



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS
POLIMÉRICOS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) Y C20A
MODIFICADA CON DIHIDROCLORURO 1,4-
DIAMINOBUTANO PARA SU USO EN ADSORCIÓN
DE TOXINAS URÉMICAS”**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

RUTH LISSETTE ROMERO HUITZIL

DIRECTORES INTERNOS:

DRA. VALERIA JORDANA GONZÁLEZ CORONEL

DR. JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO

DIRECTORA EXTERNA:

DRA. MARLENE LARIZA ANDRADE GUEL



Puebla, Pue. Noviembre 2020

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los Proyectos FOMIX: TLAX-2018-01-01-43129 y FORDECYT:296356 a través del CONACYT por dar parte del soporte financiero al presente trabajo.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) especialmente al Departamento de Materiales Avanzados.

Al Consocio de Investigación y de Innovación del Estado de Tlaxcala (CITLAX).

Al Dr. Carlos Gallardo Vega, por su apoyo en el análisis de microscopia electrónica de barrido.

A la LCQ. Janet Valdez, por su apoyo en el laboratorio de nanomateriales.

A la LCQ. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en la realización de los análisis de DSC Y TGA.

A mis asesores internos la Dra. Valeria Jordana González Coronel y Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro y a mi asesora externa la Dra. Marlene Lariza Andrade Guel por su apoyo, conocimientos y su tiempo invertido en la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A mi madre Leticia Huitzil Mitl por todo su trabajo, esfuerzo, apoyo, motivación, amor y fe.

A mis abuelos Ruth Mitl y Aurelio Huitzil por apoyarme en todo mi camino de universidad, todo el cariño y esfuerzo.

A Telmo Huitzil y Carolina Huitzil por ser la familia que me alienta, cree en mí y en la ciencia.

Al Ing. Miguel Ángel Vázquez por su continuo asesoramiento, consejos y amistad.

A todos y cada uno de mis amigos, igual por creer en mí y alentarme en los días malos, por hacer este camino entretenido, lleno de risas y recuerdos

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto del uso de ultrasonido para el injerto de 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano en la nanoarcilla Cloisite 20A, así como para la dispersión y exfoliación de la nanoarcilla en poli(ácido láctico). Para lograr esto se elaboraron nanocompuestos de poli(ácido láctico) con arcilla modificada y sin modificar mediante el proceso de extrusión reactiva con un extrusor de doble husillo asistido por ultrasonido de frecuencia variable. Se utilizó poli(ácido láctico) como matriz polimérica y la nanoarcilla Cloisite 20A como nanocarga, en las concentraciones de 0.5, 1, 5, y 10 % en peso para la arcilla no modificada y 0.5, 1 y 5 % en peso para la arcilla modificada.

El 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano se utilizó en una proporción 1:1 en una solución con agua destilada, el cual se pretendía injertar en la arcilla para actuar como agente compatibilizante con el poli(ácido láctico) y un aumento de remoción de las toxinas urémicas. Para evaluar el efecto del ultrasonido, las muestras fueron alimentadas, previamente premezcladas, para ser procesadas en un solo paso por el extrusor, el cual contaba con un dado asistido por ultrasonido que se utilizó para dispersar la nanoarcilla. Del procesado se obtuvo monofilamento del cual se obtuvieron pellets para posteriormente obtener placas y probetas de prueba.

Los nanocompuestos desarrollados fueron evaluados por las técnicas de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), Difracción de rayos x (DRX), Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS), Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), Índice de fluidez (MFI), Microscopia electrónica de barrido (SEM), Microscopia óptica, pruebas mecánicas de tensión y espectroscopia UV-Vis, que permitieron determinar sus propiedades térmicas y mecánicas, así como su dispersión y exfoliación. En este sentido, se obtuvo un incremento en el módulo de tensión, los difractogramas mostraron una mayor dispersión en función del uso del ultrasonido, lo cual fue corroborado por microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido. Mientras

que el porcentaje de remoción de toxinas urémicas mostró mejores resultados de adsorción con la arcilla y los nanocompuestos con arcilla modificada.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	xi
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	xiv
JUSTIFICACIÓN.....	xv
OBJETIVO GENERAL.....	xvi
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	xvi
HIPÓTESIS.....	xvii
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	1
1.1. Enfermedad crónica renal.....	1
1.2. Hemodiálisis/Dializador.....	2
1.3. Adsorción de toxinas urémicas.....	2
1.4. Polímeros.....	3
1.5. Ácido Láctico.....	3
1.6. Poli(ácido láctico).....	4
1.7. Nanocargas.....	6
1.8. Nanocompuestos.....	6
1.9. Filosilicatos.....	7
1.10. Tipos de arcilla.....	9
1.11. Métodos de preparación de nanocompuestos.....	11
1.12. Métodos incorporación de arcilla en polímero.....	12
1.13. Grados de dispersión de la arcilla.....	13
1.14. Extrusión asistida por ultrasonido.....	15
1.15. Ultrasonido.....	16
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....	18

2.1.	Materiales y reactivos	19
2.2.	Equipos Utilizados	21
2.3.	Modificación Química de la Arcilla C20A	22
2.4.	Elaboración de Nanocompuestos	23
2.4.1.	Secado.....	23
2.4.2.	Extrusor Doble Husillo	23
2.5.	Elaboración de Placas por Moldeo por Compresión.....	25
2.6.	Técnicas de Caracterización.....	27
2.6.1.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	27
2.6.2.	Difracción de Rayos X (XDR)	27
2.6.3.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	28
2.6.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	28
2.6.5.	Microscopia Óptica	28
2.6.6.	Índice de Fluidez (MFI)	28
2.6.7.	Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC).....	29
2.6.8.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	29
2.6.9.	Propiedad mecánica de Tensión	30
2.6.10.	Espectroscopia UV-Vis	30
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		32
3.1.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	32
3.2.	Difracción de Rayos X (XDR)	35
3.3.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos (XPS).....	40
3.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	43
3.5.	Microscopia Óptica	45

3.6.	Índice de Fluidez (MFI)	47
3.7.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	48
3.8.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	52
3.9.	Propiedad Mecánica de Tensión	57
3.10.	Porcentaje de Remoción de Toxinas Urémicas por Espectroscopia UV-Vis	58
	CONCLUSIONES	62
	TRABAJO A FUTURO	62
	REFERENCIAS	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Modificador de concentración, estructura química del modificador orgánico y anión de nanoarcillas.	10
Tabla 2. Propiedades de la resina de poli(ácido láctico) 6260D*	19
Tabla 3. Propiedades de la arcilla Cloisite 20A*	20
Tabla 4. Propiedades de los reactivos utilizados.	20
Tabla 5. Equipos utilizados.	21
Tabla 6. Formulaciones PLA/C20A.	22
Tabla 7. Condiciones de procesado en el extrusor de doble husillo.	24
Tabla 8. Perfil plano de temperaturas en el extrusor de doble husillo.	25
Tabla 9. Especificaciones de la norma ASTM 1238.	28
Tabla 10. Parámetros del espectrómetro UV-Vis.	31
Tabla 11. Datos de XPS en términos de energía de enlace y porcentaje atómico para la arcilla C20A y C20AM.	40
Tabla 12. Datos de XPS en términos de energía de enlace y porcentaje atómico para la serie de nanocompuestos PLA/C20A.	43
Tabla 13. Índice de fluidez de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US.	48
Tabla 14. Valores de T_c , ΔH_c , T_{cc} , ΔH_{cc} , T_m , ΔH_m y X_c de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US.	49
Tabla 15. Propiedades térmicas de la arcilla C20A modificada a diferentes tiempos.	55
Tabla 16. Propiedades térmicas de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US.	56
Tabla 17. Propiedades de tensión de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US.	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ácido láctico.....	4
Figura 2. Poli(ácido láctico).....	5
Figura 3. Vías de polimerización del poli(ácido láctico).....	5
Figura 4. Estructura cristalográfica de arcilla montmorillonita en capas.....	8
Figura 5. Esquema de la modificación orgánica de la arcilla.	10
Figura 6. Probables estructuras de polímero / silicato estratificado.	14
Figura 7. Esquema del proceso de extrusión.....	16
Figura 8. Diagrama del desarrollo experimental realizado.	18
Figura 9. Estructura de la arcilla Cloisite® 20A.....	20
Figura 10. Extrusor de doble husillo asistido por ultrasonido de frecuencia variable.	23
Figura 11. Configuración de mezclado de los husillos usada durante la extrusión.	24
Figura 12. Moldeo por compresión con prensas hidráulicas marca PHI.	26
Figura 13. Comparación de los espectros de FTIR de la modificación de C20A con 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano a 15, 30, 45, 60 y 120 min con US.....	33
Figura 14. Comparación de los espectros de FTIR de PLA/C20A al 0, 0.5, 1, 5 y 10 % en peso.	34
Figura 15. Comparación de los espectros de FTIR de PLA/C20A US al 0, 0.5, 1, 5 y 10 % en peso.	34
Figura 16. Comparación de los espectros de PLA/C20AM US al 0.5, 1 y 5 % en peso.	35
Figura 17. Difractograma de la modificación de la arcilla C20A con 1,4-DHCDB a 15, 30, 45, 60 y 120 min, en un intervalo de a) 5 a 80° y b) 5 a 12°.	37
Figura 18. Difractograma de los nanocompuestos PLA/C20A al 0.5, 1,5 y 10 % en peso.	38
Figura 19. Difractograma de los nanocompuestos PLA/C20A US al 0.5, 1,5 y 10 % en peso.	38

Figura 20. Difractograma de los nanocompuestos PLA/C20AM US al 0.5, 1 y 5% en peso.	39
Figura 21. Espectros XPS para la arcilla C20A y C20AM.	41
Figura 22. Espectros XPS para la serie de nanocompuestos PLA/C20A.	42
Figura 23. Espectros XPS para los nanocompuestos PLA/C20A US al 5 y 10% en peso y PLA/C20AM al 5% en peso.	42
Figura 24. Micrografía SEM de los nanocompuestos PLA/C20A US al a) 5 % y b) 10 % en peso.	44
Figura 25. Micrografía SEM de los nanocompuestos PLA/C20AM US al a) 1 % y b) 5 % en peso.	44
Figura 26. Micrografía óptica de los nanocompuestos PLA/C20A al a) 5% y b) 10% en peso a 10x.....	46
Figura 27. Micrografía óptica de los nanocompuestos PLA/C20A US al a) 5% y b) 10% en peso a 10x.	46
Figura 28. Termogramas DSC de la serie de nanocompuestos a) PLA/C20A, b) PLA/C20A US y c) PLA/C20AM US del segundo calentamiento.	52
Figura 29. Termogramas TGA de la a) arcilla modificada a diferentes tiempos, b) serie de nanocompuestos PLA/C20A, c) PLA/C20A US y d) PLA/C20AM US.	55
Figura 30. Porcentaje de eliminación de a) urea, b) creatinina y c) ácido úrico para C20A, C20A modificada y PLA/C20AM-5% US.	60

ABREVIATURAS

IRC = Insuficiencia Renal Crónica

ECR = Enfermedad Crónica Renal

C20A = Cloisite 20A

C20AM = Cloisite 20A Modificada

1,4-DHCDB = 1,4-Dihidrocloruro de Diaminobutano

PLA = Poli (ácido láctico)

US = Ultrasonido

UF = Ultrafiltración

MMM = Membranas de Matriz Mixta

LA = Ácido Láctico

LAB = Bacterias de Ácido Láctico

ROP = Polimerización de apertura de anillo

MMT = Montmorillonita

CEC = Capacidad de Intercambio Catiónico

C10A = Cloisite 10A

C30B = Cloisite 30B

C93A = Cloisite 93^a

FTIR = Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier

XDR = Difracción de Rayos X

XPS = Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

eV = Electronvoltio

At % = Porcentaje atómico

SEM = Microscopia Electrónica de Barrido

DSC = Calorimetría Diferencial de Barrido

T_c = Temperatura de cristalización

ΔH_c = Entalpia de cristalización

T_m = Temperatura de fusión

ΔH_m = Entalpia de fusión

T_{cc} = Temperatura de cristalización en frio

ΔH_{cc} = Entalpia de cristalización en frio

X_c = Porcentaje de cristalinidad.

TGA = Análisis Termogravimétrico

UV-Vis = Espectroscopia ultravioleta-visible

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen una amplia gama de polímeros con carácter biodegradable entre los cuales el poli (ácido láctico) es de los más usados debido a su precursor el ácido láctico.

Por otra parte, la incorporación de nanocargas en una matriz polimérica para mejorar algunas propiedades de los polímeros puros, es una técnica bien conocida y muy utilizada. De esta manera los nanocompuestos poliméricos abren una nueva clase de materiales híbridos.

Durante la década pasada, los materiales poliméricos cargados con plaquetas tamaño nano, derivadas de silicatos estratificados, especialmente la montmorillonita, han recibido gradualmente más atención debido a que muestran una mejoría inesperada en propiedades como el módulo tensil, resistencia tensil, y temperatura de distorsión al calor comparado con su polímero original.

La montmorillonita (MMT) está compuesta de dos hojas tetraédricas ligadas a una hoja octaédrica, el apilamiento de estas capas ocurre a través de fuerzas débiles del tipo de Van der Waals y pueden ser rotas por intercalación del polímero en hojas individuales teniendo un aspecto lamelar que puede ser dispersada en la matriz polimérica para reforzarla.

Específicamente esta dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica y sus niveles de intercalación y exfoliación determinan las propiedades de los nanocompuestos, así mismo las propiedades son fuertemente dependientes de la morfología final del material.

En años recientes se ha reportado la preparación de nanocompuestos de polietileno PLA/MMT montmorillonita. Sin embargo, el carácter de la superficie de la arcilla debe modificarse para interactuar con la superficie del polímero por dispersión. Por lo que un camino para aumentar la compatibilidad entre el polímero y la arcilla es

mezclar la arcilla con un compatibilizante, tal como la arcilla Cloisite 20A (C20A) injertada con 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano (1,4-DHCDB).

Esta modificación química que también se puede llevar a cabo directamente en polímeros sintéticos y naturales abre una amplia gama de posibilidades para diferentes aplicaciones. En general la modificación química de cargas y polímeros es realizada con el propósito de obtener centros reactivos para aumentar la interacción interfacial entre polímero-carga para maximizar las propiedades físicas. La modificación puede ser hecha principalmente por tres procesos diferentes, in situ, en fundido y en solución. En las técnicas in situ y en solución se puede alcanzar una mejor interacción y reactividad entre el polímero y los otros componentes del sistema, sin embargo, el proceso es muy caro y presenta cierto inconveniente para recuperar el solvente.

Específicamente en el área de polímeros, se ha utilizado el ultrasonido en muchos procesos, que son polimerización de monómeros, depolimerización, control de peso molecular, y recientemente para la síntesis de copolímeros injertados y de bloque. El interés particular en el proceso ultrasónico se debe a que es una técnica importante para la generación de macroradicales casi a temperatura ambiente y con un peso molecular homogéneo. Por otra parte, el ultrasonido aplicado directamente en el polímero fundido es un método efectivo para mejorar la dispersión, intercalación y exfoliación de nanoarcillas en la preparación de nanocompuestos basados en termoplásticos.

Existen varios métodos para la preparación de nanocompuestos, pero la intercalación en fundido, especialmente bajo un esfuerzo de corte alto, como el proporcionado por un mezclado en un extrusor, es la alternativa más eficiente comparada con otros métodos, ya que puede ser realizado en el equipo de procesamiento de polímeros convencional. También ya que la intercalación en fundido en el polímero directo no requiere de ningún solvente y por lo tanto no requiere una recuperación post-síntesis.

Es por esto por lo que resulta interesante explorar la posibilidad de usar el ultrasonido para alcanzar el injerto de un grupo funcional como sería el 1,4-DHCDB en la arcilla y a su vez en el proceso de extrusión para influir en la dispersión o intercalación de las partículas nanométricas de arcilla con el polímero y obtener una mejora en las propiedades finales del nanocompuesto obtenido.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La insuficiencia renal crónica (IRC) es una enfermedad crónico-degenerativa resultante de diversas enfermedades. En México, se cuenta con alrededor de 52.000 pacientes en terapias sustitutivas, por lo cual desarrollar materiales que tengan mejores propiedades de adsorción que disminuyan tiempo y dinero en los sectores de salud, así como, en los procedimientos de hemodiálisis es indispensable para la población con este tipo de padecimientos.

JUSTIFICACIÓN

En México, la insuficiencia renal crónica (IRC) o enfermedad crónica renal (ECR) es una enfermedad crónico-degenerativa considerada como un grave problema en nuestro país que va en aumento debido a la progresión de etapas tempranas y como resultante de diversas enfermedades que conduce hacia un desenlace fatal sino es tratada. Es una de las principales causas de atención en hospitalización y en los servicios de urgencias y no tiene una base que permita conocer con precisión las características de los pacientes en programas de diálisis.

Una de las principales causas de la ECR es la diabetes mellitus, según el INEGI en el 2015 habría un total de 14 millones de personas con diabetes mellitus tipo 2, de las cuales 6.2 millones de personas ya padecen ECR en diferentes etapas. En las últimas etapas requieren diálisis peritoneal y hemodiálisis. En el tratamiento de hemodiálisis se utiliza un dializador, con membranas porosas, con el fin de eliminar toxinas urémicas en la sangre pero que también atrapan elementos indispensables para el cuerpo humano.

Por otra parte, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos adsorbentes ha tenido aplicación en el área de remoción de metales pesados, así como en la eliminación de contaminantes en el agua. Particularmente, los materiales poliméricos cargados con nanoarcillas, especialmente la montmorillonita, han recibido mayor atención debido a que muestran mejoría en las propiedades mecánicas térmicas y de resistencia al fuego entre otras, en comparación con los polímeros originales.

En este sentido las características y propiedades que posee el poli(ácido láctico) con un relleno inorgánico como Cloisite 20A puede ayudar a adsorber selectivamente a las toxinas urémicas. En este trabajo se propone desarrollar este nanocompuesto utilizando la técnica de extrusión asistida por ultrasonido a fin de determinar su efecto en las características de los nanocompuestos.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la arcilla Cloisite 20A con y sin modificación química con 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano en nanocompuesto de poli(ácido láctico) (PLA), sobre la dispersión, morfología, propiedades mecánicas y de adsorción de toxinas urémicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modificar la Cloisite 20A con 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano mediante ultrasonido de frecuencia variable.
2. Caracterizar la Cloisite 20A modificada y sin modificar mediante las técnicas espectroscópicas FT-IR, XRD, XPS.
3. Preparar nanocompuestos de PLA/Cloisite 20A mediante extrusión asistida por ultrasonido.
4. Caracterizar los nanocompuestos mediante las técnicas espectroscópicas (FT-IR, XDR, XPS), térmicas (TGA, DSC), reológica (MFI), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia óptica y determinar las propiedades mecánicas de tensión.
5. Evaluar la adsorción de toxinas urémicas en Cloisite 20A modificada y sin modificar, además de los nanocompuestos con mejores propiedades mediante espectroscopia de UV-Vis.

HIPÓTESIS

La extrusión reactiva asistida por ultrasonido de frecuencia variable, así como la modificación química de la arcilla Cloisite 20A permitirán la funcionalización y la dispersión de la nanoarcilla para obtener nanocompuestos con buenas propiedades físicas, térmicas, mecánicas y de adsorción.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

En los últimos años los nanocompuestos a partir de polímeros biodegradables han tenido gran impacto en la sociedad debido a que existe una gran preocupación por el impacto ambiental. Por otra parte, los nanocompuestos reforzados con arcillas son usados como refuerzo debido a que presentan una alta relación de aspecto y gran área de superficie para la interacción de la capa mineral de la arcilla con las moléculas de los polímeros.

Las membranas tienden a ser más eficientes usando nanotecnología, por ello se añaden diversos compuestos de carácter nanométrico para mejorar sus aplicaciones y eficiencia, como las membranas nanofibrosas las cuales son excelentes para aplicaciones de filtrar y absorber.

El uso de membranas poliméricas con carácter biodegradable tiene gran implementación a equipos de hemodiálisis para enfermedades crónicas renales debido a que presentan mejores características que los polímeros convencionales mejorando su rendimiento en hasta en 93% en la absorción de toxinas que el sistema debe de retener naturalmente. ^[1]

1.1. Enfermedad crónica renal

La enfermedad crónica renal (ECR) es una pérdida progresiva de la función renal, que dura al menos 3 meses y puede provocar insuficiencia renal irreversible en etapa terminal. Los principales efectos de la insuficiencia renal incluyen desequilibrio electrolítico y de volumen, anemia y enfermedad ósea. ^[2]

La ERC afecta la eliminación del fármaco renal, la absorción del fármaco, la distribución del fármaco y el aclaramiento no renal, afectando al 5% de la población general. En los Estados Unidos, la enfermedad renal en etapa terminal dependiente de la hemodiálisis ha aumentado en un 20% desde el 2000. Sin embargo, los

pacientes con ERC pueden someterse a una cirugía segura con un tratamiento médico adecuado. [3]

1.2. Hemodiálisis/Dializador

El propósito de la hemodiálisis es imitar el papel del riñón, eliminando los productos de desecho y las cantidades prescritas de solutos y líquidos que se han acumulado entre las sesiones de diálisis. La membrana semipermeable en el dializador permite el paso de agua y moléculas de pequeño peso molecular e inhibe el movimiento de moléculas más grandes. La transferencia de solutos ocurre por difusión y convección y el agua se elimina por ultrafiltración. [4]

El elemento central del tratamiento de hemodiálisis es la membrana de fibra hueca de ultrafiltración (UF) que actúa como barrera para eliminar los desechos metabólicos y suministra nutrientes esenciales a la sangre. Debido a los problemas de bioincompatibilidad de las membranas a base de celulosa, las membranas poliméricas sintéticas se han utilizado y comercializado con mayor frecuencia. Las membranas con polímeros sintéticos ofrecen una excelente estabilidad oxidativa, térmica, química y mecánica se han empleado ampliamente en diversos procesos de separación que implican aplicaciones ambientales, energéticas y biomédicas. [5]

El desarrollo se ha dirigido a las membranas de matriz mixta (MMM), en las que se incorporan cargas inorgánicas en la matriz polimérica, para superar la limitación de las membranas poliméricas convencionales. Sin embargo, el rendimiento de la membrana polimérica disminuye con el tiempo debido al ensuciamiento, la compactación, la degradación química y la inestabilidad térmica. [5]

1.3. Adsorción de toxinas urémicas

La pérdida progresiva de la función renal incrementa altos niveles de toxinas urémicas de bajo peso molecular incluidas la urea y la creatinina. Para compensar

los niveles de toxinas en el cuerpo los pacientes se deben someter a tratamientos de hemodiálisis varias veces a la semana. [6]

La absorción de toxinas urémicas a través de membranas poliméricas retiene una gran cantidad de compuestos, que en condiciones normales son excretados por los riñones sanos. Estos compuestos se denominan solutos de retención urémica, o toxinas urémicas, cuando interactúan negativamente con las funciones biológicas. [7]

1.4. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas construidas por la repetición de unidades químicas simples (monómeros). Estas múltiples repeticiones de una o más unidades de monómero unidas entre sí en cantidad suficiente proporcionan un conjunto de propiedades. [8]

En algunos casos la repetición es lineal en otros casos las cadenas son ramificadas o intercaladas. La longitud de la cadena de los polímeros está dada por el número de unidades que se repiten en la cadena (grado de polimerización) y el peso molecular es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. [8]

Los polímeros contienen una gran gama de aplicaciones en diferentes sectores y presentan características primordiales para la modificación de la interfaz contra la corrosión de metales, medidas ambientales, disponibilidad, rentabilidad, etc. [9]

1.5. Ácido Láctico

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) (LA) (Figura 1) es un ácido orgánico natural (John et al. 2007) y fue descubierto por primera vez por Carl Scheele y aislado de la leche agria en 1780. Recibe gran atención como precursor del poli (ácido láctico) (PLA) que cuenta con características biodegradables. [10]

El ácido láctico, es ácido 2-hidroxipropanoico presente en dos isómeros ópticos, enantiómero L(+) y D(-). La producción del 90% de LA en el mercado global es producido por bacterias de ácido láctico (LAB) que pueden producir estereo selectivamente L o D-LA. La porción restante de LA producida se sintetiza por hidrólisis de lacto nitrilo, degradación de azúcares catalizada por bases, oxidación de propilenglicol, etc., resultando en la mezcla racémica de enantiómeros de LA.^[11]

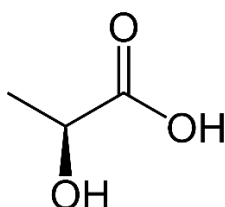


Figura 1. Ácido láctico.

La producción de LA puede lograrse mediante síntesis química o mediante rutas de fermentación microbiana. La ruta de síntesis química generalmente produce una mezcla racémica de DL-LA, mientras que L(+) o D(-) - LA ópticamente puro se puede obtener por fermentación microbiana. ^[11]

La eficiencia de fermentación de LA depende principalmente de las cepas productoras de LA, sustratos de fermentación y métodos operativos. LA es producida por una amplia gama de especies microbianas, incluidas bacterias, hongos, levaduras, cianobacterias y algas. ^[12]

1.6. Poli(ácido láctico)

El poli (ácido láctico) o PLA es uno de los polímeros biodegradables y biocompatibles más utilizados, pero debido a su baja estabilidad térmica su rango de aplicación se ve limitada, entre otros factores. ^[13]

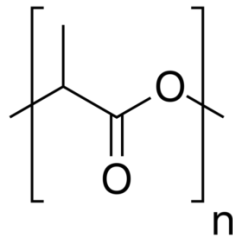


Figura 2. Poli(ácido láctico).

El PLA puede sintetizarse mediante dos mecanismos de reacción: 1) la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la láctida intermedia o 2) la polimerización por crecimiento en etapas (policondensación). A través de ROP de L-láctida, que se forma por despolimerización catalítica del pre-polímero de PLA de bajo peso molecular sintetizado por polimerización de policondensación directa de LA. Este proceso es bastante complejo y requiere muchos pasos de purificación de la láctida, lo que contribuye a su alto precio. [14]

Un método más prometedor de síntesis de poli (ácido láctico) (PLA) con alto peso molecular es la polimerización del dímero cíclico de ácido láctico, láctida (Figura 3). [15]

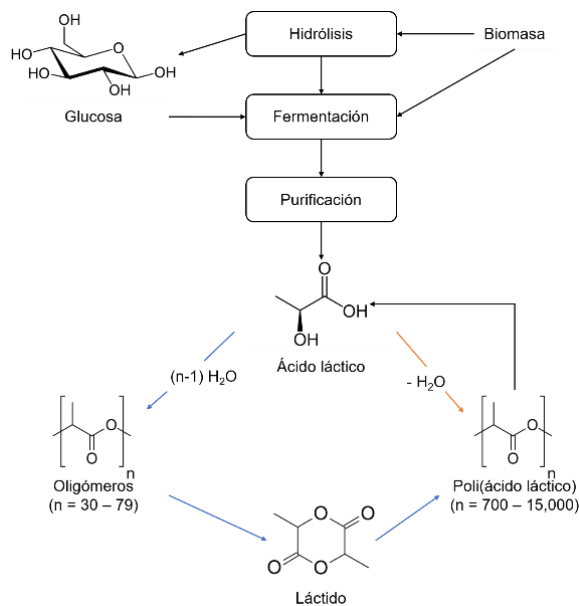


Figura 3. Vías de polimerización del poli(ácido láctico).

El PLA como polímero biodegradable y compostable es una alternativa apropiada a los plásticos de productos básicos a base de petróleo y lo que permite reducir las amenazas de eliminación de residuos al ambiente. [16]

1.7. Nanocargas

La incorporación de nanopartículas en matrices poliméricas es uno de los métodos más recientes para el desarrollo de nuevos compuestos poliméricos. Los compuestos poliméricos han recibido mayor atención debido a las mejoras en las propiedades mecánicas y funcionales con respecto a los polímeros puros o los compuestos convencionales.[9] Como nanocargas se encuentran las nanopartículas orgánicas como nanofibras [17], nanotubos [18], nanoarcillas [19], compuestos nano-orgánicos [20], etc. y se estudian los efectos que tienen sobre las propiedades de los diferentes polímeros.

1.8. Nanocompuestos

Se denominan nanocompuestos a materiales con dos o más componentes de tamaño nanométrico, en donde al que se encuentra en mayor porcentaje se denomina matriz y al de menor porcentaje carga. Los nanocompuestos poseen propiedades especiales, debido al área interfacial por unidad de volumen o peso en la fase dispersada. [21]

Los nanocompuestos poliméricos se caracterizan por un alto módulo de elasticidad, resistencia mejorada a la flexión y la tensión, resistencia al calor, permeabilidad a los gases reducida y una propiedad tan única como la biodegradación controlada. [21]

Los nanocompuestos de polímero/arcilla han recibido gran atención en comparación con los compuestos convencionales porque a menudo exhiben una mejora considerable en las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, físicas y de resistencia a la flama con bajos contenidos de carga. Se ha demostrado que los

nanocompuestos de PLA/silicato en capas exhiben una mayor resistencia a la tracción y un mayor módulo de Young en comparación con el PLA puro. La montmorillonita (MMT) ha sido el silicato estratificado más utilizado debido a su carácter hidrofílico, la MMT no interactúa fuertemente con polímeros hidrofóbicos como PLA. Por esta razón debe ser modificado por un reactivo orgánico antes de su uso, lo que puede fortalecer la interacción química entre el PLA y la MMT, además induce la formación de nanocompuestos orgánicos/inorgánicos en capas o exfoliados. [22]

1.9. Filosilicatos

Las arcillas de ácidos silícicos consisten principalmente en láminas de tetraedro de silicio con diferentes espesores de capa. La estructura básica está compuesta por redes de silicato en capas y cationes de metal alcalino hidratado entre capas. Entre los muchos materiales en capas, los minerales de arcilla (p. Ej., MMT) han sido ampliamente investigados porque son naturales, abundantes y económicos. [23] La MMT, también conocido como filosilicatos 2:1 generalmente se usa como un sorbente de compuestos orgánicos principalmente debido a la gran área superficial, la alta capacidad de intercambio catiónico (CEC) y la relativa facilidad de formar complejos de capas intermedias con una amplia variedad de moléculas orgánicas. Debido a las ventajas anteriores, la MMT es un candidato favorable para el refuerzo de materiales poliméricos orgánicos. Como se muestra en la Figura 4, las capas de arcilla se alinean de forma paralela, forman pilas y se sienten atraídos entre sí por una fuerza débil de Van der Waals. [23]

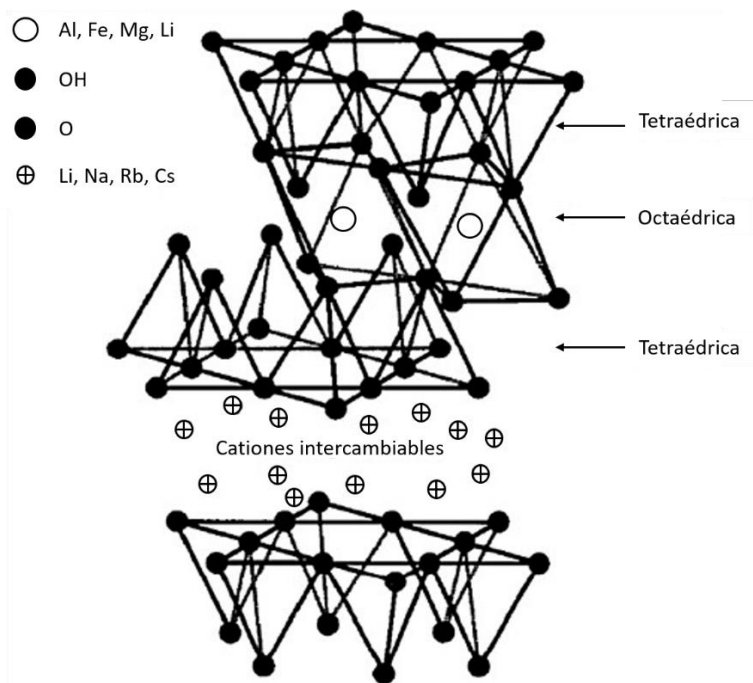


Figura 4. Estructura cristalográfica de arcilla montmorillonita en capas.

El espacio entre las capas se llama galería y la distancia se denomina espaciado d_{001} , que puede variar en un amplio intervalo dependiendo del tamaño de los cationes adsorbidos.

La naturaleza de la arcilla prístina es hidrofílica y el aumento del espacio entre capas que se produce con el hinchamiento de la arcilla Na^+ -MMT en el agua hace que las partículas sean penetradas por moléculas relativamente grandes. La superficie del silicato normalmente hidrofílica debe convertirse en una organofílica para hacer que los silicatos en capas sean miscibles con otras matrices de polímeros y hagan posible la intercalación de muchos polímeros de ingeniería. [23]

En general, esto puede hacerse mediante interacciones de intercambio iónico con tensioactivos catiónicos de amonio, incluidos los cationes de alquilamonio o alquifosfonio primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios. Estas arcillas orgánicas son más compatibles con polímeros y se expanden en un disolvente polar, por lo que se pueden fácilmente exfoliar y dispersar en polímeros. Dos características particulares de los silicatos en capas son: la capacidad de las

partículas de silicato para dispersarse en capas individuales y la segunda característica es la capacidad de ajustar su química superficial a través de reacciones de intercambio iónico con cationes orgánicos e inorgánicos. Estas dos características están, por supuesto, interrelacionadas, porque el grado de dispersión del silicato nanocapa en una matriz polimérica particular depende del catión entre capas. La investigación en nanocompuestos a base de arcillas se ha concentrado en el tipo del intercalante y la compatibilidad de la arcilla con diferentes polímeros. Sin embargo, el procesamiento de la arcilla con diferentes grupos funcionales ha atraído la mayor atención. [23]

1.10. Tipos de arcilla

La montmorillonita (MMT) pertenece a una familia de arcillas conocida como Esmeclita con estructura cristalina compuesta de dos láminas tetraédricas de sílice intercaladas con una lámina octaédrica de aluminio o hidróxido de magnesio de borde compartido. El grosor de una sola capa es de aproximadamente 1 nm y las dimensiones laterales pueden variar de 300 Å a varias micras, dando una relación de aspecto (longitud/grosor) mayor que 1000. [24]

La superficie de silicato de la MMT es relativamente más hidrofílica que la del PLA, lo que justifica el uso de una nanoarcilla modificada orgánicamente para compatibilizar y facilitar su dispersión en la matriz polimérica. Una característica útil de la MMT es la presencia de cationes en las galerías, típicamente Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} y Mg^{2+} , que pueden sustituirse fácilmente a través del intercambio iónico con cationes orgánicos, al tratar la arcilla con tensioactivos, incluidos los primarios, secundarios, terciarios o cationes de alquilamonio cuaternario o alquilfosfonio (Figura 5). [24]

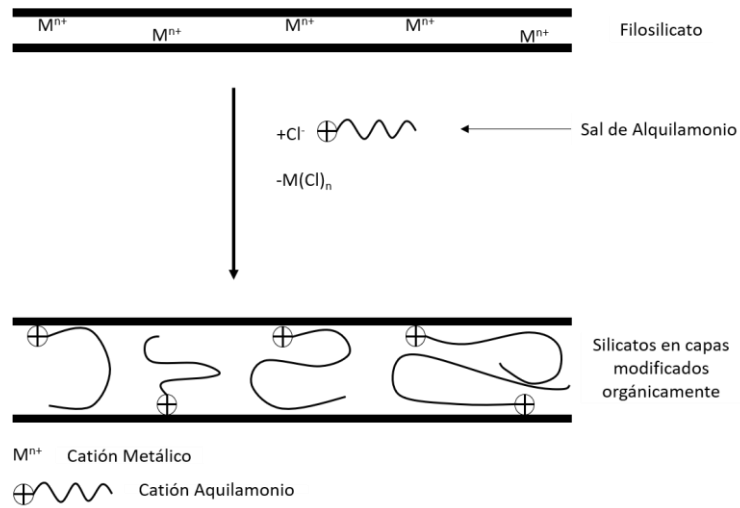


Figura 5. Esquema de la modificación orgánica de la arcilla.

Los cloisitas son MMT naturales modificados con sales de amonio cuaternario en particular, C10A, C20A y C30B, mientras que C93A está modificada con una sal de amonio terciario. [25] Las características principales de las organoarcillas utilizadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Modificador de concentración, estructura química del modificador orgánico y anión de nanoarcillas.

Tipo de arcilla	Concentración del modificador (meq/100g arcilla)	Estructura química del modificador orgánico	Anión
C10A	125	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array} $	Cloruro

C20A	120	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Cloruro
C30B	90	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Cloruro
C93A	95	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Bisulfato

***HT es sebo hidrogenado (~65% C18; ~30% C16 y ~5% C14).**

Los cationes orgánicos reducen la energía superficial del huésped inorgánico, mejorando la humectación con la matriz polimérica. Además, sus largas cadenas alifáticas, unidas a una cabeza catiónica a través de interacciones de Coulomb a la superficie de los silicatos cargados negativamente, dan como resultado un mayor espacio entre capas. [26]

1.11. Métodos de preparación de nanocompuestos

Las propiedades de los nanocompuestos dependen significativamente de la química de las matrices de polímeros, la naturaleza de las arcillas, su modificación y los métodos de preparación. [27]

Los nanocompuestos con incorporación de arcillas modificadas incluso a baja carga presentan gran cantidad de propiedades mecánicas, térmicas, de adhesión y barrera mejoradas, retardante de flama, etc. [27]

Se han desarrollado varios métodos para mejorar la dispersión de diferentes arcillas, basados en dos métodos principales de modificación:

- Adsorción física: Controlado por criterios termodinámicos, mejora sus propiedades físicas y químicas para el material compuesto y la estructura de las arcillas permanece inalterada. Sin embargo, la fuerza débil entre las moléculas adsorbidas y la arcilla es una desventaja significativa.
- Modificaciones químicas: Se basa en injertar polímeros o grupos funcionales en la superficie de la arcilla o el intercambio iónico, lo cual mejora la fuerza de interacción entre arcillas y modificadores, controlando y ajustando sus propiedades.

La modificación de la arcilla también puede conducir a mejorar la dispersión de estos materiales en un disolvente a través de la intercalación con el polímero, proporcionando una mejora de las propiedades físico-mecánicas y térmicas de los nanocompuestos dado que una buena dispersión aumenta el área interfacial entre nanopartículas y polímeros, lo que resulta en la mejora de las propiedades. [28]

1.12. Métodos incorporación de arcilla en polímero

Para incorporar la arcilla en una matriz polimérica, se pueden aplicar diferentes métodos, principalmente: (1) fundición en solución, (2) polimerización *in situ* y (3) intercalación en estado fundido. [27]

1. Fundición en solución: La arcilla se dispersa en disolvente para exfoliar en capas individuales, seguido de la adición del polímero en la arcilla. Las plaquetas de arcilla se mantienen unidas por fuerzas débiles de Van der Waals y se dispersan sin esfuerzo en el disolvente como resultado de un aumento en la entropía debido a su desorganización. Luego, el polímero se adsorbe sobre las capas minerales de la arcilla des laminada para llenar las capas antes de volverse a ensamblar, formando una estructura nanocompuesta intercalada. [29]

2. Polimerización *in situ*: la arcilla se mezcla inicialmente con algún monómero líquido o en una solución de monómero para que la arcilla se hinche y el monómero ingrese al espacio entre capas de arcilla. Después de eso, una reacción de polimerización puede ocurrir *in situ* en el espacio entre capas de arcilla. ^[30] La reacción de polimerización puede iniciarse por calor o radiación, en presencia de un iniciador y un catalizador. El iniciador o catalizador se puede introducir de antemano en el espacio entre capas de arcilla a través del intercambio catiónico. ^[30]

La polimerización *in situ* puede producir directamente polímeros voluminosos y de cadena larga en el espacio entre capas de arcilla, además, la polimerización es exotérmica por lo que libera calor; el calor puede debilitar la fuerza de van der Waals y la fuerza electrostática entre capas de arcilla, como resultado las capas de arcilla pueden exfoliarse y dispersarse mejor en la matriz de polímero. ^[30]

3. Intercalación en estado fundido: Se basa en el procesamiento del polímero en estado fundido tal como en la extrusión, en donde el polímero se funde a alta temperatura en un extrusor, y la arcilla se agrega al polímero. Las aplicaciones de las membranas compuestas de polímero y arcilla se pueden ampliar aún más funcionalizando/modificando tanto el polímero como la arcilla para satisfacer las necesidades específicas de las aplicaciones objetivo. ^[31]

1.13. Grados de dispersión de la arcilla

La formación de un nanocompuesto procede a través de una serie de pasos intermedios (Figura 6) en las que se pueden obtener diferentes estructuras: (a) microcompuesto (formación de tactoide): el polímero está rodeado de aglomerados de organoarcilla con capas apiladas y el polímero no está intercalado dentro de las capas debido a la pobre afinidad polímero-arcilla, el material presenta así separación de fases; (b) nanocompuesto intercalado: el polímero penetra en el espacio interlaminar de la organoarcilla por lo que el polímero está parcialmente intercalado entre las capas del silicato aunque estas últimas se encuentran todavía

apiladas, como resultado el espacio entre las capas ha aumentado separándose entre 2-3 nm. Seguido de delaminación parcial y la desorientación de las capas de organoarcilla; (c) exfoliación: se muestran plaquetas de arcilla individuales y bien dispersas en la matriz; en este caso, la estructura en capas ya no existe. [30]

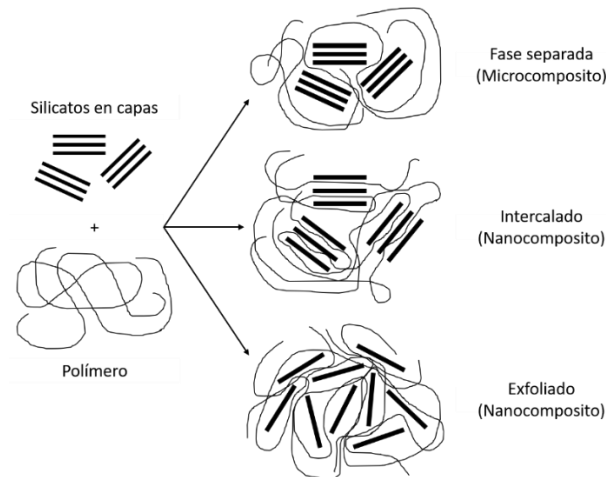


Figura 6. Probables estructuras de polímero / silicato estratificado.

El nanocompuesto polimérico obtenido puede contener todas las estructuras mencionadas, lo que depende del grado de distribución de organoarcilla dentro de la matriz polimérica. La estructura exfoliativa es el resultado de una buena distribución. Un exceso de organoarcilla y una dispersión deficiente pueden dar lugar a la formación de aglomerados de organoarcilla dentro de la matriz polimérica. [32]

La utilización de organoarcilla como nanoaditivo en polímeros puede cambiar propiedades tales como la temperatura de destrucción, resistencia al fuego, elasticidad, resistencia a la tracción y permeabilidad a gases y humedad. [32] El grado de mejora de estas propiedades depende también de la interacción entre la cadena de polímero y los componentes de la organoarcilla en capas. [32]

1.14. Extrusión asistida por ultrasonido

En las últimas dos décadas, el método de intercalación en estado fundido en comparación con las técnicas de polimerización *in situ* e intercalación de soluciones, se considera más flexible para la formulación, más económico, más compatible con muchas prácticas comerciales actuales y un proceso de fabricación de alto volumen para producir diferentes artículos, como tubos, marcos, láminas de plástico y películas, etc. [33]

Los dispositivos compuestos más comúnmente utilizados en la intercalación en estado fundido son el extrusor y el mezclador de rodillos, que se basan en el flujo de corte. [33]

Extruir significa forzar a un material a pasar a través de un orificio restringido, a menudo llamado dado. Por lo tanto, un extrusor se compone básicamente de uno o dos husillos giratorios montados en un barril para aumentar progresivamente la presión y empujar la mezcla en fundido hacia adelante a través de un troquel donde se produce la expansión. Los tratamientos termomecánicos que se producen en el barril contribuyen a lo que se denomina texturización del producto (inicialmente en forma granular), mientras que la expansión en la matriz es responsable de la conformación del producto final (figura 7). [34]

La extrusora generalmente consta de uno o dos husillos rotativos, ya sea de rotación o contrarrotativos, dentro de un cilindro cilíndrico estacionario. El barril a menudo se fabrica en secciones para acortar el tiempo de residencia de los materiales fundidos. Las partes seccionadas del barril se atornillan o sujetan juntas. Un troquel de placa final está conectado al extremo del barril que se determina de acuerdo con la forma de los materiales extruidos. [34]

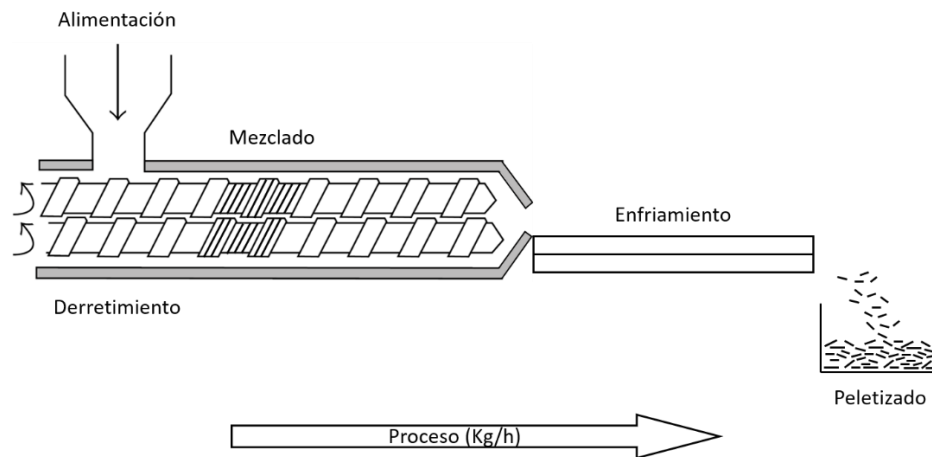


Figura 7. Esquema del proceso de extrusión.

En los sistemas de doble husillo más avanzados, la extrusión de materiales se realiza mediante una configuración del husillo de rotación o contrarrotativo. Independientemente del tipo y la complejidad de la función y el proceso, el extrusor debe ser capaz de girar el husillo a una velocidad predeterminada seleccionada mientras compensa el torque y el cizallamiento generados tanto por el material que se está extruyendo como por los husillos que se utilizan. Una configuración de extrusión típica consiste en un motor que actúa como una unidad de accionamiento, un barril de extrusión, un husillo giratorio y una matriz de extrusión. Se conecta una unidad central de control electrónico a la unidad de extrusión para controlar los parámetros del proceso, como la velocidad del husillo, la temperatura y, por lo tanto, la presión. [35]

1.15. Ultrasonido

La aplicación de ultrasonido perturba el flujo convergente de la masa fundida de polímero en la zona de entrada y cambia los patrones de flujo, lo que conduce a menores tensiones elásticas de tracción. También mejora el movimiento de las cadenas moleculares, por lo que las deformaciones por tracción elásticas se pueden recuperar muy rápidamente. [36]

El ultrasonido de alta intensidad también puede tener el efecto químico sobre la masa fundida del polímero al cambiar las estructuras de las moléculas originales, como el peso molecular y la distribución del peso molecular, lo que también debería contribuir a la caída de la viscosidad de la masa fundida del polímero en la extrusión.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

En este capítulo se detallan los materiales, equipos, métodos y técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades físicas, químicas y morfológicas de los materiales obtenidos. Se describe la modificación de la arcilla C20A mediante un tratamiento con ultrasonido para su incorporación en la matriz polimérica, el método de procesamiento para la preparación del nanocompuesto y, por último, pruebas de adsorción realizadas con diferentes toxinas para su posible aplicación en hemodiálisis.

A continuación, se presenta un diagrama general de la metodología.

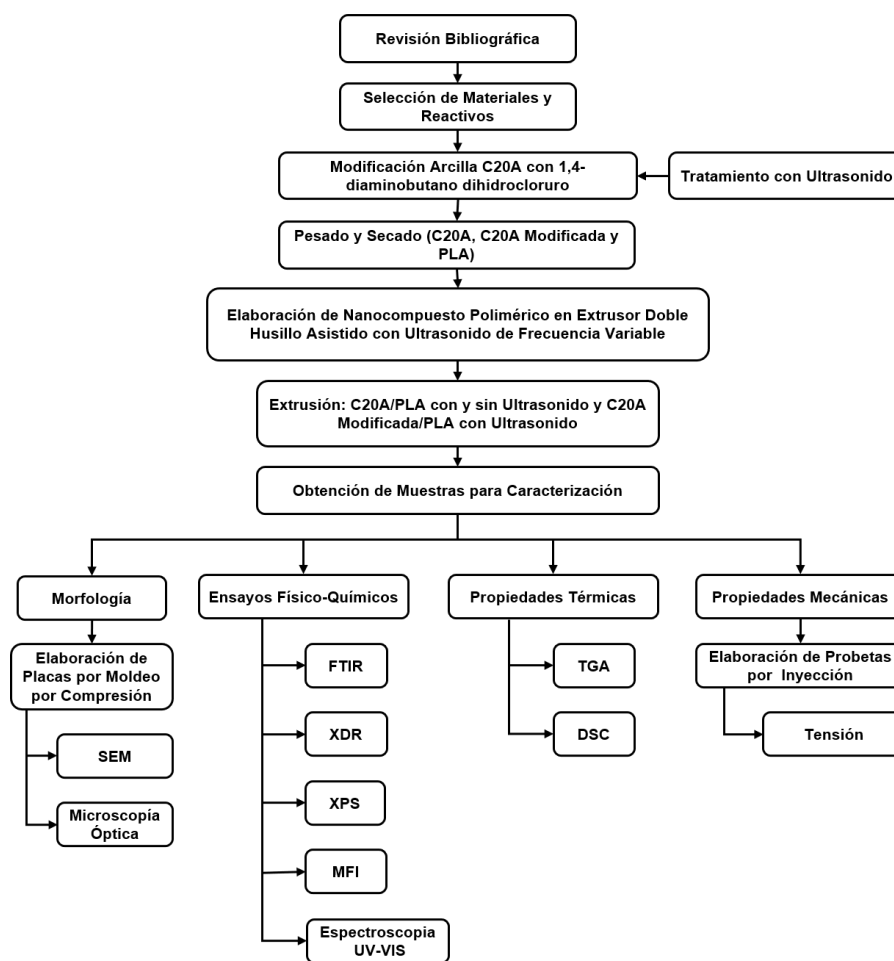


Figura 8. Diagrama del desarrollo experimental realizado.

2.1. Materiales y reactivos

1. Resina de poli (ácido láctico)
2. Nanoarcilla C20A
3. 1,4-diaminobutano dihidrocloruro
4. Urea
5. Creatinina
6. Ácido úrico

- Resina de PLA

Para la matriz polimérica se utilizó poli (ácido láctico) Ingeo biopolymer 6260D de NatureWorks con presentación de pellets, diseñada para el procesamiento o extrusión de fibras sopladas por fusión en fibras cortadas mecánicamente, utilizando equipos convencionales de hilado y estirado de fibras.

Tabla 2. Propiedades de la resina de poli(ácido láctico) 6260D*.

Propiedades Físicas	Valor	Método ASTM
Densidad	1.24 (g/cm ³)	D792
Índice de fusión	65 (g/10 min a 210°C)	D1238
Temperatura de transición vítrea	55-60 (°C)	D3417
Temperatura de fusión cristalina	165-180 (°C)	D3418
Viscosidad relativa	2.5	D5225

***Datos obtenidos de NatureWorks.**

- Nanoarcilla C20A

La nanoarcilla Cloisite 20A es una montmorillonita o arcilla natural modificada con una sal de amonio cuaternario (Aceite dimetil, dihidrogenado, amonio cuaternario 2M2HT). Es un aditivo que mejora las propiedades físicas del polímero como refuerzo, barrera, etc.

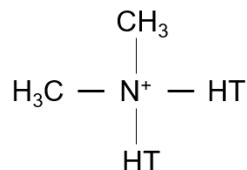


Figura 9. Estructura de la arcilla Cloisite® 20A.

Tabla 3. Propiedades de la arcilla Cloisite 20A*.

Propiedad	Valor
Densidad	1.77 (g/cm ³)
% de Humedad	≤ 2%
Modificación Orgánica	2M2HT
Concentración del Modificador	95 (meq/ 100g)
Tamaño de Partícula	≤ 2 μm

***Datos obtenidos de Southern Clay Products**

Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa.

Tabla 4. Propiedades de los reactivos utilizados.

Reactivo	Descripción
1,4-diaminobutano dihidrocloruro	Sigma Aldrich Grado reactivo 99 % Pureza

Urea	FAGALAB Grado Reactivo
Creatinina	Sigma Aldrich Grado reactivo 98 % Pureza
Ácido úrico	Sigma Aldrich Grado reactivo 99% Pureza

2.2. Equipos Utilizados

Tabla 5. Equipos utilizados.

Equipo	Marca y Modelo
Extrusor Doble Husillo Co-rotatorio	Thermo Fisher Prism TSE 24
Peletizador	Thermo Fisher TSE
Procesador Ultrasónico Digital	Cole-Parmer modelo CPX750
Prensa Hidráulicas	PHI modelo 0230H-X4A
Plastómetro	Dynisco 2425 HC
Maquina Universal de Ensayos Mecánicos	Instron universal machine modelo 4301 Instron corporation
Difractómetro de Rayos X	Rigaku Ultima IV
Espectrómetro de Fotoelectrones de Rayos X	K-ALPHA spectrophotometer ThermoFisher
Espectrofotómetro FTIR	FTIR Nicole Magna 550
Espectrofotómetro UV-VIS	Shimadzu UV-2401 PC
Microscopio Electrónico de Barrido	JEOL JSM-7401F
Microscopio Óptico	Carl Zeiss Primo Star
Analizador Termogravimétrico	TA Instruments q500
Calorímetro Diferencial de Barrido	TA Instruments 2920

2.3. Modificación Química de la Arcilla C20A

El tratamiento se realizó dispersando 1 g de C20A en 20 ml de agua destilada con 1,4-dianobutano dihidrocloruro; en una proporción 1:1, utilizando un procesador ultrasónico digital (Cole-Parmer), con una potencia de salida de 750 W, a una amplitud del 50 % y 15 a 50 KHz, enchufado a una bocina de titanio catenoidal de 25 mm de diámetro. Por razones de seguridad, todos los experimentos se realizaron en una cabina insonorizante. Se aplicaron seis tiempos de tratamiento diferentes de 15, 30, 45, 60 y 120 min. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. Al final de los experimentos, la arcilla C20A se filtró y se secó a 80 °C durante 24 h. En la Tabla 6 se observan las series resultantes de PLA con la arcilla C20A para su procesamiento, siendo C20AM la arcilla modificada con 1,4-diaminobutano dihidrocloruro (1,4-DHCDB).

Tabla 6. Formulaciones PLA/C20A.

Muestra	Modificador
PLA-0%	-
PLA/C20A-0.5%	-
PLA/C20A-1%	-
PLA/C20A-5%	-
PLA/C20A-10%	-
PLA-0%US	-
PLA/C20A-0.5%US	-
PLA/C20A-1%US	-
PLA/C20A-5%US	-
PLA/C20A-10%US	-
PLA/C20AM-0.5%US	1,4-dihidrocloruro de diaminobutano
PLA/C20AM-1%US	1,4-dihidrocloruro de diaminobutano
PLA/C20AM-5%US	1,4-dihidrocloruro de diaminobutano

2.4. Elaboración de Nanocompuestos

2.4.1. Secado

El PLA es un polímero altamente higroscópico, por ello, el material en forma de pellets fue secado antes de su uso en estufa con recirculación de aire a 110 °C por 20 h, utilizando charolas de aluminio de 20 cm x 10 cm x 10 cm.

2.4.2. Extrusor Doble Husillo

Para procesar los materiales se realizó un mezclado en estado fundido asistido con un dispositivo de ultrasonido de frecuencia variable (US), el cual facilitó la ruptura de los aglomerados. Para lo anterior se utilizó un extrusor doble husillo co-rotatorio (Prism TSE 24, Thermo Fisher), un dado adaptado a un procesador ultrasónico digital (Cole-Parmer) (Figura 10), en la cual se aloja el sonotrodo (Horn) alimentado con una potencia de 750 watts, en la zona de dosificación del extrusor, con la finalidad de lograr una dispersión eficiente entre nanoarcilla en el ácido poliláctico y dispersar los aglomerados.



Figura 10. Extrusor de doble husillo asistido por ultrasonido de frecuencia variable.

La configuración de husillos fue en modo transporte para minimizar la fricción (Figura 11). El perfil de temperaturas fue plano a 180 °C en zona de alimentación y

en las zonas subsecuentes y la velocidad del extrusor fue 100 rpm. Como sistema de pos-extrusión se utilizó un baño de enfriamiento mediano a la salida del dado y un pelletizador (Thermo Fisher).

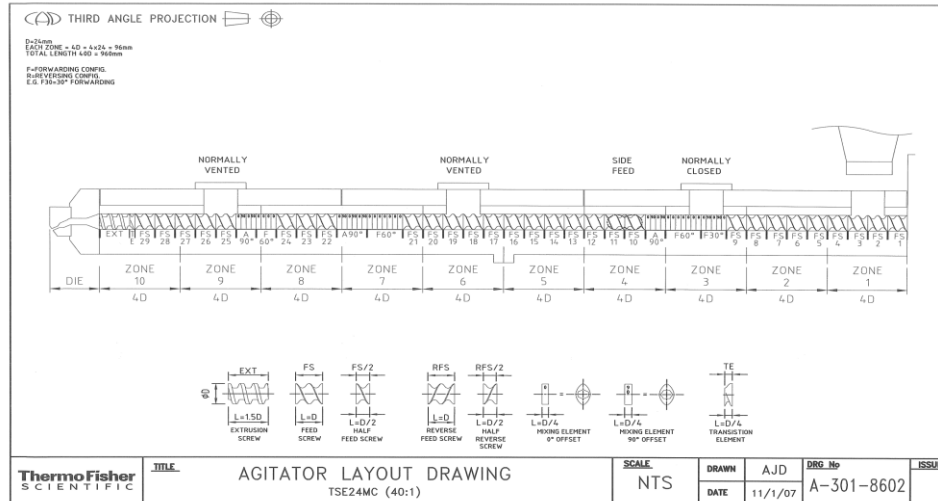


Figura 11. Configuración de mezclado de los husillos usada durante la extrusión.

Tabla 7. Condiciones de procesado en el extrusor de doble husillo.

Variable	
Configuración de Tornillos	Husillo estándar Doble
Cabezal	Monohoradado
Dado	Adaptador de Ultrasonido
Adaptador de Alimentación	4 %
Tornillo alimentador	Espiral Sólido
Temperatura de fundido	180°C
Velocidad del Husillo	100 rpm
Torque	10 a 30 %
Presión	15 bar

El extrusor doble husillo consta de dos tornillos sin fin, que giran dentro del barril del extrusor. La resina de PLA y la nanoarcilla a la vez se alimentaron por medio de una tolva de dosificación para asegurar que el material alimentado haya sido el calculado y de esta manera, dicho material pase en el tiempo estimado; proporcionando un buen mezclado, dentro del extrusor. Esto es con la finalidad de obtener una eficiente dispersión de la nanoarcilla en el nanocompuesto obtenido. Las condiciones de procesado de extrusión se describen en la Tabla 7, así como el perfil de temperatura usado en la Tabla 8.

Tabla 8. Perfil plano de temperaturas en el extrusor de doble husillo.

Zona	Set Point (°C)
Zona 1	180
Zona 2	180
Zona 3	180
Zona 4	180
Zona 5	180
Zona 6	180
Zona 7	180
Zona 8	180
Zona 9	180
Zona 10	180

2.5. Elaboración de Placas por Moldeo por Compresión

Para la caracterización de los nanocompuestos se elaboraron placas de 1mm de espesor para la evaluación de morfología; dicha preparación se llevó a cabo mediante el uso de dos prensas hidráulicas (PHI 0230H-X4A)(Figura 12), una de las cuales se precalentó a 180 °C por 30 minutos, enseguida se introdujo el molde de placa para un espesor de 1 mm y se permitió que se estabilizara la temperatura

durante 5 minutos; se sacó el molde, se separaron las placas y se colocó una hoja de PET mylar® sobre la placa inferior, se colocaron los pellets del nanocompuesto y encima de este la otra hoja de mylar®, por último se colocó la placa superior. Se introdujeron las placas con el material en la prensa a alta temperatura, se cerró la prensa, compactando el material, y se le dio un tiempo de reblandecimiento de 5 minutos sin la aplicación de una presión extra. Al término de los 5 minutos, se cambiaron las placas a la prensa de enfriamiento, se le aplicó inmediatamente una presión de 5 toneladas y se dejó enfriar hasta alcanzar una temperatura de 30°C. Posteriormente se separaron las placas metálicas y se extrajo la placa de material, la cual presentaba una superficie uniforme y brillante.



Figura 12. Moldeo por compresión con prensas hidráulicas marca PHI.

2.6. Técnicas de Caracterización

2.6.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para caracterizar las muestras, se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna 550, los espectros de FT-IR, fueron adquiridos en la región de huellas dactilares de longitud de onda relevante, pueden usarse observando picos correspondientes a diferentes vibraciones asociadas con los grupos funcionales involucrados. Estas vibraciones se definen como vibraciones de estiramiento o flexión que dependen de variaciones en la longitud o ángulo de la unión, respectivamente.

2.6.2. Difracción de Rayos X (XDR)

El equipo de difracción se utiliza para el cálculo del espaciamiento interlaminar, así como para el cálculo del índice de cristalinidad en los polímeros. La distancia entre las capas de silicato se calcula mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

La difracción de rayos X permite conocer la distancia entre las capas de silicato. La inserción de cadenas poliméricas provoca un aumento del espacio interlaminar en relación con los organosilicatos sin modificar, lo que se traduce en un desplazamiento del pico hacia valores de ángulo menor. Para llevar a cabo el estudio de dispersión de Rayos-X en ángulos bajos y altos fue utilizado un equipo Rigaku (Ultima IV). Las condiciones de operación fueron: longitud de onda de $\text{CuK}\alpha$ de 0.154 nm, intensidad de la radiación de kV. Cada difractograma fue adquirido durante un tiempo de 15 min.

2.6.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El estudio XPS se realizó en un espectrofotómetro K-ALPHA (Thermo Scientific) con una fuente de rayos X monocromática con energía de unión de 0-1350 eV y una profundidad de 400 μm , no hay tratamiento previo para las muestras.

2.6.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para la determinación del tamaño y la morfología de cada uno de los componentes, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JOEL modelo JSM-7401F (JEOL, Peabody, MA, EE. UU.). El voltaje de aceleración del microscopio fue de 3.0 KV usando el detector de electrones secundario LEI.

2.6.5. Microscopia Óptica

Para evaluar la dispersión en los nanocompuestos extruidos PLA/C20A se utilizaron portaobjetos de vidrio con la incorporación de pellets en estado fundido creando in película delgada y se analizaron en un microscopio óptico Carl Zeiss (Primo Star)

2.6.6. Índice de Fluidéz (MFI)

Tabla 9. Especificaciones de la norma ASTM 1238.

Condición	
Método	A
Temperatura	210°C
Pesa	2.16 kg
Tiempo	360 segundos
Número de Cortes	1
Tiempo entre corte	15 segundos

Para evaluar el índice de fluidez se utilizó un plastómetro Dynisco (2425 HC) y se manejó de acuerdo con la norma ASTM 1238 las condiciones se especifican en la Tabla 9, las muestras se secaron durante 12 horas en una estufa con circulación de aire a 110°C.

2.6.7. Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)

Para el análisis del PLA/C20A, así como de los materiales compuestos obtenidos, fue empleado un calorímetro diferencial de barrido MDSC 2920 de Thermal Analysis en modo convencional. Las muestras fueron tratadas térmicamente mediante un proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. La velocidad calentamiento fue de 10 °C/min desde 25 °C hasta la temperatura de fusión de equilibrio (T_m°) donde permanecieron por un lapso de 3 min., y finalmente fueron enfriadas a una velocidad de 10°C/min hasta temperatura ambiente.

2.6.8. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para evaluar la estabilidad térmica del PLA/C20A fue utilizado un equipo de termogravimétrico (TA instruments Q550). Las muestras fueron sometidas a un calentamiento a una velocidad constante de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C bajo un flujo constante de nitrógeno de 50 ml/min, posteriormente se elevó la temperatura a la misma velocidad hasta 800 °C bajo una atmósfera de oxígeno.

2.6.9. Propiedad mecánica de Tensión

En lo que respecta a la medición de propiedades mecánicas, las pruebas de tensión se realizaron usando una máquina universal, INSTRON modelo 4301, a 5 mm min^{-1} , con porcentajes de alargamiento diferentes (0, 60, 400 y 700 %).

2.6.10. Espectroscopia UV-Vis

Para la determinación de adsorción de urea, creatinina y ácido úrico en la arcilla C20A y los nanocompuestos PLA/C20A US modificadas con aminas, se prepararon tres soluciones con una concentración 160 mg/L de urea, ácido úrico y creatinina. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo cada uno por separado en vasos de precipitado de 250 ml con 100 ml de la solución ya sea de urea, ácido úrico o creatinina anteriormente preparada y 0.05 gramos de C20A y los nanocompuestos PLA/C20A respectivamente. Los vasos de precipitado se colocaron en una parrilla de agitación a temperatura ambiente y una agitación vigorosa de 500 rpm, durante 4 horas debido a que es el tiempo del tratamiento de hemodiálisis. Cada 15 minutos se tomó una muestra y se colocó en un vial para su posterior lectura. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. Se calculó el porcentaje de remoción de cada toxina con la siguiente ecuación. Donde C_i es la concentración inicial, C_e la concentración final.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

Para el análisis de adsorción de las toxinas urémicas las muestras fueron analizadas en un espectrómetro UV-VIS (Shimadzu UV-2401 PC) y se crearon curvas de calibración para calcular el porcentaje de remoción a las siguientes longitudes de onda (Tabla10).

Tabla 10. Parámetros del espectrómetro UV-Vis.

Toxina	Longitud de onda (nm)
Urea	200-220
Creatinina	220-240
Ácido úrico	280-300

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización que se obtuvieron de la modificación de la arcilla C20A por medio de técnicas espectroscópicas como FTIR y XPS. Posteriormente se estudia el efecto de la arcilla C20A y C20AM en la matriz polimérica PLA, donde la estructura cristalina se caracterizó mediante DRX. El comportamiento en la cristalización y fusión se analizó mediante DSC y finalmente la estabilidad térmica fue determinada por medio de TGA. Así como, las propiedades reológicas por la técnica MFI y la propiedad mecánica de tensión.

También se estudió la dispersión de la arcilla en matriz de PLA mediante SEM y microscopia óptica. Finalmente se analizó la remoción de toxinas de los nanocompuestos modificados por espectroscopia UV-VIS.

3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Para la caracterización por FT-IR se seleccionaron las muestras de arcilla modificada a diferentes tiempos, así como de las muestras del nanocompuesto PLA/C20A llevadas a cabo con y sin el tratamiento con ultrasonido al 0, 0.5, 1, 5 y 10 % en peso y PLA/C20AM con el tratamiento de ultrasonido al 0.5, 1 y 5 % en peso. El espectro FT-IR obtenido de la modificación de la arcilla con 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano (1,4-DHCDB) a diferentes tiempos (15, 30, 45, 60 y 120 min) y con el tratamiento de ultrasonido se puede observar en la Figura 13. En la comparación se puede identificar una banda a 1284 cm^{-1} correspondiente al enlace C-N, de igual forma se tiene la aparición de una banda en 1469 cm^{-1} indicando que se llevó a cabo cierto grado de injerto de la amina en la arcilla C20A, mientras que las bandas a 2848 y 2920 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de alargamiento o estiramiento de las cadenas de alquilo ($-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$), la intensidad

de estas bandas varía según la concentración del surfactante así como la longitud de su cadenas de alquilo. La presencia de ambos picos en los espectros de las organoarcillas confirma la presencia de los modificadores en las organoarcillas y un proceso de modificación exitoso. [57,58]

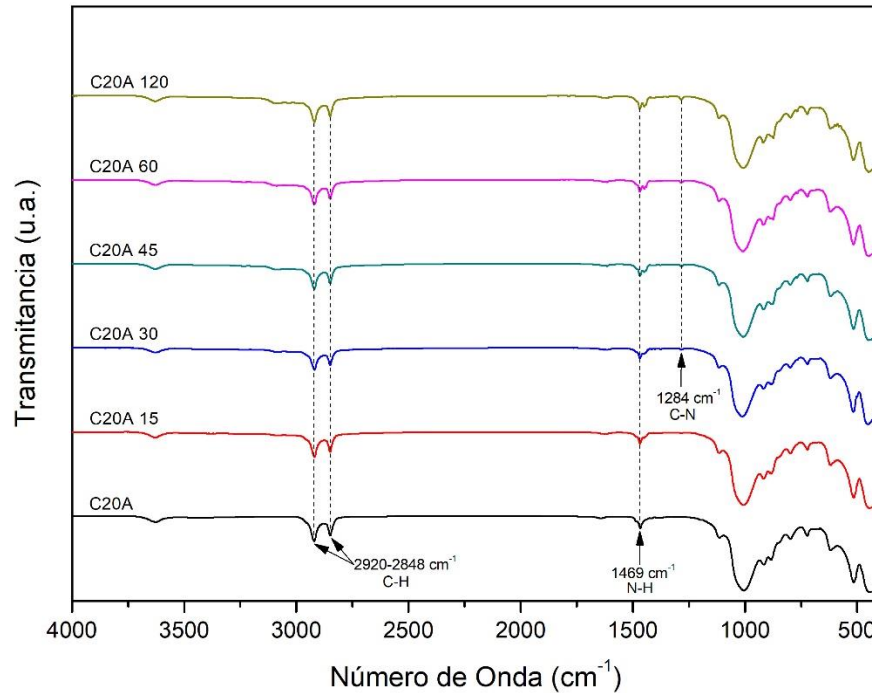


Figura 13. Comparación de los espectros de FTIR de la modificación de C20A con 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano a 15, 30, 45, 60 y 120 min con US.

En la Figura 15 se observa una banda a 1613 cm^{-1} de mayor intensidad en el compuesto PLA/C20A al 10 % con el tratamiento de US podrían atribuirse al estiramiento de C=O, el cual indica que existe una intercalación química entre el polímero y la partícula orgánica. Sin embargo, en la Figura 14 no se presenta esta banda representativa en ninguna de las concentraciones del nanocompuesto PLA/C20A por lo cual solo se da una mezcla física por el tratamiento con ultrasonido, mientras que las tres bandas visibles en la región de $1300\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse a vibraciones de deformación simétricas y asimétricas de C-H presentes en el grupo metilo del PLA.

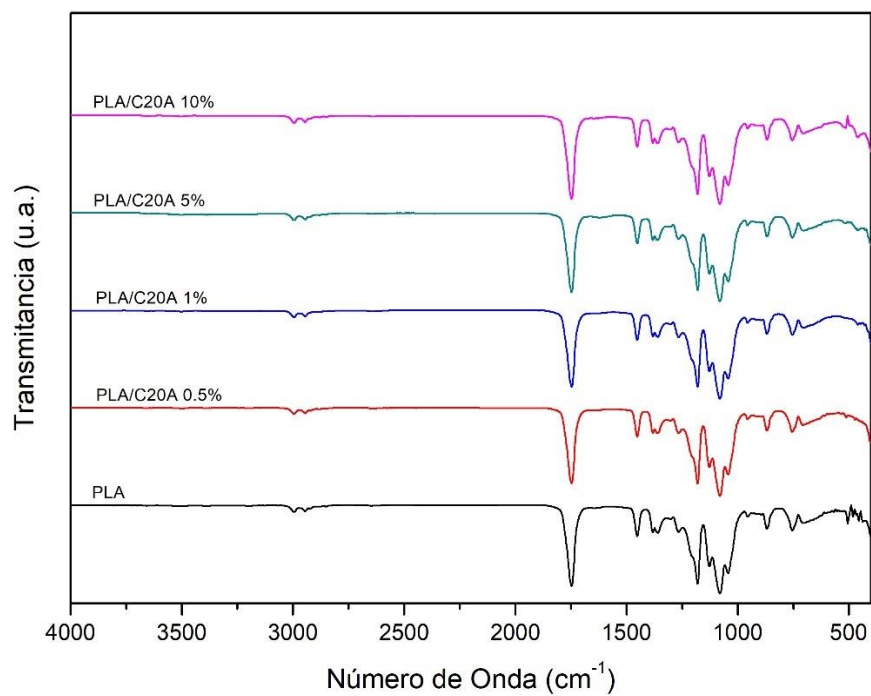


Figura 14. Comparación de los espectros de FTIR de PLA/C20A al 0, 0.5, 1, 5 y 10 % en peso.

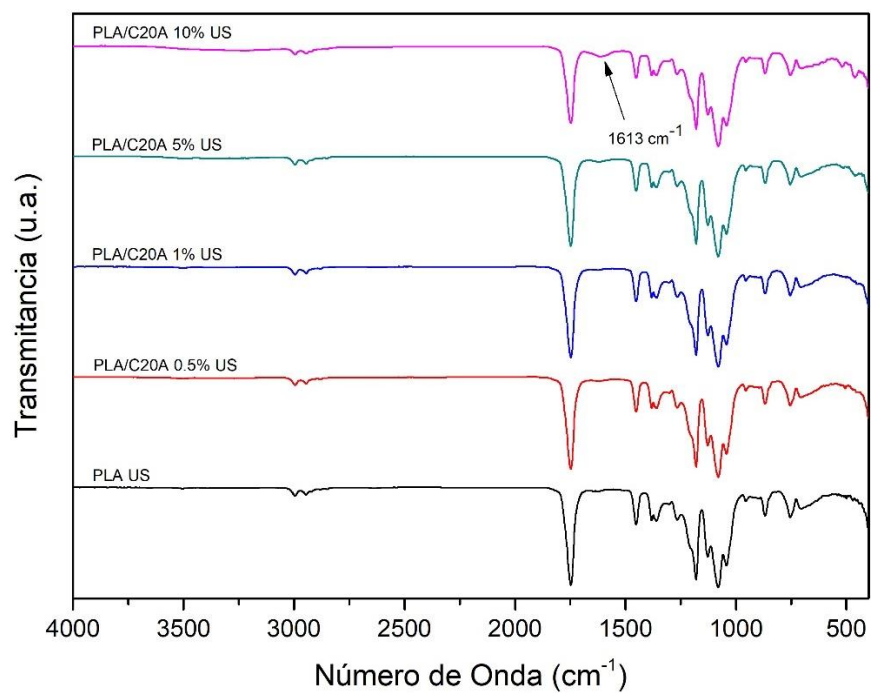


Figura 15. Comparación de los espectros de FTIR de PLA/C20A US al 0, 0.5, 1, 5 y 10 % en peso.

Los espectros de FTIR de los compuestos PLA/C20AM con US al 0.5 y 5 % en peso, Figura 16, muestran señales en el intervalo de 1680 a 1480 cm^{-1} que pueden atribuirse al enlace N-H debido a la modificación de la arcilla, mientras que el nanocompuesto PLA/C20AM con ultrasonido al 1 % muestra señales de baja intensidad en la misma región que puede deberse al límite de percolación.

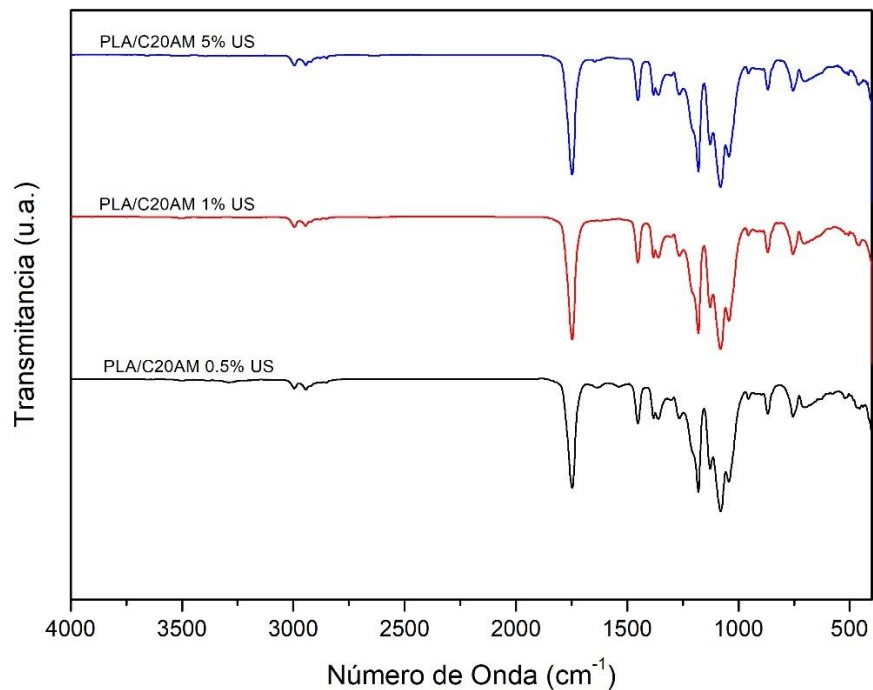


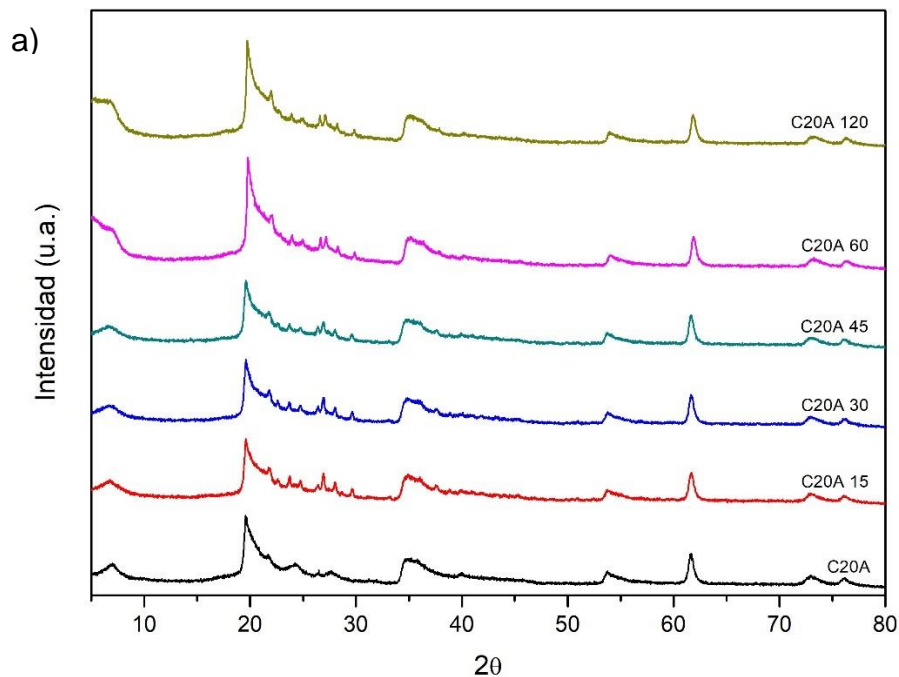
Figura 16. Comparación de los espectros de PLA/C20AM US al 0.5, 1 y 5 % en peso.

3.2. Difracción de Rayos X (XDR)

Mediante la técnica de difracción de rayos X se evaluó el grado de separación existente entre las placas arcillosas dispersas en la matriz polimérica determinando el grado de exfoliación. De este modo, si la señal de difracción d_{001} de la arcilla en un nanocompuesto desaparece, se puede decir que existe una exfoliación total. En cambio, si el pico de difracción d_{001} solamente disminuye y se desplaza hacia ángulos menores de 2θ , es un indicativo de una intercalación y/o exfoliación parcial

en el nanocompuesto [37]. Esto se ha encontrado para la mayoría de poliolefinas utilizando un agente compatibilizante entre la nanoarcilla y el polímero.

Se realizó un estudio de difracción de rayos X de la modificación de la arcilla Cloisite 20A con la finalidad de corroborar los espaciamentos intercapa originales y de la C20A modificada con 1,4-DHCDB a diferentes tiempos con US. En la Figura 17 a) se presentan los difractogramas en la región de $2\theta = 5$ a 80° mientras que en b) se presentan los difractogramas estudiados en la región de $2\theta = 5$ a 12° , siendo 1.5 a 10° la región de interés para las nanoarcillas, ya que es donde aparece la señal d_{001} correspondiente al espaciamiento interplanar, que está relacionada con la distancia intercapa de las laminillas de la nanoarcilla. Para la arcilla C20A el pico de reflexión basal original aparece a 3.7° , que corresponde a un espaciado entre galerías de 2.40 nm [38]. Como puede observarse al comparar las señales de difracción de la modificación de la arcilla a los diferentes tiempos se aprecia diferencia en la anchura de la señal, siendo para la arcilla C20A, claramente más angosta. Esto pudiera atribuirse a una mayor homogeneidad del espaciamiento entre las galerías de esta arcilla (C20A) en comparación con las modificadas.



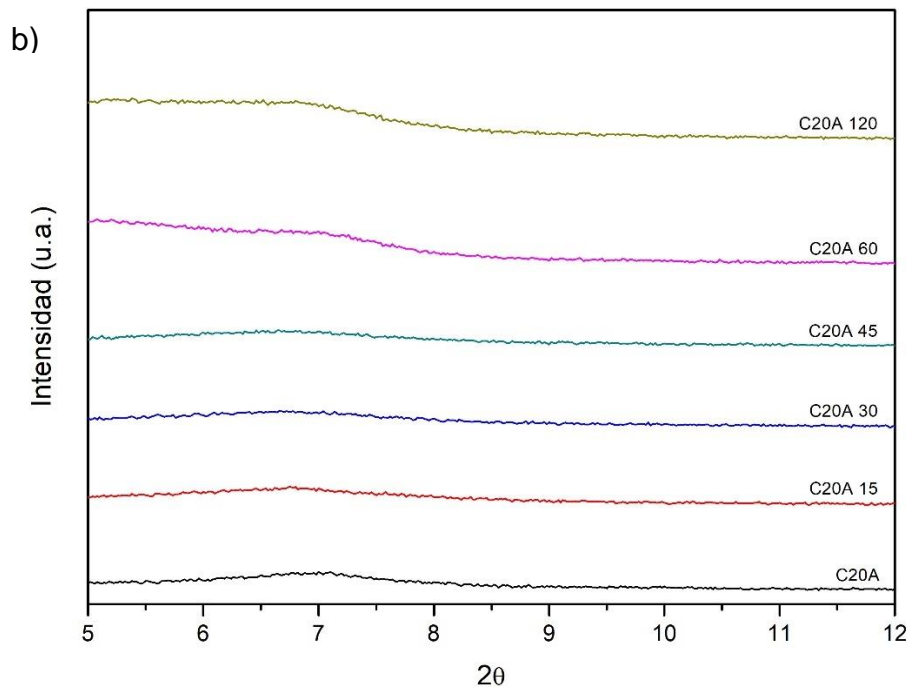


Figura 17. Diffractograma de la modificación de la arcilla C20A con 1,4-DHCDB a 15, 30, 45, 60 y 120 min, en un intervalo de a) 5 a 80° y b) 5 a 12°.

Debido a que las señales de reflexión basal de los nanocompuestos PLA/C20A se presentan a ángulos menores de 2θ entre 1 a 5° y la mayor cantidad de variaciones se dan a estas señales de ángulos pequeños se puede sugerir que existe un mejor grado de intercalación de estos como se puede observar en la Figura 18, notando que, con un mayor contenido de arcilla, el cambio en el ángulo es menos notable y la intensidad máxima es más pronunciada, lo que sugiere que la aglomeración de arcilla puede ser más severa a mayores porcentajes de carga. Sin embargo, se puede notar en PLA/C20A-10%US (Figura 19), la disminución de la intensidad de la señal en 5.3° puede estar directamente afectada a la ausencia de la señal de un pico d_{001} característico en ángulos menores, lo que podría indicar una estructura mejor dispersada y exfoliada incluso con un alto contenido de arcilla mientras que el uso del US ayudó a dispersar y orientar las láminas de la organoarcilla.

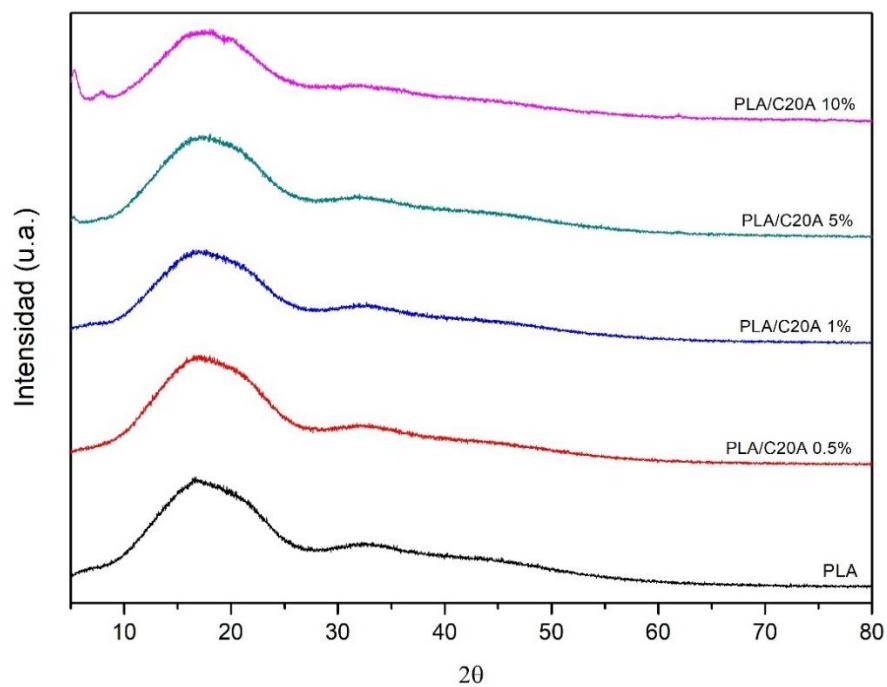


Figura 18. Difractograma de los nanocompuestos PLA/C20A al 0.5, 1,5 y 10 % en peso.

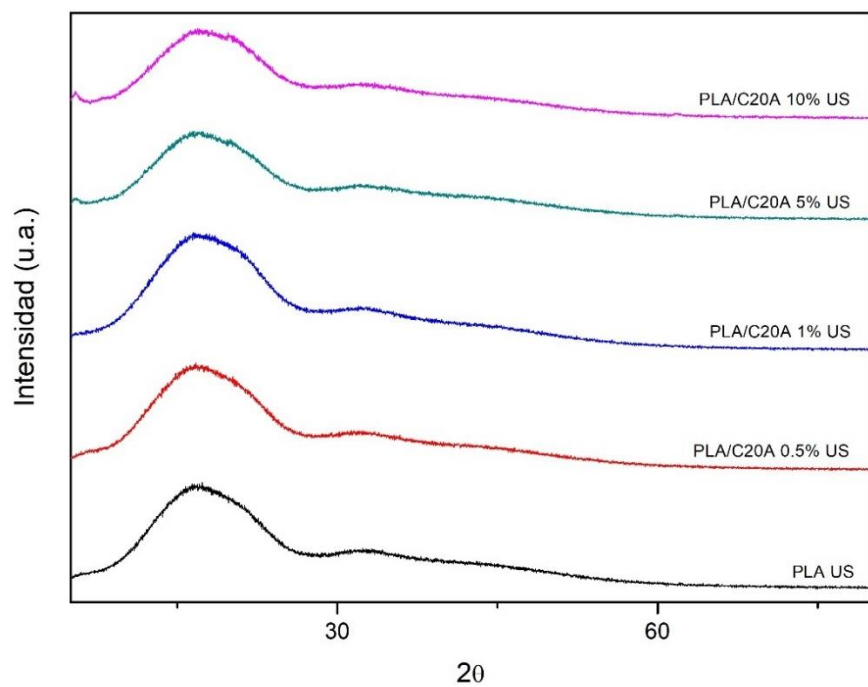


Figura 19. Difractograma de los nanocompuestos PLA/C20A US al 0.5, 1,5 y 10 % en peso.

Vaia y Giannelis ^[39] propusieron que un aumento en el espacio entre galerías, que está relacionado con la intercalación del polímero a través de las galerías de arcilla, da como resultado un nuevo patrón de difracción que corresponde al mayor espacio de las galerías de arcilla. De acuerdo con los autores, el grado de intercalación en un compuesto híbrido podría determinarse por cambios en la nitidez e intensidad de los picos de reflexión correspondientes. Por lo tanto, puede suponerse que las muestras PLA/C20AM US (Figura 20) no presentan ningún pico de difracción intenso a ángulos menores incluso en la concentración más alta, lo que puede indicar la posibilidad de tener un mayor grado de exfoliación o nanocapas de silicato intercaladas de arcilla dispersas en la matriz de PLA.

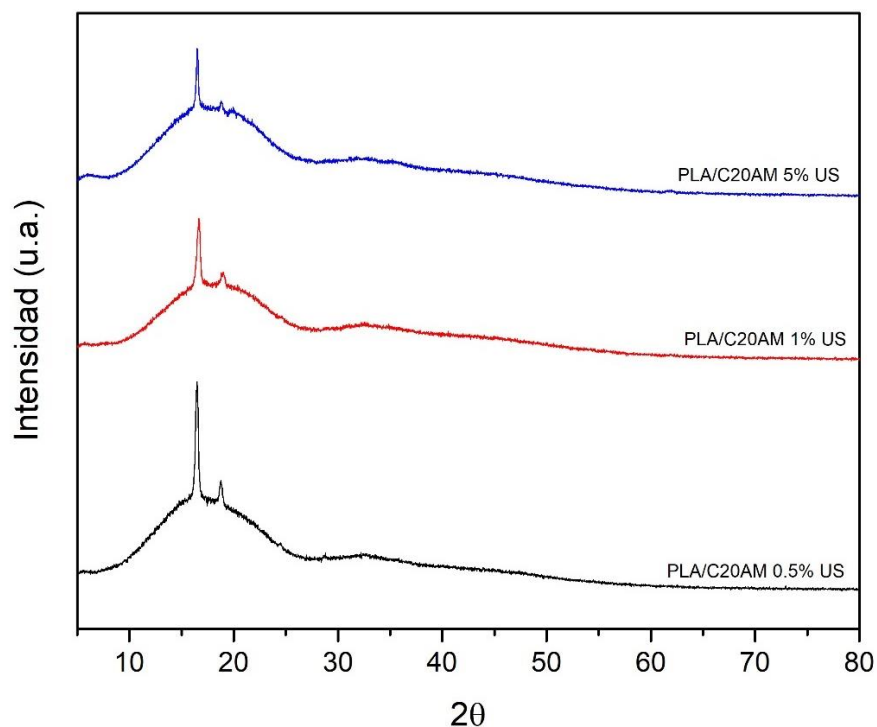


Figura 20. Difractograma de los nanocompuestos PLA/C20AM US al 0.5, 1 y 5% en peso.

Esto podría atribuirse a una fuerte interacción entre los grupos polares terminales del 1,4-DHCDB y la superficie aniónica de la organoarcilla, con lo que se disminuye su energía superficial y mejora su dispersión en la matriz polimérica. Esto indica la

posibilidad de obtener una estructura más dispersa y exfoliada en las muestras con C20AM. Sin embargo, estos supuestos se confirmarán más adelante mediante otras técnicas de caracterización.

3.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos (XPS)

En la Figura 21 se muestran los espectros XPS correspondientes a la arcilla C20A y C20AM. El espectro de ambas arcillas presenta picos de Si 2p en 100 eV, Al 2p en 75 eV, los cuales son característicos de los aluminosilicatos ^[40]. En el intervalo de energía entre 65-165 eV, las señales de Si y Al son considerados la huella digital de estos materiales. Las muestras presentan también señales de C 1s (285 eV) y O 1s (532 eV). La señal Ca2p se encuentra presente en la arcilla sin modificar debido a que forma parte de la estructura química de las arcillas al cambiar el ambiente químico y agregar grupos aminos terminales en la arcilla modificada esta no presenta dicha señal. En la tabla 11 se presentan los datos de energía de enlace y porcentaje atómico donde cabe destacar que el porcentaje atómico de N aumenta con respecto a la arcilla modificada, además el porcentaje de carbono disminuye en la arcilla C20AM lo que indica que se presenta una modificación química en la arcilla.

Tabla 11. Datos de XPS en términos de energía de enlace y porcentaje atómico para la arcilla C20A y C20AM.

Muestra	C1s (eV)	O1s (eV)	N1s (eV)	Si2p (eV)	Al2p (eV)	C1s At%	O1s At%	N1s At%	Si2p At%	Al2p At%
C20A	284.7	531.7	398.8	102.3	74.4	53.1	25.3	1.16	14.0	6.13
C20AM	284.8	531.7	399.4	102.3	74.4	50.8	25.9	2.01	14.5	6.52

La arcilla C20AM representa un solo pico a 399 eV para el nitrógeno (N 1s) lo que significa la deposición exitosa del grupo amina relacionado con el injerto sobre la superficie de la arcilla [41,42] como se demuestra en la Figura 21.

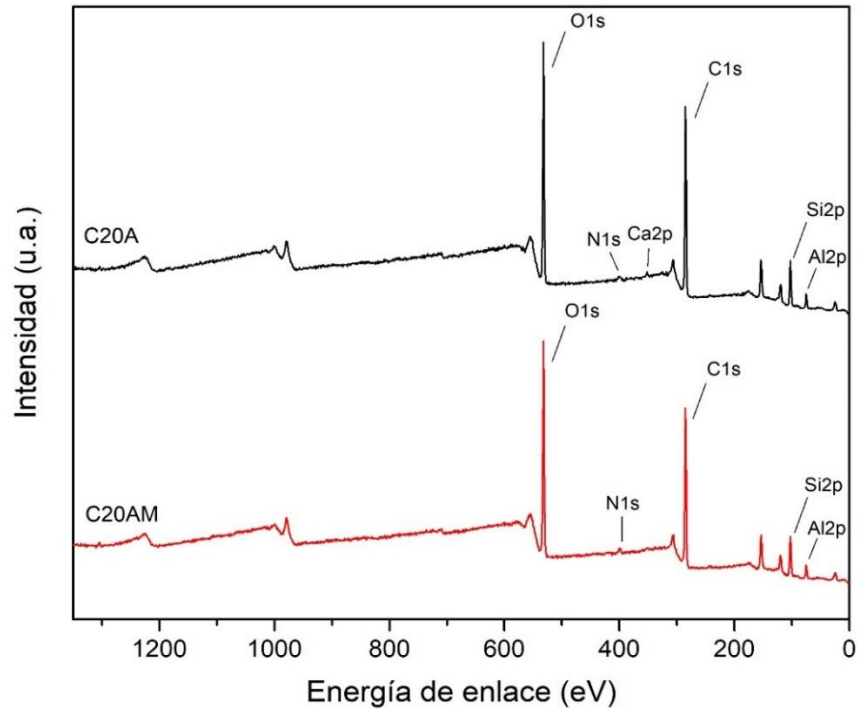


Figura 21. Espectros XPS para la arcilla C20A y C20AM.

En la Figura 22 y 23 se presentan los resultados de XPS de los nanocompuestos PLA/C20A con ultrasonido y sin ultrasonido. Los nanocompuestos poliméricos al 10% en peso muestran una clara señal del Si 2p 102.17 eV. En la Tabla 12 se muestra el porcentaje atómico de 1.67 para PLA/C20A US 10% esto debido a la utilización del ultrasonido que permite una mejor interacción con la matriz polimérica en cambio sin ultrasonido se obtuvo un porcentaje atómico de Si de 1.51. En el caso de la muestra PLA/C20AM US 5 % observamos un desplazamiento de la señal de Si2p a 102.87 esto indica que otro elemento está presente o hay un cambio en el ambiente químico debido a la incorporación de grupos amino, sin embargo, al tener un porcentaje de carga menor no se detecta.

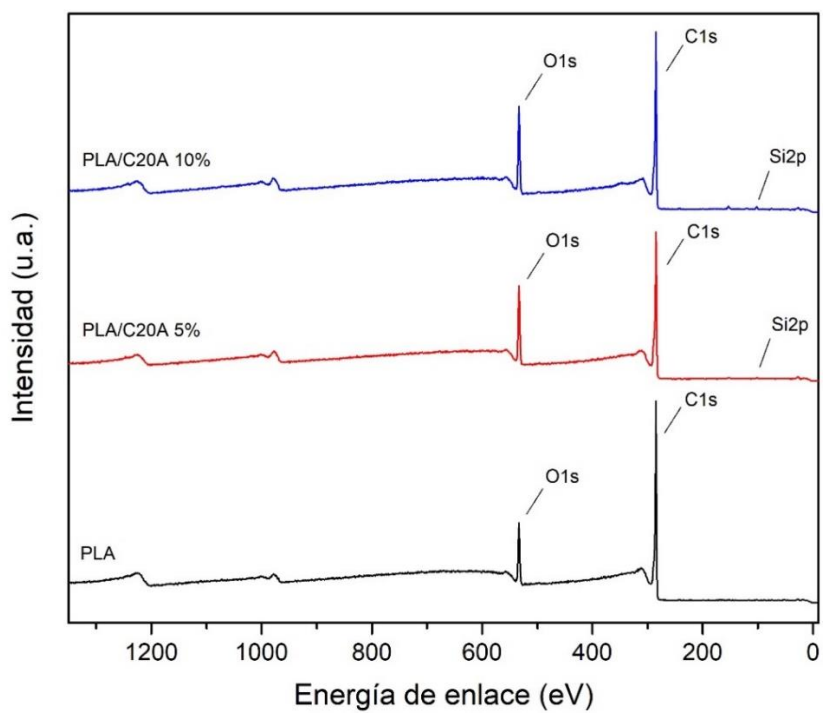


Figura 22. Espectros XPS para la serie de nanocompuestos PLA/C20A.

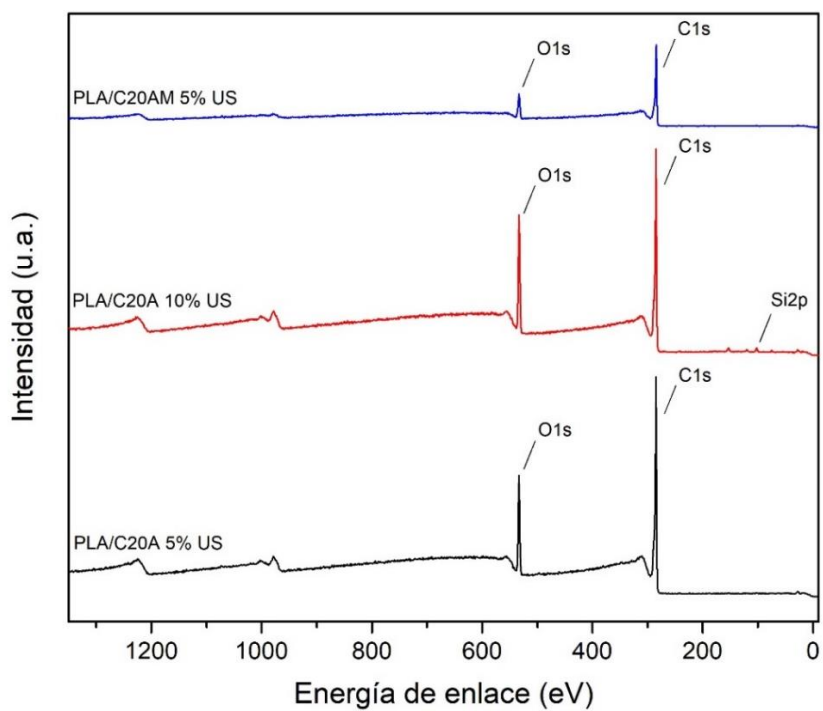


Figura 23. Espectros XPS para los nanocompuestos PLA/C20A US al 5 y 10% en peso y PLA/C20AM al 5% en peso.

Tabla 12. Datos de XPS en términos de energía de enlace y porcentaje atómico para la serie de nanocompuestos PLA/C20A.

Muestra	C1s	O1s	Si2p	C1s	O1s	Si2p
	(eV)	(eV)	(eV)	At%	At%	At%
PLA	284.73	533.16	ND	87.32	12.68	ND
PLA/C20A-5%	284.79	533.24	102.15	81.86	17.54	0.6
PLA/C20AM-5%US	284.75	533.43	102.87	87.53	12	0.47
PLA/C20A-10%	284.74	533.06	102.17	80.82	17.67	1.51
PLA/C20A-10%US	284.75	532.94	102.19	78.87	19.46	1.67
ND= No Detectado						

3.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se analizó la morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM) de algunos nanocompuestos elaborados para comprobar el grado de dispersión alcanzada y se pudo observar el acomodo de las placas arcillosas en la matriz polimérica.

En la Figura 24 se muestran las micrografías para los nanocompuestos PLA/C20A US al 5 y 10 % en peso. Se observa para ambos porcentajes de arcilla la existencia de demasiados tactoides lo cual coincide con los resultados obtenidos de rayos X donde se explicó que a mayor contenido de arcilla la aglomeración podría ser más severa sin embargo se puede apreciar que se ha alcanzado una buena dispersión e intercalación del polímero en las galerías de arcilla. Sin embargo, como ya se mencionó el exceso de arcilla podría afectar la exfoliación al interactuar con la superficie del polímero y saturar los sitios disponibles para que el polímero pueda penetrar e interactuar con esta arcilla impidiendo su exfoliación. Se observa en la

figura a de estas imágenes a estos tactoides con cierto grado de separación en las laminillas el cual es más notable para ampliación al 10 % en peso (Figura 24b).

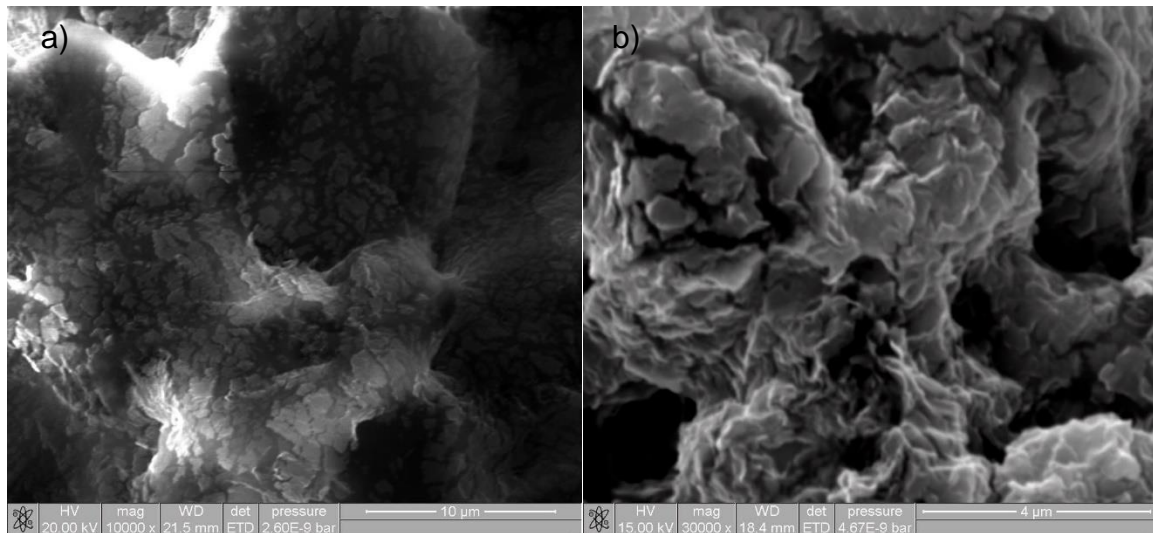


Figura 24. Micrografía SEM de los nanocompuestos PLA/C20A US al a) 5 % y b) 10 % en peso.

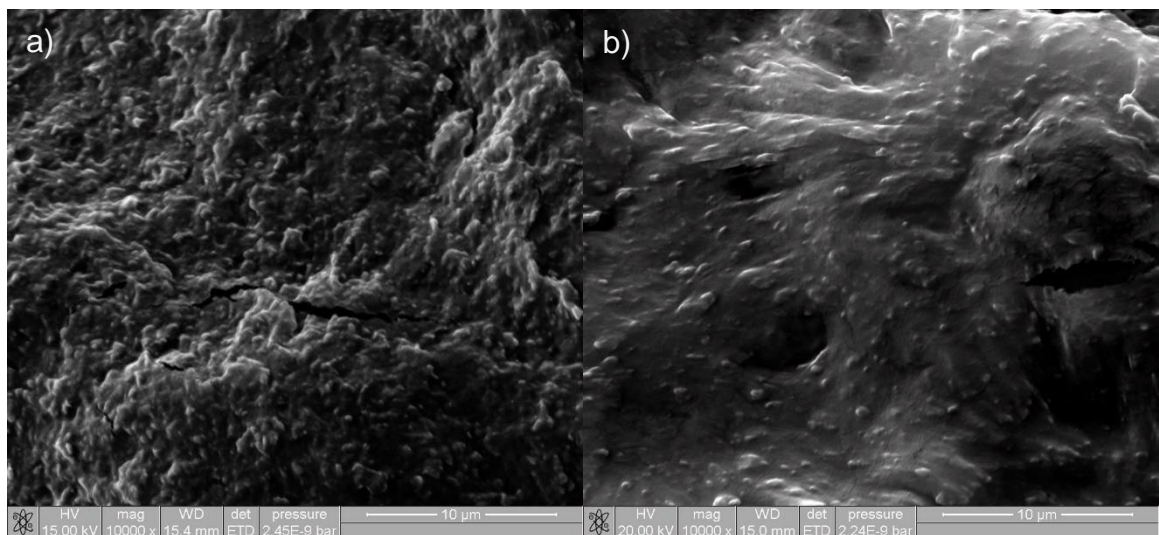


Figura 25. Micrografía SEM de los nanocompuestos PLA/C20AM US al a) 1 % y b) 5 % en peso.

En la Figura 25 se presentan las micrográficas para las muestras PLA/C20AM US al 1 y 5% en peso. Como se aprecia en esta figura existe un mejor grado de dispersión e intercalación al implementar la arcilla modificada. A pesar de que se aprecian aglomerados estos se presentan a un menor tamaño por lo que se observa una menor cantidad de tactoides en estas muestras, para la muestra con 5 % en peso se aprecia un mucho mejor grado de dispersión e intercalación.

Estos resultados coinciden bien con los obtenidos para rayos X donde se obtuvo un mayor desplazamiento hacia ángulos bajos al usar incluso contenidos altos del 5 % de arcilla C20AM. Este comportamiento ya se explicó y se atribuyó a la diferencia en la estructura superficial de la arcilla, que, si bien la diferencia en las cadenas alifáticas contribuye a generar impedimentos estéricos para la libre penetración del polímero hacia sus galerías.

3.5. Microscopia Óptica

A partir de las películas finas, la observación de los nanocompuestos por microscopia óptica permite percibir las diferencias en tamaño, geometría y dispersión de la arcilla así como ver los agregados de mayor tamaño a escala micrométrica.

En la Figura 26 se muestran las micrográficas de los nanocompuestos PLA/C20A al 5 y 10 % en peso, aparentemente la arcilla C20A presenta una buena dispersión en la matriz de PLA donde los agregados que se aprecian son de unas pocas micras y están dispersos homogéneamente en la matriz polimérica. Esto mismo sucede para los nanocompuestos PLA/C20A al 5 y 10 % en peso con US (Figura 27). Sin embargo se puede observar una mejor dispersión de la arcilla en las muestras con el uso del US durante la extrusión.

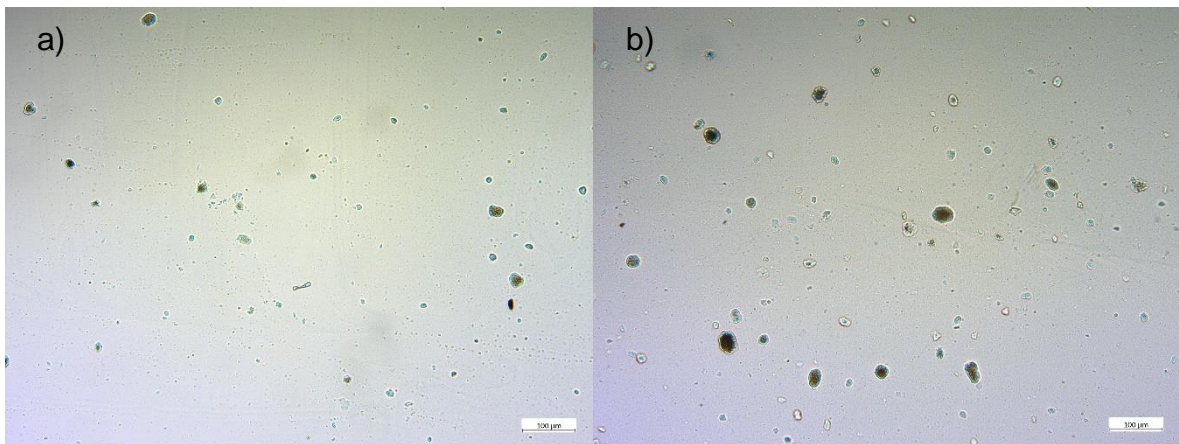


Figura 26. Micrografía óptica de los nanocompuestos PLA/C20A al a) 5% y b) 10% en peso a 10x.

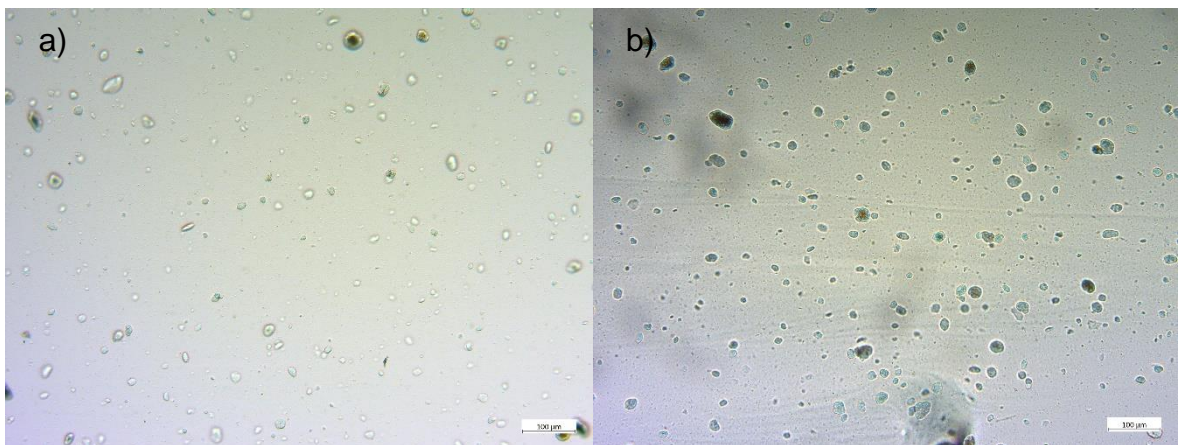


Figura 27. Micrografía óptica de los nanocompuestos PLA/C20A US al a) 5% y b) 10% en peso a 10x.

Las micrografías también permiten distinguir la diferencia entre los porcentajes de carga usados. Se observa una mayor densidad de partículas para el material adicionado al 10 % en peso (Figura 27 b) con respecto al 5% en peso (Figura 27 a). A partir de las imágenes obtenidas se pueden establecer diferencias en la concentración y dispersión de los nanocompuestos con y sin el uso del ultrasonido, aunque no se puede ver con exactitud el tamaño de los aglomerados ni tampoco es posible ver morfologías exfoliadas.

3.6. Índice de Fluidez (MFI)

Este método de prueba es particularmente útil para pruebas de control de calidad de termoplásticos y sirve para indicar la uniformidad de flujo del polímero y puede ser indicativo de la uniformidad de otras propiedades como la densidad o la viscosidad. Los valores de estas variables que ocurren en estas pruebas pueden diferir de los procesos a gran escala y pueden no correlacionar directamente con el comportamiento de procesamiento. [43]

El MFI está inversamente relacionado con la masa molar, mientras que la densidad es directamente proporcional al grado de cristalinidad del polímero, es decir, la organización de las cadenas poliméricas. El MFI depende de las propiedades del material, con materiales más viscosos que requieren una mayor fuerza para pasar a través del troquel del plastómetro debido al mayor tamaño de sus cadenas poliméricas. [44]

Los resultados que se obtuvieron al hacer el ensayo de MFI se muestran en la Tabla 13 se puede observar que el MFI de los nanocompuestos aumenta en todos los casos con respecto al porcentaje de carga que poseen en aumento, indicándonos que a mayor valor del MFI menor peso molecular, debido también a que hay una degradación molecular del PLA durante la extrusión por efecto de la temperatura y de la velocidad de cizalla. El peso molecular del PLA disminuye por la extrusión y así aumenta el MFI con respecto a la carga, haciendo notable el efecto que tiene el uso del US en el proceso de extrusión.

Varios estudios reportan la preparación de nanocompuestos poliméricos mediante extrusión asistida por ultrasonido, resultando en la rotura de aglomerados de nanopartículas en nanoarcillas, así como mejoras en la dispersión y en las propiedades tanto reológicas como mecánicas, este cambio en las propiedades se atribuye a la disminución del tamaño de los aglomerados de arcilla en la matriz polimérica [55, 56].

Tabla 13. Índice de fluidez de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US.

Muestra	MFI (g/10 min)
PLA 0%	133.4
PLA/C20A-0.5%	134.1
PLA/C20A-1%	155.1
PLA/C20A-5%	167.5
PLA/C20A-10%	181.0
PLA 0%US	127.4
PLA/C20A-0.5%US	148.3
PLA/C20A-1%US	150.8
PLA/C20A-5%US	157.7
PLA/C20A-10%US	182.7
PLA/C20AM-0.5%US	232.9
PLA/C20AM-1%US	253.2
PLA/C20AM-5%US	334.7

3.7. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante calorimetría diferencial de barrido se evaluaron los nanocompuestos poliméricos para determinar las transiciones térmicas; temperatura de cristalización (T_c), entalpia de cristalización (ΔH_c), medido durante la primera fase de enfriamiento, temperatura de fusión (T_m), entalpia de fusión (ΔH_m), temperatura de cristalización en frio (T_{cc}), entalpia de cristalización en frio (ΔH_{cc}), obtenidos de la segunda curva de calentamiento, así como el porcentaje de cristalinidad (X_c). La T_m se determina por la transición de las regiones cristalinas, en tanto que T_c es el proceso de transición del estado amorfo a cristalino, donde las moléculas pueden obtener en una cierta etapa, suficiente libertad de movimiento para organizarse en una forma

cristalina de manera espontánea.^[45] Los resultados obtenidos de esta prueba para los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US se muestran en la Tabla 14, mientras que los termogramas de DSC para cada una de las series de los nanocompuestos se muestran en la Figura 28.

Tabla 14. Valores de T_c , ΔH_c , T_{cc} , ΔH_{cc} , T_m , ΔH_m y X_c de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US.

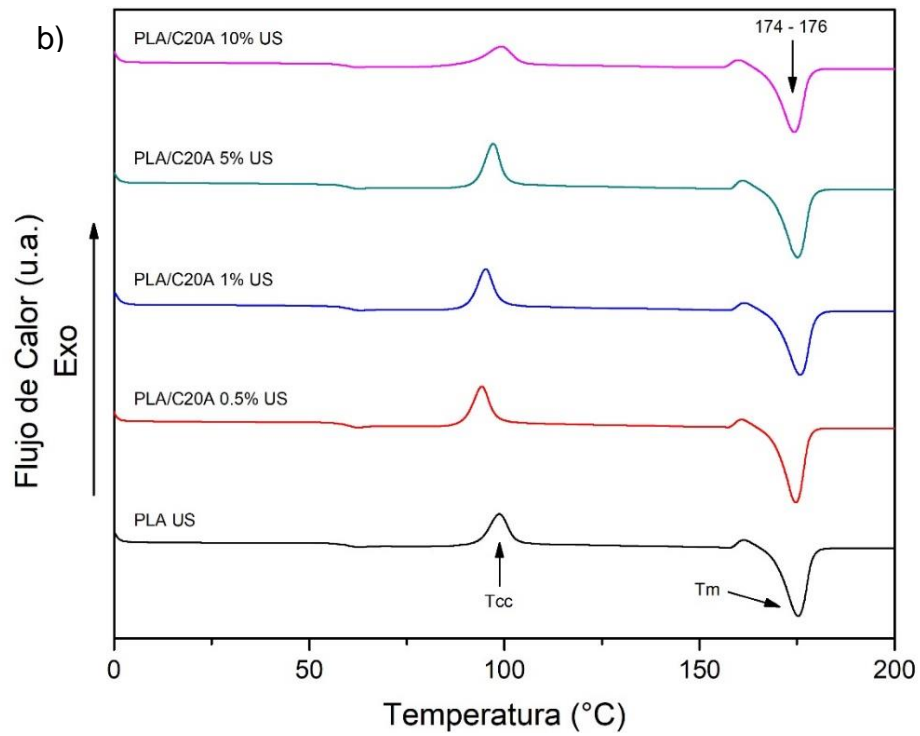
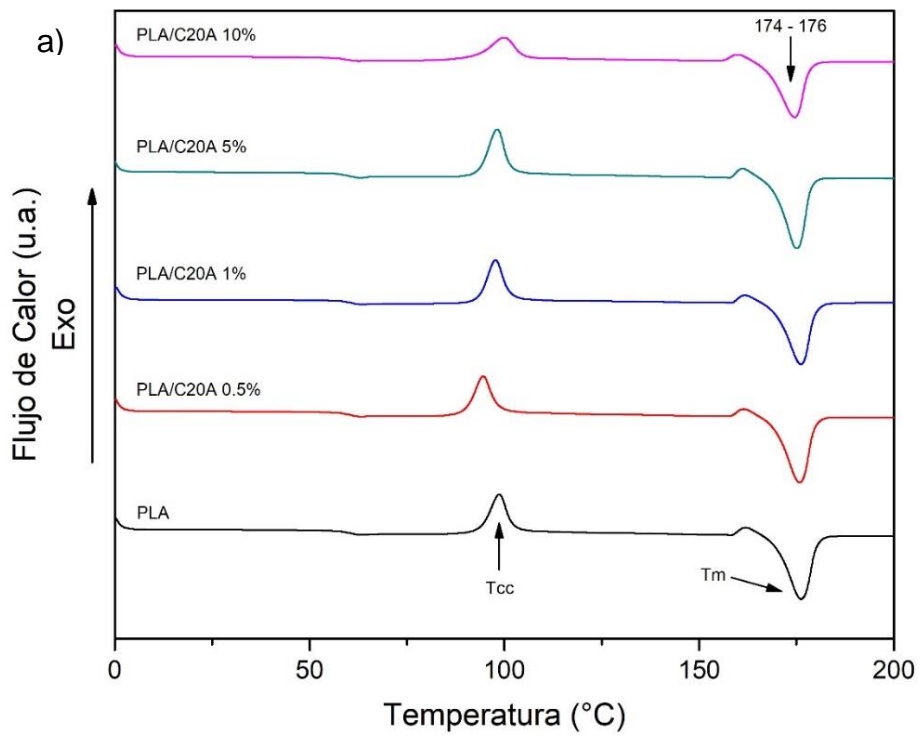
Muestra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA-0%	96.0	7.6	98.6	30.9	176.1	58.2	29.4
PLA/C20A-0.5%	98.2	7.2	94.5	32.6	175.8	60.0	29.6
PLA/C20A-1%	96.0	4.7	97.7	33.8	176.1	49.4	16.9
PLA/C20A-5%	97.4	5.2	98.1	36.5	174.8	56.1	22.2
PLA/C20A-10%	92.2	9.5	99.9	27.6	174.5	48.7	25.2
PLA-0%US	96.2	10.2	98.7	27.7	175.3	57.2	31.7
PLA/C20A-0.5%US	96.9	9.0	94.2	33.0	174.6	55.9	24.7
PLA/C20A-1%US	95.5	5.5	95.2	30.8	175.8	51.7	22.7
PLA/C20A-5%US	96.0	6.4	97.1	33.1	175.1	58.1	28.3
PLA/C20A-10%US	93.0	11.7	99.1	26.9	174.3	54.8	33.3
PLA/C20AM-0.5%US	92.9	4.4	97.7	33.4	176.3	48.6	16.4
PLA/C20AM-1%US	93.5	6.9	99.1	33.4	175.1	54.3	22.7
PLA/C20AM-5% US	94.3	10.7	98.0	28.8	174.4	55.8	30.6

El PLA tiene una cinética de cristalización lenta en comparación con otros poliésteres y también se ha observado que la presencia de nanopartículas en la matriz polimérica, incluso cuando se introduce por fusión, afecta el comportamiento térmico del PLA y contribuye, en particular, a aumentar el contenido cristalino de los materiales ^[45] así el PLA puro mostró una $T_c = 96$ °C y una $T_m = 176$ °C. Mientras que, para los componentes PLA/C20A con y sin US, se observó un fenómeno de

fusión diferente dependiendo de la carga, la localización de arcilla y la morfología de los compuestos. En general, hubo un aumento en la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) con la adición de arcilla. Esto implica que, durante el ciclo de enfriamiento, el mayor contenido de arcilla debe haber actuado como una barrera física para el crecimiento de los cristales ^[46], excepto para 0.5% en peso de los nanocompuestos PLA/C20A con y sin US que tiene una T_{cc} desplazada a temperaturas más bajas en comparación con el resto de los nanocompuestos, lo que indica que la incorporación de la arcilla promueve la cinética de cristalización de PLA durante el calentamiento. ^[45]

La T_c de las series PLA/C20A y PLA/C20A US disminuyó con el aumento de la carga de C20A, por lo que la diferencia en el estado de dispersión de C20A también podría ser un factor importante que influye en el comportamiento de cristalización de los nanocompuestos de PLA. ^[47] Cabe señalar que T_c depende en gran medida del contenido, así como de la funcionalidad de la arcilla. La Tabla 14 muestra que la T_c disminuye al aumentar la carga de arcilla y aumenta para los compuestos con arcilla modificada. Además, el grado de cristalinidad aumenta con el contenido de arcilla y es significativamente mayor para los compuestos con arcilla modificada y con US este comportamiento indica que la gran superficie de la arcilla dispersa actúa como un agente nucleante para la cristalización de la fase PLA. Cabe señalar que la arcilla modificada es un agente nucleante más eficiente para la mezcla de PLA/C20A que la arcilla pura. ^[47] Los valores de X_c son más altos con respecto al aumento del porcentaje de C20A, lo que confirma el mayor efecto nucleante de la arcilla.

La Tabla 14 también muestra que la temperatura de fusión del PLA puro con y sin US es más alta (175-176 °C) en comparación a los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US, concluyendo que T_m disminuye en función del porcentaje de C20A.



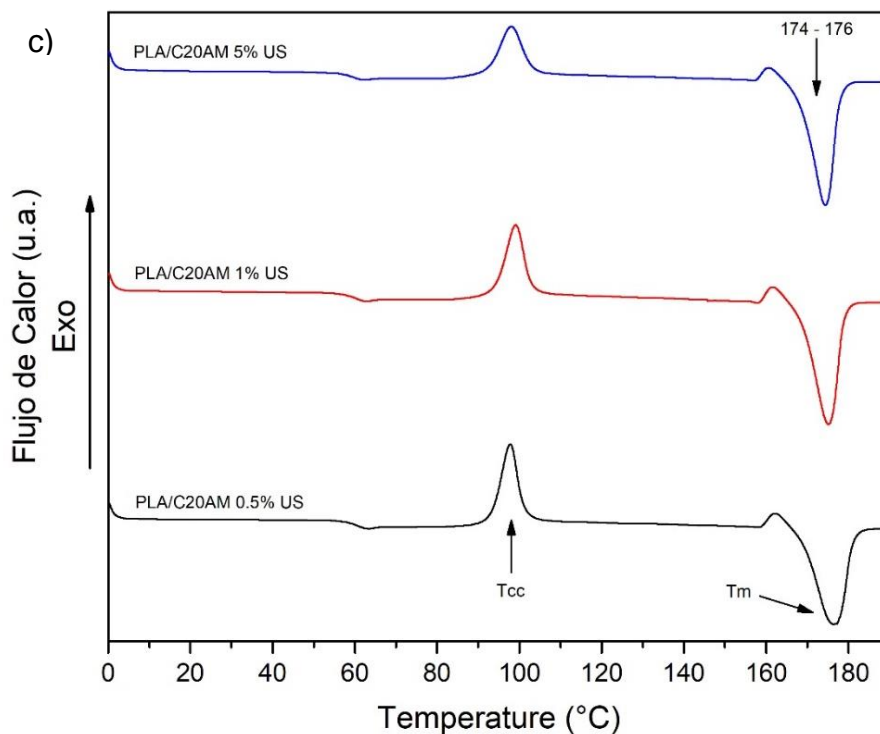


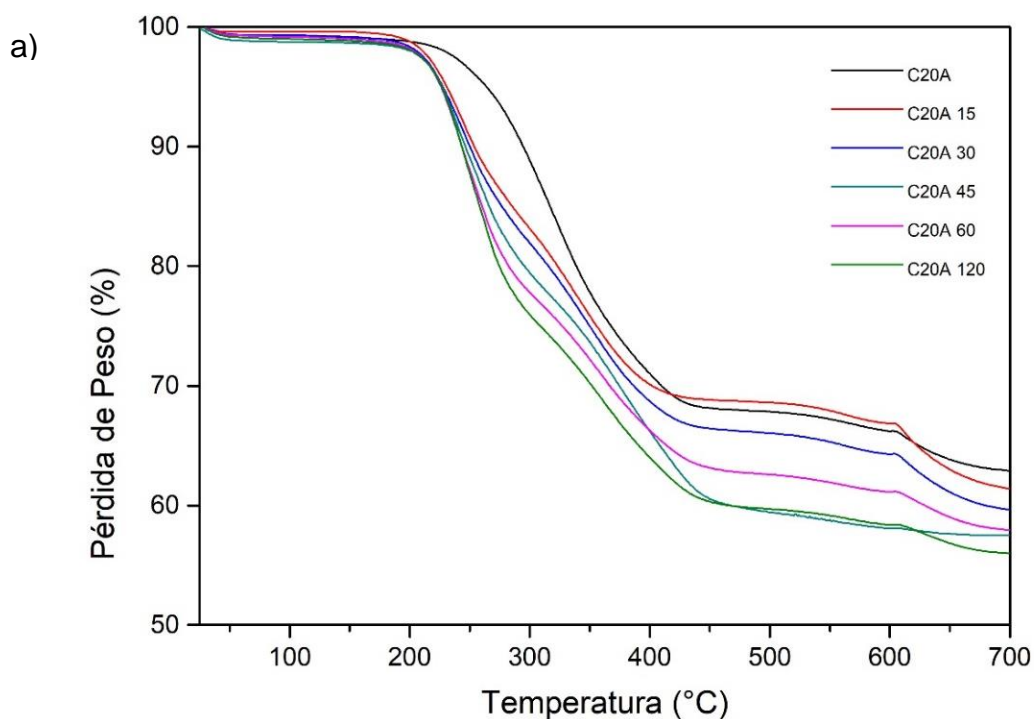
Figura 28. Termogramas DSC de la serie de nanocompuestos a) PLA/C20A, b) PLA/C20A US y c) PLA/C20AM US del segundo calentamiento.

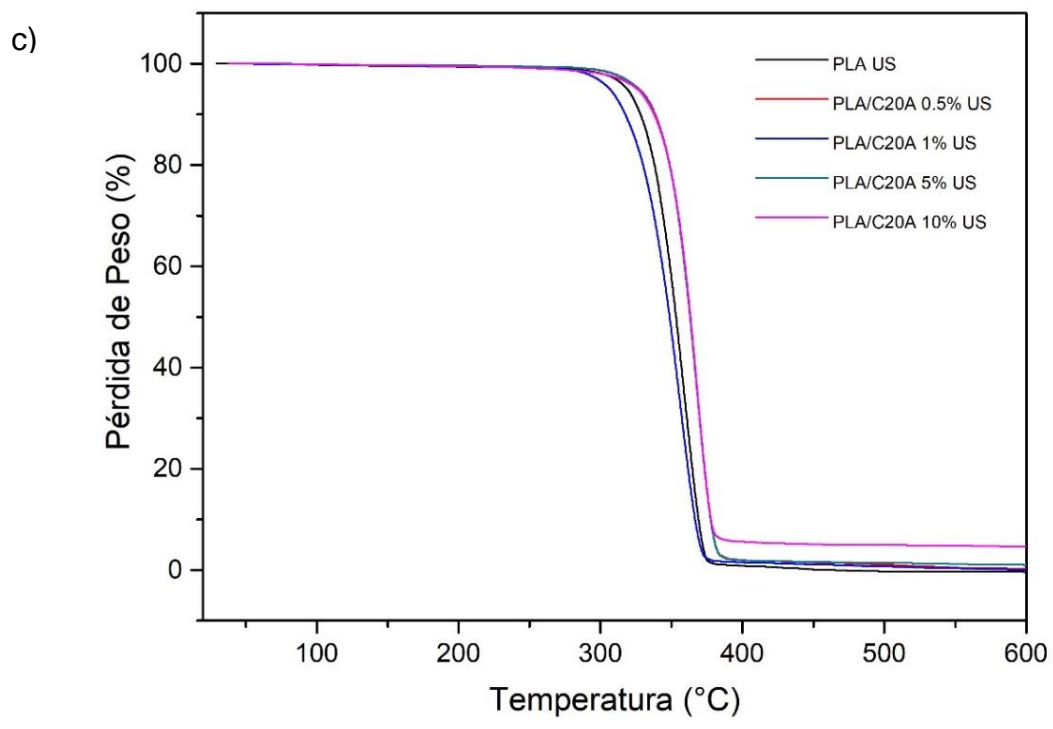
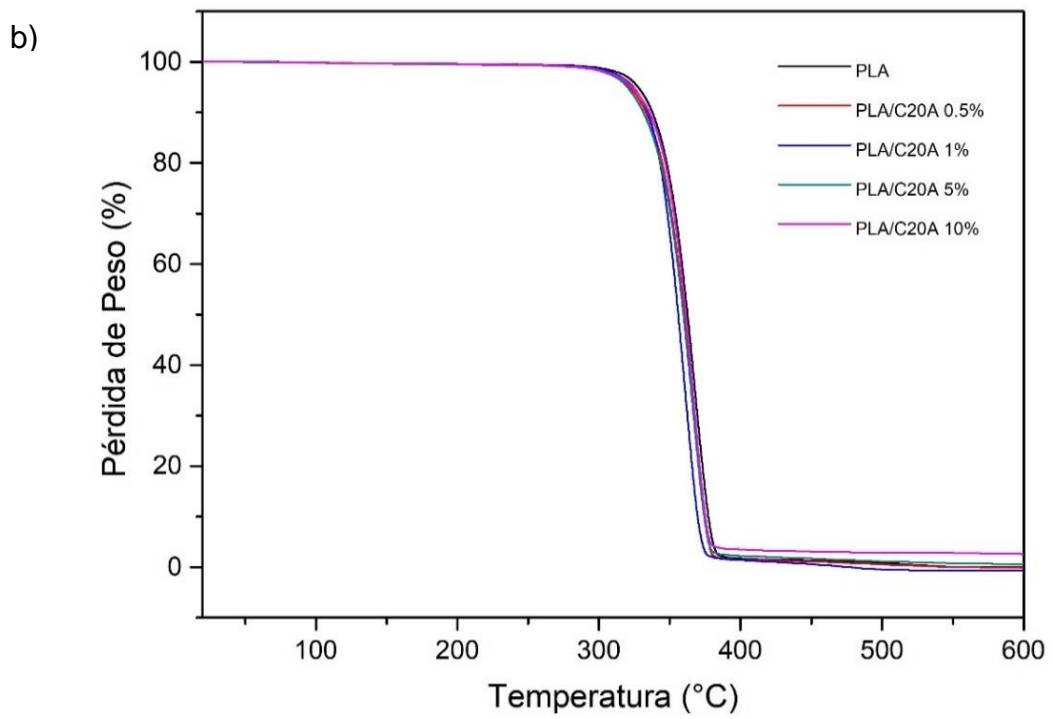
3.8. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para determinar la estabilidad térmica y las temperaturas de pérdida de masa de los nanocompuestos, se realizó un análisis termogravimétrico. Esto para conocer las temperaturas de descomposición. La Figura 29 muestra las curvas TGA para la serie de nanocompuestos y la modificación de la arcilla donde se puede observar que los materiales tienen un comportamiento térmico similar; mientras que la modificación de la arcilla muestra mayor variación (Figura 29 a). En la tabla 15 se presentan los resultados de las temperaturas de pérdida de masa a 5 % ($T_{5\%}$) y a 25 % ($T_{25\%}$) para la modificación de la arcilla; las muestras de C20A analizadas mostraron pérdida de peso relacionada con el agua adsorbida en la superficie de la arcilla. Los resultados de las temperaturas de pérdida de masa a 5 % ($T_{5\%}$) y a 50 % ($T_{50\%}$) de la serie de nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM

US se muestran en la Tabla 16. La primera pérdida de peso para está en el rango de 230-400 °C para PLA/C20A con y sin US y PLA/C20AM US, esto se atribuye a la ruptura de las cadenas existentes en la estructura de PLA. [48]

Los termogramas de los nanocompuestos muestran que las pérdidas de masa a 5 % en peso y 50 % en peso se detectan a diferentes temperaturas en cada nanocompuesto (Tabla 16). En general, las temperaturas $T_{5\%}$ y $T_{50\%}$ aumentaron con el contenido de cargas en los nanocompuestos. El nanocompuesto PLA/C20A-10% con y sin US mostró la temperatura más alta en comparación con los nanocompuestos con menos contenido de nanocarga. Cabe señalar que las muestras con el uso de US presentan una ligera mayor estabilidad térmica en comparación con las muestras en las que no se implementó. Lo anterior se pudiera atribuir como ya se mencionó, al mayor efecto de la potencia de US en injertar C20A y C20AM hacia la cadena polimérica.





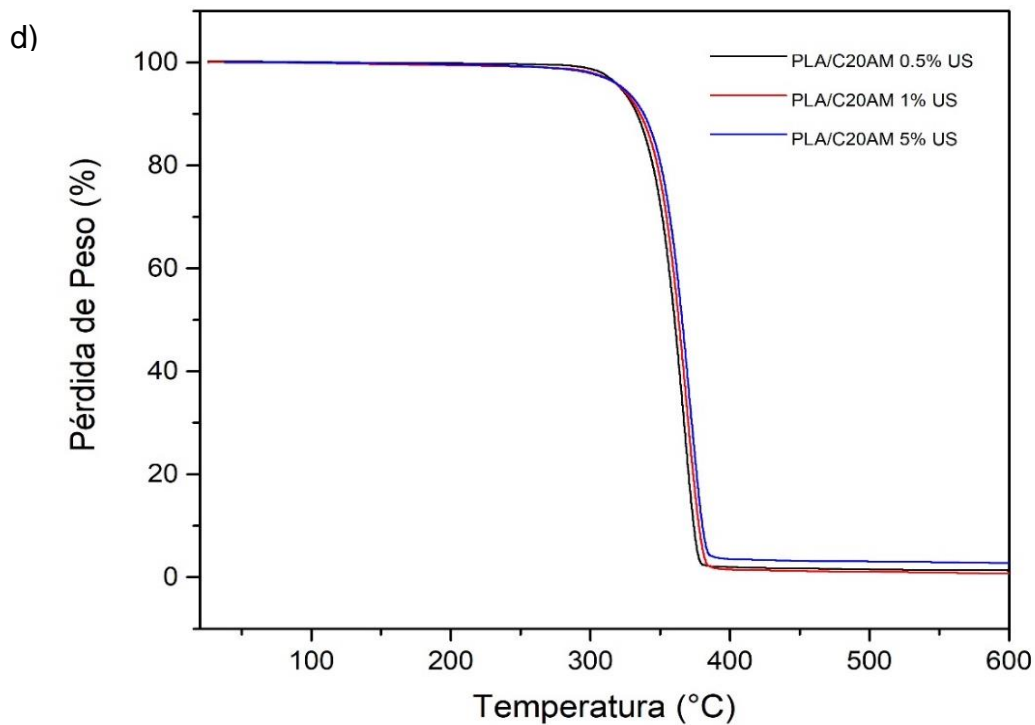


Figura 29. Termogramas TGA de la a) arcilla modificada a diferentes tiempos, b) serie de nanocompuestos PLA/C20A, c) PLA/C20A US y d) PLA/C20AM US.

Tabla 15. Propiedades térmicas de la arcilla C20A modificada a diferentes tiempos.

Muestra	T_{5%} (°C)	T_{25%} (°C)
C20A	264.0	367.4
C20A-15	230.9	355.9
C20A-30	227.6	348.9
C20A-45	226.9	339.3
C20A-60	226.0	326.6
C20A-120	226.5	307.4

Tabla 16. Propiedades térmicas de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US y PLA/C20AM US.

Muestra	T_{5%} (°C)	T_{50%} (°C)	Resido a 450 °C (%)
PLA-0%	327.6	362.5	1.31
PLA/C20A-0.5%	322.0	360.0	1.10
PLA/C20A-1%	324.2	355.9	0.60
PLA/C20A-5%	320.1	359.6	1.70
PLA/C20A-10%	323.7	361.3	3.08
PLA-0%US	318.8	353.2	0.14
PLA/C20A-0.5%US	327.2	263.1	1.55
PLA/C20A-1%US	306.4	348.7	1.14
PLA/C20A-5%US	326.7	363.0	1.64
PLA/C20A-10%US	326.0	363.4	5.12
PLA/C20AM-0.5%US	321.5	360.2	1.71
PLA/C20AM-1%US	322.3	363.2	1.22
PLA/C20AM-5%US	323.4	365.6	3.20

El aumento de la temperatura de descomposición inicial puede atribuirse al aumento de la fuerza de adición en la interfaz PLA y las nanopartículas de C20A. Cuando existe una interacción de interfaz adecuada, las partículas pueden restringir el movimiento de la cadena del polímero, lo que hace que sea más difícil que la ruptura de las cadenas de polímero se produzca a una temperatura más baja. En consecuencia, la temperatura de degradación del nanocompuesto se desplaza a una temperatura más alta. ^[49]

3.9. Propiedad Mecánica de Tensión

Las propiedades mecánicas de los polímeros pueden ser mejoradas, al incorporar nanopartículas a la matriz polimérica siempre y cuando se encuentren uniformemente distribuidas y dispersas o intercaladas para el caso de las arcillas.

Se conoce que las propiedades mecánicas de un nanocompuesto están directamente relacionadas con una dispersión y exfoliación o intercalación homogénea de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Esto con el fin de alcanzar un adecuado reforzamiento mediante la distribución de esfuerzos y fallas resultantes en la aplicación de una fuerza o carga. Se ha reportado que las interacciones entre las nanoarcillas exfoliadas o intercaladas presentan áreas interfaciales relativamente grandes, con la matriz polimérica conduciendo a mejores propiedades mecánicas. También se ha reportado que los compuestos convencionales polímero-rellenos con agregados micrométricos o tactoides también mejoran la rigidez, sin embargo, hay un decrecimiento de la resistencia tensil. ^[50]

Los resultados de la prueba mecánica de tensión se muestran en la Tabla 17, donde se puede observar la fuerza de tensión (MPa), el porcentaje de tensión nominal de fractura y los valores de módulo de Young para los nanocompuestos PLA/C20A y PLA/C20A US. En este análisis se observó que el PLA sin carga con US presenta una resistencia a la tracción de 62.3 MPa, mientras que los nanocompuestos PLA/C20A con y sin US mostraron valores más bajos, los cuales disminuyen en la medida en que aumenta el contenido de nanopartículas de C20A.

Para el porcentaje nominal en la ruptura, el comportamiento observado es similar, tal efecto se debe al hecho de que las nanopartículas de arcilla obstruyen el movimiento de las cadenas de PLA reduciendo la rigidez. El módulo de Young del nanocompuesto PLA/C20A-10%US mostró un aumento con respecto al PLA sin carga. Se observó que las nanopartículas causan una mayor rigidez y dureza en la

matriz PLA. Se ha reportado que al agregar nanoarcillas en polímeros fortalece el material, si existe una dispersión eficiente. [51]

Tabla 17. Propiedades de tensión de los nanocompuestos PLA/C20A, PLA/C20A US.

Muestra	Fuerza de Tensión (MPa)	Tensión nominal de fractura (%)	Módulo de Young (MPa)
PLA-0%	50.4	1.74	3286.45
PLA/C20A-0.5%	61.52	2.29	3308.60
PLA/C20A-1%	59.57	2.19	3328.25
PLA/C20A-5%	57.8	2.03	3439.05
PLA/C20A-10%	55.75	1.87	3644.57
PLA-0%US	62.3	2.33	3306.18
PLA/C20A-0.5%US	60.45	2.24	3294.41
PLA/C20A-1%US	59.66	2.19	3339.44
PLA/C20A-5%US	56.25	1.97	3622.23
PLA/C20A-10%US	48.85	1.43	4090.78

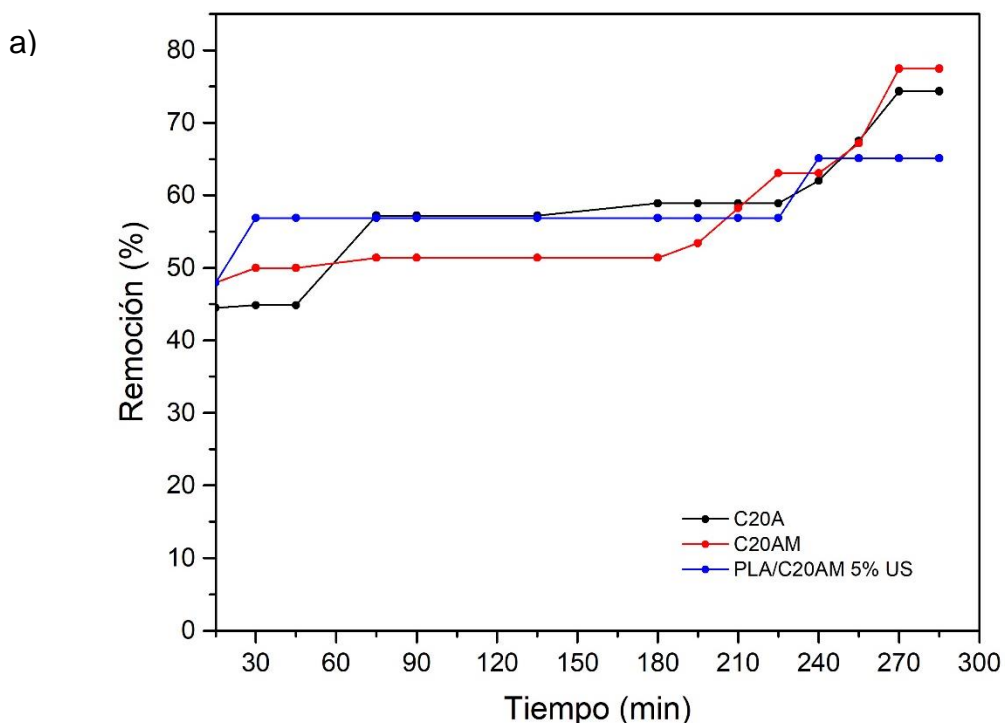
La disminución del módulo de Young al aumentar el contenido de las cargas se explica por la dispersión ineficiente de las cargas, ya que los aglomerados presentes en el compuesto pobremente disperso provocan grietas que se inician y propagan fácilmente en la matriz polimérica. [52]

3.10. Porcentaje de Remoción de Toxinas Urémicas por Espectroscopia UV-Vis

Para evaluar la adsorción de toxinas y el comportamiento de las diferentes modificaciones realizadas sobre la arcilla C20A y el nanocompuesto PLA/C20AM-5%US, se calculó el porcentaje de remoción de urea, creatinina y ácido úrico empleando una curva de calibración a las condiciones descritas en la sección

experimental. El grado de adsorción se monitoreo en soluciones de urea, ácido úrico y creatinina con agua destilada, previamente preparadas, con 0.05 gramos de C20A y los nanocompuestos PLA/C20A a ser evaluados, respectivamente. El análisis se efectuó a intervalos de 15 minutos, durante un periodo de 0 a 4 horas, tiempo típico requerido para el tratamiento de hemodiálisis (Figura 30).

La arcilla modificada con aminas mostro una buena capacidad de adsorción de urea con un porcentaje de eliminación de 77 % mientras que la arcilla C20A no modificada tiene un 74 %, esto puede atribuirse a una mejor interacción entre la urea y los átomos de nitrógeno presentes en la superficie de la C20A y un mejor porcentaje alcanzado por el generador ultrasónico de frecuencia variable. [53] Este mismo comportamiento sucedió para la remoción de creatinina con un porcentaje máximo de eliminación de 84 %. Cabe destacar que para ambas toxinas el porcentaje de eliminación del nanocompuesto PLA/C20AM-5% US fue inferior. Dado los resultados preliminares se puede inferir que se debe al porcentaje de carga que este posee, esperando que el porcentaje de remoción aumente para cargas mayores lo cual volvería al nanocompuesto polimérico con C20AM más eficiente.



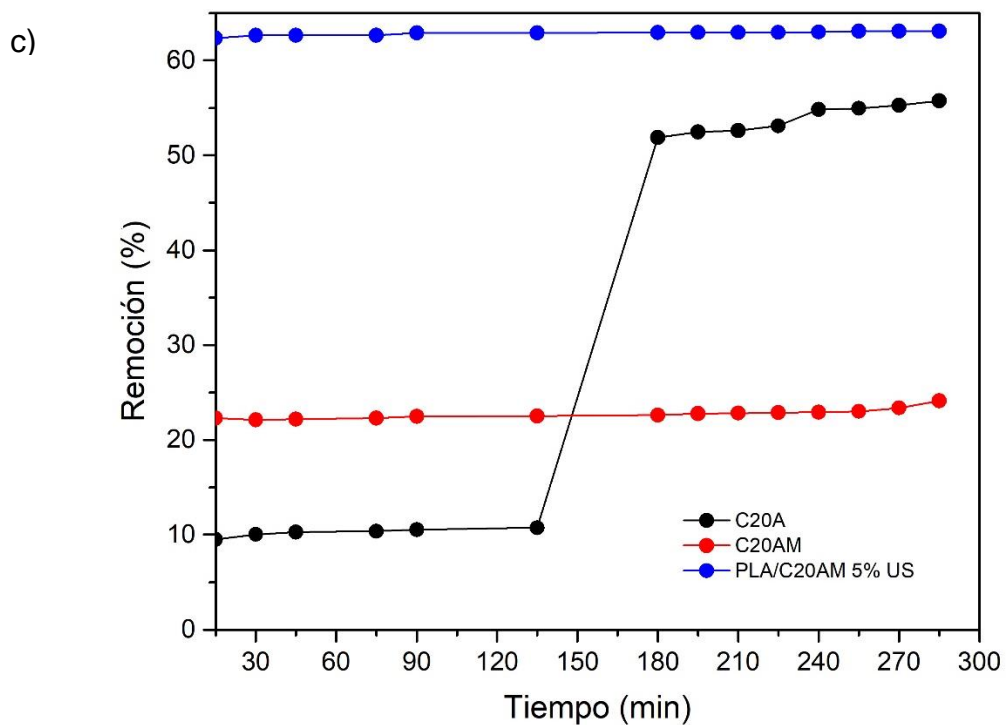
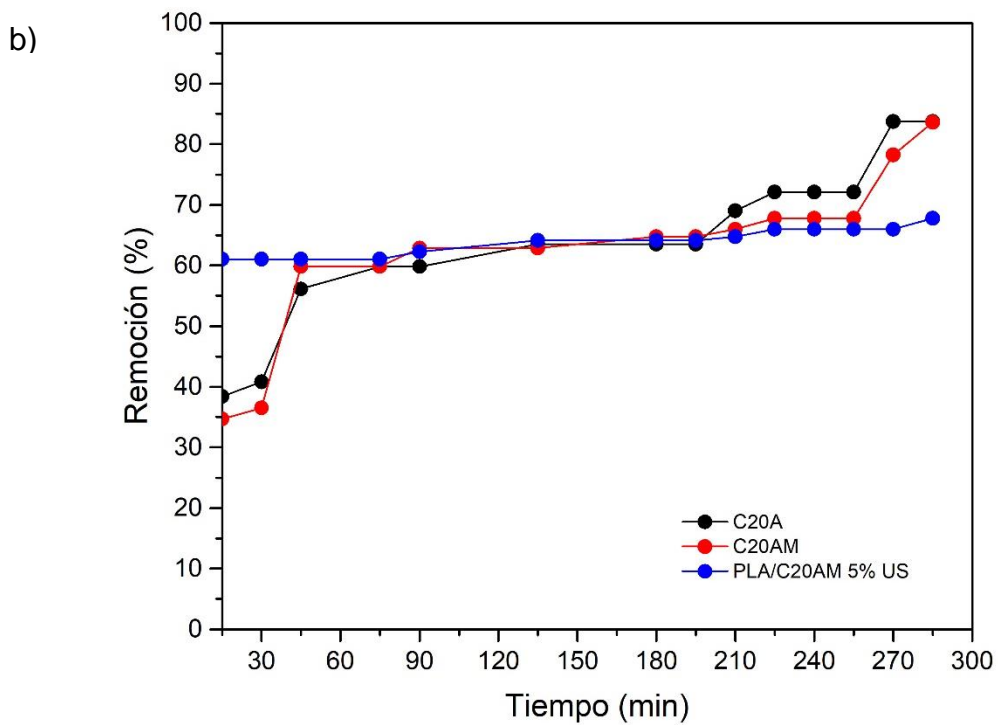


Figura 30. Porcentaje de eliminación de a) urea, b) creatinina y c) ácido úrico para C20A, C20A modificada y PLA/C20AM-5% US.

En la Figura 30 c) se muestra el porcentaje de eliminación de ácido úrico, las muestras tienen valores que van del 20 % al 60 % de eliminación. El ácido úrico es una estructura compleja que tiene tautomerismo, lo que dificulta su adsorción en diferentes materiales adsorbentes, así mismo, presenta diferentes estructuras dependiendo de la solución en la que se encuentra; en una solución básica, predomina la forma molecular de 2,6,8-trihidroxipurina y los iones negativos de purina-oxígeno, en una solución neutra, es posible que las tres formas existan simultáneamente. En este estudio, el ácido úrico se encuentra en una solución neutra. Otros factores pueden afectar la adsorción de ácido úrico en los materiales como lo son la temperatura y la concentración. ^[54]

En general, los valores obtenidos fueron superiores a los materiales convencionales, que solo logran un 60 % de eliminación de toxinas urémicas ^[54] por lo que la arcilla C20A modificada y el nanocompuesto PLA/C20AM-5%US son un buen candidato para su eliminación.

CONCLUSIONES

Se logró obtener materiales nanocompuestos a base de PLA-nanoarcilla funcionalizando la arcilla con 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano y a su vez dispersando la nanoarcilla mediante el uso de vibraciones de ultrasonido con un aceptable grado de injerto y buena dispersión e intercalación de la arcilla en el polímero, así como un buen desempeño físico mecánico.

Se obtuvo evidencia del injerto de 1,4-dihidrocloruro de diaminobutano (1,4-DHCDB) en la arcilla C20A por espectroscopia FT-IR comprobándose que el mayor porcentaje de injerto alcanzado fue al tiempo de 120 min.

Los nanocompuestos con arcilla en general presentaron un mejor desempeño atribuido a las condiciones y el uso del ultrasonido, las muestras con su implementación fueron las que presentaron y favorecieron el grado de intercalación-exfoliación reflejado en una mayor dispersión, incremento en remoción de toxinas y en propiedades mecánicas al igual que en una ligera menor degradación térmica.

Se concluye que la compatibilidad de los elementos del nanocompuesto, así como el espacio basal y el carácter organofílico de la arcilla juegan un papel muy importante para que el grado de intercalación y exfoliación deseadas se logren en el nanocompuesto.

TRABAJO A FUTURO

1. Procesar nanocompuestos PLA/C20AM a mayores porcentajes de carga.
2. Desarrollar tela no tejida de los nanocompuestos con mejores propiedades de adsorción.
3. Estudiar la remoción de toxinas urémicas de la tela no tejida.

REFERENCIAS

- [1] Mohammadi, F., Valipouri, A., Semnani, D., & Alsahebfosoul, F. (2018). Nanofibrous tubular membrane for blood hemodialysis. *Applied biochemistry and biotechnology*, 186(2), 443-458.
- [2] Annamalai, A. (2017). *Medical management of psychotropic side effects*. Cham: Springer International Publishing.
- [3] Julka, R., & Reddy, A. (2013). Chronic Kidney Disease. In *The Perioperative Medicine Consult Handbook* (pp. 123-126). Springer, New York, NY.
- [4] L. Rees, E. Avner, W. Harmon, P. Niaudet, N. Yoshikawa, (2009). Hemodialysis In: *Pediatric Nephrology*. (pp. 1818–1834). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [5] Abidin, M. N. Z., Goh, P. S., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Hasbullah, H., Said, N., & Ng, B. C. (2016). Antifouling polyethersulfone hemodialysis membranes incorporated with poly (citric acid) polymerized multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 540-550.
- [6] Vanholder, R., De Smet, R., Glorieux, G., Argilés, A., Baurmeister, U., Brunet, P., & Descamps-Latscha, B. (2003). Review on uremic toxins: classification, concentration, and interindividual variability. *Kidney international*, 63(5), 1934-1943.
- [7] Cheng, Y. C., Fu, C. C., Hsiao, Y. S., Chien, C. C., & Juang, R. S. (2018). Clearance of low molecular-weight uremic toxins p-cresol, creatinine, and urea from simulated serum by adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 252, 203-210.
- [8] Billmeyer, E. W. (2020). *Ciencia de los polímeros*. Reverté.
- [9] Umoren, S. A., & Solomon, M. M. (2019). Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting

polymers and polymer composites/nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 104, 380-450.

[10] Singhvi, M., Zendo, T., & Sonomoto, K. (2018). Free lactic acid production under acidic conditions by lactic acid bacteria strains: challenges and future prospects. *Applied microbiology and biotechnology*, 102(14), 5911-5924.

[11] Djukić-Vuković, A., Mladenović, D., Ivanović, J., Pejin, J., & Mojović, L. (2019). Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 108, 238-252.

[12] Rao, C. S., Prakasham, R. S., Rao, A. B., & Yadav, J. S. (2008). Functionalized alginate as immobilization matrix in enantioselective L (+) lactic acid production by *Lactobacillus delbrueckii*. *Applied biochemistry and biotechnology*, 149(3), 219-228.

[13] Iturrondobeitia, M., Guraya, T., Okariz, A., Srot, V., van Aken, P. A., & Ibarretxe, J. (2017). Quantitative electron tomography of PLA/clay nanocomposites to understand the effect of the clays in the thermal stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(15).

[14] Choubisa, B., Patel, M., & Dholakiya, B. (2013). Synthesis and characterization of polylactic acid (PLA) using a solid acid catalyst system in the polycondensation method. *Research on Chemical Intermediates*, 39(7), 3063-3070.

[15] Zavrazhnov, S. A., Fomin, V. A., Beloded, L. N., & Lobaeva, T. S. (2012). Effect of polymerization conditions on the polylactic acid properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(8), 1264-1268.

[16] Haji Abdolrsaouli, M., Babaei, A., Kaschta, J., & Nazockdat, H. (2019). Polylactide/organoclay nanocomposites: The effect of organoclay types on the structure development and the kinetic of cold crystallization. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25(1), 48-58.

- [17] Abdulkhani, A., Hosseinzadeh, J., Ashori, A., Dadashi, S., & Takzare, Z. (2014). Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polymer testing*, 35, 73-79.
- [18] Zhou, Y., Lei, L., Yang, B., Li, J., & Ren, J. (2018). Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. *Polymer Testing*, 68, 34-38.
- [19] Ayana, B., Suin, S., & Khatua, B. B. (2014). Highly exfoliated eco-friendly thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid)(PLA)/clay nanocomposites using unmodified nanoclay. *Carbohydrate polymers*, 110, 430-439.
- [20] Wang, Z., Yao, Z., Zhou, J., He, M., Jiang, Q., Li, A., & Zhang, D. (2019). Improvement of polylactic acid film properties through the addition of cellulose nanocrystals isolated from waste cotton cloth. *International journal of biological macromolecules*, 129, 878-886.
- [21] Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*, 132, 368-393.
- [22] Arjmandi, R., Hassan, A., Eichhorn, S. J., Haafiz, M. M., Zakaria, Z., & Tanjung, F. A. (2015). Enhanced ductility and tensile properties of hybrid montmorillonite/cellulose nanowhiskers reinforced polylactic acid nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 50(8), 3118-3130.
- [23] Zaarei, D., Sarabi, A. A., Sharif, F., & Kassiriha, S. M. (2008). Structure, properties and corrosion resistivity of polymeric nanocomposite coatings based on layered silicates. *Journal of Coatings Technology and Research*, 5(2), 241-249.
- [24] Souza, P. M. S., Morales, A. R., Marin-Morales, M. A., & Mei, L. H. I. (2013). PLA and montmorillonite nanocomposites: Properties, biodegradation and potential toxicity. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(3), 738-759.

- [25] Molinaro, S., Romero, M. C., Boaro, M., Sensidoni, A., Lagazio, C., Morris, M., & Kerry, J. (2013). Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 113-123.
- [26] Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 902-958.
- [27] Kotal, M., & Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 51, 127-187.
- [28] Müller, C. M., Laurindo, J. B., & Yamashita, F. (2012). Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. *Carbohydrate Polymers*, 89(2), 504-510.
- [29] Buruga, K., Song, H., Shang, J., Bolan, N., Jagannathan, T. K., & Kim, K. H. (2019). A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. *Journal of hazardous materials*, 379, 120584.
- [30] Zhu, T. T., Zhou, C. H., Kabwe, F. B., Wu, Q. Q., Li, C. S., & Zhang, J. R. (2019). Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 169, 48-66.
- [31] Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34(2), 125-155.
- [32] Suvorova, Y. V., Alekseeva, S. I., Fronya, M. A., & Viktorova, I. V. (2013). Investigations of physical and mechanical properties of polymeric nanocomposites. *Inorganic Materials*, 49(15), 1357-1368.
- [33] Zhang, G., Wu, T., Lin, W., Tan, Y., Chen, R., Huang, Z., & Qu, J. (2017). Preparation of polymer/clay nanocomposites via melt intercalation under continuous elongation flow. *Composites Science and Technology*, 145, 157-164.

- [34] Sauceau, M., Fages, J., Common, A., Nikitine, C., & Rodier, E. (2011). New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide. *Progress in Polymer Science*, 36(6), 749-766.
- [35] Maniruzzaman, M., Boateng, J. S., Snowden, M. J., & Douroumis, D. (2012). A review of hot-melt extrusion: process technology to pharmaceutical products. *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- [36] Chen, J., Chen, Y., Li, H., Lai, S. Y., & Jow, J. (2010). Physical and chemical effects of ultrasound vibration on polymer melt in extrusion. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(1), 66-71.
- [37] Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- [38] Sánchez-Valdes, S., Méndez-Nonell, J., Medellín-Rodríguez, F. J., Ramírez-Vargas, E., Martínez-Colunga, J. G., de Valle, L. F. R., & García-Salazar, M. L. (2010). Evaluation of different amine-functionalized polyethylenes as compatibilizers for polyethylene film nanocomposites. *Polymer international*, 59(5), 704-711.
- [39] Vaia, R. A., Giannelis, E. P. (1997). Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25), 8000-8009.
- [40] Chen, Q., Liu, S., Zhu, R., Wu, D., Fu, H., Zhu, J., & He, H. (2018). Clay minerals derived nanostructured silicon with various morphology: Controlled synthesis, structural evolution, and enhanced lithium storage properties. *Journal of power sources*, 405, 61-69.
- [41] Rehan, M., El-Naggar, M. E., Mashaly, H. M., & Wilken, R. (2018). Nanocomposites based on chitosan/silver/clay for durable multi-functional properties of cotton fabrics. *Carbohydrate polymers*, 182, 29-41.

- [42] Yañez-Macias, R., Hernandez-Hernandez, E., Gallardo-Vega, C. A., Ledezma-Rodríguez, R., Ziolo, R. F., Mendoza-Tolentino, Y., & Gonzalez-Morones, P. (2019). Covalent grafting of unfunctionalized pristine MWCNT with Nylon-6 by microwave assist in-situ polymerization. *Polymer*, *185*, 121946.
- [43] ASTM, D. (2004). 1238-04c—Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. *Current edition approved Dec, 1*, 1-14.
- [44] Chui, Q. S. H., Franciscone, C., Baptista, J. A. F., & Rosa, D. S. (2007). An interlaboratory comparison of the melt flow index: Relevant aspects for the participant laboratories. *Polymer testing*, *26*(5), 576-586.
- [45] Ortenzi, M. A., Basilissi, L., Farina, H., Di Silvestro, G., Piergiovanni, L., & Mascheroni, E. (2015). Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via “in situ” polymerization of l-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite. *European Polymer Journal*, *66*, 478-491.
- [46] Ojijo, V., Sinha Ray, S., & Sadiku, R. (2012). Effect of nanoclay loading on the thermal and mechanical properties of biodegradable polylactide/poly [(butylene succinate)-co-adipate] blend composites. *ACS applied materials & interfaces*, *4*(5), 2395-2405.
- [47] Jeziorska, R., Szadkowska, A., Spasowka, E., Lukomska, A., & Chmielarek, M. (2018). Characteristics of Biodegradable Polylactide/Thermoplastic Starch/Nanosilica Composites: Effects of Plasticizer and Nanosilica Functionality. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.
- [48] Cabello-Alvarado, C., Reyes-Rodríguez, P., Andrade-Guel, M., Cadenas-Pliego, G., Pérez-Alvarez, M., Cruz-Delgado, V. J., & Ávila-Orta, C. A. (2019). Melt-mixed thermoplastic nanocomposite containing carbon nanotubes and titanium dioxide for flame retardancy applications. *Polymers*, *11*(7), 1204.

- [49] Najafi, N., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., & Wood-Adams, P. M. (2012). Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 554-565.
- [50] Bai, T., Zhu, B., Liu, H., Wang, Y., Song, G., Liu, C., & Shen, C. (2020). Biodegradable poly (lactic acid) nanocomposites reinforced and toughened by carbon nanotubes/clay hybrids. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151, 628-634.
- [51] Lai, S. M., Wu, S. H., Lin, G. G., & Don, T. M. (2014). Unusual mechanical properties of melt-blended poly (lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 52, 193-206.
- [52] Iturrondobeitia, M., Ibarretxe, J., Okariz, A., Jimbert, P., Fernandez-Martinez, R., & Guraya, T. (2018). Semi-automated quantification of the microstructure of PLA/clay nanocomposites to improve the prediction of the elastic modulus. *Polymer Testing*, 66, 280-291.
- [53] Cabello-Alvarado, C., Andrade-Guel, M., Pérez-Alvarez, M., Cadenas-Pliego, G., Cortés-Hernández, D. A., Bartolo-Pérez, P., & Zepeda-Pedreguera, A. (2019). Graphene nanoplatelets modified with amino-groups by ultrasonic radiation of variable frequency for potential adsorption of uremic toxins. *Nanomaterials*, 9(9), 1261.
- [54] Andrade-Guel, M., Cabello-Alvarado, C., Cruz-Delgado, V. J., Bartolo-Perez, P., León-Martínez, D., Sáenz-Galindo, A., & Ávila-Orta, C. A. (2019). Surface modification of graphene nanoplatelets by organic acids and ultrasonic radiation for enhance uremic toxins adsorption. *Materials*, 12(5), 715.
- [55] Ávila-Orta, C. A., González-Morones, P., Agüero-Valdez, D., González-Sánchez, A., Martínez-Colunga, J. G., Mata-Padilla, J. M., & Cruz-Delgado, V. J. (2018). Ultrasound-Assisted Melt Extrusion of Polymer Nanocomposites. In *Nanocomposites-Recent Evolutions*. IntechOpen.

- [56] Ávila-Orta, C. A., Quiñones-Jurado, Z. V., Waldo-Mendoza, M. A., Rivera-Paz, E. A., Cruz-Delgado, V. J., Mata-Padilla, J. M., & Ziolo, R. F. (2015). Ultrasound-assist extrusion methods for the fabrication of polymer nanocomposites based on polypropylene/multi-wall carbon nanotubes. *Materials*, 8(11), 7900-7912.
- [57] Cherifi, Z., Boukoussa, B., Zaoui, A., Belbachir, M., & Meghabar, R. (2018). Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly (GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization. *Ultrasonics sonochemistry*, 48, 188-198.
- [58] Connolly, M., Zhang, Y., Mahri, S., Brown, D. M., Ortuño, N., Jordá-Beneyto, M., & Johnston, H. J. (2019). The influence of organic modification on the cytotoxicity of clay particles to keratinocytes, hepatocytes and macrophages; an investigation towards the safe use of polymer-clay nanocomposite packaging. *Food and Chemical Toxicology*, 126, 178-191.