de PLA con TiO ₂ , rutilo y anatasa, modificado con ácido glutárico. A los a) 7 días y b) 15 días	57
3.13	Permeabilidad de vapor de agua en PLA y sus compositos de TiO ₂	59

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág.
1.1	Intervalos de la región del infrarrojo del espectro (Biswas <i>et al.</i> , 2017)	15
2.1	Combinaciones de los compositos	32
3.1	Propiedades térmicas del PLA y sus compositos	46
3.2	Módulos de almacenamiento y pérdida del PLA y sus compositos	48
3.3	Tg para PLA y sus compositos	50
3.4	Esfuerzo de tracción del PLA y sus compositos antes y después de la degradación	56
3.5	Módulo de Young del PLA y sus compositos antes y después de la degradación	58

INTRODUCCIÓN

Los polímeros, sintéticos están presentes en cada aspecto de nuestra vida, en muchos materiales modernos y áreas, desde aplicaciones industriales, médicas, de alimentos y en la vida diaria, con excelentes características entre las que se encuentran ser ligeros, gran resistencia y durabilidad ante elementos atmosféricos como humedad, luz solar y temperatura. Estos compuestos suelen ser derivados del petróleo, sin embargo, estas mismas propiedades son su principal desventaja ya que pueden tardar años en descomponerse, debido a su alta resistencia al agua, oxidación, corrección y descomposición por agentes bacterianos, causando grandes problemas al medio ambientales (Samouh *et al.*, 2021; Haider *et al.*, 2018).

Es por lo anterior, que ha crecido el interés por realizar investigaciones que proporcionen herramientas para solucionar esta problemática. Una de las opciones puede ser el desarrollo de nuevos materiales con mejores características, principalmente la preparación de materiales a partir de recursos naturales como el ácido láctico que permite obtener poli ácido láctico (PLA) que se produce a partir de la polimerización de apertura en anillo (ROP) de los láctidos o por polimerización de condensación de los monómeros de ácido láctico (Singhvi *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2018), y estos monómeros se obtienen de la fermentación del maíz, el azúcar de remolacha, el azúcar de caña, etc.

El PLA se clasifica como un biopolímero (llamado polímeros renovables) ya que está formado por varias cadenas de materiales bióticos, en este caso un monómero de ácido láctico, que posee grandes ventajas como son: tener las mismas características (resistentes y elásticos) que un polímero sintético, pero con un período de descomposición más corto (Nasseri *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2020). Los bioplásticos, creados por biopolímeros, se ven cada vez más como una solución para reducir la contaminación por plásticos no biodegradables, lo cual es una gran preocupación para la sociedad (Aloyaydi *et al.*, 2020).

La inclusión de nanopartículas en una matriz polimérica como el PLA han atraído mucha atención porque presentan propiedades mecánicas, térmicas y fisicoquímicas significativamente mejoradas y/o cambios en el comportamiento de degradación en comparación con los polímeros intactos o los microcomposites convencionales (Hasan *et al.*, 2020; Luo *et al.*, 2018). Aumentando del área interfacial de las nanopartículas y a una mayor sinergia entre la cadena polimérica y las nanopartículas. Las nanopartículas inorgánicas, como metales, óxidos metálicos y minerales (Ag: plata, MgO: óxido de magnesio, ZnO: óxido de zinc, TiO₂: dióxido de titanio, hidróxido de apatita, sílice, alúmina, magnetita, circón y CaCO₃: carbonato cálcico), mejoran significativamente las propiedades de las películas basadas en PLA. Se ha demostrado que estos rellenos inorgánicos mejoran las propiedades del PLA (Zhu *et al.*, 2018; Ismail *et al.*, 2018). El dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los compuestos más estudiados en la ciencia de materiales, especialmente a nanoescala, ya que presenta propiedades fisicoquímicas, mecánicas y biológicas novedosas (Zhu *et al.*, 2019). Por ejemplo, el uso de TiO₂ nanoestructurado en terapia fotodinámica debido a su resistencia a la luz y su baja toxicidad (Mulla *et al.*, 2021).

El objetivo de este trabajo es desarrollar composites biodegradables Incorporando partículas nanométricas de TiO₂ como refuerzo al biopolímero PLA en dos diferentes estructuras cristalinas: anatasa y rutilo, funcionalizadas químicamente en su superficie con ácido glutárico e hidróxido de calcio, a diferentes porcentajes, así como relacionar el tipo de cristal de TiO₂ con las propiedades mecánicas de los composites de PLA, evaluando el efecto de la densidad de modificador químico de superficie en partículas de TiO₂ sobre la integración de las partículas en composites de PLA, además se analiza la relación del tipo de cristal de TiO₂ con el comportamiento térmico de los composites de PLA y se define el comportamiento entre el tipo de cristal de TiO₂ y la degradabilidad de los composites de PLA a fin de evaluar si las nanopartículas favorecen la resistencia del biopolímero mejorando sus propiedades mecánicas después de ser sometido a fotodegradación.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Generalidades del políácido láctico

El políácido láctico (PLA) es un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. Este monómero se obtiene de la fermentación de maíz, azúcar de remolacha o caña, e incluso por fermentación anaeróbica de sustratos orgánicos, con microorganismos como hongos y bacterias (Haider *et al.*, 2018). El PLA tiene altas propiedades mecánicas, plasticidad térmica, capacidad de tejido y biocompatibilidad (Elsawy *et al.*, 2017). Los poliláctidos han despertado un gran interés en la investigación debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad, lo que ha dado lugar a aplicaciones en la ciencia médica y la biotecnología, detallado en su ciclo de vida (Figura 1.1) Entre las características deseables de este biopolímero se encuentra su descomposición en metabolitos naturales mediante hidrólisis o procesos enzimáticos (Da Silva *et al.*, 2018). El ácido láctico se encuentra principalmente en los productos lácteos fermentados, como el yogur, el kéfir y algunos quesos cottage (Maryanty *et al.*, 2021).

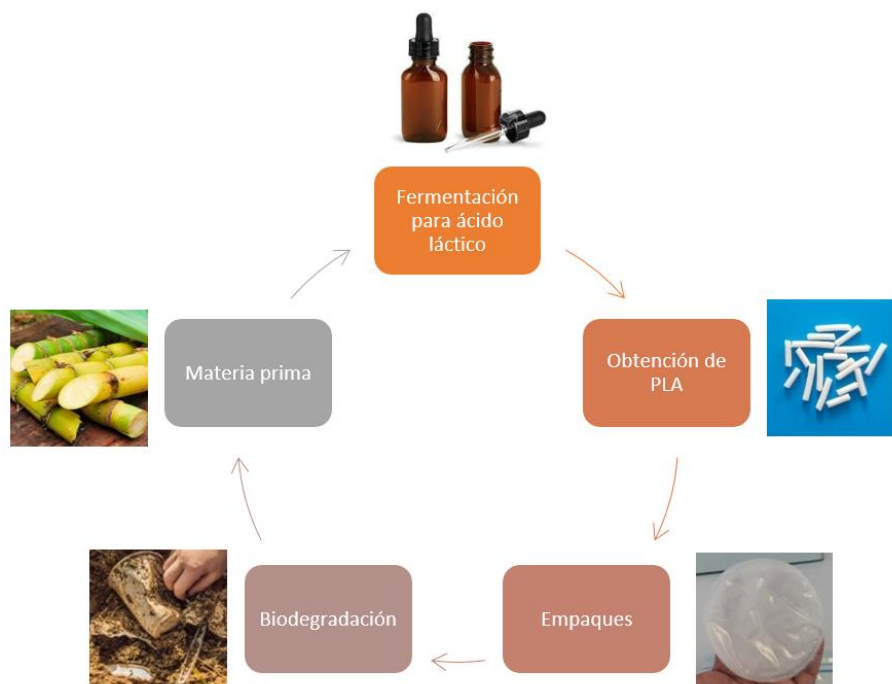


Figura 1.1 Ciclo de vida de un producto basado en PLA (Adaptada de Elsayy *et al.*, 2017).

El ácido láctico es utilizado considerablemente en productos agrícolas y pesqueros, alimentos, textiles, químicos, fármacos, entre otros (Mangaraj *et al.*, 2018). No obstante, ha ganado gran interés industrial y científico debido a que es la materia prima para producir poli (ácido láctico) (Jem *et al.*, 2020). El ácido 2 hidroxipropanoico es el ácido carboxílico más simple con un átomo de carbono asimétrico, por lo que se pueden obtener dos estereoisómeros L(+), D(-), L-PLA y D-PLA, dependiendo del lactobacilo utilizado. El ácido L-láctico es el isómero natural y biológicamente importante, pero la forma D puede ser producida por microorganismos o por racemización. Los estereoisómeros del ácido láctico se muestran en la Figura 1.2 (Da Silva *et al.*, 2018).

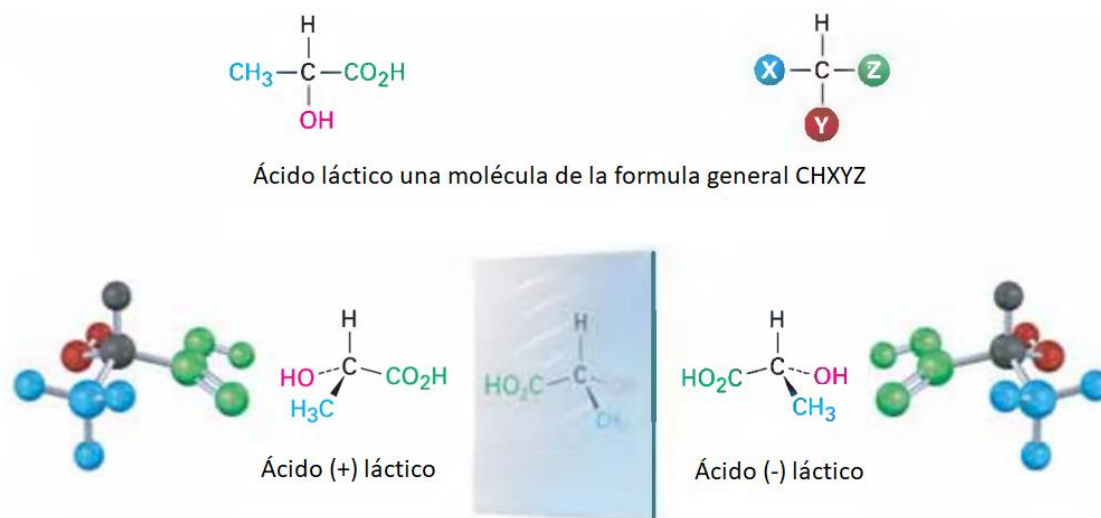


Figura 1.2 Ácido láctico con sus isómeros D y L (McMurry, 2018).

La reacción de polimerización esquemática y el proceso del ácido láctico se ilustran en la Figura 1.3. Inicialmente se tiene una reacción de condensación del ácido láctico en medio acuoso con el objetivo de producir un prepolímero de bajo peso molecular (McMurry, 2018). En una segunda fase se realiza una reacción catalítica con estaño que permite una reacción intramolecular de ciclización más selectiva para convertirse en una mezcla de estereoisómeros del lactido (Balla *et al.*, 2021). Después, esta mezcla se purifica mediante destilación. Finalmente, para obtener PLA de alto peso molecular

se utiliza el método la polimerización por apertura de anillo en presencia del catalizador de estaño (Elsawy *et al.*, 2017).

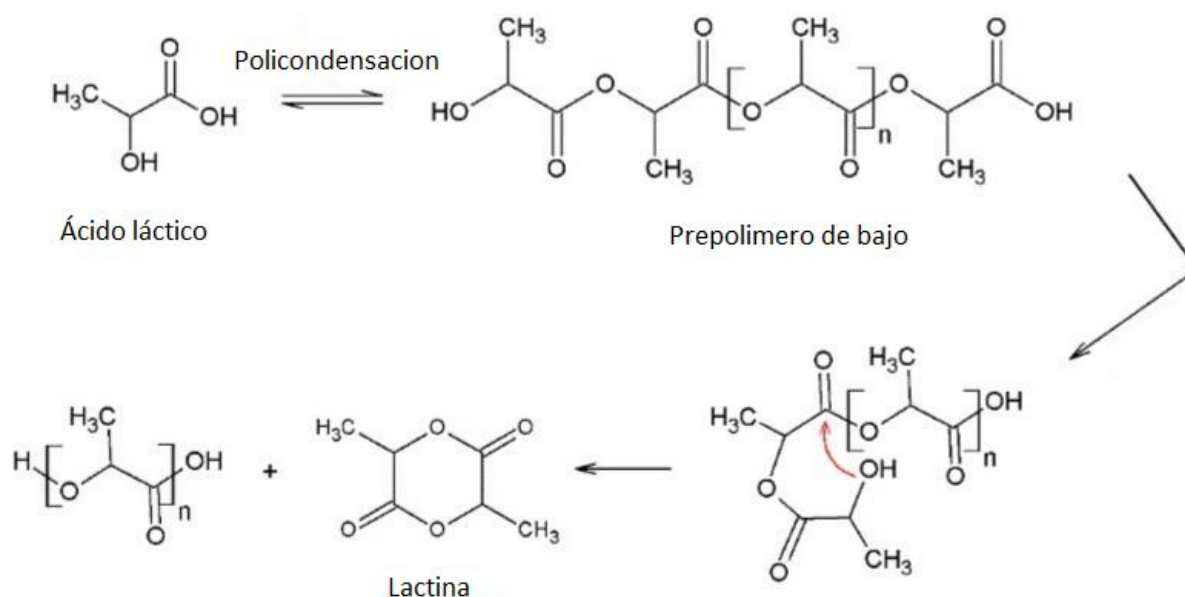


Figura 1.3 Reacción de polimerización de ácido láctico (De França, 2022).

1.1.1 Propiedades del poliácido láctico

El PLA es un polímero biodegradable y biocompatible con características similares a los polímeros más usados en la vida diaria como el PET (Tereftalato de polietileno) y PVC (Policloruro de vinilo). Además, tiene altos rendimientos y es de fácil producción, por lo que es un candidato ideal para reemplazar los polímeros a base de petróleo, como PS (poliestireno), PP (polipropileno) y ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) (Stoll *et al.*, 2019). El PLA es un termoplástico de alta rigidez y resistencia, comparable al PS a temperatura ambiente. Una de sus principales ventajas es que requiere menos energía para fabricarse, en comparación con otros plásticos tiene un mejor procesamiento térmico (Bernardes *et al.*, 2020). Con este biopolímero se pueden desarrollar nanocompuestos y biocompuestos para ampliar las propiedades y las aplicaciones potenciales del PLA (Aliotta *et al.*, 2017).

La mayoría de los productos comerciales de L-PLA son polímeros semicristalinos con un alto punto de fusión (T_m) aprox. 175°C y su temperatura de transición vítrea (T_g)

en de 55 - 60 ° C, ya que es deseable que el PLA tenga algún contenido cristalino para beneficiar la calidad del producto terminado (Dias y Chinelatto, 2019). La mayoría de estos homopolímeros requieren temperaturas de procesamiento superiores a 185-190 °C (Da Silva *et al.*, 2018). A estas temperaturas, se sabe que ocurren reacciones de descompresión y escisión de la cadena que conducen a la pérdida de peso molecular, así como a la degradación térmica. El PLA posee un T_m relativamente alto y una temperatura de T_g moderada en comparación con otros poliésteres alifáticos biodegradables y, por lo tanto, se ha experimentado con el PLA para desarrollar nanocompuestos (Perić *et al.*, 2019).

Para las aplicaciones, el polímero debe poseer una estabilidad térmica adecuada para evitar la degradación y mantener el peso molecular y las propiedades. El PLA sufre degradación térmica a temperaturas superiores a 200 °C por hidrólisis (Teixeira *et al.*, 2021), reformación lactida, escisión oxidativa de la cadena principal y reacciones de transesterificación inter o intramolecular, o la escisión específica del extremo de la cadena porque su estructura repetida de éster alifático es relativamente fácil de hidrolizar y romper (Li *et al.*, 2019). La degradación del PLA depende del tiempo, la temperatura, las impurezas de bajo peso molecular y la concentración del catalizador. Los catalizadores y oligómeros disminuyen la temperatura de degradación y provocan cambios viscosos y reológicos, mientras aumenta de la tasa de degradación del PLA (Aliotta *et al.*, 2017).

1.1.2 Estructura cristalina del PLA

La cristalización de un polímero se refiere su punto de solidificación o al punto cuando el disolvente se evapora de la matriz polimérica. Durante este proceso las cadenas del material pierden energía para moverse libremente y comienzan a formar arreglos ordenados (creando cristales) (Luna *et al.*, 2021). Aunque existen regiones cristalinas, no todo está formado por cristales, sino que existen algunas regiones sin ordenamiento (llamadas zonas amorfas) en la misma estructura del polímero (Farid *et al.*, 2018). La formación del polímero en zonas bien definidas y repetitivas se conoce como esferulita,

(Figura 1.4), mientras que las cadenas de grandes dimensiones se disponen en forma de laminillas, interconectadas entre ellas para formar el gran arreglo cristalino (Delpouve *et al.*, 2020).

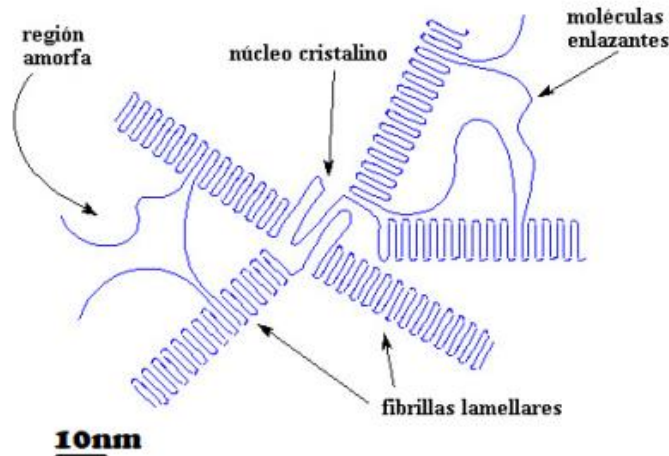


Figura 1.4 Esferulita polimérica cristalina (Gonzalez-Rodriguez, 2017)

El aumento de cristalización por adición de compuestos orgánicos y óxidos metálicos, endurece los centros de nucleación de la esferulita debido a la subida y bajada de las temperaturas (Nofar *et al.*, 2018). La estructura cristalina de PLA se basa en una celda unitaria centrada en la base ortorrómbica que contiene dos cadenas helicoidales dispuestas a lo largo de la cadena principal (De Souza *et al.*, 2020). PLA muestra empaquetadura hexagonal. El método más común para determinar el grado de cristalinidad es por calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Sangeetha *et al.*, 2018).

El PLA biodegradable suele tener una cristalinidad inferior al 10% debido a su escasa capacidad de cristalización. Las propiedades de los productos de PLA se ven afectadas significativamente por su cristalinidad y morfología cristalina (Kocaman y Ahmetli, 2020). Yang *et al.* (2019) informaron que la temperatura de distorsión por calor del PLA con un 40% de cristalinidad es aproximadamente 15 °C más alta que la del PLA amorfo. Sin embargo, por su baja capacidad de cristalización, el PLA se encuentra en estado amorfo después de un procesamiento común, como extrusión o moldeo por inyección (Yang *et al.*, 2019)

Debido a que el PLA presenta poca cristalinidad y una baja temperatura de transición vítrea, durante su vida útil su termoestabilidad es muy corta, lo que limita severamente sus aplicaciones prácticas. Debido a esto, la mezcla y uso de partículas nanométricas inmersas en su matriz es uno de los métodos más utilizados para mejorar estas propiedades (Hou *et al.*, 2021). Con el fin de ampliar el uso del PLA en la industria, se han incorporado rellenos que incrementen las características deseadas para su uso; los más usados por sus propiedades intrínsecas son los óxidos de hierro, silicio y titanio. Al agregar estos rellenos, se crean compositos reforzados y con mejores propiedades, mejorado la cristalinidad del PLA (Kodal *et al.*, 2018).

1.2 Rellenos en polímeros

Con el objetivo de reducir costos y mejorar las propiedades de los polímeros, se agregan rellenos y refuerzos (Arrigo *et al.*, 2020). Los rellenos de refuerzo proporcionan una mejora sustancial en las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad, además pueden aumentar la rigidez y la resistencia al calor (Kim *et al.*, 2019; Vallejo-Montesino *et al.*, 2016).

1.2.1 Tipos de rellenos y sus efectos

Estos materiales forman parte de los denominados aditivos son sustancias que complementan la composición química del polímero y que se añaden para mejorar determinadas propiedades (Jiang *et al.*, 2019; Gutiérrez *et al.*, 2019).

Entre los aditivos más extendidos destacan:

- Cargas y refuerzos del polímero, reduciendo la posibilidad de chispa o descarga.
- Lubricantes como cera o estearato de calcio, que reducen la viscosidad del polímero y mejoran las características de confortabilidad.
- Plastificantes de moléculas de bajo peso molecular que reducen la Tg y mejoran las propiedades y características de confortabilidad del polímero.
- Agentes espumantes algunos polímeros como el poliestireno pueden ser expandidos en forma de espumas con huecos.

- Rellenos son muy variados. Se usan para diversos fines. El más conocido es el negro de humo que se añade al caucho para mejorar la resistencia y el desgaste de neumáticos. Otros como los extensores permiten que se introduzca una gran cantidad de volumen de polímero con poca resina como la sílice, arcilla y carbonato de calcio.
- Refuerzos la resistencia y rigidez de los polímeros se mejora introduciendo fibras de vidrio, polímero o grafito. Estos presentan unas propiedades excepcionales respecto al polímero que refuerzan (Kausar *et al.*, 2020; Gutiérrez *et al.*, 2019).

1.2.2 Nanorellenos.

La adición de nanorellenos mejorar las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas de los materiales compuestos sin modificar la densidad porque las partículas son pequeñas, debido a su mayor área de superficie, se unen mejor a la matriz polimérica y tienen menos tendencia a actuar como abrasivos, lo que da como resultado una membrana de transferencia de mayor calidad (Zeljko *et al.*, 2021; Iqbal *et al.*, 2021; Kan y Chang, 2021). Los nanorellenos se clasifican principalmente en cuatro tipos: orgánicos, inorgánicos, carbono y arcillas.

1.2.3 Nanorellenos orgánicos

Un nanorelleno orgánico a base de celulosa se introdujo con polímeros para la producción de películas compuestas transparentes. El grupo hidroxilo del nanocristal de celulosa forma un enlace de hidrógeno con el grupo carbonilo de la restricción de policarbonato, que es insoluble en la naturaleza (Jamróz *et al.*, 2019). El diámetro medio de las partículas oscila entre 93.9 y 192.20 nm, mientras que la anchura oscila entre 18.17 y 43.45 nm. Las partículas revelan la cristalinidad de los nanorellenos orgánicos molidos y crudos. Los rellenos orgánicos también tienen propiedades superiores, como la biodegradabilidad, la biocompatibilidad para aplicaciones médicas, una menor toxicidad y buenas propiedades antimicrobianas (Lamoureux y Fort, 2016).

1.2.4 Nanorellos inorgánicos

Estos nanorellos son rellos activos con un alto potencial y excelentes propiedades físicas, químicas, biológicas, mecánicas y térmicas. Las partículas metálicas, como las de óxido metálico, refuerzan la matriz y mejoran las propiedades generales de la película compuesta resultante. La adición de cargas inorgánicas mejora las propiedades generales de los polímeros, como la dureza, la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura (Hemath *et al.*, 2020). Los rellos inorgánicos aumentan la relación longitud/diámetro y son los nanorellos más utilizados en una variedad de estructuras tubulares con diámetros a nanoescala conectadas por carcassas concéntricas de carbono con números de 10 a 100, de los cuales 0.34 nm son las diferentes longitudes de las celdas adyacentes (Arpitha *et al.*, 2017). Los parámetros de la estructura determinan las propiedades de los semiconductores y los metales. Debido a su alta resistencia a la tracción y a su módulo de Young se utilizan en los compuestos de polímeros. Los compuestos de polímero se utilizan sobre todo en la industria del automóvil y de los dispositivos electrónicos, especialmente los semiconductores (Shravanabelagola *et al.*, 2020).

1.2.5 Nanorellos de carbono

Los nanorellos a base de carbono, como el negro de humo, las nanofibras de carbono, el grafeno y los nanotubos de carbono de pared múltiple, se utilizan preferentemente en combinación con matrices poliméricas debido a sus excelentes propiedades funcionales y estructurales, que los hacen adecuados para diversas aplicaciones de ingeniería (Javanbakht y Namazi 2017). Están conectadas a carcassas concéntricas de carbono en números de 10 a 100, con una longitud de diferencia de 0,34 nm entre células adyacentes (Costa *et al.*, 2017). La razón por la que estos nanorellos se utilizan en los compuestos poliméricos es que la distribución de los nanorellos a base de carbono en la matriz polimérica puede controlarse fácilmente. El grafeno tiene una resistencia máxima a la tracción de 130 GPa y un módulo de Young de casi 1 TPa. La estructura bicelular de las cáscaras de la red de carbono se

utiliza ampliamente en las industrias del automóvil y la electrónica (Plyushch *et al.*, 2016).

1.2.6 Nanorellos con arcilla

Las arcillas son placas naturales con varias capas. El tipo de nanorelleno de arcilla más utilizado es la montmorillonita, cuyo módulo de Young oscila entre 178 y 265 GPa. Las películas de aluminosilicato de tamaño nanométrico tienen un grosor de 1-5 nm y un diámetro de 100-500 nm (Indumathi *et al.*, 2019). El material más prometedor nanoalúmina que mejora la dureza cuando se añaden partículas a la mezcla de polímeros. La fuerte tendencia a la aglomeración y a la oxidación aumenta la estabilidad y la compatibilidad de los nanocarbonos en los compuestos de biopolímeros (Ganesan *et al.*, 2018). La combinación de arcillas con biopolímeros tiene muchas ventajas: menores costes de producción, biodegradabilidad y posible idoneidad para aplicaciones optoelectrónicas (Zhu *et al.*, 2019).

1.2.7 Dimensiones de nanorellos

En polimeros tienes diferentes dimensiones (dependiendo del compuesto) se dividen en nanorellos tipo placa (1D): su grosor de ~1 nm. Nanorelleno o bigotes (2D): su diámetro <100 nm. Algunos ejemplos son los nanotubos de carbono y la nanocelulosa. Nanopartículas (3D): Su diámetro es <100 nm. Estos con el fin de obtener un efecto retardante, antiestática, conductividad de protección UV, antibacteriana y de barrera contra los gases esto con la finalidad de aumentar las propiedades existentes del PLA (Basu *et al.*, 2016; Jagadeesh *et al.*, 2021; Shen *et al.*, 2020).

1.3 Dióxido de titanio

El titanio es el noveno elemento más abundante en la Tierra y en su estado normal reacciona con el oxígeno para formar dióxido de titanio. El TiO_2 es un ingrediente habitual en cientos de productos de uso cotidiano, valorado por su color blanco brillante, su capacidad para dispersar la luz y su resistencia a la radiación UV, lo que

proporciona importantes beneficios económicos y una mejor calidad de vida (Ziental *et al.*, 2020; Kang *et al.*, 2019; Haider *et al.*, 2019; Chavarry *et al.*, 2021)

1.3.1 Estructura de dióxido de titanio

El Dióxido de Titanio (TiO_2) es de gran interés tecnológico y en la actualidad se utiliza como refuerzo en matrices poliméricas. Tiene dos estructuras cristalinas, anatasa y rutilo, ambas termodinámicamente estables y caracterizadas por una disposición de TiO_6 en la que los átomos de titanio están rodeados por seis átomos de oxígeno (Haider *et al.*, 2019; Maimone *et al.*, 2015). La estructura de anatasa tiene cuatro átomos en una sola célula, una densidad de 3894 kg/m^3 y un índice de refracción de 2,49. En cambio, el rutilo tiene 2 átomos en su celda unitaria, una densidad e índice de refracción de 4250 kg/m^3 y 2.95 respectivamente (Simari *et al.*, 2020). En la Figura 1.5 se pueden apreciar las direcciones cristalográficas en ambas fases.

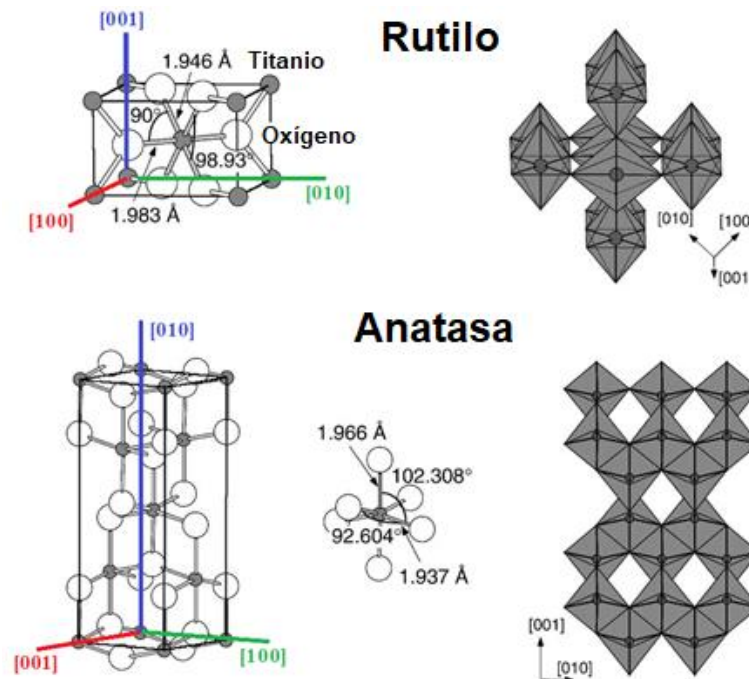


Figura 1.5 Sistema cristalino de la fase rutilo y anatasa (Maimone *et al.*, 2015).

La fase rutilo destaca por tener un ancho de banda prohibida de 3.09 eV que lo hace atractivo no sólo para la industria de procesamiento de materiales, sino también para la fabricación de celdas solares, y como catalizador en la destrucción de contaminantes en agua y aire. La anatasa es metaestable a todas las temperaturas y presiones, siendo el rutilo el polimorfo de equilibrio. Sin embargo, la anatasa es a menudo la primera fase de dióxido de titanio que se forma en muchos procesos, debido a su menor energía superficial, con una transformación a rutilo que tiene lugar a temperaturas elevadas, la anatasa es ópticamente negativa mientras que el rutilo es positivo; y su brillo es incluso más adamantino o metálico-adamantino que el del rutilo (Ziental *et al.*, 2020; Mittal *et al.*, 2017).

1.3.2 Características fisicoquímicas anatasa y rutilo

Es el pigmento más utilizado en la industria. Es sólido blanco, no tóxico e insoluble. Se presenta en color oscuro o burdeos y se llama rutilo. Este mineral contiene un 98% de titanio, está libre de impurezas, tiene un color blanco y es el recurso comercial más importante de titanio. La anatasa es una de las cinco formas minerales del TiO_2 que cuando se calienta por encima de 915°C , se convierte en rutilo (Menon *et al.*, 2020; Manuilo *et al.*, 2021). La diferencia física importante entre ambos es que la anatasa no es tan dura como el rutilo, es menos densa y tiene un brillo más duradero. La anatasa es un mineral secundario derivado de otros minerales que contienen titanio, el TiO_2 se funde a 1843°C . Es anfótero y se comporta como un ácido o una base en función del pH del medio, también es químicamente estable (Anaya *et al.*, 2020; Maimone *et al.*, 2015).

1.3.3 Modificación superficial de TiO_2

Los materiales con nanocompuestos orgánicos/inorgánicos han tenido un mayor atractivo y más atención por los últimos 10 años por la mejora en propiedades mecánicas, químicas, ópticas, eléctricas y en sus aplicaciones industriales (Wanag *et al.*, 2020). Los compuestos rellenos de partículas a microescala tienen menos éxito debido a la adhesión insuficiente entre la partícula y la matriz. El principal problema

sobre el estudio de nanocompuestos es la tendencia de las partículas a aglomerarse, lo que causa malas propiedades mecánicas y ópticas (Samree *et al.*, 2020). Para superar este problema y lograr una mejora óptima de las propiedades, se necesitan dispersantes y agentes de acoplamiento. Otro problema de estudiar las nano partículas es reducir la resistencia al impacto. Este problema puede resolverse incorporando partículas en la matriz polimérica. La unión entre la superficie de TiO_2 y las moléculas orgánicas proporciona una estabilidad térmica que permite que estas partículas se utilicen en un proceso de extrusión a temperaturas superiores a su punto de ebullición (Vallejo-Montesinos *et al.*, 2016).

La modificación de la superficie del nano- TiO_2 es importante para mejorar la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 en matrices de polímeros y para reducir la aglomeración. Los siguientes métodos se utilizan habitualmente para funcionalizar las nanopartículas inorgánicas (Nguyen *et al.*, 2020). (1) encapsulación de nanopartículas inorgánicas mediante reacciones en solución, (2) reacciones a alta temperatura con organosilanos y (3) técnicas de plasma. Entre estos métodos, los métodos (2) y (3) son complejos y requieren mucha energía y tiempo o equipos sofisticados, mientras que el método (1) es relativamente sencillo y ahorra tiempo (Wanag *et al.*, 2020).

1.4 Ácidos carboxílicos empleados para modificar la superficie de TiO_2

Los ácidos carboxílicos son un grupo de moléculas de gran tamaño cuya característica principal es que tienen un átomo de carbono unido a dos átomos de oxígeno en el extremo. uno de estos dos átomos de oxígeno está solo y el otro está unido al hidrógeno. este extremo o característica se expresa como COOH y en química un ácido carboxílico se representa por la fórmula R-COOH , donde R puede ser cualquier combinación de átomos de otros elementos químicos (Allegretti, 2022). El punto de fusión de este tipo de compuestos es generalmente alto debido a su polaridad. Son solubles en agua debido a los grupos $-\text{COOH}$, pero solo para los primeros ácidos, a medida que aumenta el número de carbonos, el carácter hidrofóbico se acentúa. Además, debido a sus características inherentes, estos compuestos se han utilizado para recubrir la superficie de partículas de óxido con una capa delgada que

funcionaliza estos rellenos y después, los incorpora en matrices poliméricas (Zhang *et al.*, 2019; Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 2020).

1.4.1 Ácido glutámico

El ácido glutámico existe como un compuesto sólido en forma de cristales grandes monoclinicos, soluble (en agua) y débilmente ácido (basado en su pKa de 14.35). En la Figura 1.6 se muestra como su cadena está formada por 5 carbonos, el carbono 1 y 5 tienen los grupos funcionales unidos por medio de un enlace covalente. Su punto de ebullición es de 303 °C y su punto de fusión de 97.8 °C. Su densidad es de 1.4 g/cm³ y su descomposición se lleva a cabo a los 304°C (Kim *et al.*, 2018). El ácido glutámico al funcionar la superficie del TiO₂ ayudaría a mejorar la dispersión de la nanopartícula al favorecer su interacción interfacial dentro de la biopelícula (Han *et al.*, 2020). Al presentar el carboxilo como grupo funcional al final de su cadena, presenta mejores condiciones debido a que puede reaccionar con los grupos hidroxilos del PLA (Mendoza *et al.* 2020).

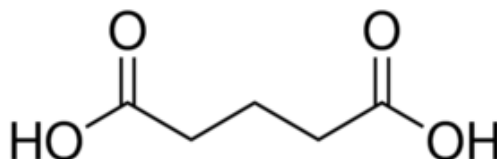


Figura 1.6 Estructura molecular del ácido glutámico (Soria *et al.*, 2019).

1.5 Técnicas de Caracterización de nanopartículas

La caracterización de nanomateriales es fundamental para conocer y estudiar las estructuras a nivel nanométrico y poder predecir las propiedades que tendrán en su aplicación. Las principales técnicas de caracterización se listan a continuación.

1.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para identificar diferentes grupos funcionales químicos en nanomateriales funcionalizados, polímeros, así como sus interacciones. El principio de funcionamiento

se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos cuando se irradian con un haz de luz infrarroja (Sun *et al.*, 2021). Cuando se emite radiación electromagnética, las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular, resultando en una transición electrónica entre el estado fundamental y estados excitados. Estas frecuencias de absorción representan las excitaciones de las vibraciones de los enlaces químicos y, por tanto, son específicas para el tipo de enlace químico y el grupo de átomos implicados en la vibración (Biswas *et al.*, 2017). El resultado es un espectro IR que sirve como una característica "huella digital molecular" que se puede utilizar para identificar muestras orgánicas e inorgánicas. La región infrarroja del espectro abarca la radiación con números de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} , correspondientes a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm dependiendo de las técnicas y aplicaciones experimentales, la región infrarroja total se puede subdividir en tres regiones llamadas cerca, media y lejana (Ibrahim *et al.*, 2021). La Tabla 1.1 ejemplifica los límites aproximados de cada una de estas regiones.

Tabla 1.1 Intervalos de la región del infrarrojo del espectro (Biswas *et al.*, 2017).

Región	Intervalo de la longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\tilde{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

En el FTIR a diferencia de las mediciones dispersas, primero se obtiene un interferograma (una señal bruta), representa la intensidad de la luz no en función de la longitud de onda, sino como una función de la posición de un espejo móvil dentro del interferómetro. Como resultado, la señal primero debe ser transformada por Fourier (FT) para producir la representación IR más familiar de intensidad en función

del número de onda. De ahí el nombre "FT-IR" o FTIR (Guerrero-Pérez y Patience, 2019). Como ejemplo, la Figura 1.7 muestra la configuración más básica para medir los espectros IR en la transmisión o la reflexión.

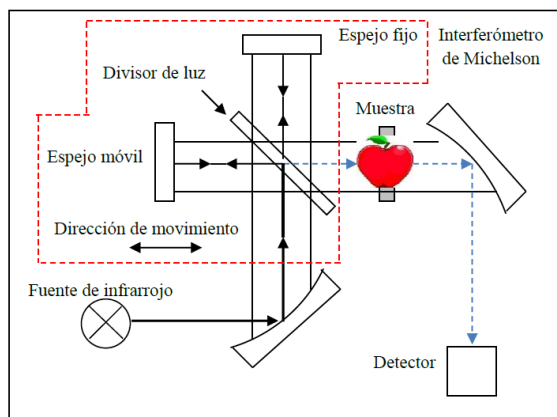


Figura 1.7. Esquema básico de un espectrómetro de FTIR. (Mondragón, 2020)

1.5.2 Potencial Z

El potencial Z (potencial electrocinético) es una propiedad de las partículas coloidales en suspensión que indica qué tan grandes son las magnitudes de sus cargas eléctricas en comparación con el medio de dispersión. Está representado por la letra griega ζ y tiene unidades de V o mV (Ma *et al.*, 2019). Las partículas coloidales generalmente tienen una carga negativa asociada a su naturaleza. Cuando estos se dispersan en cualquier medio, atraen partículas cargadas positivamente, que terminan formando una capa del grosor de los iones: la capa Stern como se muestra en la Figura 1.8 (Lunardi *et al.*, 2020).

El potencial Z es el responsable de que las partículas coloidales de iguales cargas se repelan unas con otras. Se dice entonces que el grado de coagulación es nulo, pues no hay oportunidad de que interaccionen. A medida que se neutralizan tales cargas, las partículas comenzarán a interactuar mediante fuerzas de Van der Waals, hasta que la coagulación tome lugar. Las mediciones de ζ permiten establecer si ha habido cambios superficiales en las partículas coloidales. Entiéndase por estos cambios a las interacciones entre dos o más agregados. Por ejemplo, si las partículas A y B se

mezclan, y ζ cambia para ambas, quiere decir que están interaccionando; y por lo tanto, que sus superficies experimentan cambios en lo que respecta a sus cargas (Jain *et al.*, 2021; Lunardi *et al.*, 2020).

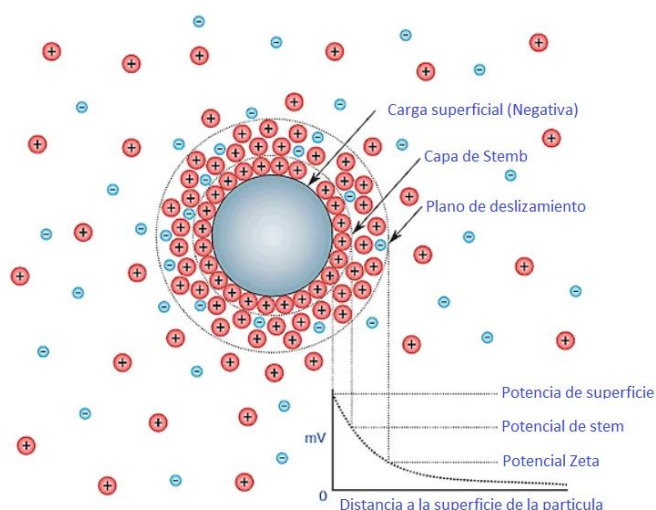


Figura 1.8. Configuración de capas de una partícula (Lunardi *et al.*, 2020)

1.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría abarca el estudio de cambio de masa de una muestra en función del tiempo o de la temperatura bajo una atmósfera controlada. Una degradación térmica se relaciona con su estabilidad térmica, misma que funciona como un indicativo acerca de qué tan bien el compuesto puede funcionar en condiciones extremas considerando altas temperaturas (Mendoza *et al.*, 2020).

A lo largo de la medición existen cambios físicos como la cristalización, fusión o transición vítrea en la cual no existe un cambio de masa y algunos otros como la desorción, absorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición se conocen por un cambio inicial en la masa del material o la muestra (Xiao *et al.*, 2020). Dichos cambios tienen un papel importante en la caracterización térmica de la muestra (Umar *et al.*, 2020). La base para esta medición es el cambio en el peso de la muestra debido al tratamiento térmico. Las condiciones de temperatura y su medición, la variación de temperatura se ajusta de acuerdo con programas de

temperatura individuales para diferentes velocidades de calentamiento, hasta 2000°C en ciertos casos, dependiendo del material específico. Las bandejas de muestras utilizadas en los equipos TGA pueden tener muchas formas y materiales diferentes. Los platillos de muestra más comunes están hechos de alúmina, platino y aluminio. En la Figura 1.9 se muestra un esquema del análisis termogravimétrico (De Blasio, 2019).

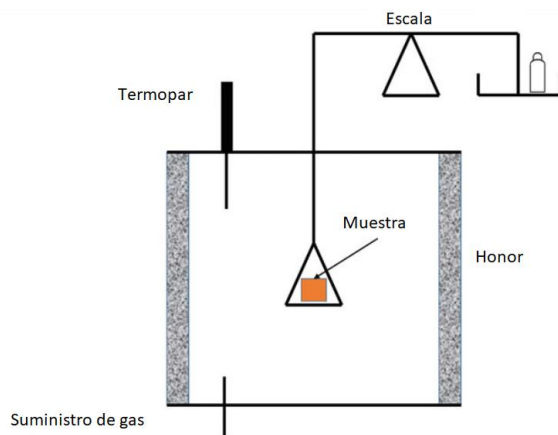


Figura 1.9. Representación del método termogravimétrico (De Blasio, 2019).

1.6 Elaboración de composites

Los compuestos poliméricos consisten típicamente en una matriz polimérica en la que se incorporan cargas. Los métodos comunes para la preparación de compuestos poliméricos cargados incluyen polimerización in situ, mezcla por cizallamiento, mezcla en estado fundido, técnica de precipitación por coagulación, sonicación, funcionalización química y uso de tensioactivos y solventes (González *et al.*, 2018).

El método de dispersión y evaporación por solvente es un método eficaz para preparar composites con refuerzos distribuidos de forma homogénea. Sin embargo, hay que señalar que este método se basa en la dispersión eficaz de nanomateriales en el disolvente utilizado. La elección de un disolvente se realiza generalmente también en función de la solubilidad del polímero. Los efectos de los disolventes orgánicos sobre el PLA tienen propiedades importantes; para el PLA se ha reportado el uso de diversos solventes como metanol, etanol, benceno, tolueno y xileno, que han inducido la

cristalización de películas de PLA y han tenido propiedades de sorción del lactato de etilo y los disolventes de hidrocarburos aromáticos (Sato *et al.*, 2018). El PLA es soluble en cloroformo a temperatura ambiente, por lo tanto, este solvente es una gran opción para preparar los compositos con TiO_2 (Falahudin *et al.*, 2019).

1.7 Técnicas de caracterización de compositos

Para conocer las propiedades y características de los compositos poliméricos preparados, es necesario realizar distintos análisis que permitan caracterizar y conocer los parámetros de desempeño que tendrán estos. Las técnicas que más información proveen son las siguientes.

1.7.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, (DSC, Differential Scanning Calorimetry), presenta alta sensibilidad ya que permite conocer cambios dinámicos de propiedades químicas o físicas del material cuando este es sometido a rampas de temperaturas o bien a una temperatura constante (Revanth *et al.*, 2020). También permite conocer la cantidad de calor que un material libera o absorbe variando los factores de tiempo y temperatura (Figura 1.10). La DSC puede usarse para analizar y estudiar polímeros como termoplásticos, termoestables, elastómeros y adhesivos, así como alimentos, medicamentos y productos químicos en general (Koltzenburg *et al.*, 2017).

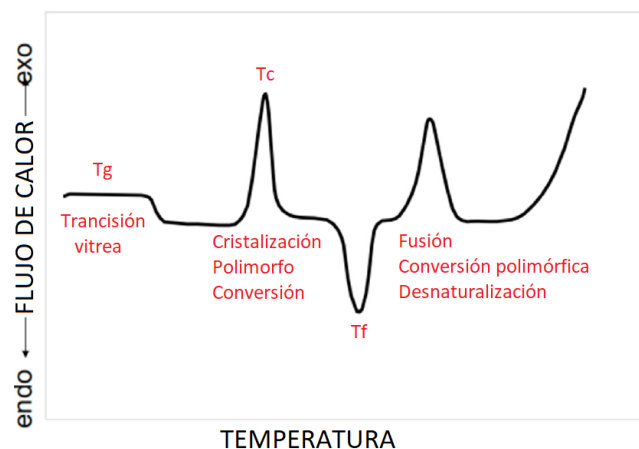


Figura 1.10. Gráfico característico de Calorimetría diferencial de barrido para un polímero (Revanth *et al.*, 2020)

Este método proporciona información valiosa sobre las condiciones de procesamiento y aplicación, los defectos de calidad, la identificación, la estabilidad, la reactividad, la seguridad química y la pureza de los materiales (Bourezg *et al.*, 2020). La técnica de DSC es de gran utilidad para la ciencia de los materiales, especialmente para la rama de polímeros ya que debido a su sensibilidad es capaz de determinar temperaturas de transición vítrea, cristalización, puntos de fusión, de ebullición, descomposición, sublimación, etc. (Zheng *et al.*, 2019). También permite conocer la estabilidad térmica, proporciona información del rango de temperatura a la que el polímero puede ser procesado y no sufrir ninguna degradación (Leyva-Porras *et al.*, 2020).

La calorimetría es usada para analizar las transiciones térmicas de un polímero, esto es los cambios que tienen lugar en un polímero al ser calentado. El equipo de DSC cuenta con un compartimento para los portamuestras, que son charolillas generalmente de aluminio, con cuerpo y tapa, estas charolillas son calentadas independientemente una de la otra, con calefactores diferentes, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra se encuentra vacía, esta es llamada “de referencia” (Soudmand *et al.*, 2020; Pandis *et al.*, 2019). El sistema individual de calefacción al detectar cualquier diferencia de calor la compensa, ósea que, si el proceso es endotérmico o exotérmico, el mismo aparato equilibra la temperatura para que sea la misma en ambas capsulas (Koltzenburg *et al.*, 2017).

Al estudiar un polímero es posible determinar tres transiciones de fase:

- Temperatura de transición vítrea (T_g). Al calentar un polímero, luego de una cierta temperatura, el análisis de DSC mostrará una curva creciendo hacia arriba, la cual indica que se tiene un mayor flujo de calor y un incremento en la capacidad calorífica del polímero (Fitzharris *et al.*, 2019; Bourezg *et al.*, 2020). Esto sucede porque el polímero ha sufrido la transición vítrea, a esta temperatura el polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, está presente sólo en polímeros amorfos y es diferente para cada polímero. Este cambio no ocurre repentinamente,

sino que tiene lugar a través de un rango de temperaturas, lo que hace que resulte un poco complicado escoger una T_g discreta, pero generalmente se toma como T_g el punto medio de la curva (Xie *et al.*, 2020).

- Temperatura de cristalización (T_c). Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, formando cristales y liberan calor. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor contra temperatura (Shaaban *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2019). La temperatura en el punto más bajo de la depresión se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, e indica que el polímero de hecho es capaz de cristalizar. El área de la depresión indica la energía latente de cristalización del polímero. Por último, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una transición exotérmica (Furushima *et al.*, 2018).
- Temperatura de fusión (T_m). El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra en demasía, puede causar su destrucción. Al seguir calentando el polímero más allá de su T_c , finalmente se alcanzará otra transición térmica que se denomina fusión. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero, los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo; esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales (Bao *et al.*, 2020; Ting *et al.*, 2019). Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en la curva de DSC, mientras que se considera como T_m al valor en la parte superior del pico. Al haber tenido que suministrar energía para que el polímero funda, se tiene que la fusión es una transición endotérmica (Furushima *et al.*, 2018).

1.7.2 Análisis mecánico-dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) es una técnica que se utiliza para evaluar las propiedades mecánicas de materiales, como el polímero. Este análisis estudia la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros lo que permite conocer la aplicación final del material analizado. Hay una gran cantidad de factores estructurales que determinan las propiedades de los materiales, junto con la composición química que determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de los polímeros, tales como peso molecular, reticulación, cristalinidad, orientación molecular y cargas, entre otros (García *et al.*, 2021; Llyas *et al.*, 2021). Es una técnica que consiste en aplicar un esfuerzo a un material, lo que va a originar una deformación del mismo, proporcionando información acerca de las propiedades viscoelásticas de los polímeros (Con esta técnica se puede determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), entrecruzamiento y cristalinidad de polímeros (Cristea *et al.*, 2020).

Con el DMA es posible observar el comportamiento del polímero a condiciones simuladas de uso, manteniendo el control de temperatura. La técnica de DMA es mucho más sensible que el DSC para determinar las temperaturas de transición vítrea, en especial para polímeros amorfos (Xie *et al.*, 2020). Mediante el DMA es posible de determinar (Cristea *et al.*, 2020).

Módulo de almacenamiento. Representa la rigidez de un material viscoelástico y es proporcional a la energía almacenada durante el ciclo de carga.

Módulo de pérdida. Donde la energía disipada es proporcional a un ciclo de carga. La parte real de este módulo se puede usar para evaluar las propiedades elásticas, mientras que la parte imaginaria es útil para determinar las propiedades viscosas. Los valores comúnmente usados se expresan en MPa, N/mm².

Ángulo de fase δ . Es la diferencia de fase entre el esfuerzo dinámico y la deformación dinámica en un material visco-elástico que está sujeto a una oscilación sinusoidal y permite la observación de transiciones, como T_g , el valor de $\tan \delta$ frente a la temperatura es 0, es decir, donde se puede observar un máximo en el gráfico. Este valor se expresa en radianes (rad).

El factor de pérdida δ tangente δ . Es la proporción que existe entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, se expresa en términos de la energía recuperable y representa la cedencia mecánica o la fricción interna en un sistema viscoelástico. Cuando se obtienen valores altos de tangente δ , se indica que el material sufre una deformación no elástica, mientras que a valores bajos indican que es aún más elástico. Los valores de la tangente δ son adimensionales.

1.8 Degradación UV de polímeros

Se sabe que el polietileno expuesto al calor y la luz ultravioleta (la parte más agresiva de la luz) sufre oxidación térmica. La fotólisis externa comienza con la activación de los cromóforos presentes (el término cromóforo es un grupo funcional que cuenta con una alta densidad electrónica por lo tanto se clasifican en dobles y triples enlaces C-C anillos aromáticos o grupos carbonilos). Los polímeros no necesitan estar expuestos a la luz solar directa para degradarse (Mohr *et al.*, 2019; Sørensen *et al.*, 2020). La velocidad a la que se rompen las cadenas poliméricas depende de la intensidad de la luz ultravioleta absorbida por la muestra, el calor, la humedad relativa, el oxígeno, la tensión mecánica, la contaminación atmosférica y una combinación significativa de los factores anteriores. Estos factores crean reacciones secundarias que rompen los enlaces químicos en las cadenas de polímeros (Vallejo-Montesinos *et al.*, 2016).

La Figura 1.11 representa el mecanismo de foto-oxidación más avanzado después de la formación de hidroperóxidos, que son una parte importante del proceso de descomposición. Estos productos dan lugar a compuestos secundarios como ésteres y alcoholes. El vinilo se produce Norrish tipo II, y otra ruta alternativa para la formación de acetona y alcohol se conoce como el mecanismo de Russell (Chamas *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020). Los radicales libres se forman en presencia del oxígeno, formando grupos de peróxido y favoreciendo la oxidación (Elsawy *et al.*, 2017).

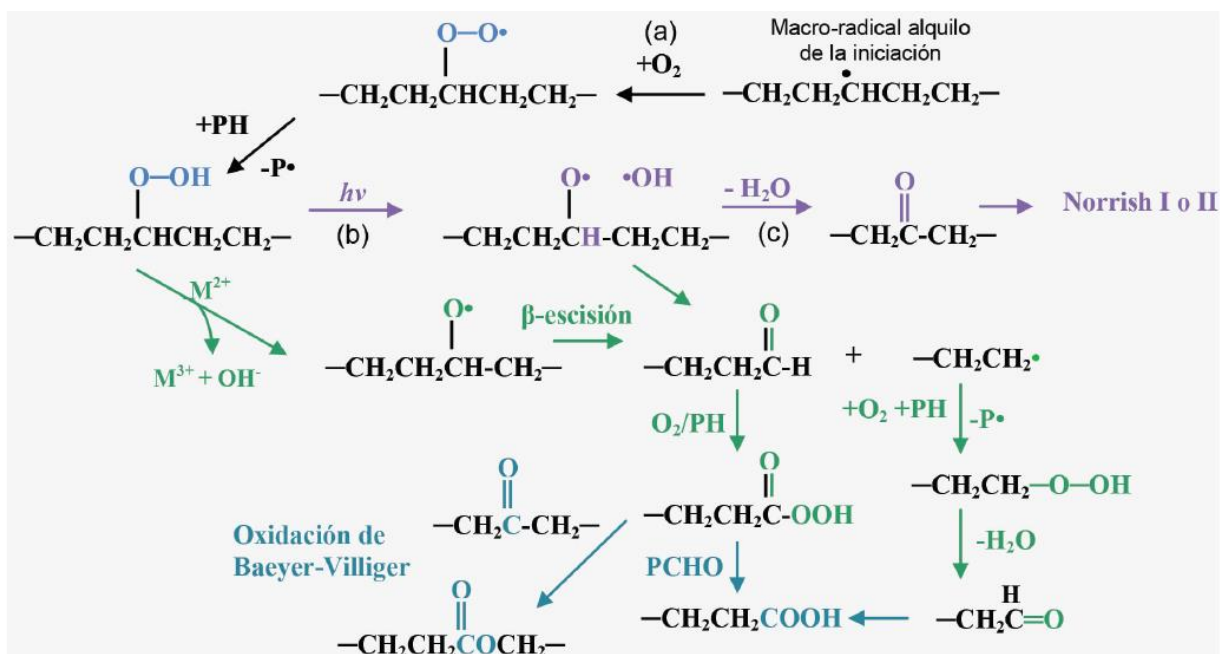


Figura 1.11. Mecanismo de degradación de poliolefinas por descomposición del ROOH, catalizada por metales de transición. (Santucho, 2015).

1.9 Caracterización de polímeros después de la degradación UV

Con el fin de evaluar si el uso de los refuerzos funcionalizados dentro de una matriz polimérica tiene un efecto fotoestabilizador, los nanocompositos son caracterizados después de la degradación. Entre las principales técnicas de caracterización se encuentran la espectroscopia de emisión infrarroja y las pruebas mecánicas, para conocer cómo cambian los grupos funcionales presentes los nanocompositos y si se dañaron los enlaces que afectan su estructura física y su resistencia mecánica.

1.9.1 FTIR después de la degradación UV

El objetivo de este análisis es evaluar la reacción química entre el ácido dicarboxílico y el hidróxido de calcio para cada una de las funcionalizaciones en la superficie del dióxido de titanio y también corroborar la presencia de un enlace químico entre estos dos compuestos después de la degradación. UV. (Ikhlef-Taguelmimt *et al.*, 2020).

Así, la radiación UV provoca la degradación fotooxidativa, que conduce a la ruptura de las cadenas poliméricas. La degradación o envejecimiento de los materiales se define como el cambio o la transformación de la estructura de un material y en consecuencia, de sus propiedades mecánicas cuando interactúa con el medio ambiente. Se lleva a cabo en equipos o cámaras de envejecimiento que simulan el entorno natural, donde parte de la radiación ultravioleta del espectro electromagnético del sol es absorbida por diversos materiales poliméricos y se acumulan cambios químicos lentos y casi imperceptibles que dan lugar a fenómenos físicos visibles como cambios de color, grietas en la superficie y cambios en las propiedades mecánicas y eléctricas (Fairbrother *et al.*, 2019; Khar'kova *et al.*, 2018).

1.9.2 Propiedades mecánicas

La máquina universal es un equipo que consiste en un sistema electromecánico de carga controlada que se aplica sobre una probeta cilíndrica o plana, la cual debe estar estandarizada. Esta máquina se utiliza para realizar ensayos de compresión y tracción. En el ensayo de tracción, la carga aumenta gradualmente de forma lenta y continua hasta la deformación de la probeta y termina en su ruptura (Tan *et al.*, 2019; Dehghan *et al.*, 2019). Al finalizar el ensayo, se obtiene un diagrama de tensión con respecto a la deformación a partir del cual se pueden descifrar las propiedades mecánicas relacionadas con las zonas elástica, plástica y de estricción de materiales como: polímeros (Zapata-Tello *et al.*, 2020).

A medida que el material compuesto se endurece, su resistencia a la tracción y su módulo de tracción aumentan, lo que significa que puede soportar mayores cargas y, por tanto, se deforma menos (Sadasivuni *et al.*, 2019). La resistencia a la tracción es la cantidad de carga por unidad de superficie que el material puede soportar hasta el fallo, mientras que el módulo de tracción determina la tasa de deformación a la carga máxima y, por tanto, la rigidez. El material puede tomar ambos valores en función de la matriz y el refuerzo (Wu *et al.*, 2021; Hezma *et al.*, 2019).

1.10 Antecedentes

Petchwattana *et al.* (2018) estudiaron el uso de dimetilbencilideno sorbitol (DMBS) en poli(ácido láctico) (PLA) como agente nucleante y clarificador, probando ocho niveles de concentración, del 0.25 al 10 % en peso, y midiendo algunos cambios en los parámetros térmicos, mecánicos, físicos y morfológicos. Los resultados experimentales revelaron que el PLA nucleado cristalizaba antes y que se tenían reducciones de la Tc en todas las concentraciones de DMBS, mientras que la Tg se redujo en unos 10°C. El grado de cristalinidad (Xc) aumentó de 1.48 a 16.6%, lo que corresponde a la disminución del Tc de más de 40°C a menos de 5 min a 100°C. El PLA nucleado mantuvo su claridad en todas las concentraciones de DMBS, con reducciones del valor de turbidez de alrededor del 36-29%. El módulo de tracción y la resistencia a la tracción aumentaron ligeramente con el contenido de DMBS hasta el 1.5 % en peso. Por encima de este contenido, solo disminuyeron ligeramente.

González-Rodríguez *et al.*, (2018) investigaron el uso de ácido glutárico en la modificación de la superficie de TiO₂ como una alternativa para mejorar la estabilidad coloidal de las partículas de TiO₂ en agua, ya que la polaridad de los grupos carboxílicos presentes en las moléculas podría disminuir la tendencia natural del TiO₂ a aglomerarse. Descubrieron que el uso de ácido glutárico para modificar la estabilidad coloidal del TiO₂ es una excelente opción; dado que la funcionalización se realiza en ambiente seco, es fácil de obtener y no afecta el color del pigmento. Además, cabe señalar la disminución de la tendencia natural del TiO₂ a aglomerarse, que es provocada por el cambio en el potencial Z de las partículas funcionalizadas. Por tanto, esta funcionalización es una excelente vía para obtener una mejor suspensión y dispersión de rellenos para la fabricación de películas de polipropileno.

Monfared y Jamshidi, (2019) investigaron los cambios en las propiedades mecánicas de pseudopinturas acrílicas con nanocompuestos de nano TiO₂ y polianilina (PAni)/TiO₂ después de la degradación fotocatalítica del benceno bajo irradiación UV, en diferente contenido al látex acrílico. En algunas muestras, también se utilizaron 10%

en peso de pigmento de TiO_2 y 5% en peso de CaCO_3 para producir pseudo muestras de pintura. La oxidación fotocatalítica encontró que al introducir PAni/ TiO_2 a películas acrílicas, las propiedades mecánicas se redujeron considerablemente en comparación con las muestras que contienen nano TiO_2 . Este comportamiento se atribuyó a la naturaleza cristalina de PAni o la inmiscibilidad de PAni y la matriz acrílica. PAni se usa junto con nano fotocatalizadores para mejorar su rendimiento fotocatalítico debido a su menor banda prohibida en comparación con el nano TiO_2 , ya que podría mejorar su débil capacidad fotocatalítica bajo luz visible.

Hao *et al.*, (2019) estudiaron el uso de isocianato de poliarileno (PAPI) como extensor de cadena para el poli(ácido láctico) (PLA) con el fin de producir un material de alto peso molecular con mejores propiedades reológicas, térmicas y mecánicas. La reacción entre las cadenas de PLA y el PAPI se comprobó por FTIR durante la mezcla reactiva. Los resultados mostraron que el peso molecular y su distribución de peso molecular aumentaban con la adición del contenido de PAPI debido a la extensión de la cadena. La extensión de la cadena también fue responsable del aumento del módulo y de la viscosidad compleja. La T_g y la estabilidad térmica aumentaron al incorporar el PAPI. Los resultados de las propiedades mecánicas mostraron que una resistencia a la tracción y un módulo de Young considerablemente mayores de las mezclas reactivas. mayor resistencia a la tracción y módulo de Young de las mezclas reactivas en comparación con el PLA puro.

Mendoza *et al.*, (2020) demostraron que la modificación química de las partículas de dióxido de titanio tiene un efecto directo sobre la cristalización no isotérmica del poliácido láctico (PLA). Debido a la naturaleza parcialmente no polar del polímero, se observó que la modificación química con silano requiere más flujo de calor durante el proceso de cristalización en frío, lo cual se refleja como una disminución en la velocidad a la que se acomodan las cadenas de polímero en los primeros pasos; esto se puede atribuir a la naturaleza polar de la superficie que interactúa con las cadenas de PLA, que forma enlaces de hidrógeno proporcionando movilidad a las cadenas, lo que retrasa el proceso de acomodación. Por otro lado, la modificación química con el

ácido dicarboxílico disminuye requerimientos de flujo de calor, lo que implica que la acomodación de las cadenas es más temprana en las partículas, alcanzando el estado cristalino mucho más rápido; esto se puede atribuir a la afinidad de las cadenas de PLA para inmovilizarse en las zonas no polares del ácido. Con respecto a la energía de activación, se puede observar que solo la inclusión de nanopartículas con ácido dicarboxílico reduce el valor energético requerido para completar el estado cristalino debido a la afinidad de la superficie para inmovilizar cadenas poliméricas. Con lo anterior, se demuestra que existe una dependencia entre las características de la superficie de las partículas en la forma en que se lleva a cabo la cristalización en frío del PLA.

Lee *et al.*, (2020) reportaron la influencia de las nanofibras de celulosa (CNF) y el envejecimiento físico en la transición térmica y las propiedades mecánicas dinámicas de las películas compuestas de poli(ácido láctico) (PLA) con cargas de CNF de 0.5-7.0 % en peso, fabricadas mediante un proceso de composición fundida. Las películas de PLA puro y las películas compuestas de PLA/CNF se envejecieron físicamente a 45 °C durante diferentes tiempos. Los espectros FTIR revelaron que existen interacciones específicas de enlace de hidrógeno entre los grupos carboxilo de la matriz de PLA y los grupos hidroxilo de los rellenos de CNF, y que las interacciones se refuerzan con el envejecimiento físico. En consecuencia, la entalpía en la región de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de envejecimiento se suprimió significativamente para las películas compuestas con mayor contenido de CNF, a diferencia de la película de PLA puro. Además, el tiempo de relajación característico de las películas compuestas de PLA/CNF fue muy superior, lo que indica la mejora de la relajación entálmica y la estabilidad dimensional. Este resultado está relacionado con el hecho de que los rellenos de CNF restringen la movilidad segmentaria de las cadenas de PLA en las películas compuestas durante el envejecimiento físico en el estado vítreo, lo que fue apoyado por los datos térmicos mecánicos dinámicos

González-Rodríguez *et al.*, (2020) reportaron el uso de TiO₂ como refuerzo en polipropileno. El enlace químico entre la superficie del TiO₂ y los tres ácidos

carboxílicos diferentes, glutárico, pimélico y azelaico, fue confirmado por diferentes métodos analíticos (TEM, FTIR, TGA y MS), demostrando que estos funcionalizados las partículas tuvieron mejor estabilidad térmica, lo que permitirá su uso en procesos que involucran altas temperaturas (hasta 300 °C). La inclusión de partículas de relleno mejoró el proceso de cristalización no isotérmica de iPP y el tiempo disminuyó cuando disminuyeron las velocidades de enfriamiento, siendo el sistema lleno de PA-TiO₂ (ácido pimélico) el de menor tiempo; que se observó principalmente en porcentajes bajos (0.1%–0.5% p/p). El recubrimiento orgánico unido químicamente a la superficie de TiO₂ promovió mejor la incorporación de cadenas iPP durante la cristalización, formando centros de nucleación alrededor de las partículas modificadas debido a una reducción en el tamaño de las partículas esferulita.

Montes-Zavala *et al.*, (2020) evaluaron el efecto de la superficie de nanopartículas de dióxido de silicio y su cambio de polaridad mediante un agente de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos de PLA. Al mismo tiempo, se demostró que cambiar la dosis de compatibilizador modifica el punto isoeléctrico de las nanopartículas, lo que indica que cambia de manera diferente. Al introducirlas en un polímero, se observaron cambios en las propiedades mecánicas a través de un aumento de la elasticidad cuando se utilizaron nanopartículas de alta superficie, y un aumento de la rigidez cuando se emplearon nanopartículas de baja superficie, alcanzando un máximo en la relación 10: 2. de agente de acoplamiento.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Metodología general

En la Figura 2.1 se muestra el Diagrama de flujo de la metodología y los análisis que se realizarán a lo largo de este proyecto.

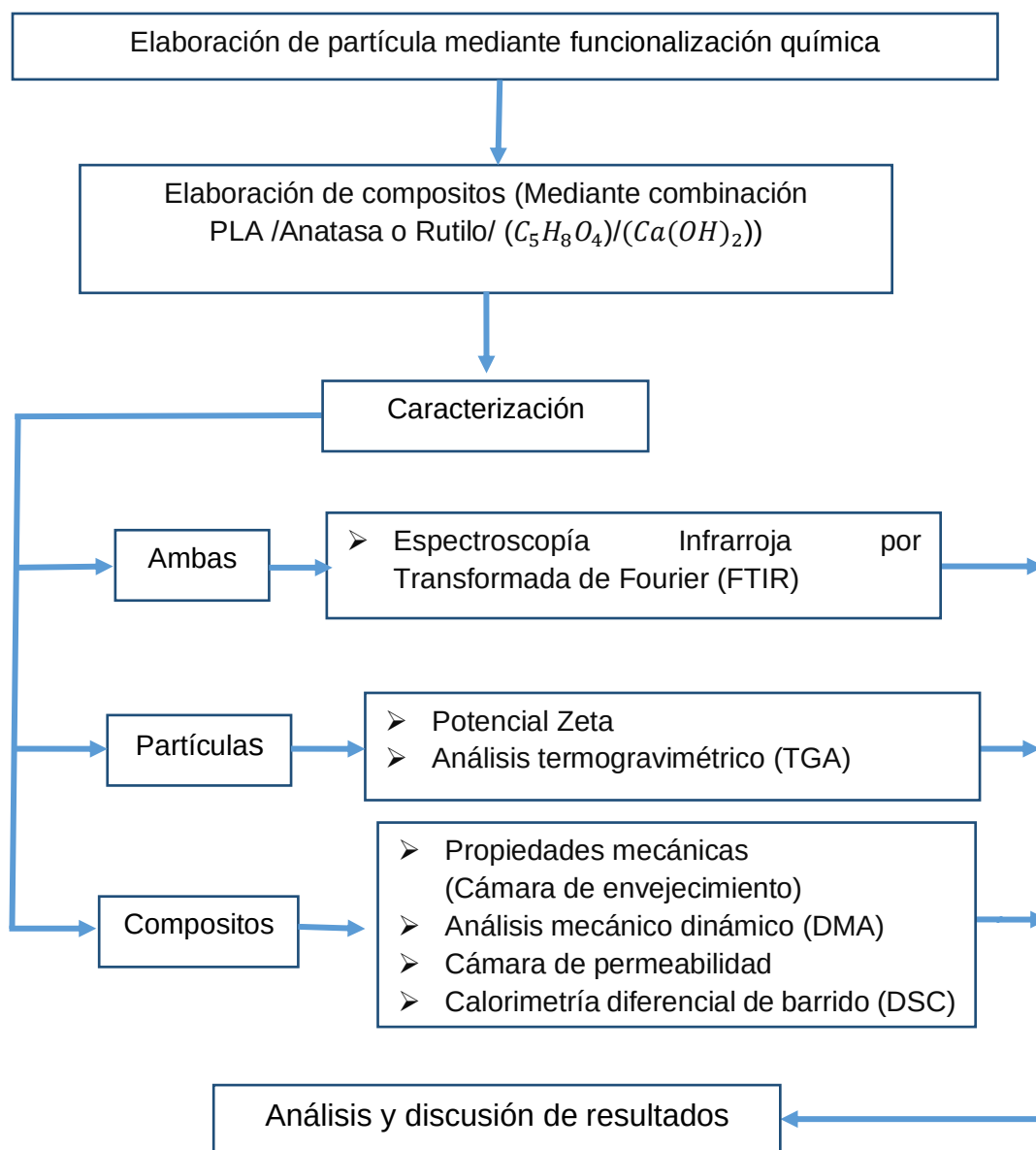


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la metodología y los análisis de la investigación

2.2 Materiales

Las nanopartículas de Dióxido de titanio fueron proporcionadas por A. Schulman de México, S.A. de C.V. (presentan polimorfismo y polidispersidad en los tamaños, alrededor de 300 nm.) se utilizó de igual manera ácido glutárico 99% de pureza fue adquirido con Sigma-Aldrich. hidróxido de calcio 85% de pureza adquirido en Fermont y cloroformo Sigma-Aldrich 99.8% pureza.

2.3 Elaboración de partícula mediante funcionalización química

Se tomaron 5 g de nanopartículas de TiO_2 utilizando dos estructuras cristalinas rutilo y anatasa se mezclaron en un mortero tipo ágata con ácido glutárico, considerando 20 y 10% p/p; e hidróxido de calcio, 10 y 5% p/p, hasta homogenizar completamente, después se prensó utilizando un recipiente de aluminio, sellado y calentado a 125°C durante 30 min (Figura 2.2), transcurrido este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente. En la Tabla 2.1 se muestra la relación de materiales de las partículas funcionalizadas.

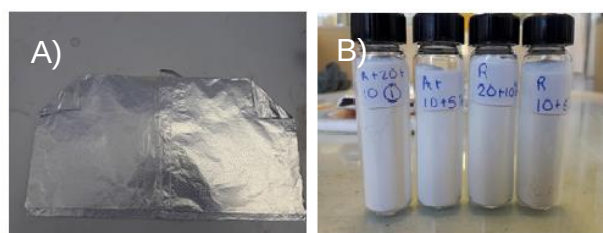


Figura 2.2 Funcionalización de nano partículas, A) Prensado, B) Partículas funcionalizadas.

Tabla 2.1. Partículas funcionalizadas

Tipo de refuerzo	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (% p/p)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (% p/p)	Muestra
----	----	----	
Anatasa	----	----	A
Anatasa	10	5	A-10-5
Anatasa	20	10	A-20-10
Rutilo	----	----	R
Rutilo	10	5	R-10-5
Rutilo	20	10	R-20-10

2.4 Elaboración de compositos

Se empleó el método de volatilización de disolvente para la preparación de compositos de acuerdo a lo reportado por Peña-Juárez *et al.*, (2020). Se tomaron 80 ml de cloroformo, 2 g de PLA puro y 0.01 g de las partículas, homogenizándose en un matraz Erlenmeyer de 250 ml con un agitador de vidrio durante 1 h a 400 rpm en una parrilla de agitación Corning modelo Pc-420d. Posteriormente se vertió en una caja Petri de vidrio, dejando secar a temperatura ambiente por 24 h en campana de extracción, para formar un composito con refuerzos. Se preparó una película de PLA puro que se utilizó como control. En la Tabla 2.1 se presentan las combinaciones de los 7 compositos estudiados.

2.5 Técnicas de caracterización de nanopartículas

Para caracterizar la superficie de las nanopartículas de TiO₂ estructura anatasa y rutilo con ácido glutárico se realizaron los siguientes análisis de caracterización: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, Difracción de rayos X (XRD), Análisis termogravimétrico (TGA), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Potencial Z.

2.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Para la espectroscopía se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. El objetivo de esta técnica fue identificar las bandas de absorción que dieran información de los grupos funcionales presentes en las nanopartículas funcionalizadas. El rango estudiado fue de 4000 a 400 cm⁻¹ y realizando un escaneo de 80 barridos por espectro para localizar las bandas, los compuestos dipolares absorben selectivamente la radiación infrarroja (IR) según las propiedades de sus grupos funcionales: por ejemplo, grupos hidroxilos, grupos nitrilos, amidas (Pérez *et al.*, 2019). Cada uno de estos modos vibracionales está representado por una banda principal en la región infrarroja características de TiO₂ y del ácido glutárico.

2.5.2 Potencial Z

Se empleó un medidor de Potencial Z Delsa Nano C Particle Analyzer (A53878). Una cantidad pequeña (0.0010g aprox.) de polvos de las partículas ya funcionalizadas de TiO₂ estructura anatasa y rutilo con sus respectivos porcentajes de ácido glutárico e hidróxido de calcio se suspendieron en agua destilada 2 ml aprox. el equipo permite medir la Dispersión de Luz Dinámica (DLS), para que una sustancia funcione correctamente, es importante que se mantenga estable en el tiempo. En este caso las soluciones se colocaron en celdas para potencial Z, esto mide esencialmente la velocidad de movimiento de las partículas en un campo eléctrico. El valor del pH, se realizó en una escala de pH de 3 a 11. La medición se realizó por triplicado (Lunardi *et al.*, 2020).

2.5.3 Analisi termogravimetrico (TGA)

La estabilidad de las nanopartículas puras y modificadas con los ácidos dicarboxílicos se estudió utilizando un analizador termogravimétrico TA Instruments Q500 calibrado en una canastilla de platino, se realizó en un rango de temperaturas de 25 a 600°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno con flujo constante de 60 mL/min. El recipiente contiene la muestra, que se expone a temperaturas de hasta 1000 °C o incluso superiores. La atmósfera del horno se mantiene durante todo el ciclo de calentamiento mediante la alimentación de una mezcla de gas inerte u oxidante. El gas se expulsa del horno a través de un puerto de escape. El equilibrio físico se establece en el estado cero antes de iniciar el análisis. De este modo, se puede cuantificar el cambio de masa y enviar los datos al programa informático. Esto permite calcular un análisis gráfico de la disminución de la masa de la muestra con el aumento de la temperatura, trazando la masa de la muestra en función de la temperatura Se colocaron aproximadamente 10 mg de cada muestra indicada en la Tabla 2.1 (Saadatkhah *et al.*, 2019).

2.6 Propiedades de los compositos

2.6.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para evaluar la cristalización isotérmica de PLA y sus compositos, se realizó un análisis de calorímetro de barrido diferencial (DSC), se utiliza para medir y analizar la respuesta de los polímeros al calor (Drzeżdżon *et al.*, 2018). En un instrumento TA modelo Q2000, bajo una atmósfera de nitrógeno seco. Para cada compuesto, se necesitaron 10 mg y se probaron de acuerdo con las siguientes condiciones: (1) calentar hasta 200 °C a 50 °C min⁻¹, (2) mantener la temperatura durante 10 min para borrar el historial térmico y mecánico, y (3) enfriar a una velocidad constante de 10 °C/min (Gallegos-Medrano *et al.*, 2021).

2.6.2 Análisis mecánico dinámico (DMA)

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) es un método prometedor para analizar los datos sobre las tensiones o deformaciones aplicadas en materiales viscoelásticos para cuantificar los ángulos de fase y las deformaciones a partir de los cuales se pueden derivar los coeficientes de amortiguación (Esmaeeli *et al.*, 2019). Por medio de un análisis mecánico-dinámico se analizaron PLA y sus compositos con el objetivo de conocer la influencia de la funcionalización de TiO₂ con ácido glutárico. El estudio se realizó con un analizador DMA-8000 Perkin-Elmer, en modo de tensión con una amplitud de desplazamiento de 0.1 mm bajo tensión constante, preparando los compositos en láminas rectangulares de 2.2 cm de largo, 0.25 cm de ancho y 0.05 cm de espesor. Los análisis obtenidos fueron módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y Tan δ en función de temperatura en un rango de 30 a 130 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

2.7 Degradación UV de polímeros

2.7.1 Cámara de permeabilidad

Se hicieron pruebas por duplicado, en dos cajas Petri (C1 y C2) de 5.4 cm de diámetro se colocaron 10 g de sílica gel y por encima de estas se colocaron los compositos 7

de cm de diametro, en otras dos cajas Petri (C3 y C4) de las mismas dimensiones se colocaron 10 ml de una solución NaCl con CaCl_2 con una concentración de 142 mmol/L de iones de sodio y 2.5 mmol/L de iones de calcio. Las 4 cajas Petri fueron pesadas, solo con el contenido y posteriormente junto con los compositos en la parte superior. Las cajas C1 y C2 se colocaron en un desecador en un ambiente con una solución al 4.801 M de nitrato de magnesio. Las cajas C3 y C4 fueron llevadas a un segundo desecador con un ambiente de sílica gel. Ambos desecadores fueron llevados a la estufa a 34°C durante 6 h, en donde, cada hora las muestras fueron pesadas hasta transcurrido el tiempo. La prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM E 95-96, (ASTM 1995).

2.7.2 FTIR después de la degradación UV

Se utilizaron las mismas condiciones que en la sección 2.4 pero analizando los compositos antes y después de ser expuestos a degradación UV en la cámara de permeabilidad, a los días 7 y 14.

2.7.3 Propiedades mecánicas después de la degradación UV

Se realizaron pruebas mecánicas de resistencia a la tracción y módulo de Young con la una máquina universal INSTRON modelo 3369. Las pruebas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D-8822-09 (ASTM 2009) con una carga de 50 kN y una velocidad de separación de 25 mm min⁻¹. Simulando el envejecimiento o daño causado por radiación solar se emplea una lámpara fluorescente de luz ultravioleta. Se empleó una cámara de meteorización acelerada modelo QUV/spray, a 50 °C, lámpara UVA-340, irradiancia de 0.68 W/m², longitud de onda de 340 nm y ciclos de 7 h. Las películas de 1 x 5 cm, fueron expuestas a luz ultravioleta durante 7 y 15 días en la cámara. Se realizará nuevamente el estudio de resistencia a la tracción y módulo de Young mediante la ecuación 2.1, 2.2.

Ecuaciones de propiedades mecánicas

$$\text{Estrés } \sigma = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Area transversal}} = \frac{F}{A_0} \quad (2.1)$$

$$\text{Ensayo de tracción } \epsilon = \frac{\Delta \text{Longitud}}{\text{Longitud original}} = \frac{\Delta L}{L} \quad (2.2)$$

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Características de nanopartículas

En esta sección, se presentan los resultados sobre las características relaciones al recubrimiento orgánico sobre superficie de TiO_2 . Se investigó el comportamiento de las nanopartículas debido al efecto de funcionalización en moléculas del ácido carboxílico utilizado.

3.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de las nanopartículas de TiO_2 sin modificar y funcionalizadas, se graficaron en las Figuras 3.1 para la estructura cristalina rutilo la única banda característica está situada a 1080 cm^{-1} , la cual está relacionado con el enlace Ti-O-Si , debido a la presencia de silicatos (Baek *et al.*, 2018). Para anatasa Figura 3.2 la única banda característica es la ubicada alrededor de 1630 cm^{-1} relacionada grupo hidroxilo O-H de la molécula del TiO_2 , los cuales estarían enlazados sobre su superficie (Zapata-Tello *et al.*, 2020).

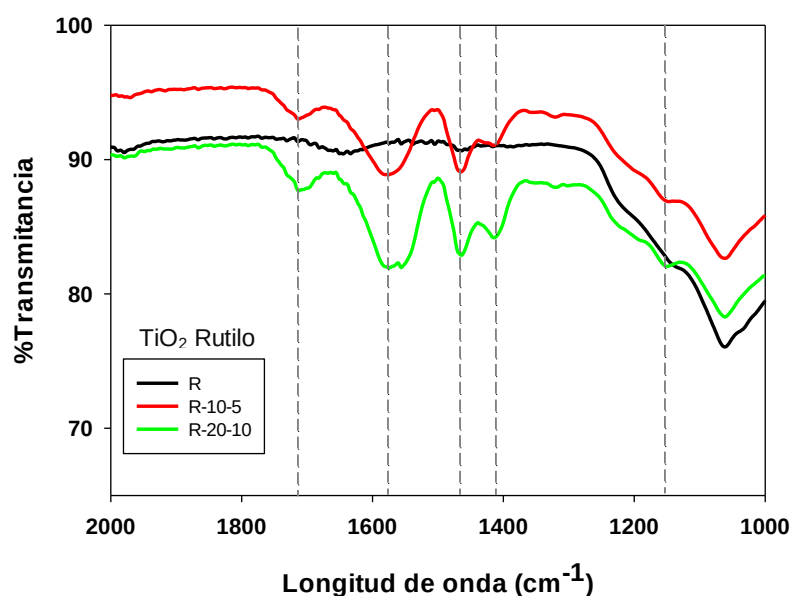


Figura 3.1. Espectros FTIR de TiO_2 rutilo puro y funcionalizado con ácido glutárico en el rango $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$

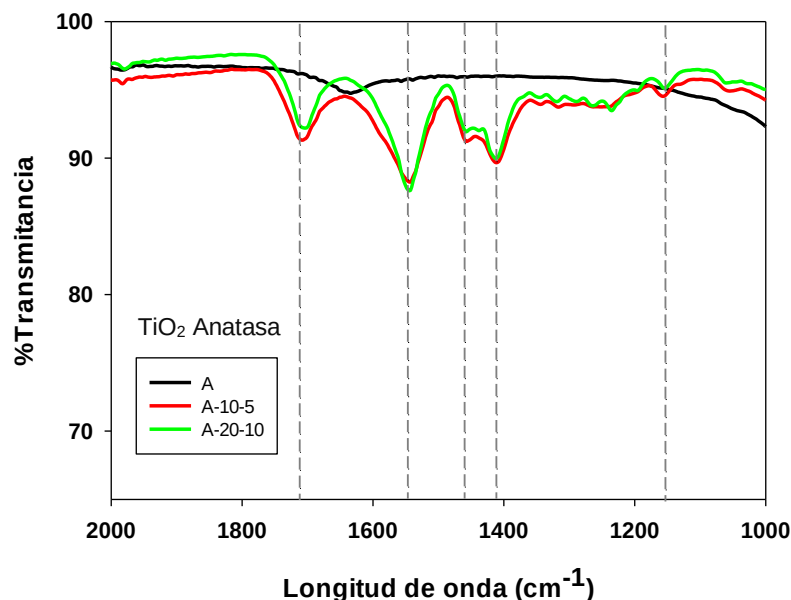


Figura 3.2. Espectros FTIR de TiO₂ anatasa puro y funcionalizado con ácido glutárico en el rango 2000–1000 cm⁻¹

En ambos casos, a diferencia de las muestras prístinas de rutilo y anatasa, se observan más bandas de absorción, las cuales son señales características de los ácidos dicarboxílicos. Por lo tanto, los espectros FTIR confirman una adecuada funcionalización. Las bandas alrededor de 1700 cm⁻¹ corresponden al estiramiento del doble enlace entre el carbono y el oxígeno (C=O), Zapata-Tello *et al.*, (2020) reportaron estas mismas vibraciones para partículas TiO₂ funcionalizadas con tres ácidos carboxílicos diferentes, pero con las mismas bandas de vibración alrededor de estos valores. Las bandas a 1544 y 1415 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento simétrico (ν_{sym}) y asimétrico (ν_{asym}) del grupo (COO-). En 1460 cm⁻¹ existe un pico atribuido a la vibración de flexión en el plano (δ) del grupo C–O–H. Estas bandas confirman la unión entre la molécula de ácido glutárico y el TiO₂. De acuerdo Gonzalez-calderon *et al.*, (2014), se ha establecido que el método de funcionalización por vía seca da como resultado una coordinación de enlace de tipo puenteada.

Finalmente, se observa que los sistemas modificados a una proporción mayor de $C_5H_8O_4$ y $Ca(OH)_2$ (A-20-10, R-20-10), aumentaron un 10% intensidad en sus bandas de absorción, Esto podría indicar mayor presencia de los enlaces sobre la superficie que podrían provocar el incremento de la señal y por lo tanto se presenta un mayor recubrimiento orgánico en la superficie de TiO_2 para ambos sistemas cristalinos (Gallegos-Medrano *et al.*, 2021). Sin embargo, esta aseveración debe confirmarse por un método termogravimétrico, el cual se explica en la sección 3.1.3.

3.1.2 Potencial Z

El potencial Z, es el potencial eléctrico entre una solución acuosa y la capa estacionaria de iones unida a la nanopartícula. En la Figura 3.3 se presenta el comportamiento del potencial Z en función de la escala de pH de las diferentes nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas, tanto para la fase rutilo como para la fase anatasa.

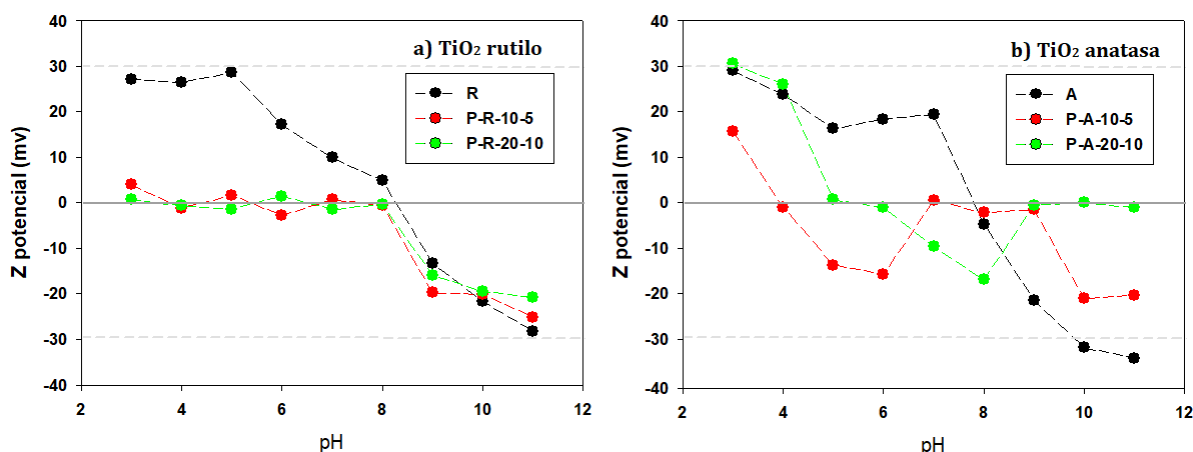


Figura 3.3. Potencial Z de TiO_2 modificado con ácido glutárico, a) rutilo y b) anatasa

El sistema anatasa (Figura 3.3b) reporta repetidos puntos isoeléctricos (IEP) generando que las partículas se encuentren y colisionen entre sí para formar agregados (Mittal *et al.*, 2017), en tanto que el sistema A-10-5, presenta una mayor estabilidad, al presentar valores más alejados del IEP (pH 3, 5, 6, 10 y 11), generando que las fuerzas repulsivas empiecen a sobreponerse a las fuerzas atractivas (Mittal *et al.*, 2017), lo que favorece que este sistema se integre mejor dentro de la matriz polimérica (Haleem *et al.*, 2019; Montes-Zavala *et al.*, 2020).

Cuando se movió a alcalino, las fuerzas de repulsión empezaron a dominar sobre las de atracción, indicando que a pH de 9 a 11, se tendrá una mejor estabilidad. Cuando pasa a pH alcalino, las partículas presentan valores de -20 a -30 mV, todos los sistemas tienen estabilidad debido a la alta repulsión electrostática entre ellas, lo cual favorece su integración dentro de la matriz polimérica (Montes-Zavala *et al.*, 2021).

Para el rutilo (Figura 3.3a), el comportamiento de todos los sistemas es similar, los valores de potencial Z son positivos a condiciones ácidas, y disminuyen a valores de condiciones básicas lo cual R-20-10 y R-10-5, su IEP se mantiene en todo el rango ácido (pH 3 - 8), dependiendo a la desorción de iones H^+ que se encuentran en la superficie de las nanopartículas (Haleem *et al.*, 2019). Sin embargo, en la fase anatasa, a pH básico, solo las nanopartículas de sistema anatasa se dispersaron de forma estable en el agua, en comparación con las de rutilo, en A-10-5 obtuvo una mejor funcionalización, indicando que las nanopartículas están siendo influenciadas altamente por los grupos carboxilo del ácido (Ejeta y Imae, 2021). López-Zamora *et al.* (2018), reportaron que nanopartículas con valores superiores a +30 mV o inferiores a -30 mV son muy estables en el medio de dispersión.

López-Zamora *et al.*, (2018) y Martínez-Martínez (2017) reportaron que, a pH ácidos, el área superficial de la partícula por lo tanto el comportamiento de la nanopartícula depende del grupo funcional que se enlace a la superficie del TiO_2 . Olivares-Ramírez *et al.*, (2021) encontraron que al funcionalizar TiO_2 con 3-aminopropiltrietoxisilano, los valores de potencial zeta de las nanopartículas aumentaron considerablemente debido a los grupos amino (NH_2) González-Rodríguez *et al.*, (2018) quienes emplearon partículas de TiO_2 con ácido glutámico debido a los grupos $-COO^-$ cargados negativamente distribuidos a lo largo de la red orgánica creada por los iones del ácido y de Ca^{2+} provenientes del $Ca(OH)_2$, los cuales están enlazados alrededor de las partículas de TiO_2 .

3.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El efecto de la temperatura sobre la pérdida de peso de las nanopartículas de TiO_2 sin modificar y las funcionalizadas a diferentes proporciones de ácido glutárico y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se muestra en la Figura 3.4 para las dos formas cristalográficas: a) Rutilo y b) Anatasa.

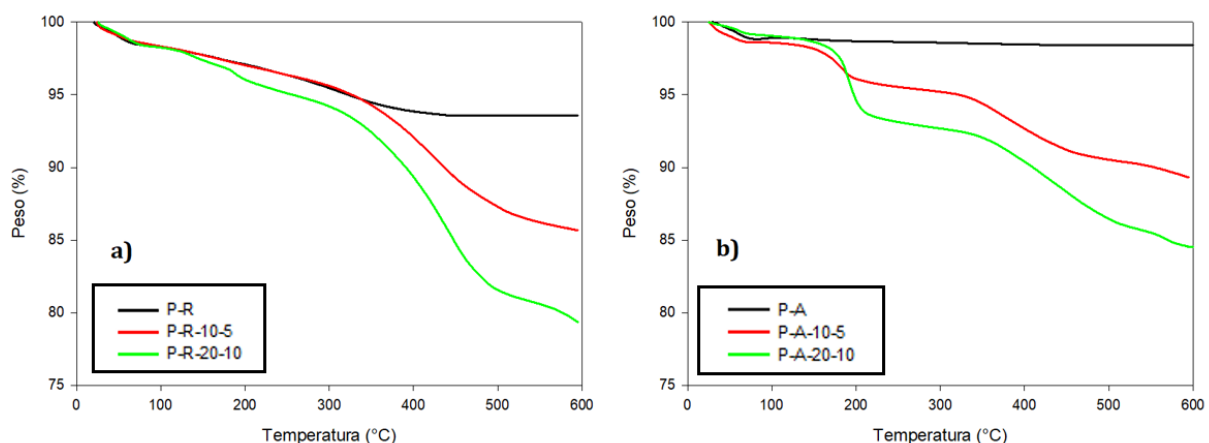


Figura 3.4. Análisis TGA para TiO_2 modificado con ácido glutárico, a) rutilo y b) anatasa

En la Figura 3.4a el TiO_2 puro, presenta una gran estabilidad térmica, en los sistemas funcionalizados, se observan tres transiciones, la primera perdiendo únicamente 2% (100 °C) esto se puede atribuir a la pérdida de agua adsorbida sobre la superficie del TiO_2 . La segunda una pérdida del 5% en el rango de 102-320 °C atribuido a la evaporación de sustancias orgánicas producidas por la descomposición primaria de las moléculas de ácido unidas. Y la tercera entre 350-500 °C atribuida a la descomposición completa del recubrimiento orgánico (Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 2020).

Cuando se utilizó mayor cantidad de ácido glutárico y carbonato de calcio (R-20-10 y A-20-10), existió una mayor pérdida de peso. indicando que hubo un mayor recubrimiento sobre la superficie del dióxido de titanio. El rutilo tuvo una pérdida total de 8.5% para P-R-10-5 y de 14.1% para P-R-20-10; mientras que la anatasa tuvo una pérdida de 9% para P-A-10-5 y de 14% para P-A-20-10. Con los resultados anteriores

se puede establecer que la funcionalización del TiO_2 es más eficiente cuando se agrega una mayor cantidad de ácido glutárico+320 y carbonato de calcio.

3.2 Propiedades de los compositos

Esta sección describe las propiedades de los diferentes compositos producidos. En particular, se describen la cristalización, la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas-dinámicas de los compositos.

3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) proporciona datos sobre el comportamiento térmico del PLA y de los compositos con refuerzos funcionalizados, para conocer si su presencia afecta las propiedades de cristalización o de estabilidad térmica.

La primera endoterma de transición vítrea (T_g) del PLA puro (Figura 3.5) a aproximadamente 57.3 °C. La exoterma de cristalización en frío (T_c) también está presente para el PLA puro a alrededor de 94.2 °C, valores reportados por Cuiffo *et al.*, (2017). La endoterma de fusión muestra dos picos (alrededor de 159 °C y 168 °C), fenómeno reportado para PLA, y atribuido a la formación de múltiples estados cristalinos (fases α y α') que pueden crearse durante los ciclos térmicos (Jalali *et al.*, 2017).

Respecto a los compositos de PLA que utilizaron como refuerzo con P-R, P-A, se puede apreciar en la Tabla 3.1 las endotermas tuvieron un incremento considerable de 2°C. Su mecanismo de acción consiste en que las partículas obstaculizan el movimiento de las cadenas de polímero, de modo que la cadena larga solo puede extenderse y ordenarse alrededor del TiO_2 (Nomai *et al.*, 2015; Mendoza *et al.*, 2020). Estudios previos (Gallegos-Medrano *et al.*, 2021; Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 2020; Cuiffo *et al.*, 2017; Nomai *et al.*, 2015) demostraron que la T_c más baja está asociada con transiciones de estado sólido entre estados cristalinos, afectados por la presencia

de aditivos inorgánicos o contaminantes, en este caso los refuerzos de TiO_2 funcionalizado con ácido glutámico.

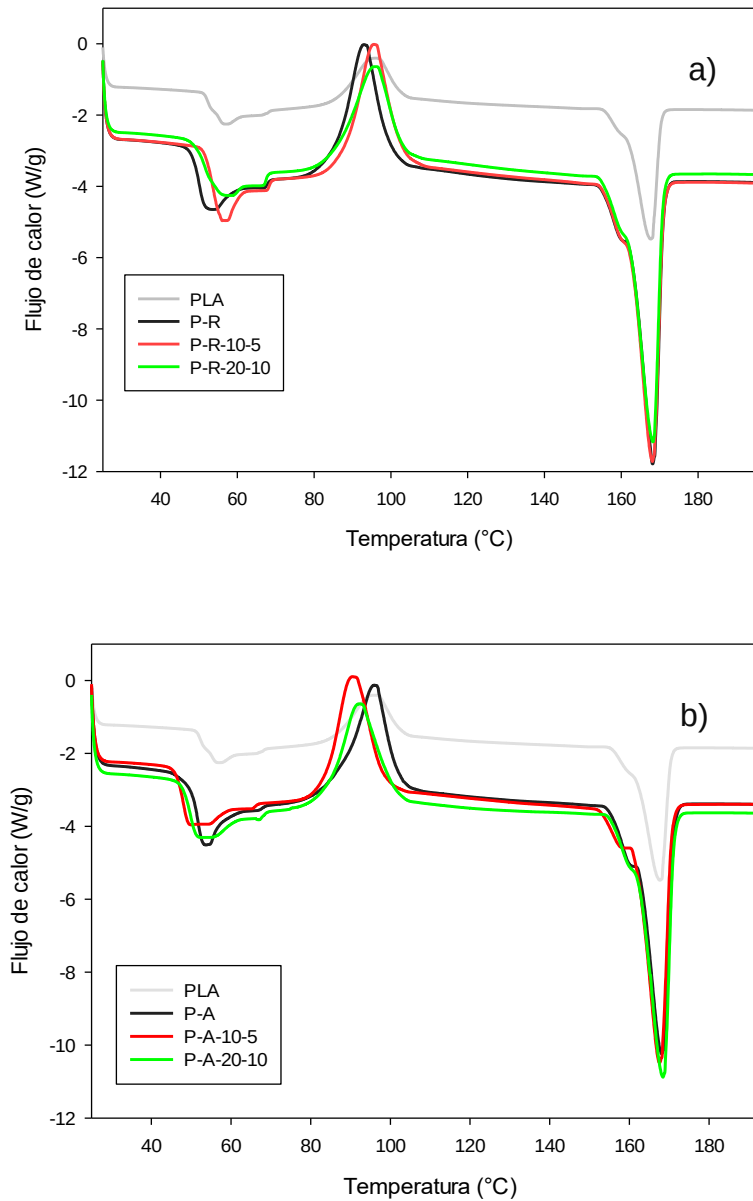


Figura 3.5. Análisis DSC para PLA y sus composites preparados con a) Rutilo y b) Anatasa

Reportaron Cuiffo *et al.*, (2017) y Nomai *et al.*, (2015) han reportado que un T_c más baja inicia una cristalización más rápida. Para T_f el único que obtuvo diferencia significativa fue para P-A-20-10 con 167.6 °C el cual con menor energía se funde el

composito. En esta investigación se muestra la incorporación de los refuerzos de TiO_2 anatasa funcionalizado con ácido glutárico en ambas concentraciones disminuyó T_c , P-A-10-5, 2.02% y P-A-20-10, 3.61% respecto al pico exotérmico de la cristalización de PLA puro. Esto implica que las nanopartículas de TiO_2 pueden ser un agente nucleante para el PLA (Gonzalez-Rodríguez *et al.*, 2020; Nomai *et al.*, 2015).

Tabla 3.1 Propiedades térmicas del PLA y sus compositos

Composito	Transiciones térmicas (°C)		
	T _g	T _c	T _f
P	57.3	94.2	168.0
P-R	53.7	93.4	168.3
P-R-10-5	55.4	94.4	168.1
P-R-20-10	57.9	97.6	168.2
P-A	54.0	96.2	168.3
P-A-10-5	53.6	92.3	168.5
P-A-20-10	52.1	90.8	167.6

En los compositos R, P-R-20-10 (Figura 3.5a; Tabla 3.1), se observa que las endotermas de cristalización son considerablemente mayores, presentando 3.61%, debido a que los compositos requieren más energía para el movimiento de las cadenas poliméricas (Campaña y Guerrero, 2018). El composito con mayor cantidad de cristales indica que la funcionalización en esta estructura cristalina no es eficiente y no mejora la integración de la nanopartícula.

Los compositos con anatasa (Figura 3.5b; Tabla 3.1), presentan un decremento del T_g del 6, 7 y 10% para los sistemas de P-A, P-A-10-5 y P-A-20-10, respectivamente, con respecto al PLA puro; indicando que esta estructura cristalina actúa como agente nucleante en la cristalización en frío del PLA (Mendoza *et al.*, 2020). El composito P-A-20-10, presentó el mayor T_c y la menor T_g , y una menor T_f , confirmando que esta relación de funcionalización potencializa la cristalización (Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015; Gonzalez-Rodríguez *et al.*, 2020).

González-Rodríguez *et al.*, (2020) funcionalizaron TiO_2 con 3 distintos ácidos dicarboxílicos, usando estos rellenos en una matriz polimérica de polipropileno isotáctico (iPP), el recubrimiento orgánico TiO_2 mejoró la incorporación de cadenas iPP durante la cristalización, formando centros de nucleación alrededor de las partículas modificadas, estrechando los picos de cristalización y moviéndolos a temperaturas más altas, tal vez debido a una reducción en el tamaño de la esferulita. Mendoza *et al.*, (2020) reportaron la modificación química del TiO_2 con el ácido dicarboxílico (ácido pimélico) disminuye los requerimientos de flujo de calor, lo que implica que la acomodación de las cadenas se realiza en una etapa mas temprana, alcanzando el estado cristalino mucho más rápido; lo cual puede atribuirse a la afinidad de las cadenas de PLA para inmovilizarse en las zonas no polares del ácido.

3.2.2 Análisis mecánico dinámico (DMA)

Una prueba mecánico-dinámica permite conocer el comportamiento viscoelástico de los polímeros y sus respuestas ante la tensión o deformación ejercida sobre ellos. Los composites preparados con rutilo (Figura 3.6a), muestran una influencia en las propiedades mecánico-dinámico dependiendo del refuerzo incorporado. En la Tabla 3.2 muestra a temperatura ambiente (30 °C), el valor del módulo de almacenamiento se incrementó un 43% en el composite P-R, (alrededor de 300 nm), P-R-10-5 (3.8×10^3 MPa) indicando que es más frágil que todos los demás (Montes Zavala *et al.*, 2021). Esto puede atribuirse a que una concentración óptima de ácido en la superficie mejora la interacción incrementa la movilidad de las cadenas del polímero ya que las nanopartículas permitieron un arreglo más ordenado y por lo tanto la cristalinidad aumento. Los resultados del módulo de almacenamiento permiten conocer la elasticidad y la habilidad para almacenar energía del PLA sin y con los refuerzos de nanopartículas. Por ejemplo, es claro que la presencia de rutilo dentro de la matriz aumentó el módulo de almacenamiento, lo que indicaría que mejoró su elasticidad gracias a que contribuyó a una mejor movilidad de sus cadenas que permitió su arreglo ordenado en cristales (Luo *et al.*, 2022), lo cual se vio potenciado por la presencia del recubrimiento orgánico de ácido glutárico.

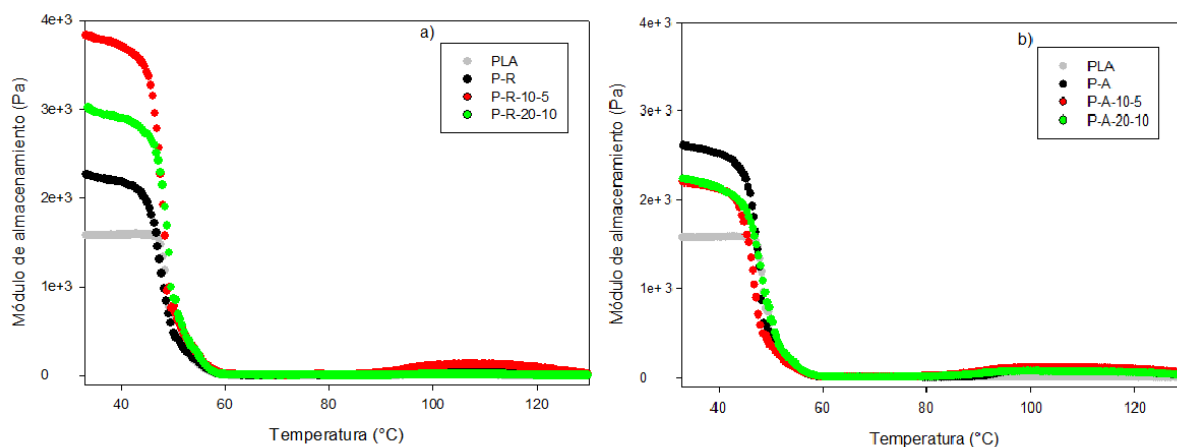


Figura 3.6. Análisis dinámico-mecánico: Módulo de almacenamiento de PLA y sus composites preparados con a) Rutilo y b) Anatasa

La Tabla 3.2, muestra los módulos de almacenamiento y pérdida a 30 y 50 °C la primera es el valor donde empezó a realizar el análisis de DMA y la segunda es la temperatura de transición vítrea, para las dos formas cristalográficas funcionalizadas a diferentes proporciones de ácido glutárico y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabla 3.2. Módulos de almacenamiento y pérdida del PLA y sus composites

Composito	Módulo de almacenamiento		Módulo de pérdida	
	(MPa)		(MPa)	
	30 °C	50°C	30 °C	50°C
P	1.6×10^3	0.61×10^3	0.43×10^2	3.1×10^2
P-R	2.3×10^3	0.48×10^3	0.95×10^2	2.4×10^2
P-R-10-5	3.8×10^3	0.87×10^3	0.79×10^2	3.1×10^2
P-R-20-10	3.1×10^3	0.76×10^3	0.10×10^2	2.2×10^2
P-A	2.6×10^3	0.47×10^3	0.16×10^2	1.5×10^2
P-A-10-5	2.1×10^3	0.35×10^3	0.11×10^2	1.3×10^2
P-A-20-10	2.3×10^3	0.64×10^3	0.16×10^2	2.2×10^2

El módulo de pérdida está relacionado con la cantidad de energía que un material puede disipar como fricción interna o movimientos moleculares. Los resultados del módulo de pérdida se reportan en la Figura 3.7, es posible observar que solo apareció un pico a alrededor de 50 °C para el PLA, el cual se atribuye a la temperatura de transición vítrea; sin embargo, esta temperatura se redujo en las películas preparadas con los rellenos. El contenido amorfo de este polímero constituye su parte viscosa, por lo que el incremento en el módulo pérdida puede atribuirse a la presencia de más procesos de disipación de energía tras la presencia de los rellenos (Luo *et al.*, 2022).

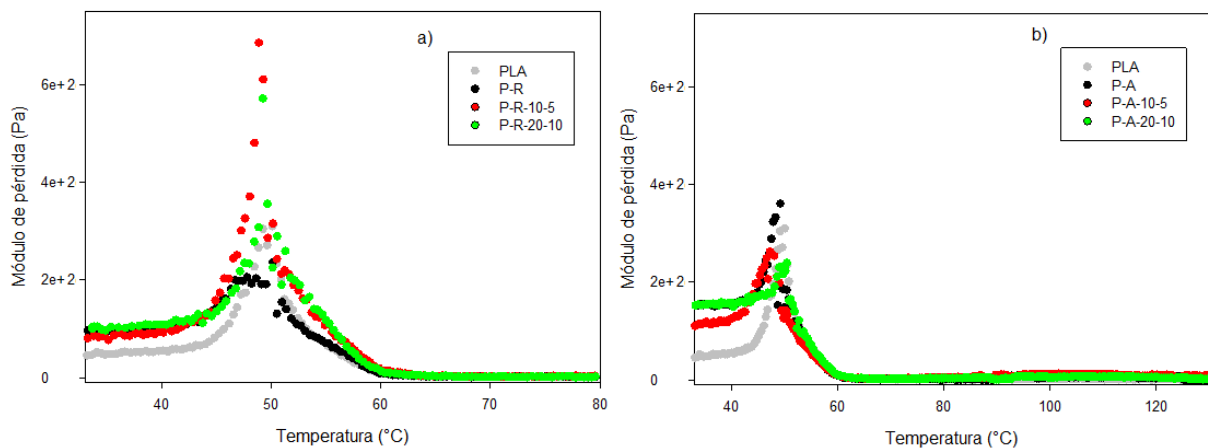


Figura 3.7. Análisis dinámico-mecánico: Módulo de pérdida de PLA y sus composites preparados con a) Rutilo y b) Anatasa

En la Tabla 3.3 se muestran los datos de T_g , para el PLA pristino se obtuvo un valor de 50.2 °C reduciéndose en un 4.1% para P-R, y 3.9% para P-A. Aunque la T_g de un polímero podría verse afectada por la inmersión y dispersión de nanopartículas dentro de la matriz polimérica, en este caso probablemente debido al bajo porcentaje utilizado como relleno en la matriz (Feng *et al.*, 2018).

La temperatura de transición vítrea T_g pueden obtenerse de las curvas de módulo de pérdida, al medir la temperatura a la que se encuentra el pico de esta curva. Los resultados indican una ligera disminución en los valores de cuando se prepararon las películas con los rellenos. Esto puede atribuirse a que las nanopartículas forman una

superestructura (cadenas) que cambian ligeramente la estructura interna del polímero, pero sin generar grandes aglomerados facilitando así, la movilidad de las cadenas; por lo tanto, menos energía se requiere para movilizar las cadenas, resultando en un Tg más baja (Liu *et al.*, 2014; Luo *et al.*, 2022).

Tabla 3.3. Tg para PLA y sus compositos

Composito	Tg (°C)
P	50.2
P-R	48.2
P-R-10-5	48.7
P-R-20-10	49.1
P-A	48.3
P-A-10-5	47.3
P-A-20-10	49.9

3.3 Degradación UV de polímeros

En este apartado se refiere cambio en las propiedades físicas causada por la degradación, mediante luz UV-Vis y permeabilidad generando así fragilidad en la estructura para mostrar el efecto de la funcionalización en las propiedades finales del composito.

3.3.1 FTIR después de la degradación UV

20. Con el fin de evaluar si el uso de los rellenos funcionalizados dentro de la matriz de PLA tiene un efecto fotoestabilizador, el PLA y sus compositos fueron sometidos a degradación mediante luz UV-Vis por 7 y 15 días. La degradación se evaluó mediante espectroscopia de emisión infrarroja midiendo los cambios espectroscópicos que se producen en el polímero.

Los espectros infrarrojos del PLA (Figura 3.8) presentan las bandas características del polímero puro identificadas en trabajos previos (Marra *et al.*, 2017; Varsavas y Kaynak,

2018; Antunes *et al.*, 2020). La región de $2800\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ se asigna a las cadenas de metileno asimétricas y simétricas ($-\text{CH}_2-$), mientras que la fuerte banda de absorción en 1748 cm^{-1} es atribuida a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilos amorfos de éster $\text{C}=\text{O}$ a 1748 cm^{-1} mostraron una reducción significativa. Las bandas de los dominios cristalinos alrededor de 1260 y 956 cm^{-1} correspondientes a los picos estiramiento de $\text{C}-\text{O}$ a 1080 cm^{-1} y 1262 cm^{-1} mientras que los dominios de la fase amorfa están determinados por los picos de 1180 y 1043 cm^{-1} (Zapata-Tello *et al.*, 2020).

Antunes *et al.*, (2020); Zapata-Tello *et al.*, (2020) y Luo *et al.*, (2018) reportaron que las bandas infrarrojas después de la degradación cambian de intensidad. Como se aprecia en la Figura 3.8, el PLA puro después de 7 días, no muestra cambios significativos. Sin embargo, después de 15 días, las bandas características de estiramiento de $\text{C}-\text{C}$ a 866 cm^{-1} , el pico de deformación de $\text{C}-\text{H}$ a 1370 cm^{-1} lo cual indica el deterioro significativo por la absorción de fotones durante la irradiación de luz UV. Este fenómeno se conoce como "escisión de la cadena", ya que los enlaces anteriormente discutidos forman parte de la estructura de la columna vertebral del éster del PLA (Varsavas y Kaynak, 2018; Kaynak y Sari, 2016; Lv *et al.*, 2017).

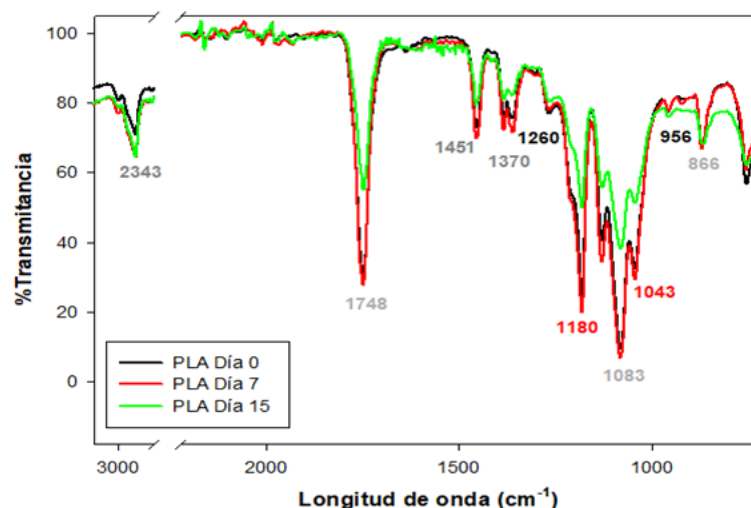


Figura 3.8. Espectros FTIR para PLA y sus composites después de 7 y 15 días de degradación UV, PLA puro.

Después de 7 días, los espectros de los compositos muestran un hombro en 1640 cm^{-1} , que revela la generación de un nuevo enlace $\text{C}=\text{C}$ lo cual confirma que la fotodegradación mediante el mecanismo de tipo Norrish II fue mejorada por la presencia de rutilo (Varsavas y Kaynak, 2018; Ishikawa *et al.*, 2015). El composito con P-R-10-5 (Figura 3.9b), las bandas mostraron una menor disminución, restricción de generación radicales para formar insaturaciones, por lo que estos resultados indican que puede funcionar como inhibidor de la fotodegradación, lo cual es una vía prometedora para mejorar la vida útil de los polímeros en exteriores (Varsavas y Kaynak, 2018; Kaynak y Sari, 2016; Luo *et al.*, 2018).

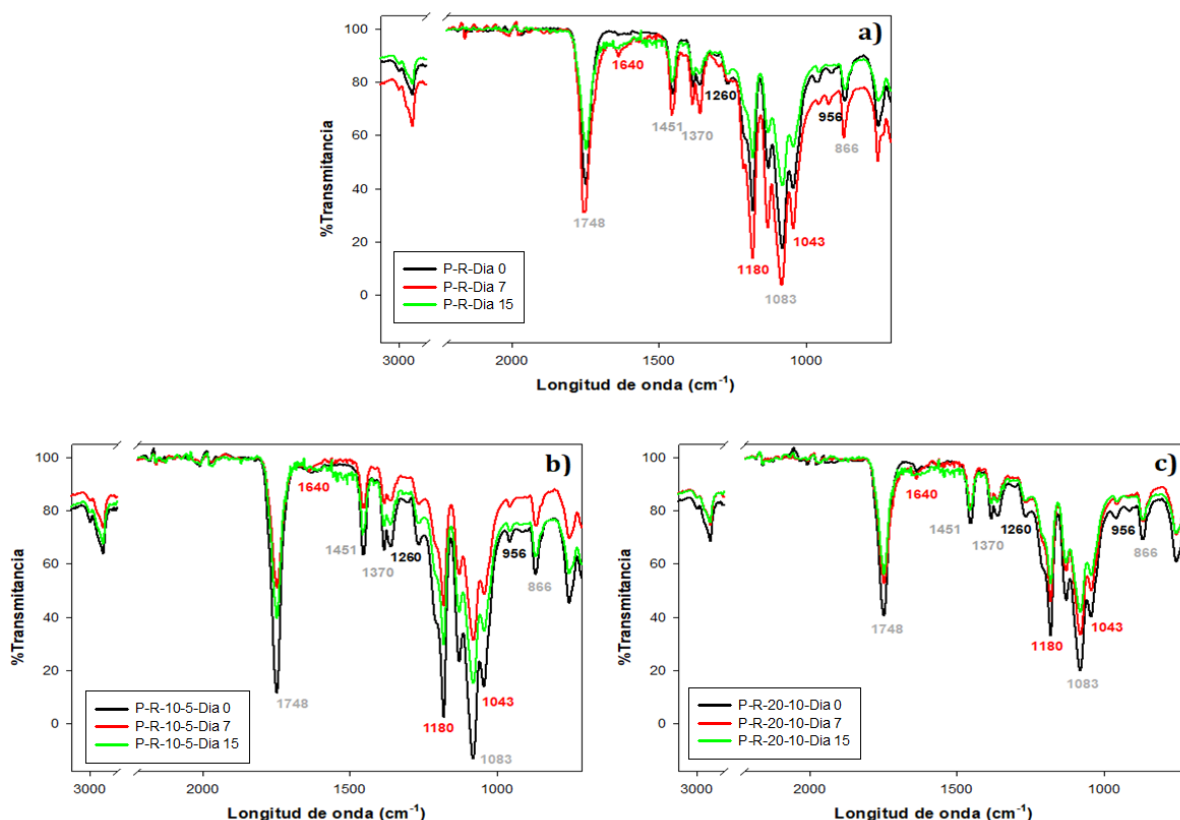


Figura 3.9 Espectros FTIR para PLA y sus compositos después de 7 y 15, a) P-R, b) P-R-10-5 y c) P-R-20-10

Los espectros en las Figuras 3.10 a-b no muestran diferencia significativa ni picos de degradación en las bandas características de PLA, lo que indica que la anatasa inhibe

la formación de hidroperóxidos o alcoholes, sal carboxílica y grupo amida primario. Por lo tanto, es posible establecer que la degradación por UV de estos composites es independiente de la naturaleza del TiO_2 (modificado o no) e independiente del tiempo de exposición (Marra *et al.*, 2017; Lim *et al.*, 2019). La diferencia más significativa se muestra en el sistema P-A-20-10 (Figura 3.11c), con el aumento del tiempo de irradiación a 15 días, esto indica que la degradación de las muestras se produjo gradualmente (Luo *et al.*, 2018; Kaynak *et al.*, 2016), esto permite establecer que la anatasa pura y hasta cierta concentración de funcionalización con ácido glutárico (10+5%) es un inhibidor de la fotodegradación, mientras que a concentraciones mayores (20+10%) actúa como promotor de la degradación.

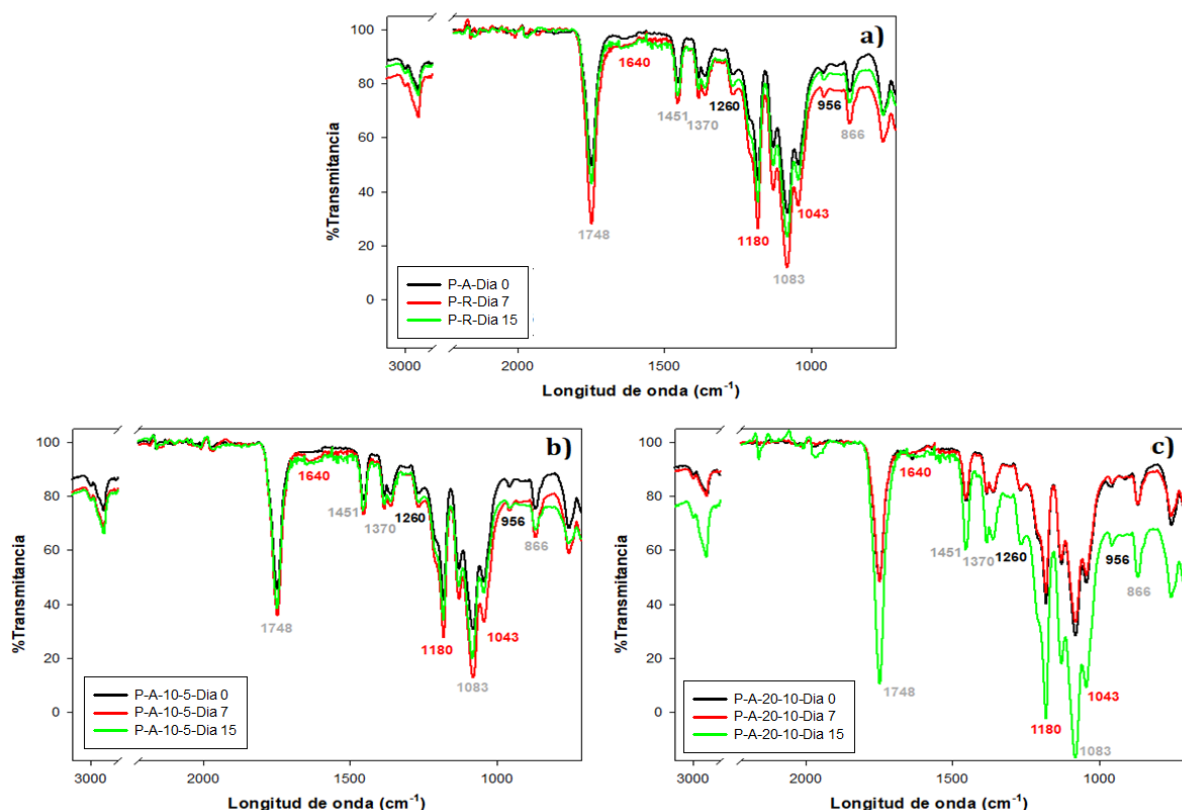


Figura 3.10. Espectros FTIR para PLA y sus composites después de 7 y 15 días de degradación UV, a) P-A, b) P-A-10-5 y c) P-A-20-10.

3.3.2 Propiedades mecánicas después de la degradación UV

El esfuerzo de tracción (Figura 3.11a), para el PLA puro, mostro un 10% menor al obtenido por Oksiuta *et al.*, (2020); Zapata-Tello *et al.*, (2020). no presenta diferencia significativa con una desviación estándar de 5 MPa. El composito con P-A-10-5 presentó un valor de esfuerzo de tracción de 27.8 MPa, 36.1% menor que el PLA puro (43.5 ± 3.7 MPa); indicando una menor resistencia. Mientras que el P-A-20-10 incrementó hasta 57.8 ± 4.8 MPa, mejorando en un 34%, debido a la mayor cantidad de ácido glutárico presente en la superficie, lo que favorece el aumento en la transferencia de carga entre la matriz y el relleno aumentando el área de superficie. Después de 7 días de degradación (Figura 3.11b), el sistema P-R-10-5 tuvo un esfuerzo de tracción de 35.5 ± 3.5 MPa, la rigidez aumento un 85.1% del composito, lo anterior indica que es rutilo es el mejor refuerzo para ayudar mitigar la disminución de rigidez por degradación.

En la Figura 3.11c) se graficaron los resultados a los 15 días de degradación para esfuerzo de tracción, observándose que los compositos reforzados obtuvieron una mejora del 121.2% para P-R (8.2 ± 1.4 MPa) y del 362.8% para P-A (17.1 ± 2.8 MPa). Los sistemas funcionalizados presentaron una mejora del 497.6% para P-R-10-5 (22.1 ± 2.5 MPa) y del 132.8% para P-A-10-5 (8.6 ± 3.5 MPa). De los sistemas funcionalizados (20+10%), con mayor porcentaje P-A-20-10 (11.4 ± 1.4 MPa) mejoró en 209.2%; mientras que el sistema P-R-20-10 (3.3 ± 1.5 MPa) no obtuvo diferencias significativas con el PLA puro. Petchwattana *et al.*, (2019) y Peña-Juárez *et al.*, (2021) reportaron que compositos preparados con materiales (fibra de vidrio, nanotubos de carbono, grafeno entre otros), tuvieron mejores propiedades mecánicas, como aumento en el esfuerzo de tracción. Estos resultados no muestran tendencia respecto al incremento en la presencia de ácido dicarboxílico, ya que la concentración media arroja valores fuera de tendencia o inversos a lo esperado. Los resultados de las pruebas de fallas mecánicas a diferencia de las pruebas mecánico dinámicas no ofrecen información sobre interacciones moleculares, sino que dependen de la orientación de las partículas.

Lo anterior es atribuido a tres aspectos: (1) el tamaño de partícula, que ayuda a que las cadenas no se separen tan fácil (Khatri *et al.*, 2018); (2) la funcionalización ayuda que estas partículas de mayor tamaño se dispersen mejor y no formen tantos aglomerados que contrarresten su efecto de refuerzo (Gallegos-Medrano *et al.*, 2021) y (3) la presencia del ácido dicarboxílico en la superficie de la nanopartícula confiere rigidez gracias a su naturaleza hidrófoba, y que esta presencia debe estar en un valor óptimo dentro de la matriz para maximizar la afinidad entre el TiO_2 y el PLA (GonzálezRodríguez *et al.*, 2020), Kaseem *et al.*, (2019).

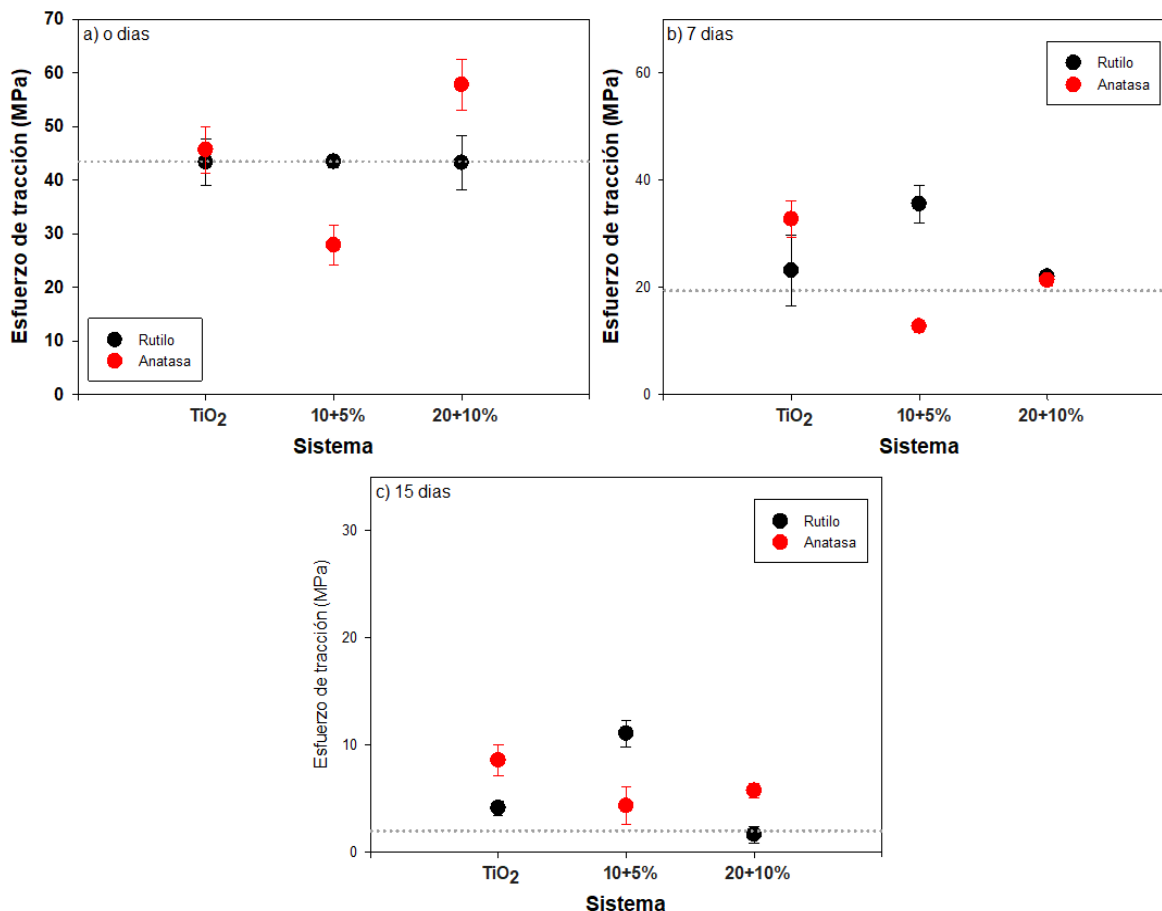


Figura 3.11. Esfuerzo de tracción antes y después de degradación de PLA con TiO_2 , rutilo y anatasa, modificado con ácido glutárico. A los a) 0 días, b) 7 días y c) 15 días.

En la Tabla 3.4, se presentan los datos del esfuerzo de tracción, el decremento fue menor en los compositos preparados con los refuerzos de TiO_2 ; en especial al final del periodo de mayor degradación: 15 días. Es importante mencionar que la concentración media de rutilo R-A-10-5 presentó los valores más altos a 7 y 15 días, esto indica una interacción adecuada de la nanopartícula con la matriz polimérica, gracias a que el recubrimiento de la superficie fue eficaz y que sus interacciones con el PLA aumentaron (Molnár *et al.*, 2009).

El sistema de P-A-10-5 es el que presentó un mayor módulo de Young (3890 ± 451.6 MPa), significando un aumento del 40.0%, teniendo una mayor área superficial gracias a su reducido tamaño de contacto; lo que permite una mayor interacción con la matriz polimérica, mejorando la interacción de las cadenas (Gallegos-Medrano *et al.*, 2021; Sikorska *et al.*, 2018), Los valores del módulo de Young indican una resistencia de las películas de PLA a la deformación elástica cuando se les aplicó una fuerza; por lo tanto el sistema con anatasa que tiene una concentración media de recubrimiento, P-A-10-5, es el material más rígido, y cuando fue sometido a dicha falla fue el que menos cambió su forma física.

Tabla 3.4. Esfuerzo de tracción del PLA y sus compositos antes y después de la degradación

Composito	Esfuerzo de tracción (MPa)		
	0 días	7 días	15 días
PLA	43.5 $\pm$ 3.7	19.2 $\pm$ 2.9	3.7 $\pm$ 0.8
P-R	43.3 $\pm$ 4.2	23.1 $\pm$ 6.6	8.2 $\pm$ 1.4
P-R-10-5	43.4 $\pm$ 1.1	35.5 $\pm$ 3.5	22.1 $\pm$ 2.5
P-R-20-10	43.2 $\pm$ 5.0	22.0 $\pm$ 0.5	3.3 $\pm$ 1.5
P-A	45.6 $\pm$ 4.4	32.7 $\pm$ 3.5	17.1 $\pm$ 2.8
P-A-10-5	27.8 $\pm$ 3.6	12.7 $\pm$ 1.1	8.6 $\pm$ 3.5
P-A-20-10	57.8 $\pm$ 4.8	21.3 $\pm$ 1.2	11.4 $\pm$ 1.4

En la Figura 3.12b) se muestran los resultados a los 7 días un incremento del 18.3% para P-R-20-10 (2544 ± 70.5 MPa) y 31.6% para P-A-20-10 (2829 ± 31.4 MPa), Este

aumento de dureza podría hacerlo ideal para aplicaciones donde se requiere un material resistente. Los demás composites con nanopartículas no presentaron diferencias significativas.

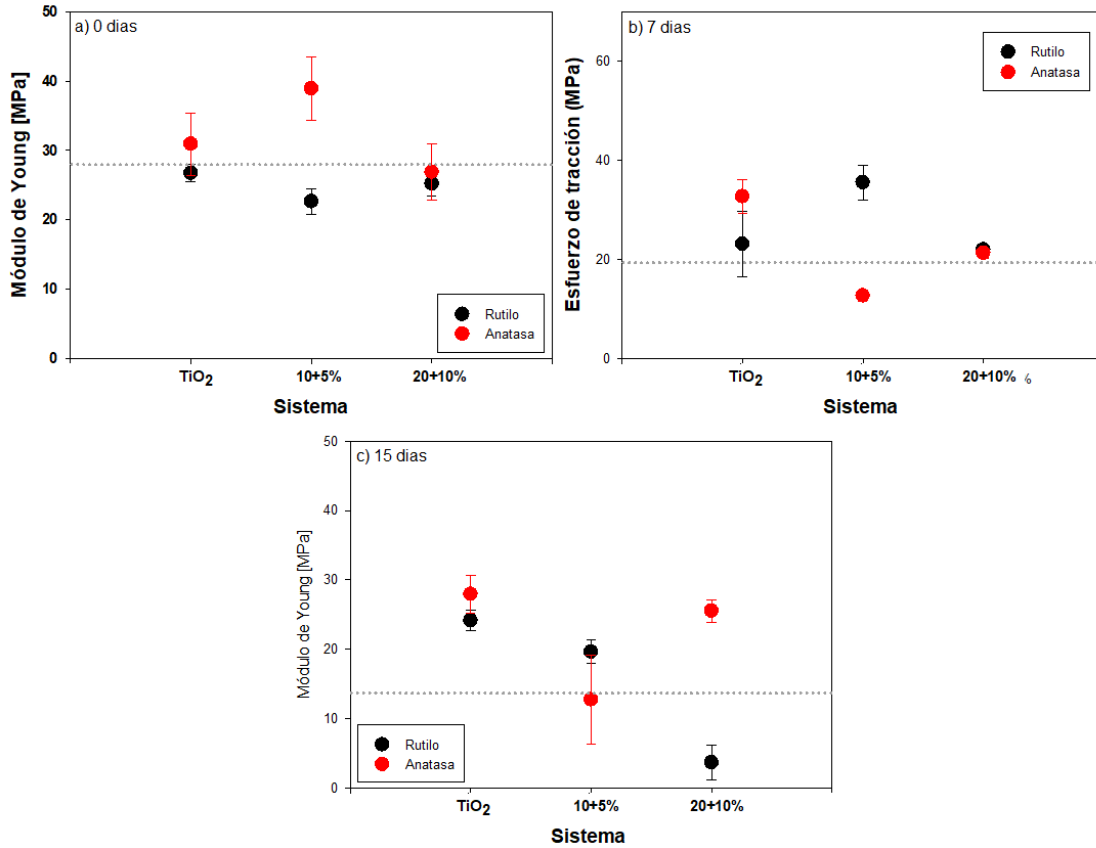


Figura 3.12. Módulo de Young antes y después de degradación de PLA con TiO₂, rutilo y anatasa, modificado con ácido glutárico. A los a) 0 días, b) 7 días y c) 15 días.

Los resultados a 15 días (Figura 3.12c) indican que los valores del módulo de Young con una mayor elasticidad, al disminuir su módulo de Young en 73.3%, es el sistema con P-R-20-10 con un valor de 366 ± 247.8 MPa, confirmando que esta estructura interactúa mejor, debido a la presencia de las cadenas orgánicas del ácido glutárico (Gallegos-Medrano *et al.*, 2021; Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 2020; Montes-Zavala *et al.*, 2021). Mientras que para el sistema con P-A-20-10 se obtuvo un incremento del 85.3% (2553 ± 164.9 MPa), lo cual se atribuye a la influencia del menor tamaño de partícula de la anatasa, ya que área de contacto dentro de la matriz es mayor. Lo anterior se

puede atribuir a los siguientes aspectos: (1) el tamaño menor de la anatasa, que incrementa el área superficial (Gallegos-Medrano *et al.*, 2021). que estará en contacto con la matriz polimérica. (2) a la composición química de la superficie de la anatasa, ya tiene grupos hidroxilo capaces de formar puentes de hidrógeno (Ohtani *et al.*, 2010). (3) a la fase cristalina de la anatasa, ya que esta estructura contiene sitios estratégicamente localizados en la superficie del cristal (Allen *et al.*, 2004).

En la Tabla 3.5 muestra los resultados del módulo de Young para el PLA puro y sus compositos, en donde se puede confirmar que la existencia de las nanopartículas de TiO_2 en la matriz polimérica incrementó la rigidez de los composites resultantes para los sistemas con anatasa.

Tabla 3.5 Módulo de Young del PLA y sus compositos antes y después de la degradación

Composito	Módulo de Young (MPa)		
	0 días	7 días	15 días
PLA	2780±182.9	2150±146.2	1372±185.6
P-R	2672±121.7	1670±692.9	2414±148.8
P-R-10-5	2263±180.8	2292±42.4	1963±170.6
P-R-20-10	2518±172.6	2544±70.5	366±247.8
P-A	3091±448.3	2207±35.7	2794±274.9
P-A-10-5	3890±451.6	2279±72.2	1273±645.5
P-A-20-10	2687±410.3	2829±31.4	2553±164.9

3.3.3 Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua es conocido como la facilidad que tiene un material para dejar pasar el vapor de agua a través de este, bajo este sentido se determina la rapidez con la que pasa este vapor y conocer las aplicaciones adecuadas para hacer uso del material. Fuyou *et al.*, (2021) realizó estudios con óxidos metálicos obteniendo que para el PLA puro un valor de $1.14 \times 10^{-11} \text{ g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y mediante la adición de celulosa acetilada y nanopartículas de ZnO , se mostró que la permeabilidad tuvo un

ligero decremento. Suryanegara *et al.*, 2021. Obtuvieron películas de PLA con adición de TiO_2 y quitosano estas reducían la permeabilidad en mayor porcentaje que las películas que contenían PLA-ZnO y quitosano.

El PLA puro obtuvo (Figura 3.13) la mayor permeabilidad de todos los sistemas de $1.19 \times 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, es decir, este sistema presenta una mayor difusión del vapor de agua y esto podría deberse a que se encuentran conectadas las cadenas del polímero, en contraste se observa que el sistema que tuvo la menor permeabilidad fue $1.15 \times 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ del sistema P-A-10-5 esta reducción genera un impedimento para que fluya el vapor de agua y por tanto que la difusión sea más lenta, esto podría deberse a la concentración y distribución de nanopartículas de TiO_2 fase anatasa en la matriz polimérica. se observar que la adición de nanopartículas de TiO_2 rutilo y anatasa en la matriz polimérica ayudan a reducir los espacios en las cadenas poliméricas impidiendo la transferencia de vapor de agua, sin embargo, no se observan una fuerte diferencia significativa, es decir, la adición de nanopartículas tanto de rutilo como de anatasa no afectan las propiedades de permeabilidad de las películas a distintas concentraciones.

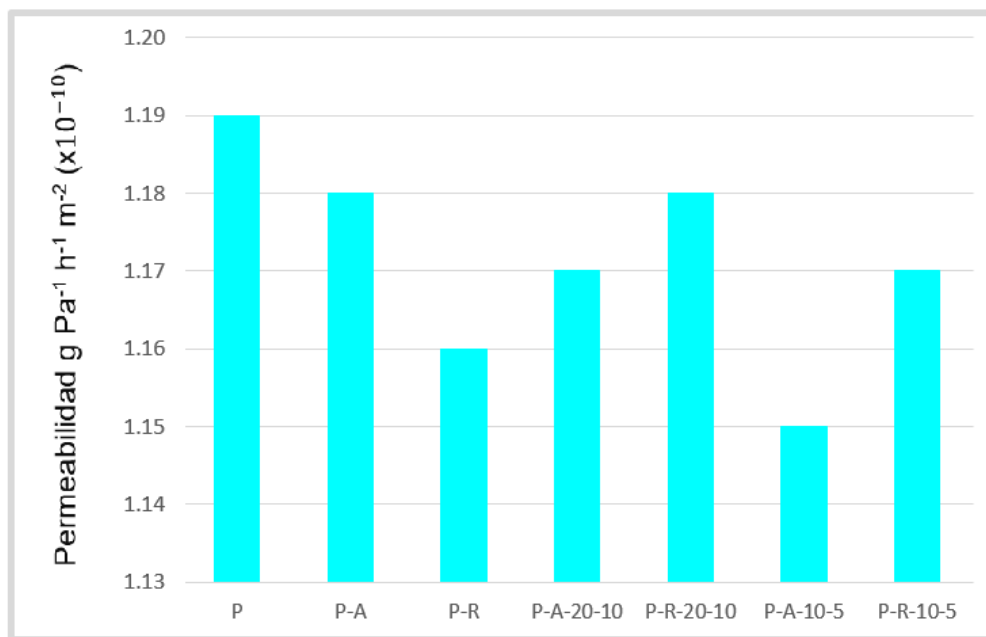


Figura 3.13 Permeabilidad de vapor de agua en PLA y sus compositos de TiO_2

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se obtuvo el efecto de modificador químico en nanopartículas rutilo y anatasa en diferentes proporciones (10 y 5% p/p, 20 y 10% p/p), validado por FTIR, al mostrar las bandas de absorción características de los ácidos dicarboxílicos a aproximadamente 1700 cm^{-1} para el enlace $\text{C}=\text{O}$, a 1544 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} para las ν_{sym} y ν_{asym} de COO^- , respectivamente, a 1460 cm^{-1} para $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, encontradas únicamente en las nanopartículas funcionalizadas. De igual manera se evaluó la carga superficial de las estas nanopartículas encontrando que fue diferente a la del TiO_2 puro, valores que fueron observados en la medición de potencial Z.

Con los resultados obtenidos para TGA se pudo establecer que la funcionalización del TiO_2 (P-R-20-10, P-A-20-10) es más eficiente cuando se agrega una mayor cantidad de ácido glutárico y carbonato de calcio. En el análisis DSC para el composito A-20-10, presentó el mayor T_c y la menor T_g , confirmando que esta relación de funcionalización potencializa la cristalización lo cual disminuye los requerimientos de flujo de calor. Los nanocomposito preparado con rutilo funcionalizado a un porcentaje ácido glutárico bajo (10+5%) tuvo el valor más alto para el módulo de almacenamiento en el análisis mecánico-dinámico. Lo anterior indica que este nanocomposito es más frágil que todos los demás y puede atribuirse a que una concentración óptima de ácido en la superficie mejora la interacción entre el polímero y las nanopartículas.

El efecto fotoestabilizador de las nanopartículas funcionalizadas dentro de la matriz de PLA se evaluó sometiéndolos a degradación mediante luz UV-Vis por 7 y 15 días. El efecto de degradación se analizó mediante espectroscopia infrarroja midiendo los cambios espectroscópicos de las bandas en el polímero. El composito con rutilo funcionalizado a una relación baja de 10+5% mostró las menores diferencias en las bandas de absorción de los días 7 y 15, lo que permitiría considerarla como la indicada

para trabajar ya que es un inhibidor de la fotodegradación, mientras que a concentraciones mayores (20+10%) actúa como promotor de la degradación.

Los resultados en el esfuerzo de tracción y módulo de Young los composites de PLA mostraron propiedades mecánicas mejoradas cuando hay una relación de 0.5% en peso con las nanopartículas funcionalizadas como refuerzo, incluso después de ser sometidos a degradación por luz ultravioleta.

De acuerdo con todos los resultados, se demostró que la matriz polimérica de PLA con un 0.5% en peso de TiO_2 de estructura rutilo con una relación de ácido glutárico e hidróxido de calcio 10+5% p/p presentó las mejores condiciones mecánicas después de la degradación.

RECOMENDACIONES

Realizar un estudio de cristalización no isotérmica para conocer el efecto nucleante de las partículas funcionalizadas, velocidad de cristalización y los parámetros de cinéticos de cristalización.

Realizar un análisis de microscopia de luz polarizada para conocer las dimensiones de los cristales y la forma de las esferulitas cuando se utilizan estos refuerzos funcionalizados.

Realizar un análisis de permeabilidad con un equipo de sistema de medición de permeabilidad ya que es un equipo más sofisticado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allegretti, P. E. 2022. Química orgánica II. Libros de Cátedra.

Allen, N. S., Edge, M., Ortega, A., Sandoval, G., Liauw, C. M., Verran, J., ... McIntyre, R. B. (2004). Degradation and stabilisation of polymers and coatings: Nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, **85**(3 SPEC. ISS.), 927–946. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.024>

Aloyaydi, B., Sivasankaran, S., and Mustafa, A. 2020. Investigation of infill-patterns on mechanical response of 3D printed poly-lactic-acid. *Polymer Testing*, 87, 106557. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106557

Anaya-Esparza, L. M., Villagrán-de la Mora, Z., Ruvalcaba-Gómez, J. M., Romero-Toledo, R., Sandoval-Contreras, T., Aguilera-Aguirre, S., ... Pérez-Larios, A. 2020. Use of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles as Reinforcement Agent of Polysaccharide-Based Materials. *Processes*, **8**(11), 1395. doi:10.3390/pr8111395

Antunes, A., Popelka, A., Aljarod, O., Hassan, M. K., Luyt, A. S. 2020. Effects of Rutile–TiO₂ Nanoparticles on Accelerated Weathering Degradation of Poly (Lactic Acid). *Polymers*, **12**(5), 1096-1120. <https://doi.org/10.3390/polym12051096>

Arpitha, G., Sanjay, M., Senthamaraikannan, P. 2017. Hybridization Effect of Sisal/Glass/Epoxy/Filler Based Woven Fabric Reinforced Composites. *Exp Tech* **41**, 577–584 <https://doi.org/10.1007/s40799-017-0203-4>

Arrigo, R., Bartoli, M., and Malucelli, G. 2020. Poly(lactic Acid)–Biochar Biocomposites: Effect of Processing and Filler Content on Rheological, Thermal, and Mechanical Properties. *Polymers*, **12**(4), 892. doi:10.3390/polym12040892

Ashok, J., Das, S., Yeo, T. Y., Dewangan, N., and Kawi, S. 2018. Incinerator bottom ash derived from municipal solid waste as a potential catalytic support for biomass tarreforming. *Waste Management*, **82**(1), 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.035>

Baek, N., Kim, Y. T., Marcy, J. E., Duncan, S. E., and O'Keefe, S. F. 2018. Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide. *Food Packaging and Shelf Life*, **17**, 30–38. doi:10.1016/j.fpsl.2018.05.004

Balla, E., Daniilidis, V., Karlioti, G., Kalamas, T., Stefanidou, M., Bikiaris, N. D., ... Bikiaris, D. N. 2021. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers*, **13**(11), 1822. doi:10.3390/polym13111822

Bao, J., Dong, X., Chen, S., Lu, W., Zhang, X., and Chen, W. 2020. Confined crystallization, melting behavior and morphology in PEG- b -PLA diblock copolymers: Amorphous versus crystalline PLA. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. doi:10.1002/pol.20190077

Basu, A., Nazarkovsky, M., Ghadi, R., Khan, W., and Domb, A. J. 2016. Poly(lactic acid)-based nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, **28**(8), 919–930. doi:10.1002/pat.3985

Bernardes, G. P., Rosa Luiz, N., Santana, R. M. C., and Camargo Forte, M. M. 2020. Influence of the morphology and viscoelasticity on the thermomechanical properties of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends compatibilized with ethylene-ester copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, **137**(31), 48926. doi:10.1002/app.48926

Biswas, A., Henkel, K., Schmeißer, D., and Mandal, D. 2017. Comparison of the thermal stability of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) based on in situ thermal Fourier transform infrared spectroscopy. *Phase Transitions*, **90**(12), 1205-1213, DOI: 10.1080/01411594.2017.1337902

Bourezg, Y. I., Elfiad, D., Azzeddine, H., and Bradai, D. 2020. Investigation of recrystallization kinetics in hot-rolled Mg-La alloy using differential scanning calorimetry technique. *Thermochimica Acta*, 178688. doi:10.1016/j.tca.2020.178688

Campaña, O., and Guerrero, V. H. 2018. Caracterización Mecánica y Térmica de Ácido Poliláctico (PLA) Reforzado con Polvo de Bambú (PB). *Revista Politécnica*, **42**(1), 17-24. http://scielo.senescyt.gob.ec/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1390012920180400017&lng=es&nrm=iso. ISSN 2477-8990.

Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., ... and Suh, S. 2020. Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(9), 3494-3511. doi:10.1021/acssuschemeng.9b06635

Chavarry Vallejos, CM, Chavarria Reyes, LJ, Laos Laura, XA, Valencia Gutierrez, AA, Pereyra Salardi, E., and Martinez Zuasnabar, KR 2021. Efecto del dióxido de titanio sobre las propiedades mecánicas y autolimpiantes del mortero. *Universidad Ciencia Y Tecnología*, **25**(109), 88-97. <https://doi.org/10.47460/uct.v25i109.452>

Costa, P., Nunes-Pereira, J., Oliveira, J., Silva, J., Moreira, J. A., Carabineiro, S. A. C., Lanceros-Mendez, S. 2017. High-performance graphene-based carbon nanofiller/polymer composites for piezoresistive sensor applications. *Composites Science and Technology*, **153**, 241–252. doi:10.1016/j.compscitech.2017.11.001

Cristea, M., Ionita, D., and Iftime, M. M. 2020. Dynamic mechanical analysis investigations of pla-based renewable materials: How are they useful? *Materials*, **13**(22), 1–24. <https://doi.org/10.3390/ma13225302>

Cuiffo, M. A., Snyder, J., Elliott, A. M., Romero, N., Kannan, S., and Halada, G. P. 2017. Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. *Applied Sciences (Switzerland)*, **7**(6), 1–14. <https://doi.org/10.3390/app7060579>

Da Silva, D., Kaduri, M., Poley, M., Adir, O., Krinsky, N., Shainsky-Roitman, J., and Schroeder, A. 2018. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. *Chemical Engineering Journal*, **340**, 9–14. doi:10.1016/j.cej.2018.01.010

De Blasio, C. 2019. Thermogravimetric Analysis (TGA). In: *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology. Green Energy and Technology*. Springer Nature Suiza AG. Doi:10.1007/978-3-030-11599-9_7

De França, JOC, da Silva Valadares, D., Paiva, MF, Dias, SCL, and Dias, JA (2022). Polímeros basados en PLA a partir de síntesis utilizando ácido D,L-láctico (o lactida racémica) y algunas aplicaciones biomédicas: una breve revisión. *Polímeros*, **14**(12), 17. <https://doi.org/10.3390/polym14122317>

De Souza, A. G., Barbosa, R. F. S., and Rosa, D. S. 2020. Nanocellulose from Industrial and Agricultural Waste for Further Use in PLA Composites. *Journal of Polymers and the Environment*. doi:10.1007/s10924-020-01731-w

Dehghan, M., Faezipour, M., Azizi, M., Hosseinabadi, H. Z., Bari, E., and Nicholas, D. D. 2019. Assessment of physical, mechanical, and biological properties of bamboo plastic composite made with polylactic acid. *Maderas. Ciencia y tecnología*, **21**(4), 599-610. doi: 10.4067/S0718-221X2019005000415

Delpouve, N., Saiter-Fourcin, A., Coiai, S., Cicogna, F., Spiniello, R., Oberhauser, W., Passaglia, E. 2020. Effects of organo-LDH dispersion on thermal stability, crystallinity and mechanical features of PLA. *Polymer*, **208**, 22952. Doi:10.1016/j.polymer.2020.122952

Dias, P., and Chinelatto, M. A. 2019. Effect of poly(ϵ -caprolactone-btetrahydrofuran) triblock copolymer concentration on morphological, thermal and mechanical properties of immiscible PLA/PCL blends. *J. Renew. Mater.* **7**, 129–138. doi: 10.32604/jrm.2019.00037

Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., Chmurzyński, L. 2018. Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **63**, 80-308 doi:10.1016/j.trac.2018.10.037

Ejeta, S. Y., Imae, T. 2021. Selective colorimetric and electrochemical detections of Cr (III) pollutant in water on 3-mercaptopropionic acid-functionalized gold plasmon nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, **1152**, 338272. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338272>

Elsawy, M. A., Kim, K.-H., Park, J.-W., and Deep, A. 2017. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79** 1346–1352. doi:10.1016/j.rser.2017.05.143

Esmaeeli R, Aliniagerdroudbari H, Hashemi SR. 2019 Designing a new dynamic mechanical analysis (DMA) system for testing viscoelastic materials at high frequencies. *Model Simulat Eng.* **1**, 1-9 doi.org/10.1155/2019/7026267

Fairbrother, A., Hsueh, H.-C., Kim, JH, Jacobs, D., Perry, L., Goodwin, D., Sung, L.-P. 2019. Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene. **165** (153-160) doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.002.

Falahudin, A., Melati, P., Herlina, Mailiza, A., Adfa, M., Gustian, I., and Salprima Yudha, S. 2019. Preparation and characterization of cellulose biofilm from coastal pandanus (*Pandanus odorifer*) leaves. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **546**, 042007. doi:10.1088/1757-899x/546/4/042007

Farid, T., Herrera, V. N., and Kristiina, O. 2018. Investigation of crystalline structure of plasticized poly (lactic acid)/Banana nanofibers composites. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **369**, 012031. doi:10.1088/1757-899x/369/1/012031

Feng, Z., Guo, J., Yan, Y., Sun, J., Zhang, S., Wang, W., ... Li, H. 2018. Modification of mesoporous silica with phosphotungstic acid and its effects on the combustion and thermal behavior of polylactic acid composites. Polymer Degradation and Stability. **160** 24-34 doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.004

Fitzharris, E. R., Rosen, D. W., and Shofner, M. L. 2019. Fast scanning calorimetry for semicrystalline polymers in fused deposition modeling. Polymer. **166**, 196-205, doi:10.1016/j.polymer.2019.01.083

Furushima, Y., Schick, C., and Toda, A. 2018. Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry. Polymer Crystallization, **1**(2), 1–10. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10005>

Fuyou Yu, Xiang Fei, Yunqing He, Hui Li 2021. Poly(lactic acid)-based composite film reinforced with acetylated cellulose nanocrystals and ZnO nanoparticles for active food packaging. International Journal of Biological Macromolecules **186**, 770–779. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.097>.

Gallegos-Medrano, K. K., Escobar-Barrios, V., Santamaría-Razo, D. A., Gutierrez-Castañeda, E. J., Montesinos, J. V., Peña-Juarez, M. G., and Gonzalez-Calderon, J. A. 2021. Influence of chain length, particle size, and thermal treatment of dicarboxylic acid-functionalized titanium dioxide filler in polypropylene. *Journal of Materials Research*, **36**(8), 1718–1729. <https://doi.org/10.1557/S43578-021-00168-8>

Ganesan, K., Kailasanathan, C., Sanjay, M. R., Senthamaraikannan, P., and Saravanakumar, S. S. 2018. A new assessment on mechanical properties of jute fiber mat with egg shell powder/nanoclay-reinforced polyester matrix composites. *Journal of Natural Fibers*, 1–9. doi:10.1080/15440478.2018.1500340

García, E., Louvier-Hernández, J. F., Cervantes-Vallejo, F. J., Flores-Martínez, M., Hernández, R., Alcaraz-Caracheo, L. A., and Hernández-Navarro, C. 2021. Mechanical, dynamic and tribological characterization of HDPE/peanut Shell composites. *Polymer Testing* 98,107075. Doi10.1016/j.polymertesting.2021.107075

González, E. A. S., Olmos, D., Lorente, M. ángel, Vélaz, I., and González-Benito, J. 2018. Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO₂ for antibacterial packaging. *Polymers*, **10**(12), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym10121365>

Gonzalez-Calderon, J. A., Castrejon-Gonzalez, E. O., Medellin-Rodriguez, F. J., Stribeck, N., and Almendarez-Camarillo, A. 2015. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with pimelic acid molecules: effect of linkage on β -crystal formation in an isotactic polypropylene (iPP) matrix. *Journal of Materials Science*, **50**, 1457-1468. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8706-1>

Gonzalez-Calderon, J. A., Vallejo-Montesinos, J., Mata-Padilla, J. M., Pérez, E., and Almendarez-Camarillo, A. 2015. Effective method for the synthesis of pimelic acid/TiO₂

nanoparticles with a high capacity to nucleate β -crystals in isotactic polypropylene nanocomposites. *Journal of materials science*, **50**(24), 7998-8006. doi:10.1007/s10853-015-9365-6

Gonzalez-Rodriguez, V. 2017. Modificación química superficial de partículas de TiO_2 con ácidos dicarboxílicos: efecto de autodispersión y nucleación cristalina controlada. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Gonzalez-Rodriguez, V., Escobar-Barrios, V., Peña-Juárez, M. G., and Pérez, E. 2020. Effect of aliphatic chain in dicarboxylic acids on non-isothermal crystallization and mechanical behavior of titanium dioxide / iPP composites. *Thermochimica Acta*, **686**, 178543. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178543>

González-Rodríguez, V., Lizeth Zapata-Tello, D., Vallejo-Montesinos, J., Zárraga Núñez, R., Gonzalez-Calderon, J. A., and Pérez, E. 2018. Improving titanium dioxide dispersion in water through surface functionalization by a dicarboxylic acid. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **0**(0), 1–7. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1496828>

Guerrero-Pérez, M. O., and Patience, G. S. 2019. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **98** (1), 25-33. doi:10.1002/cjce.23664

Gupta, M. K., and Singh, R. 2018. Flexural and dynamic mechanical analysis (DMA) of polylactic acid (PLA) coated sisal fibre reinforced polyester composite. *Materials Today: Proceedings*, **5**(2), 6109-6114. doi:10.1016/j.matpr.2017.12.216

Gutiérrez V. T.M., Cuervo O. G, Chito T. D. M., 2019. Polimeros generalidades y tendencias de investigacion en Colombia Primera edición en español Editorial

Universidad del Cauca ISBN impreso: 978-958-732-349-8 ISBN digital: 978-958-732-350-4

Haider, T., Völker, C., Kramm, J., Landfester, K., and Wurm, F. R. 2018. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. *Angewandte Chemie International Edition*. **58**, 50-62 doi:10.1002/anie.201805766

Haider, A. J., Jameel, Z. N., and Al-Hussaini, I. H. M. 2019. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*, **157**, 17–29. doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159

Haleem, A. M., Abbas, R. H., Jawad, M. A., and Alberaqqdar, F. 2019. Cytotoxic Effects of Titanium Dioxide Nanaoparticles Synthesized by Laser Technique on Peripheral Blood Lymphocytes and Hep-2 Cell Line. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, **11**(3), 219–225. doi:10.1007/s13530-019-0407-3

Han, T., Kim, G. B., and Lee, S. Y. 2020. Glutaric acid production by systems metabolic engineering of an l-lysine–overproducing *Corynebacterium glutamicum*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **117**(48), doi:10.1073/pnas.2017483117

Hao, Y., Li, Y., Liu, Z., Yan, X., Tong, Y., and Zhang, H. 2019. Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid) chain extended with polyaryl polymethylene isocyanate. *Fibers and Polymers*, **20**(9), 1766-1773. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8579-7>

Hasan, K. M. F., Horváth, P. G., and Alpár, T. 2020. Potential Natural Fiber Polymeric Nanobiocomposites: A Review. *Polymers*, **12**(5), 1072. doi:10.3390/polym12051072

Hemath, M., Mavinkere Rangappa, S., Kushvaha, V., Dhakal, H. N., and Siengchin, S. 2020. A comprehensive review on mechanical, electromagnetic radiation shielding,

and thermal conductivity of fibers/inorganic fillers reinforced hybrid polymer composites. *Polymer Composites*. **41** 3940-3965 doi:10.1002/pc.25703

Hezma, A. M., Rajeh, A., and Mannaa, M. A. 2019. An insight into the effect of zinc oxide nanoparticles on the structural, thermal, mechanical properties and antimicrobial activity of Cs/PVA composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 581, 123821. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123821

Hou, X., Yao, S., Wang, Z., Fang, C., and Li, T. 2021. Enhancement of the mechanical properties of polylactic acid/basalt fiber composites via in-situ assembling silica nanospheres on the interface. *Journal of Materials Science & Technology*, 84, 182–190. doi:10.1016/j.jmst.2021.02.001

Ibrahim, S., Elsayed, H. and Hasanin, M. 2021. Biodegradable, Antimicrobial and Antioxidant Biofilm for Active Packaging Based on Extracted Gelatin and Lignocelluloses Biowastes. *J Polym Environ* 29, 472–482. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01893-7>

Ikhlef-Taguelmimt, T., Hamiche, A., Yahiaoui, I., Bendellali, T., Lebik-Elhadi, H., Ait-Amar, H., and Aissani-Benissad, F. 2020. Tetracycline hydrochloride degradation by heterogeneous photocatalysis using TiO₂(P25) immobilized in biopolymer (Chitosan) under UV irradiation. *Water Science and Technology*. 82(8), 1570-1578. doi:10.2166/wst.2020.432

Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Asyraf, M. R. M., Atikah, M. S. N., Ibrahim, R., Norrrahim, M. N. F., ... Megashah, L. N. 2021. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Bio-based Composites. *Mechanical and Dynamic Properties of Biocomposites*, 49–76. doi:10.1002/9783527822331.ch3

Indumathi, M. P., Saral Sarojini, K., and Rajarajeswari, G. R. 2019. Antimicrobial and biodegradable chitosan/cellulose acetate phthalate/ZnO nano composite films with optimal oxygen permeability and hydrophobicity for extending the shelf life of black grape fruits. *International Journal of Biological Macromolecules*, **132**, 1112–1120. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.03.171

Iqbal, S., Nadeem, S., Bahadur, A. 2021. El efecto de las NP de ZnO dopadas con Ni sobre la actividad antibacteriana y la tasa de degradación del nanocompuesto de almidón modificado con ácido poliacrílico. *JOM* 73 , 380–386 <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04490-0>

Ishikawa, D., Furukawa, D., Wei, T. T., Reddy, K. R., Motomura, A., Igarashi, Y., Ozaki, Y. 2015. High-speed monitoring of the crystallinity change in poly (lactic acid) during photodegradation by using a newly developed wide area NIR imaging system (Compovision). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**(2), 397-403. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8211-z>

Ismail, N. A., Mat Amin, K. A., and Razali, M. H. 2018. Novel gellan gum incorporated TiO₂ nanotubes film for skin tissue engineering. *Materials Letters*, 228, 116-120. doi:10.1016/j.matlet.2018.05.140

Jagadeeshe, P., Puttegowda, M., Mavinkere Rangappa, S., & Siengchin, S. (2021). Influence of nanofillers on biodegradable composites: A comprehensive review. *Polymer Composites*, 20 (1), 2154304. doi:10.1002/pc.26291

Jain, K., Mehandzhiyski, A. Y., Zozoulenko, I., and Wågberg, L. 2021. PEDOT:PSS nano-particles in aqueous media: A comparative experimental and molecular dynamics study of particle size, morphology and z-potential. *Journal of Colloid and Interface Science*, **584**, 57–66. doi:10.1016/j.jcis.2020.09.070

Jalali, A., Huneault, M. A., and Elkoun, S. 2017. Effect of molecular weight on the nucleation efficiency of poly(lactic acid) crystalline phases. *Journal of Polymer Research*, **24**,1-11. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1337-x>

Jamróz, E., Kulawik, P., and Kopel, P. 2019. The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review. *Polymers*, MDPI AG. Retrieved from **11**(4), 675. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11040675>

Javanbakht, S., and Namazi, H. 2017. Solid state photoluminescence thermoplastic starch film containing graphene quantum dots. *Carbohydrate Polymers*, **176**, 220–226. doi:10.1016/j.carbpol.2017.08.080

Jem, K. J., and Tan, B. 2020. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **3**(2), 60–70. Doi:10.1016/j.aiepr.2020.01.002

Jiang, L., He, Y., Li, W., Zhou, Y., Yao, Z., and Zhang, J. 2019. Homogeneous nanofillers for enhanced mechanical connection and improved refractive index: application for optical bonding. *The Journal of Adhesion*, **97**:7, 634-650 doi:10.1080/00218464.2019.1691536

Kan, W. H., Chang, L. 2021. The mechanisms behind the tribological behaviour of polymer matrix composites reinforced with TiO₂ nanoparticles. *Wear*, **474-475**, 203-226. doi:10.1016/j.wear.2021.203754

Kang, X., Liu, S., Dai, Z., He, Y., Song, X., and Tan, Z. 2019. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications. *Catalysts*, **9**(2), 191. doi:10.3390/catal9020191

Kaseem, M., Hamad, K., and Ur Rehman, Z. 2019. Review of Recent Advances in Polylactic Acid/TiO₂ Composites. *Materials*, **12**(22), 3659. doi:10.3390/ma12223659

Kausar, A. 2020. Poly(acrylic acid) nanocomposites: Design of advanced materials. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **37**(4):409-428. doi:10.1177/8756087920981615

Kaynak, C., and Sarı, B. 2016. Accelerated weathering performance of polylactide and its montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, **121**, 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.025>

Khar'kova, E. M., Mendelev, D. I., Guseva, M. A., and Gerasin, V. A. 2018. Structure and Properties of Polymer–Polymer Composites Based on Biopolymers and Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Obtained via Ethylene In Situ Polymerization. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(1), 165–175. doi:10.1007/s10924-018-1326-0

Khatri, B., Lappe, K., Noetzel, D., Pursche, K., and Hanemann, T. 2018. A 3D-printable polymer-metal soft-magnetic functional composite—Development and characterization. *Materials*, **11**(2), 189-201. <https://doi.org/10.3390/ma11020189>

Kim, H. T., Khang, T. U., Baritugo, K.-A., Hyun, S. M., Kang, K. H., Jung, S. H., ... Joo, J. C. 2018. Metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum* for the production of glutaric acid, a C5 dicarboxylic acid platform chemical. *Metabolic Engineering*. **51**, 99-109. doi:10.1016/j.ymben.2018.08.007

Kim, Y., Kim, J. S., Lee, S.-Y., Mahajan, R. L., and Kim, Y.-T. 2019. Exploration of hybrid nanocarbon composite with polylactic acid for packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. **144**, 135-142, doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.11.239

Kocaman, S., Ahmetli, G. 2020. Effects of Various Methods of Chemical Modification of Lignocellulose Hazelnut Shell Waste on a Newly Synthesized Bio-based Epoxy Composite. *Journal of Polymers and the Environment*. **28**, 1190–1203 doi:10.1007/s10924-020-01675-1

Kodal, M., Wis, A. A., and Ozkoc, G. 2018. The mechanical, thermal and morphological properties of γ -irradiated PLA/TAIC and PLA/OvPOSS. *Radiation Physics and Chemistry*, **153**, 214–225. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.10.0182>

Koltzenburg, S., Maskos, M., and Nuyken, O. 2017. *Polymer Chemistry*. Springer Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-662-49279-6

Lamoureux, E., and Fort, Y. 2016. An overview of nanocomposite nanofillers and their functionalization. *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, **2**, 15-64. Doi:10.1016/b978-0-323-40183-8.00002-1

Lee, J. S., Hwang, G. H., Kwon, Y. S., and Jeong, Y. G. 2020. Impacts of cellulose nanofibril and physical aging on the enthalpy relaxation behavior and dynamic mechanical thermal properties of Poly (lactic acid) composite films. *Polymer*, **202**, 122677. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122677>

Leyva-Porras, C., Cruz-Alcantar, P., Espinosa-Solís, V., Martínez-Guerra, E., Piñón-Balderrama, C. I., Compean Martínez, I., and Saavedra-Leos, M. Z. 2020. Application of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC) in food and drug industries. *Polymers*, **12**(1), 5-26 doi:10.3390/polym12010005

Li, Y., Qiang, Z., Chen, X., and Ren, J. 2019. Understanding thermal decomposition kinetics of flame-retardant thermoset polylactic acid. *RSC Advances*, **9**(6), 3128–3139. <https://doi.org/10.1039/c8ra08770a>

Lim, K. M., Chiew, K. Z., Pung, S. Y., and Chow, W. S. 2019. UV-protective properties of poly (lactic acid) nanocomposites containing chemical treated halloysite nanotube. *Materials Today: Proceedings*, **17**, 853-863. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.372>

López-Zamora, L., Martínez-Martínez, H. N., y González-Calderón, J. A. 2018. Improvement of the colloidal stability of titanium dioxide particles in water through silicon based coupling agent. *Materials Chemistry and Physics*, **217**, 285–290. Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.063>

Luna, Carlos B. B., Siqueira, Danilo D., Araújo, Edcleide M., and Wellen, Renate M. R.. 2021. Annealing efficacy on pla. insights on mechanical, thermomechanical and crystallinity characters. *momento*, (62), 1-17. Epub January 30, 2021. <https://doi.org/10.15446/mo.n62.89099>

Lunardi, C. N., Gomes, A. J., Rocha, F. S., De Tommaso, J., and Patience, G. S. 2020. Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **99**, 627-639 doi:10.1002/cjce.23914

Luo, D., Wu, H., Li, H., Zhang, W., Zhang, L., and Gao, Y. 2022. Effect of shape and size of nanofillers on the viscoelasticity of polymer nanocomposites. *Polymer*, **246**, 124750. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124750>.

Luo, Y., Cao, Y., and Guo, G. 2018. Effects of TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, **135**(30), 46509-46516. <https://doi.org/10.1002/app.46509>

Lv, S., Liu, X., Gu, J., Jiang, Y., Tan, H., and Zhang, Y. 2017. Effect of glycerol introduced into PLA based composites on the UV weathering behavior. *Construction and Building Materials*, **144**, 525-531. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.209

Ma, P., Fang, Y., Zhang, D., Cheng, H., Fu, N., Zhou, X., ... Lin, Y. 2019. Surface Functionalization of TiO₂ Nanoparticles Influences the Conductivity of Ionic Liquid-

Based Composite Electrolytes. ACS Applied Nano Materials, **3**(1), 342–350. doi:10.1021/acsanm.9b01980

Maimone, A., Camero, S., y Blanco, S. 2015 Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. **30**(1) 189-200. ISSN0798-4065.

Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., and Mahanti, N. K. 2018. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. Journal of Packaging Technology and Research, **3**(1), 77–96. doi:10.1007/s41783-018-0049-y

Manuilov, E. V., Shymanovska, V. V., Khalyavka, T. A., Gavrylko, T. A., and Shcherban, N. D. 2021. Surface modification effect by Fe ions on physico-chemical properties of anatase and rutile. Хімічні проблеми сьогодення, 107-107. doi:10.1002/eem2.12078

Marra, A., Cimmino, S., Silvestre, C. 2017. Effect of TiO₂ and ZnO on PLA degradation in various media. Adv. Mater. Sci, **2**(2), 1-8. DOI: 10.15761/AMS.1000122

Martínez-Martínez, H.N. 2017. Modificación química de nanopartículas de dióxido de titanio para mejorar las propiedades de las películas de quitosano-almidón. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.

Maryanty, Y., Hadianoro, S., Widjajanti, K., Putri, D. I. K., and Nikmah, L. 2021. Poly lactic acid (pla) development using lactic acid product from rice straw fermentation with azeotropic polycondensation process. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **1053**(1), 012043. doi:10.1088/1757-899x/1053/1/012043

McMurry, J. 2018. Química orgánica. Cengager Learning, Ciudad de México, México.

Mendoza, G., Peña-Juárez, M. G., Perez, E., and Gonzalez-Calderon, J. A. 2020. Used of Chemically Modified Titanium Dioxide Particles to Mediate the Non-isothermal Cold Crystallization of Poly(lactic acid). Journal of the Mexican Chemical Society, **64**(2), 44–63. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v64i2.1126>

Menon, N. G., Tatiparti, S. S. V., and Mukherji, S. 2020. Selective Removal of Photocatalytically Active Anatase TiO₂ Phase from Mixed Phase TiO₂ -ZnO Nanocomposites: Impact on Physicochemical Properties and Photocatalytic Activity. Energy & Environmental Materials. **3**(4), 548-559. doi:10.1002/eem2.12078

Mittal, T., Tiwari, S., Mehta, A., Tiwari, S. K., and Sharma, S. N. 2017. Comparison of polymeric stabilization of organic/inorganic (MEH-PPV/TiO₂) hybrid composites synthesized via different routes. Colloid and Polymer Science, **295**(7), 1097–1107. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4094-9>

Mohr, L. C., Capelezzo, A. P., Baretta, C. R. D. M., Martins, M. A. P. M., Fiori, M. A., and Mello, J. M. M. 2019. Titanium dioxide nanoparticles applied as ultraviolet radiation blocker in the polylactic acid bidegradable polymer. Polymer Testing. 77, 105867. doi:10.1016/j.polymertesting.2019.04.014

Molnar, K., Moczo, J., Murariu, M., Dubois, P., and Pukánszky, B. 2009. Factors affecting the properties of PLA/CaSO₄ composites: homogeneity and interactions. Express Polym Lett, **3**(1), 49-61. 10.3144/expresspolymlett.2009.8

Mondragón C. P. M., 2020. La química analítica. En Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas. CIATEJ. Guadalajara, Jalisco.Mexico.

Monfared, A. H., and Jamshidi, M. 2019. Effects of photocatalytic activity of nano TiO₂ and PAni/TiO₂ nanocomposite on the physical/mechanical performances of acrylic

pseudo paints. Progress in Organic Coatings, **136**, 105300. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105300>

Montes-Zavala, I., Castrejón-González, E. O., Rico-Ramírez, V., Pérez, E., Santamaría-Razo, D. A., and González-Calderón, J. A. 2020. Which is better? Experimental and simulation analyses of the chemical modification of carbon nanotubes to improve their dispersion in water. Journal of Dispersion Science and Technology, **0(0)**, 1–12. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1763179>

Montes-Zavala, I., Pérez-González, M. J., Castrejón-González, E. O., Santamaría-Razo, D. A., Almendárez-Camarillo, A., Pérez, E., and Gonzalez-Calderon, J. A. 2021. Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) filled with modified silicon dioxide: importance of the surface area. Polymer Bulletin, **79(1)**, 1409–1435. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03571-7>

Mulla, M. Z., Rahman, M. R. T., Marcos, B., Tiwari, B., & Pathania, S. 2021. Poly Lactic Acid (PLA) Nanocomposites: Effect of Inorganic Nanoparticles Reinforcement on Its Performance and Food Packaging Applications. Molecules, **26(7)**, 1967. doi:10.3390/molecules26071967

Nasseri, R., Ngunjiri, R., Moresoli, C., Yu, A., Yuan, Z., and Xu, C. (Charles). 2019. Poly(lactic acid)/acetylated Starch Blends: Effect of Starch Acetylation on the Material Properties. Carbohydrate Polymers, **229**, 115453. doi:10.1016/j.carbpol.2019.115453

Nguyen, T.-C., Nguyen, T.-D., Vu, D.-T., Dinh, D.-P., Nguyen, A.-H., Ly, T.-N.-L., Thai, H. 2020. Modification of Titanium Dioxide Nanoparticles with 3-(Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate Silane Coupling Agent. Journal of Chemistry, **1** (10). doi:10.1155/2020/1381407

Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., and Heuzey, M.-C. 2018. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. **125**, 307-360, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002

Nomai, J., Suksut, B., and Schlarb, A. K. 2015. Crystallization behavior of poly (lactic acid)/titanium dioxide nanocomposites. *Applied science and engineering progress*. **8**(4), 251-258. <http://dx.doi.org/10.14416/j.ijast.2015.10.003>

Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., and Abe, R. 2010. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**(2-3), 179-182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>

Oksiuta, Z., Jalbrzykowski, M., Mystkowska, J., Romanczuk, E., and Osiecki, T. 2020. Mechanical and thermal properties of polylactide (PLA) composites modified with Mg, Fe, and polyethylene (PE) additives. *Polymers*, **12**(12), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym12122939>

Olivares-Ramírez, M. A., López-Zamora, L., Peña-Juárez, M. G., Gutiérrez-Castañeda, E. J., and Gonzalez-Calderon, J. A. 2021. Application of the response surface methodology for the evaluation of *Staphylococcus aureus* inhibition with Ag/TiO₂ nanoparticles. *Polymer Bulletin*, **79**,1-29. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03822-7>

Pal, N., Banerjee, S., Roy, P., and Pal, K. 2019. Reduced graphene oxide and PEG-grafted TEMPO-oxidized cellulose nanocrystal reinforced poly-lactic acid nanocomposite film for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, **104**, 1-14, 109956. doi:10.1016/j.msec.2019.109956

Pandis, P. K., Papaioannou, S., Koukou, M. K., Vrachopoulos, M. G., and Stathopoulos, V. N. 2019. Differential scanning calorimetry based evaluation of 3D

printed PLA for phase change materials encapsulation or as container material of heat storage tanks. *Energy Procedia*, 161, 429–437. doi:10.1016/j.egypro.2019.02.088

Peña-Juárez, M. G., Robles-Martínez, M., Méndez-Rodríguez, K. B., López-Esparza, R., Pérez, E., and Gonzalez-Calderon, J. A. 2020. Role of the chemical modification of titanium dioxide surface on the interaction with silver nanoparticles and the capability to enhance antimicrobial properties of poly(lactic acid) composites. *Polymer Bulletin*, (0123456789). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03235-y>

Peña-Juárez, M. G., Robles-Martínez, M., Méndez-Rodríguez, K. B., López-Esparza, R., Pérez, E., Gonzalez-Calderon, J. A. 2021. Role of the chemical modification of titanium dioxide surface on the interaction with silver nanoparticles and the capability to enhance antimicrobial properties of poly (lactic acid) composites. *Polymer Bulletin*, 78(1), 2765-2790. doi:10.1007/s00289-020-03235-y

Perić, M., Putz, R. y Paulik, C. (2019). Influencia de la celulosa nanofibrilada en las propiedades mecánicas y térmicas del poli(ácido láctico). *Revista europea de polímeros*, **114**, 426–433. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.03.014

Petchwattana, N., Naknaen, P., Sanetuntikul, J., and Narupai, B. 2018. Crystallisation behaviour and transparency of poly(lactic acid) nucleated with dimethylbenzylidene sorbitol. *Plastics, Rubber and Composites*, **47**(4), 147–155. doi:10.1080/14658011.2018.1447338

Petchwattana, N., and Narupai, B. 2019. Synergistic Effect of Talc and Titanium Dioxide on Poly(lactic acid) Crystallization: An Investigation on the Injection Molding Cycle Time Reduction. *Journal of Polymers and the Environment*. doi:10.1007/s10924-019-01396-0

Pirani, S. I., Krishnamachari, P., and Hashaiekh, R. 2014. Optimum loading level of nanoclay in PLA nanocomposites: impact on the mechanical properties and glass transition temperature. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **27**(11), 1461-1478. DOI: 10.1177/0892705712473627

Plyushch, A., Macutkevic, J., Kuzhir, P., Banyas, J., Bychanok, D., Lambin, P., Bellucci, S. 2016. Electromagnetic properties of graphene nanoplatelets/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, **128**, 75-83 doi:10.1016/j.compscitech.2016.03.023

Rammah, Y. S., Ali, A. A., and El-Agawany, F. I. 2019. γ -ray shielding features and crystallization of TiO₂ borotellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 526, 119720. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.119720

Revanth, S.J., Sai Madhav, V., Kalyan Sai, Y., Vineeth Krishna, D., Srividya, K., & Mohan Sumanth, C. H. 2020. TGA and DSC analysis of vinyl ester reinforced by *Vetiveria zizanioides*, jute and glass fiber. *Materials Today: Proceedings*, **26**, 460–465. doi:10.1016/j.matpr.2019.12.082

Saadatkhan, N., Garcia, A. C., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Chaouki, J. 2019. Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **98**, 34-43 doi:10.1002/cjce.23673

Sadasivuni, K. K., Saha, P., Adhikari, J., Deshmukh, K., Ahamed, M. B., and Cabibihan, J. 2019. Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review. *Polymer Composites*. **1**, 1-29 doi:10.1002/pc.25356

Samouh, Z., Molnár, K., Hajba, S., Boussu, F., Cherkaoui, O., and El Moznine, R. 2021. Elaboration and characterization of biocomposite based on polylactic acid and

Moroccan sisal fiber as reinforcement. *Polymer Composites*, **42**(8), 3812–3826. doi:10.1002/pc.26095

Samree, K., Srithai, P., Kotchaplai, P., Thuptimdang, P., Painmanakul, P., Hunsom, M., and Sairiam, S. 2020. Enhancing the Antibacterial Properties of PVDF Membrane by Hydrophilic Surface Modification Using Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles. *Membranes*, **10**(10), 289. doi:10.3390/membranes10100289

Sangeetha, V. H., Deka, H., Varghese, T. O., and Nayak, S. K. 2018. State of the art and future prospectives of poly (lactic acid) based blends and composites. *Polymer composites*, **39**(1), 81-101. doi:10.1002/pc.23906

Santucho W. N. M., 2015. Estudio de factibilidad de degradación fotoquímica en films plásticos a base de poliolefinas. Tesina Licenciatura en Ciencias Químicas. Universidad de Belgrano.

Sato, S., Gondo, D., Wada, T., Kanehashi, S., and Nagai, K. 2018. Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly (lactic acid) film. *Journal of applied polymer science*, **129**(3), 1607-1617. Doi:10.1002/aplicación.38833

Shaaban, K. S., Yousef, E. S., Mahmoud, S. A., Wahab, E. A. A., & Shaaban, E. R. 2020. Mechanical, Structural and Crystallization Properties in Titanate Doped Phosphate Glasses. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. doi:10.1007/s10904-020-01574-x

Shen, X., Zheng, Q., & Kim, J.-K. (2020). Rational design of two-dimensional nanofillers for polymer nanocomposites toward multifunctional applications. *Progress in Materials Science*, 100708. doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100708

Shravanabelagola Nagaraja Setty, V. K., Govardhan, G., Mavinkere Rangappa, S., and Siengchin, S. 2020. Raw and chemically treated bio-waste filled (Limonia acidissima shell powder) vinyl ester composites: Physical, mechanical, moisture absorption properties, and microstructure analysis. Journal of Vinyl and Additive Technology. **27** 97-107 doi:10.1002/vnl.21787

Sikorska, W., Musioł, M., Rydz, J., Zięba, M., Rychter, P., Lewicka, K., Adamus, G. 2018. Prediction studies of environment-friendly biodegradable polymeric packaging based on PLA. Influence of specimens' thickness on the hydrolytic degradation profile. Waste Management, **78**, 938–947. doi:10.1016/j.wasman.2018.07.014

Simari, C., Lufrano, E., Godbert, N., Gournis, D., Coppola, L., and Nicotera, I. 2020. Titanium Dioxide Grafted on Graphene Oxide: Hybrid Nanofiller for Effective and Low-Cost Proton Exchange Membranes. Nanomaterials, **10**(8), 1572-1584. doi:10.3390/nano10081572

Sørensen, L., Groven, A. S., Hovsbakken, I. A., Del Puerto, O., Krause, D. F., Sarno, A., and Booth, A. M. 2020. UV degradation of natural and synthetic microfibers causes fragmentation and release of polymer degradation products and chemical additives. Science of The Total Environment, 428, 131979. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143170

Soria A. O., Zugazagoitia H. R., Perez V. J., Palacios E. J. F., 2019 Nomenclatura integral de compuestos Organicos Polifuncionales Casa abierta al tiempo Ciudad de Mexico.

Soudmand, B. H., Shelesh-Nezhad, K., and Salimi, Y. 2020. A combined differential scanning calorimetry-dynamic mechanical thermal analysis approach for the estimation of constrained phases in thermoplastic polymer nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 137(41) 49260. doi:10.1002/app.49260

Stoll, L., Rech, R., Hickmann Flôres, S., Marli Bohrz Nachtigall, S., and de Oliveira Rios, A. 2019. Poly(acid lactic) films with carotenoids extracts: release study and effect on sunflower oil preservation. Food Chemistry. doi:10.1016/j.foodchem.2018.12.100

Sun, Y., Wang, X., Xia, S., and Zhao, J. 2021. New insights into oxytetracycline (OTC) adsorption behavior on polylactic acid microplastics undergoing microbial adhesion and degradation. Chemical Engineering Journal, **416**, 129085. doi:10.1016/j.cej.2021.129085

Suryanegara, L., Fatriasari, W., Zulfiana, D. et al. Novel antimicrobial bioplastic based on PLA-chitosan by addition of TiO₂ and ZnO. J Environ Health Sci Engineer **19**, 415–425 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40201-021-00614-z>

Tan, J., Lu, T., Li, R., Zhang, S., Liu, W., and Zhu, X. 2019. Biodegradable waste frying oil-based ethoxylated esters as highly efficient plasticizers for poly (lactic acid). ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 7(19), 15957-15965 doi:10.1021/acssuschemeng.9b02312

Teixeira, S., Eblagon, K. M., Miranda, F., R. Pereira, M. F., and Figueiredo, J. L. 2021. Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications. C, 7(2), 42. doi:10.3390/c7020042

Ting Gu, Zhu, D., Lu, Y., & Lu, S. 2019. Effect of PLA-g-GMA on the Thermal, Rheological and Physical Behavior of PLA/PBAT Blends. Polymer Science, Series A. 61, 317–324 doi:10.1134/s0965545x19030064

Umar, M., Ofem, M. I., Anwar, A. S., and Salisu, A. G. 2020. Thermo gravimetric analysis (TGA) of PA6/G and PA6/GNP composites using two processing streams. Journal of King Saud University-Engineering Sciences. **34**, 77-87. doi: 10.1016/j.jksues.2020.09.003

Vallejo-Montesinos, J., Montiel, R., and Pérez, E. 2016. Non-isothermal crystallization analysis of isotactic polypropylene filled with titanium dioxide particles modified by a dicarboxylic acid. *Thermochimica Acta*. **631**, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.007>

Vallejo-Montesinos, J., Muñoz, U. M., and Gonzalez-Calderon, J. A. 2016. Mechanical properties, crystallization and degradation of polypropylene due to nucleating agents, fillers and additives. *Polypropylene: Properties, Uses and Benefits* **1**, 83–140. ISBN: 978-1-53610-008-2

Varsavas, S. D., Kaynak, C. 2018. Weathering degradation performance of PLA and its glass fiber reinforced composite. *Materials Today Communications*, **15**, 344-353. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.11.008>

Wanag, A., Sienkiewicz, A., Rokicka-Konieczna, P., Kusiak-Nejman, E., and Morawski, A. W. 2020. Influence of modification of titanium dioxide by silane coupling agents on the photocatalytic activity and stability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(4), 103917. doi:10.1016/j.jece.2020.103917

Wang, X., Bao, L., Han, D., Wei, Y., He, M., and Yuan, S. 2020. Theoretical investigation on the degradation of methyl vinyl ketone initiated by $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{Cl}$ in the atmosphere and aqueous particles: Mechanism, kinetics, and environmental impact analysis. *Atmospheric Environment*, **246**, 118107. doi:10.1016/j.atmosenv.2020.118107

Wu, Q., Cui, X., Mu, C., Sun, J., Gu, X., Li, H., & Zhang, S. 2021. Toward a new approach to synchronously improve the fire performance and toughness of polylactic acid by the incorporation of facilely synthesized ammonium polyphosphate derivatives.

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **150**, 106595. doi:10.1016/j.compositesa.2021.106595

Xiao, R., Yang, W., Cong, X., Dong, K., Xu, J., Wang, D., and Yang, X. 2020. Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Energy*, **201**, 117-537. doi:10.1016/j.energy.2020.117537

Xie, R., Weisen, A. R., Lee, Y., Aplan, M. A., Fenton, A. M., Masucci, A. E., ... Gomez, E. D. 2020. Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers. *Nature Communications*, **11**(1), 4–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14656-8>

Yang, Y., Li, X., Zhang, Q., Xia, C., Chen, C., Chen, X., and Yu, P. 2019. Foaming of poly(lactic acid) with supercritical CO₂: The combined effect of crystallinity and crystalline morphology on cellular structure. *The Journal of Supercritical Fluids*, **145**, 122–132. doi:10.1016/j.supflu.2018.12.006

Zapata-Tello, D. L., Escobar-Barrios, V., Gonzalez-Calderon, J. A., Pérez, E. 2020. Chemical modification of titanium dioxide nanoparticles with dicarboxylic acids to mediate the UV degradation in polyethylene films. *Polymer Bulletin*. **77**(1), 6409–6431 doi:10.1007/s00289-019-03066-6

Zeljko, M., Ocelić Bulatović, V., Špada, V., and Blagojević, S. L. 2021. Environmentally Friendly UV-Protective Polyacrylate/TiO₂ Nanocoatings. *Polymers*, **13**(16),2609. doi:10.3390/polym13162609

Zhang, L.-C., Chen, L.-Y., and Wang, L. 2019. Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments and Future Interests. *Advanced Engineering Materials*. **22**(5) doi:10.1002/adem.201901258

Zhao, J., Su, D.-X., Yi, J., Cheng, G., Turng, L.-S., and Osswald, T. 2020. The effect of micromechanics models on mechanical property predictions for short fiber composites. *Composite Structures*, 244, 112229. doi:10.1016/j.compstruct.2020.112229

Zheng, Q., Zhang, Y., Montazerian, M., Gulbitten, O., Mauro, J. C., Zanutto, E. D., and Yue, Y. 2019. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. *Chemical Reviews*, 119(13), 7848–7939. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00510

Zhu, N., Tang, J., Tang, C., Duan, P., Yao, L., Wu, Y., and Dionysiou, D. D. 2018. Combined CdS nanoparticles-assisted photocatalysis and periphytic biological processes for nitrate removal. *Chemical Engineering Journal*, 353, 237–245. doi:10.1016/j.cej.2018.07.121

Zhu, N., Wang, S., Cilai, T., Duan, P., Yao, L., Tang, J., ... Wu, Y. 2019. Protection mechanisms of periphytic biofilm to photocatalytic nanoparticles (PNPs) exposure. *Environmental Science & Technology*. 53 (3)1585–1594. doi:10.1021/acs.est.8b04923

Zhu, T. T., Zhou, C. H., Kabwe, F. B., Wu, Q. Q., Li, C. S., and Zhang, J. R. 2019. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, **169**, 48–66. doi:10.1016/j.clay.2018.12.006

Ziental, D., Czarczynska-Goslinska, B., Mlynarczyk, D. T., Glowacka-Sobotta, A., Stanisz, B., Goslinski, T., and Sobotta, L. 2020. Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine. *Nanomaterials*, **10**(2), 387; <https://doi.org/10.3390/nano10020387>