

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

***DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS ALTAMENTE
TENACES DE MATRIZ BIODEGRADABLE Y
REFUERZOS INORGÁNICOS***

Estudiante	<i>Ramos, Gutiérrez, Mikel</i>
Directora	<i>Zuza, Hernández, Ester</i>
Departamento	Ingeniería minera y metalúrgica, ciencia de los materiales
Curso académico	<i>2º</i>

Bilbao, 01/03/2021

Índice

Resumen	2
1. Objetivo	6
2. Estado del Arte	7
2.1. Polímero biodegradable: Polilactida	7
2.2 Refuerzos inorgánicos	11
2.2.1. Titanato de bario	11
2.2.2. Óxido de titanio	14
2.2.3. Óxido de Aluminio	16
3. Metodología	19
3.1. Técnicas de caracterización	19
3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido	19
3.1.2. Análisis termogravimétrico	21
3.1.3. Cromatografía de permeación de gel	23
3.1.4. Ensayo de tracción	25
3.2. Materiales	27
3.2.1. Preparación de las muestras	27
3.2.2. Caracterización de las muestras	27
4. Resultados y discusión	30
4.1. Sistema PLLA/BaTiO ₃	30
4.2. Sistema PLLA/TiO ₂	40
4.3. Sistema PLLA/Al ₂ O ₃	49
4.4. Comparativa de todos los sistemas	58
5. Conclusiones	65
6. Planificación	66
7. Líneas Futuras	67
8. Bibliografía	68

Resumen

En los últimos años el interés por obtener materiales biodegradables con nuevas propiedades es un tema que se encuentra en auge. Es por esto por lo que en este proyecto se ha optado por llevar a cabo un estudio que contribuya con esta preocupación tan relevante en la actualidad, mediante la adición de refuerzos inorgánicos de diferentes características, como el titanato de bario (TiBaO_3), óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de aluminio (Al_2O_3), a un material polimérico biodegradable como la poli-L-lactida (PLLA).

El objetivo de la síntesis de estos tres sistemas es determinar si se produce algún cambio en las propiedades mecánicas y físico-químicas de la poli-L-lactida. Concretamente, lo que se busca es aumentar las propiedades relacionadas con el comportamiento dúctil del PLLA. De esta manera, se lograría producir un material considerablemente adecuado para el ámbito de los implantes médicos, debido a unas buenas propiedades físicas unidas a la biodegradabilidad y biocompatibilidad de la poli-L-lactida.

Para poder determinar qué proporción de carga resulta ser óptima, la adición se llevó a cabo en diferentes porcentajes para cada uno de los tres sistemas, siendo estos: 0,1%, 0,5%, 1%, 5%, 10%. La mezcla del PLLA con cada uno de estos porcentajes de carga se ha realizado en estado fundido en una mezcladora y pasado a una inyectora, donde se obtuvieron las probetas. Para determinar las propiedades mecánicas se han sometido a un ensayo de tracción. El análisis de las propiedades térmicas se ha llevado a cabo mediante la calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico. Finalmente, para comprobar la distribución molecular de estas muestras tras su procesamiento, se ha empleado la cromatografía de permeación de gel.

Abstract

In recent years, interest in obtaining biodegradable materials with new properties has been on the rise. This is why in this project we have chosen to carry out a study that contributes to this currently relevant concern, by adding inorganic reinforcements of different characteristics, such as barium titanate (TiBaO_3), titanium oxide (TiO_2) and aluminium oxide (Al_2O_3), to a biodegradable polymeric material such as poly-L-lactide (PLLA).

The aim of the analysis of these three systems is to determine if there is any change in the mechanical properties of poly-L-lactide. Specifically, the goal is to increase the properties related to the ductile behaviour of PLLA. This would result in a material that is considerably suitable for the field of medical implants, due to its good physical properties combined with the biodegradability and biocompatibility of poly-L-lactide.

In order to determine the optimal loading ratio, the addition was carried out in different percentages for each of the three systems: 0.1%, 0.5%, 1%, 5%, 10%. The PLLA was mixed with each of these filler percentages in the molten state in a mixer and passed to an injector, where the specimens were obtained. The mechanical properties were tested by quasi-static tensile conditions. The analysis of the thermal properties was carried out using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Finally, to check the molecular distribution of these samples after processing, gel permeation chromatography was used.

Laburpena

Azken urteotan, gero eta interes handiagoa dago propietate berriak dituzten material biodegradagarriak lortzeko. Hori dela eta, proiektu honetan azterketa bat egitea erabaki da, gaur egun hain garrantzitsua den kezka horrekin laguntzeko. Horretarako, zenbait ezaugarri dituzten errefortzu ez-organikoak gaineratu dira, hala nola bario titanatoa (TiBaO_3), titanio oxidoa (TiO_2) eta aluminio oxidoa (Al_2O_3), material polimeriko biodegradagarri bati, poli-L-lactida (PLLA).

Hiru sistema horien sintesiaren helburua poli-L-laktidaren propietate mekanikoetan eta fisiko-kimikoetan aldaketarik gertatzen den zehaztea da. Zehazki, PLLAren portaera harikorrarekin lotutako propietateak interes handikoa azaltzen dira. Horrela, inplante medikoen esparrurako nahiko egokia den materiala sortzea lortuko litzateke, poli-L-laktidaren biodegradagarritasunari eta biobateragarritasunari lotutako propietate fisiko onak baititu.

Karga-erlazio optimoa zehazteko, hiru sistemetako bakoitzerako proportzio ezberdinak egin ziren: 0,1%, 0,5%, 1%, 5%, 10%. PLLA nahasi egin zen nahasgailu batean urtze egoeran errefortzu-portzentai horietako bakoitzarekin, eta injektore batean lortu ziren probetak. Propietate mekanikoak zehazteko, trakzio-saiakuntza bat egin zen. Propietate termikoen analisisa ekorketa diferentzialeko kalorimetriaren eta analisi termograbitrikoaren bidez egin zen. Azkenik, prozesatu ondoren lagin horien molekula-banaketa egiaztatzeke, gel-iragazkortasunaren kromatografia erabili zen.

1. Objetivo

La finalidad principal del desarrollo de este proyecto es el estudio de materiales compuestos de matriz polimérica biodegradable con cargas radiopacas inorgánicas de tamaño controlado para mejorar las propiedades físicas de la matriz y al mismo tiempo darle radiopacidad a este material compuesto. Con esto se busca dar con un material que presente una serie de características que potencien su implementación en el sector de los implantes médicos.

Se ha optado por usar un material polimérico, la (poli -L- lactida), a pesar de que históricamente se han empleado materiales cerámicos y metálicos, pues una rama de esta familia dispone de unas ventajas que en las otras dos no destacan, las cuales son su capacidad de degradarse en un medio fisiológico y la aptitud de ser reabsorbidos por el cuerpo humano una vez han cumplido su finalidad, suprimiendo así la necesidad de llevar a cabo una segunda intervención para extraer los implantes. Todo esto unido a unas buenas propiedades mecánicas ha provocado que en los últimos años haya crecido exponencialmente el uso de este tipo de polímeros biocompatibles y biodegradables.

El ácido poliláctico, gracias a su elevado módulo de elasticidad junto con su biodegradabilidad y biocompatibilidad, ha logrado ser con diferencia uno de los materiales poliméricos biodegradables más utilizados a nivel global. Sin embargo, también presenta una serie de desventajas a las que hay que hacer frente para poder implementar este material en nuevas aplicaciones. Entre estas se encuentran su transparencia a los rayos X, lo que dificulta el proceso postoperatorio debido a que no se puede realizar un seguimiento activo, y su elevada fragilidad, propiedad nada deseable para los requerimientos de servicio que presenta un implante quirúrgico.

Es por esto que para el desarrollo de este proyecto se plantea la adición de distintas cargas, en varias proporciones y cada una con diferentes propiedades fisicoquímicas, con el objetivo de solventar estas desventajas, y así obtener un material con unas características capaces de responder adecuadamente a las sollicitaciones propias de un implante.

2. Estado del arte

2.1. Polímero biodegradable: Polilactida

2.1.1. Generalidades de la Polilactida

Durante las últimas décadas, el empleo de materiales poliméricos se ha incrementado significativamente, adquiriendo así protagonismo en una gran variedad de sectores, como el automovilístico, aeroespacial, arquitectónico, orfebre, educacional... y especialmente en el sanitario, debido a su compatibilidad con el cuerpo humano, su biodegradabilidad y su reabsorción, optimizando así el proceso quirúrgico. Por esto, este es el sector en el que se va a centrar este proyecto.

Este tipo de materiales biocompatibles y biodegradables presentan diferentes tipos de aplicaciones, como implantes quirúrgicos, suturas, regeneración de tejidos o liberación de fármacos en zonas localizadas. ^[1,2]

Gracias a la gran versatilidad que han demostrado presentar este tipo de materiales, se comenzó a estudiar e investigar en mayor profundidad sobre todas sus variedades, ya sean naturales o sintéticas.

Los materiales poliméricos de origen natural son aquellos que existen como tal en la naturaleza. Se pueden encontrar integrados en los cuerpos de seres vivos, bien sean vegetales o animales, pueden tener una base natural como los polisacáridos, como el almidón o la quitina, y pueden situarse también en proteínas, como es el caso de la seda, el colágeno o la soja.

Al contrario, los materiales poliméricos sintéticos, son aquellos que se pueden producir bajo condiciones controladas. De esta manera, se consigue una óptima reproducción de sus propiedades tanto químicas como físicas, lo cual representa la mayor ventaja de estos frente a los formados en medios naturales. En este grupo se incluyen, por ejemplo, los poliéteres y poliésteres, entre otros.

Como ya se ha comentado, el ácido poliláctico y sus derivados, gracias a su elevado módulo de elasticidad junto con su biodegradabilidad y biocompatibilidad, ha logrado ser con diferencia uno de los materiales poliméricos biodegradables más utilizados a nivel global, pero sobre todo destaca por su papel en el sector sanitario. ^[3,4]

Este polímero presenta un grupo éster en su cadena principal, al cual se le atribuye el carácter biodegradable. Otro ejemplo de su gran versatilidad está relacionado con su proceso de sintetización. En este, se puede llevar a cabo una interrupción controlada con el fin de obstaculizar el proceso de cristalización, pudiendo obtener así el grado de cristalinidad deseado, específico para cada aplicación. ^[5]

En función del tipo de síntesis de la poli-L-lactida, se encontrarán variaciones en las temperaturas de transición, pesos moleculares distintos, diferentes propiedades físicas... Según la distribución espacial de los átomos, se pueden producir tres monómeros distintos: L-lactida, D-lactida y meso-lactida. Para el desarrollo de este proyecto se ha empleado únicamente la poli-L-lactida, cuya estructura molecular se puede observar en la figura 1.

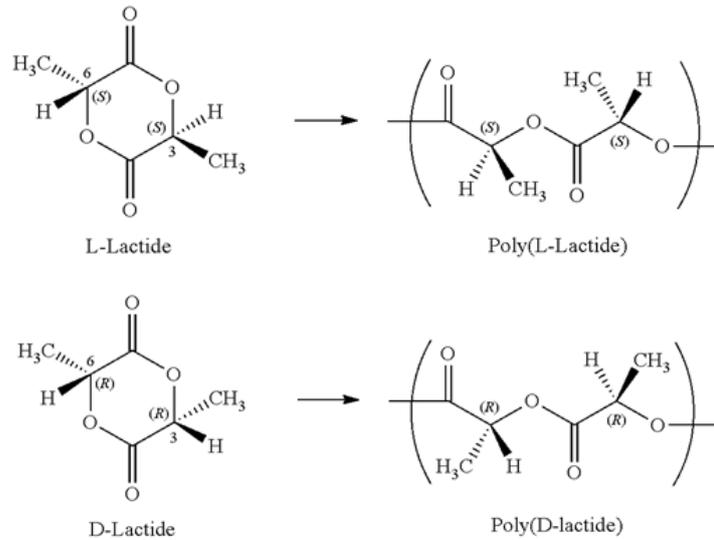


Figura 1. Estructura de la poli-L-lactida.

Como ya se ha mencionado, los implantes quirúrgicos fabricados a partir de la poli-L-lactida no son detectables por técnicas como los rayos X, pues son transparentes a este tipo de radiación. Esto es debido a la ausencia de elementos de alto peso atómico en su estructura y es, sin duda, una desventaja a solventar para optimizar la implementación de materiales biodegradables y biocompatibles en este tipo de aplicaciones sanitarias.

Con la finalidad de superar esta barrera, se han realizado estudios mezclando la polilactida con compuestos de gran peso atómico, entre los cuales los más empleados son el tungsteno, el sulfato de bario, las sales de bismuto o el tantalio. [6,7] Entre estas, las cargas que han mostrado los resultados más eficientes en cuanto a relación calidad/precio son las de sulfato de bario. Sin embargo en cuanto a propiedades se refiere, las sales de bismuto presentan una mayor densidad frente a estas, por lo que con una menor adición de carga es posible conseguir grados de opacidad similares. Gracias a esta característica, destaca su viabilidad en cuanto a la posibilidad de establecerse en el ámbito de los implantes de zonas internas. Las cargas de tungsteno, por último, son aún más densas que las sales de bismuto y las de sulfato de bario, aunque debido a su alta abrasividad es necesario tener especial cuidado a la hora de realizar el procesado, puesto que son capaces de dañar el equipamiento de transformado.

Otros estudios relacionados con la formación de sistemas compuestos mediante la adición de cargas radiopacas en materiales poliméricos sintéticos que se han llevado a cabo hasta el momento han optado por materiales poliméricos (matrices de material polimérico??) como siliconas, policloruro de vinilo, poliuretanos, fluoropolímeros o poliamidas. [7,8] Respecto a las cargas, estas varían notablemente en función de cada investigación. Lo que sí se ha podido extraer en común de todas ellas es que los porcentajes de carga que se emplean son de 0'1, 0'5, 1, 2, 5 y 10 % en peso, por lo que también serán los porcentajes que se han empleado en este proyecto. Se ha llegado a la conclusión de que estos son los rangos más óptimos debido a que en base a diferentes estudios se ha visto que para implantes de articulación una cantidad de carga superior al 15% presenta efectos negativos en la resistencia y fatiga del cemento óseo. [9]

2.1.2. Propiedades de la Polilactida

Como el ácido láctico posee una naturaleza quiral, la polilactida se puede encontrar en diferentes formas. La poli-L-lactida (PLLA), la cual es con la que se va a trabajar en este proyecto, es producto resultante de la polimerización de la L,L-lactida (también conocida como L-lactida), y el PDLA (poli-D-lactida).^[10]

Estas variedades del PLA van desde el estado vítreo amorfo hasta el semicristalino, llegando incluso en ocasiones hasta el altamente cristalino. Sus transiciones vítreas se encuentran sobre los 60-65 °C, las temperaturas de fusión entre el rango de 130-180 °C y sus módulos de tracción entre los 2,7 y 16 GPa, en función de su cristalinidad^[11,12,13]. El PLA es capaz de resistir el calor hasta una temperatura de unos 110 °C. Las propiedades mecánicas básicas del PLA, por lo general, se encuentran situadas entre las del poliestireno y el PET^[11]. Se puede aumentar la temperatura de fusión del PLLA en 40-50 °C y su temperatura de deflexión térmica desde los 60 °C hasta los 190 °C mezclándolo físicamente con su otra variedad, el PDLA. El PDLA y el PLLA forman un estereocomplejo muy regular con una mayor cristalinidad.

La estabilidad de la temperatura se incrementa al utilizar una mezcla 1:1, pero incluso con menores concentraciones, del 3 al 10% de PDLA, sigue existiendo una mejora significativa. El proceso de biodegradación del PDLA resulta más lenta que la del PLA.

Con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas de ambas variedades del PLA, se han sometido a diferentes procesos, como la adición de agentes nucleantes, la extensión de la cadena^[20,21], la formación de compuestos con fibras o nanopartículas^[17,18,19], y la introducción de estructuras de reticulación.^[14,15,16]

El ácido poliláctico al igual que la mayoría de los plásticos, tiene la capacidad de transformarse en fibra, sometiéndose a procesos convencionales de hilatura en fusión y en película. El PLA dispone de propiedades mecánicas similares a las del polímero PETE, aunque su temperatura máxima de servicio continuo es notablemente menor. Debido a su alta energía superficial, resulta fácil de emplear en tecnologías de modelado por deposición continua (FDM), siendo así el material más utilizado en el campo de la impresión 3D^[22].

El PLA es soluble en una serie de disolventes orgánicos^[23], entre los cuales el más interesante resulta ser el etilacetato, debido a su facilidad de acceso y a su bajo riesgo de uso. El filamento de PLA empleado en la impresión 3D se disuelve cuando se empapa en este disolvente, por lo que lo convierte en un compuesto realmente útil para limpiar los cabezales de los extrusores de impresión 3D o para eliminar los soportes de PLA. El acetato de etilo posee un punto de ebullición lo suficientemente bajo como para alisar el PLA en una cámara de vapor, de una manera similar al empleo de vapor de acetona para alisar el ABS. Otro disolvente que resulta ser más seguro que este es, por ejemplo, el carbonato de propileno, aunque es más difícil de adquirir de manera comercial.

2.1.3. Producción de la Polilactida

Por lo general, el monómero se fabrica en base a almidón vegetal fermentado, como el que se puede encontrar en la yuca, la caña de azúcar, la remolacha o la pulpa del maíz, la cual es la más consumida. Varias rutas industriales permiten obtener PLA de alto peso molecular, que es el más utilizable en condiciones de servicio real. Se emplean dos monómeros principales: el ácido láctico y la lactida. El proceso más frecuente para la obtención del PLA es la polimerización de apertura de anillo de la lactida mediante catalizadores metálicos, en solución o en suspensión. La reacción catalizada por metales es más propensa a provocar la racemización del PLA, reduciendo así su estereoregularidad frente al material de partida [24]

Otra manera de producir PLA puede ser la condensación directa de monómeros de ácido láctico. Este proceso debe realizarse a menos de 200 °C pues, por encima de esa temperatura, se genera el monómero de lactida favorecido entrópicamente. Esta reacción produce un equivalente de agua por cada paso de condensación, conocida como esterificación. Es necesaria la eliminación de agua para generar especies de alto peso molecular, pues la reacción de condensación es reversible y está sujeta a un equilibrio. Mediante estos procesos, se pueden llegar a obtener pesos moleculares de hasta 130 kDa. Existe la posibilidad de conseguir pesos moleculares aún mayores si se cristaliza cuidadosamente el polímero crudo a partir de la masa fundida. Los grupos finales de ácido carboxílico y alcohol se concentran así en la región amorfa del polímero sólido, por lo que pueden reaccionar. De este modo se pueden obtener pesos moleculares de 128-152 kDa [24].

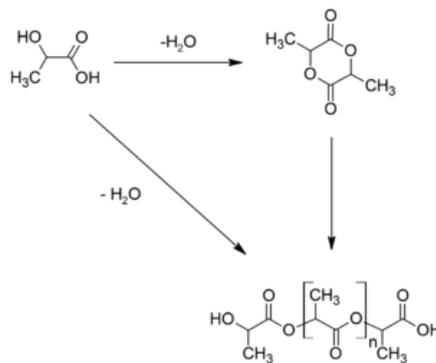


Figura 2. Reacción para la producción del PLA.

2.1.4. Aplicaciones de la Polilactida

Los modelos sólidos fabricados mediante deposición fundida en PLA pueden ser encajados en materiales de moldeo parecidos al yeso, y luego calentados en un horno, de modo que el vacío resultante puede ser llenado con metal fundido. A este proceso se le conoce como "fundición perdida de PLA", el cual es un tipo de fundición inversa [25].

El PLA se emplea como implante médico en forma de anclajes, tornillos, placas, clavos, varillas y además como malla puede degradarse en ácido láctico inocuo [26]. En función del tipo de PLA utilizado, estos modelos pueden descomponerse dentro del cuerpo en un plazo de 6 meses a 2 años. Este proceso de degradación gradual es deseable para una estructura que actúa como soporte, pues transfiere gradualmente la carga al cuerpo, como por ejemplo al hueso, a medida que esa zona se va curando. Existen diversos estudios en los que se ha investigado sobre las características de resistencia de los implantes de PLA y PLLA, por lo que se dispone de una buena documentación [27].

El PLA también puede utilizarse como material de embalaje descomponible, y puede fabricarse a través de diferentes métodos, como por fundición, moldeado por inyección o hilado. Es muy habitual la producción de vasos y bolsas con este material. Cuando se encuentra en forma de película, se encoge al aplicar calor, lo que permite su uso en túneles de retracción. Sus características son muy útiles para fabricar envases de relleno suelto, bolsas de compost, envases alimentarios y vajillas desechables. En forma de fibras y telas no tejidas, el PLA también tiene muchos usos potenciales. Entre ellos se encuentran la tapicería, la producción de prendas desechables, toldos, e incluso productos de higiene femenina y pañales. Debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad, este material también ha despertado un gran interés como andamio polimérico para la administración de fármacos.

El PLLA racémico y regular presenta una baja temperatura de transición vítrea, característica que no es deseable debido a que limita su posibilidad de uso. Un estereocomplejo de PDLA y PLLA, en cambio, presenta su transición vítrea en una temperatura más alta, lo que le confiere mayor resistencia mecánica [28]. Este último presenta una amplia gama de aplicaciones en diferentes ámbitos, como la producción de camisetas tejidas, bandejas microondables o aplicaciones de relleno en caliente. Esta mezcla también dispone de una buena estabilidad de forma y transparencia visual, lo que la hace útil para la fabricación de envasado de gama baja.

2.2. Refuerzos inorgánicos

2.2.1. Titanato de bario (TiBaO₃)

2.2.1.1. Generalidades del Titanato de bario

En la Segunda Guerra Mundial, surgió la necesidad de reemplazar los condensadores de mica, pues estos presentaban una elevada fragilidad, lo que fomentó el estudio de materiales cerámicos basados en óxidos de titanio. Así, se empezaron a llevar a cabo diferentes investigaciones, en las que se observaron anomalías de carácter dieléctrico en circonatos y titanatos de iones alcalinotérreos, acabando finalmente por descubrir el carácter ferroeléctrico del titanato de bario.

Así con el tiempo, el titanato de bario se ha convertido en uno de los materiales electrocerámicos clásicos. Tal fue el auge por estudiarlo y desarrollarlo, que fue el primer material ferroeléctrico cerámico capaz de producirse en grandes series para distintas aplicaciones dentro del sector de los componentes electrónicos. Gracias a su elevada constante dieléctrica y a sus bajas pérdidas dieléctricas, se ha convertido en un material fundamental para la fabricación de condensadores cerámicos multicapa. Mediante la adición de agentes dopantes, adquiere la capacidad de volverse semiconductor. Además, según como sean los bordes de grano, y realizando modificaciones específicas y controladas de las propiedades de los granos, se pueden lograr propiedades muy interesantes implementables en diferentes aplicaciones [29]. Sin embargo, aún queda por investigar ciertos aspectos relacionados con las propiedades químicas y físicas que rigen el comportamiento del material. Esto se debe a que los constantes estudios sobre su procesamiento siguen aportando nuevos datos que sugieren revisar algunas de las investigaciones realizadas anteriormente [30].

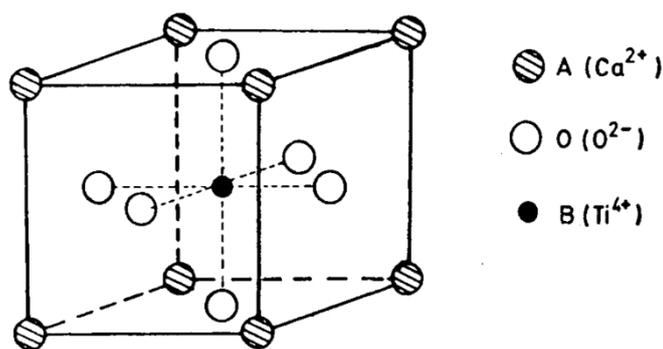


Figura 3. Estructura del titanato de bario.

2.2.1.2. Propiedades del Titanato de bario

El titanato de bario se puede sintetizar mediante el método sol-hidrotérmico, el cual es relativamente sencillo en comparación con otros ^[31]. La reacción se produce mediante la sinterización en fase líquida. Los cristales individuales son capaces de crecer a unos 1100 °C a partir de fluoruro de potasio fundido ^[32]. Normalmente se incorporan otros materiales que funcionan como agentes dopantes. Un ejemplo de estos es el Sr, que se añade con la finalidad de formar soluciones sólidas con titanato de estroncio. Éste reacciona con el tricloruro de nitrógeno, produciendo así una mezcla verdosa y gris.

Se han llevado a cabo muchas investigaciones para estudiar la relación entre la morfología de las partículas y las propiedades de material. Se conoce que el titanato de bario presenta un crecimiento anormal del grano, en el que crecen grandes granos facetados en una matriz de otros más finos, lo que conlleva significativas implicaciones en la densificación y las propiedades físicas del material ^[33]. En diferentes investigaciones, se ha constatado que la agregación de titanato de bario al estaño produce un material que presenta una rigidez viscoelástica mayor que la del diamante. El titanato de bario dispone de dos transiciones de fase en las que cambia la forma y el volumen del cristal. Este cambio de fase da paso a compuestos en los que los titanatos de bario poseen un módulo de Young negativo, lo que se traduce en un desplazamiento en la dirección opuesta cuando se ejerce una fuerza sobre las inclusiones, generando así un aumento de la rigidez del compuesto ^[34].

El titanato de bario es insoluble en agua, aunque puede ser atacado por el ácido sulfúrico, al igual que la mayoría de óxidos. Su intervalo de temperatura ambiente es de 3,2 eV, aunque puede elevarse aproximadamente a unos 3,5 eV cuando se reduce el tamaño de las partículas a unos 15 a 7 nm. ^[35]

2.2.1.3. Estructura del Titanato de bario

Presenta cuatro simetrías cristalinas en función de la temperatura, y yendo de alta a baja, se califican de esta manera: cúbicas, tetragonales, ortorrómbicas y romboédricas. A excepción de la fase cúbica, todas ellas tienen presente el efecto ferroeléctrico tan característico. Esta fase cúbica propia de la alta temperatura es la más simple de representar, pues consiste en unidades de TiO_6 octaédricas regulares que comparten las esquinas y que definen un cubo con vértices O y bordes Ti-O-Ti. Las fases de simetría inferior se estabilizan a temperaturas más bajas, e involucran el movimiento del Ti^{4+} a posiciones descentradas. Las propiedades tan características de este material brotan del comportamiento cooperativo de las distorsiones del Ti^{4+} . ^[36]

2.2.1.4. Aplicaciones del Titanato de bario

El titanato de bario es el material ferroeléctrico sobre el que se han realizado un mayor número de estudios, debido a que es considerablemente llamativo si se observa desde el punto de vista de su implementación en aplicaciones prácticas. La primera característica que lo demuestra, es su estabilidad química y física. Además, dispone de propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y ligeramente superior a esta. Y finalmente, ya que es capaz de prepararse y utilizarse fácilmente en forma de muestras cerámicas policristalinas.

Como ya se ha mencionado, esta cerámica dieléctrica es muy empleada en condensadores, presentando valores de constante dieléctrica considerablemente altos, llegando a los 7.000 - 15.000 en estrechos rangos de temperatura.

También se suele usar mucho en micrófonos y otros transductores. Los cristales individuales de titanato de bario, a temperatura ambiente, presentan una polarización espontánea que oscila entre 0,15 C/m² en estudios anteriores,^[37] y 0,26 C/m² en publicaciones más recientes^[38]. Estas diferencias están vinculadas con el proceso de crecimiento, pues los cristales de flujo anterior presentan una menor pureza que los actuales, cultivados con la técnica de Czochralski,^[39] por lo que poseen una mayor polarización espontánea y una mayor temperatura de Curie.

El titanato de bario policristalino resulta ser un material de gran utilidad en termistores y sistemas de calefacción eléctrica autorregulados, pues posee un coeficiente de resistencia a la temperatura positivo. Los cristales de titanato de bario se usan mayormente en aplicaciones de óptica no lineal. Para aplicaciones fotorrefractivas, el titanato de bario se suele dopar con otros elementos, como por ejemplo el hierro.

Al elaborar finas películas de titanato de bario, estas manifiestan una modulación electro-óptica a frecuencias superiores a 40 GHz^[40]. Las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas de este material también se pueden implementar en algunos tipos de sensores no refrigerados para cámaras térmicas.

En cuanto a los vehículos eléctricos, el polvo de titanato de bario de alta pureza se ha reconocido como un elemento clave, pues es uno de los principales componentes de los nuevos sistemas de almacenamiento de energía de estos condensadores de titanato de bario que se han mencionado.

2.2.2. Óxido de Titanio (TiO₂)

2.2.2.1. Generalidades del Óxido de Titanio

El óxido de titanio es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos, los cuales se denominan rutilo, anatasa y brookita [41]. En las fases rutilo y anatasa, presenta el comportamiento de un semiconductor, gracias al cual están presentes en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas [42]. El óxido de titanio se constituye a partir de minerales que se pueden encontrar en rocas ígneas, como óxidos de Fe-Ti o perovskitas (TiBaO₃), y se forma sustituyendo al hierro en algunas especies de silicatos como los olivinos y piroxenos [43,44]. La estructura cristalina del rutilo se suele detallar a través de cadenas de octaedros donde el átomo de titanio se localiza en el centro de la celda unitaria, y se encuentra acotado por seis átomos de oxígeno. En la fase rutilo, cada octaedro está en contacto con diez octaedros limítrofes, dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno, y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno [45].

Debido a sus propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas, este óxido es uno de los semiconductores cerámicos más estudiado dentro de los procesos de oxidación avanzada. Estas propiedades lo definen como uno de los óxidos que presenta un mayor impacto en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, degradación de azo-colorantes y degradación de compuestos orgánicos clorados [45,46]. Además de sus cualidades fotoconductoras, sus propiedades estructurales y texturales, junto con su cristalinidad, ejercen un rol importante dentro de cualquier proceso catalítico [47,48].

En un principio, la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas está relacionada con una deseable área específica, y en el caso del TiO₂, viene dada por la buena estabilización de su fase anatasa [49]. Por esto, se conjetura con que soportes mesoporosos del tipo TiO₂ tienen amplias posibilidades de ser aspirantes prometedores para el campo de la fotocatalisis, gracias a su alta área específica y a la conveniente transferencia de masa que pudiera darse dentro de sus mesoporos.

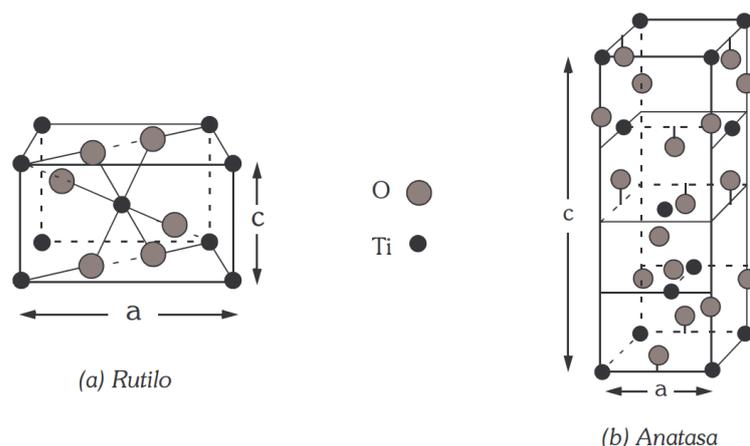


Figura 4. Estructuras Rutilo y Anatasa del óxido de titanio.

2.2.2.2. Propiedades del Óxido de Titanio

La composición química, la textura, la homogeneidad y el proceso de preparación son variables que van directamente relacionadas con las propiedades de este tipo de mezcla de óxidos ^[50]. El óxido de titanio resulta ser un buen pigmento blanco, pues refleja prácticamente toda la radiación electromagnética. Tiene la capacidad de conservar su color pese a mantenerse prolongadamente a la radiación solar, ya que absorbe la luz ultravioleta. Este óxido es muy estable químicamente, es capaz de disolverse en ácido sulfúrico y fluorhídrico, no es atacado por compuestos inorgánicos u orgánicos, y presenta un carácter anfótero.

Comúnmente se emplea el proceso de hidrólisis de llama elaborado por la empresa Degussa para producir este material. En este, el tetracloruro de titanio reacciona con agua en presencia de una llama H₂/O₂, obteniendo así un compuesto formado por un 80% de fase anatasa y un 20% fase rutilo.

Es tal la producción de este material que de media se venden cuatro millones de toneladas al año, siendo el pigmento blanco más producido a nivel mundial. La industria de la pintura y los plásticos son los principales consumidores de este compuesto. Además, con su producción, también se originan una serie de productos derivados, generando 3,8 toneladas de estos por cada tonelada de óxido de titanio. Normalmente estos derivados son reciclados, aunque algunos de ellos también son transformados en elementos que se emplearán como materia prima en otros sectores.

2.2.2.3. Aplicaciones del Óxido de Titanio

Gracias a su capacidad para la oxidación avanzada, su alta estabilidad, su actividad fotocatalítica y su bajo coste, este óxido es ampliamente empleado en la fotocatalisis ambiental, para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire o de compuestos orgánicos en sistemas acuosos ^[50].

Es un componente muy usado en toda la industria química. ^[51] Sus pigmentos se emplean mayormente para la producción de papel, tintas de impresión, pinturas y plásticos. Es de los más consumidos mundialmente, pues proporciona protección, opacidad y una brillante blancura a los productos finales. ^[52] También tiene presencia en las artes gráficas, pues se pueden obtener pigmentos con espesores muy pequeños y finos, ideales para este ámbito. Además, cabe destacar su capacidad como agente blanqueador y opacador en esmaltes de porcelana, proporcionando una gran resistencia a ácidos, dureza y un acabado final brillante.

Respecto al sector energético, en la Universidad tecnológica de Nanyang en Singapur documentaron el uso de un gel de un compuesto de óxido de titanio e hidróxido de sodio en el ánodo de una batería. Así, concluyeron que esta se podía recargar hasta en un 70% de su capacidad máxima en apenas dos minutos, y que se podrían llevar a cabo hasta 10.000 ciclos de recarga, dotándola de una vida útil de unos veinte años, una cifra que multiplica por diez la de las baterías litio-ion que se usan a día de hoy. Este fue el comienzo del origen de las baterías de carga ultrarrápida. El equipo de investigación que realizó este estudio logró descubrir una manera de transformar el óxido de titanio de forma esférica a minúsculos nanotubos, los cuales son mil veces más delgados que el diámetro de un pelo humano ^[53]. Esto podría resultar en la gran innovación que despegue este sector de baterías eléctricas.

A parte del eléctrico, estos son tres de los ámbitos en los que más destaca:

Plásticos: Gracias a sus propiedades, permiten minimizar los efectos hostiles provocados por la exposición a la luz, como la fragilidad y la decoloración. De esta manera, el óxido de titanio se emplea con el objetivo de prolongar la vida útil de los productos fabricados de plásticos y cauchos.

Pinturas: Su capacidad opacante y su alto nivel de estabilidad permite aumentar considerablemente la perdurabilidad de las pinturas o revestimientos. Debido a su capacidad de mantener el color y su bajo coste, ha reemplazado a los demás pigmentos blancos que se usaban en el mercado.

Industria alimentaria y farmacéutica: Gracias a ser un material opaco y por lo tanto absorber la radiación, protege de la degradación de que luz puede causar en productos como jarabes y otros medicamentos similares, por lo que es ampliamente usado en esta industria. El mismo proceso ocurre con los productos propios de la industria alimentaria.

2.2.3. Óxido de Aluminio (Al_2O_3)

2.2.3.1. Generalidades del Óxido de Aluminio

El óxido de aluminio, también conocido como alúmina, es una sustancia cristalina sintética obtenida a partir de un mineral natural, la bauxita. Sin embargo, también se puede encontrar en la naturaleza en su fase polimórfica cristalina $\alpha-Al_2O_3$ como el mineral corindón, cuyas variedades constituyen el rubí y el zafiro, unas piedras preciosas.

La electrólisis de este óxido tuvo una relevancia significativa en el proceso de investigación del aislamiento del aluminio, el cual se llevó a cabo por Humphry Davy en 1808. Tras aplicar ciertas adecuaciones a esa técnica, se llegó al método actualmente utilizado para la obtención de aluminio.

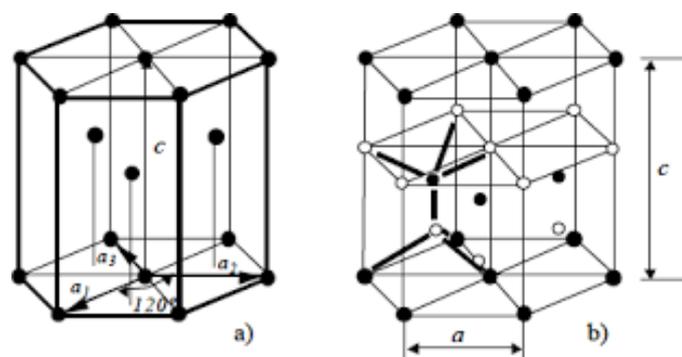


Figura 5. Estructura del óxido de aluminio.

2.2.3.2. Propiedades del Óxido de Aluminio

El Al_2O_3 , a pesar de ser un aislante eléctrico, posee una conductividad térmica relativamente alta teniendo en cuenta que se trata de un material cerámico ($30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), y es insoluble en agua. Cuando se encuentra en su forma cristalina más usual, denominada corindón, dispone de una dureza tan elevada que resulta un material idóneo para su empleo como abrasivo y como componente de herramientas de corte ^[54].

Este óxido se encarga de la resistencia a la intemperie del aluminio metálico, a pesar de que este último se oxida con mucha facilidad. Esta resistencia es debida a que el aluminio es muy reactivo con el oxígeno atmosférico, formando una fina capa de pasivación de óxido de aluminio, de aproximadamente 4 nm de espesor. Esto ocurre en cualquier superficie de aluminio que se encuentre expuesta a la atmósfera en tan solo unos cientos de picosegundos ^[55]. A través de un proceso conocido como anodizado, existe la posibilidad de mejorar tanto las propiedades como el grosor de esta capa de óxido. Se suele aprovechar también esta propiedad en la producción de aleaciones de aluminio, como por ejemplo los bronce de aluminio, para aumentar la resistencia a la corrosión de estas. El óxido de aluminio que se genera mediante el proceso de anodizado tiende a ser amorfo, aunque a través de procesos de oxidación asistida por descarga, como puede ser la oxidación electrolítica por plasma, dan lugar a una proporción notable de óxido de aluminio cristalino en el revestimiento, por lo que la dureza que se obtiene mediante esta técnica es mayor.

2.2.3.3. Estructura del Óxido de Aluminio

La fase más habitual en la que se presenta el óxido de aluminio cristalino se denomina corindón, que es también la forma más estable termodinámicamente hablando ^[56]. Los aniones de oxígeno, junto con los cationes de aluminio, forman una estructura hexagonal compacta, llenando dos tercios de los intersticios octaédricos. Refiriéndose a su cristalografía, el corindón adopta una red trigonal de Bravais que posee un grupo espacial $R\bar{3}c$.

Aunque este óxido también puede encontrarse en otras fases: la hexagonal χ , la ortorrómbica κ , la monoclinica θ , y la fase δ , la cual puede ser ortorrómbica o tetragonal ^[57]. Cada una de estas, posee una estructura y unas propiedades cristalinas únicas, aunque es la fase cúbica $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la que se ha implementado en mayor medida en aplicaciones técnicas importantes.

Cuando este material se encuentra a una temperatura cercana a la de su punto de fusión, es prácticamente tetraédrico, pues $\frac{2}{3}$ de los cationes de aluminio están cercados por 4 aniones de oxígenos limítrofes, $\frac{1}{3}$ se encuentra coordinado, y una fracción muy pequeña está en forma octaédrica ^[58]. En torno al 80% de los aniones de oxígeno se comparten entre tres poliedros de Al-O, mientras que casi todas las conexiones interpoliédricas se encuentran compartidas en las esquinas, dejando al porcentaje restante distribuidas en los bordes. Tras el desglose de los octaedros al darse la fusión, se da un aumento de volumen significativo, de en torno al 20%. Su densidad en ese punto es de unos $2,93 \text{ g/cm}^3$. ^[59]

2.2.3.4. Proceso de Producción del Óxido de Aluminio

El método más empleado por la industria para producir alúmina a partir de la bauxita es el proceso Bayer. En este, se necesitan dos toneladas de alúmina para producir una tonelada de aluminio, y el aluminio es un material ampliamente utilizado en diversos sectores, por lo que se mueven grandes cantidades de este óxido.

En esta técnica, la bauxita se lava, pulveriza y disuelve en hidróxido de sodio, más conocido como sosa cáustica, a valores altos de temperatura y presión. Como resultado se obtiene un líquido el cual contiene una disolución de aluminato de sodio, junto con residuo producido por la bauxita, rico en silicio, hierro y titanio, denominado barro rojo. Estos se van quedando depositados en el fondo del interior del tanque, por lo que posteriormente han de ser eliminados.

Esta solución de aluminato de sodio se clarifica, y se bombea hacia el interior de un precipitador. En este, se agregan partículas de alúmina con el objetivo de inducir la precipitación de partículas de alúmina puras una vez el líquido se haya enfriado. Una vez estas partículas se encuentren depositadas en el fondo del precipitador, se procede a extraerlas para seguidamente introducirlas en un horno y someterlas a 1100 °C, con la finalidad de evaporar el agua que contienen, generada en el proceso de cristalización. Como resultado, se obtiene un polvo blanco, el cual ya es alúmina pura.

2.2.3.5. Aplicaciones del Óxido de Aluminio

La industria del aluminio primario, sector al que va destinado gran parte de la alúmina que se produce, la emplea principalmente como materia prima para la producción de aluminio metálico. Aún así, aún hay una gran variedad de ámbitos en los que la alúmina resulta ser un material más que adecuado, debido principalmente a sus buenas propiedades a altas temperaturas, a sus buenas características tribológicas y a su elevada dureza, propiedades propias de un material cerámico. Así pues, la alúmina se puede utilizar como:

- Aislante térmico y eléctrico para la parte superior de cubas electrolíticas.
- Absorción de emisiones provenientes de las cubas.
- Revestimiento protector para evitar la oxidación de los ánodos de carbón.
- Para el secado del aire comprimido debido a su capacidad para absorber agua.
- Prótesis dentales, estructura de coronas y puentes, pues proporcionan una gran dureza y resistencia, unido a un bajo peso y un buen acabado estético por su color blanco.
- En molinos de bolas utilizada para preparar esmaltes u otros materiales cerámicos.
- Aislante eléctrico en bujías de vehículos de gasolina.
- Abrasivo procesos industriales de acabado, pulido, mecanizado por ultrasonidos...

3. Metodología

3.1. Técnicas de Caracterización

3.1.1. Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, (DSC), se trata de una técnica experimental dinámica que posibilita la determinación de la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando esta es conservada prolongadamente a una temperatura constante durante un determinado tiempo, o bien cuando esta es calentada o enfriada a una velocidad constante en un intervalo específico de temperaturas. Esta técnica se ha catalogado como una de las más relevantes en el campo de la ciencia de materiales, gracias a su alto grado de sensibilidad y a su capacidad de analizar los datos de una manera rápida. [60]

Es bien conocido pues, que el entendimiento de la estabilidad térmica de una sustancia, así como una exhaustiva caracterización de sus transiciones, resulta de especial interés en los materiales que poseen una potencial aplicación en el campo de la industria.

Para llevar a cabo esta técnica, se necesitan dos cápsulas. En una de ellas se ha de introducir la muestra que se quiere analizar, y en la otra por lo general se encuentra vacía, y es denominada referencia. Para producir el cambio de temperatura, se utilizan unos calefactores, y el propio sistema de la máquina se encarga de registrar si se producen diferencias de temperatura. En caso de que se diera una diferencia, los calefactores se corrigen de manera automática de modo que la temperatura vuelva a ser la misma en las dos cápsulas. Esto es, cuando se produce un proceso de variación de temperatura, ya sea endotérmico o exotérmico, el equipo regula la energía en la justa medida para que ambas cápsulas se encuentren en las mismas condiciones. Por norma general, se puede afirmar que todas las transiciones en las que se produzca una variación de energía es medible mediante el DSC. [61]



Figura 6. Ejemplo de un equipo DSC.

3.1.1.1. DSC de Flujo de Calor

Con el empleo de este DSC, ha de integrarse la curva ΔT_{ref} para lograr obtener los cambios en el flujo de calor. Para llevar a cabo un análisis experimental con este equipo, se han de colocar la referencia y la muestra en un portamuestras que dispone de sensores de temperatura incorporados, los cuales realizarán la medición de temperatura de ambos crisoles. Todo esto se encuentra dentro de un horno en el que se controla la temperatura continuamente. ^[62]

Al contrario que el diseño habitual que suele tener este equipo, la característica principal que diferencia a este tipo de DSC es la disposición de los sensores de temperatura, los cuales se encuentran en una posición vertical y rodean un calentador planar. Esta configuración da la posibilidad de disponer de una estructura muy compacta, ligera y de baja capacidad de calor junto con la plena eficacia de un horno DSC convencional. ^[63]

3.1.1.2. Detección de Transiciones de Fase

El funcionamiento principal de esta técnica se basa en que, si la muestra sufre cualquier tipo de transformación física, como un transición de fase, el equipo hace que fluya más o menos calor que al crisol de referencia, para así lograr mantener ambos a la misma temperatura. El factor que decide si es necesario hacer fluir más o menos calor es si el proceso es endotérmico o exotérmico, esto es; si tenemos la muestra en estado sólido y se va fundiendo y transformando en líquido, fluirá más cantidad de calor hacia la muestra para aumentar su temperatura a la par que la referencia. Esto se debe a que esta transición de sólido a líquido es un proceso endotérmico, por lo que la muestra absorbe calor.

Así pues, la muestra también es capaz de sufrir procesos exotérmicos, como puede ser la cristalización. En este, al contrario que el anterior, se necesita menos calor para elevar la temperatura de la muestra y que se encuentre a la par que la referencia.

Cuando se da esa diferencia de flujo de calor entre la referencia y la muestra, los calorímetros son capaces de medir la cantidad de calor liberado o absorbido mientras suceden estas transiciones. También es capaz de detectar modificaciones físicas más tenues, como puede ser la transición vítrea. Este equipo se emplea con mucha frecuencia en ámbitos industriales como instrumento de control de calidad, pues permite evaluar la pureza de las muestras y observar el proceso de curado de polímeros ^[64,65,66].

3.1.1.3. Curvas DSC

Tras llevar a cabo el análisis de una muestra, el equipo ofrece como resultado una curva de flujo de calor frente a tiempo y frente a temperatura. En esta, existen una serie de picos o áreas, las cuales representan dos interpretaciones diferentes, las cuales indican si el proceso es endotérmico o exotérmico. En función del tipo de tecnología empleada, el pico que se refiere a una reacción exotérmica, por ejemplo, puede ser negativo o positivo.

Mediante estas áreas presentes en la curva de flujo de calor, se puede calcular la entalpía de transición de fase. Esta se obtiene a través de la integración del pico correspondiente a cada transición, y se puede expresar mediante esta ecuación: $\Delta H = KA$.

donde ΔH es la entalpía de transición, K es la constante calorimétrica, y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica puede variar de un equipo a otro, y se puede determinar analizando una muestra ya caracterizada, de la que se conozcan sus entalpías de transición.

3.1.1.4. Ejemplo en Polímeros

Esta técnica se emplea de una manera habitual, y en una amplia variedad de aplicaciones. Es un método de análisis térmico fidedigno, rápido de poner en marcha, y el equipo también resulta fácil de calibrar.

En términos generales, el uso que más se le da al DSC es la determinación de transiciones térmicas de polímeros. Entre estas transiciones, las más relevantes son la temperatura de transición vítrea, la de cristalización y la de fusión.

Así, gracias a los datos que aportan estas transiciones térmicas, se pueden comparar materiales, aunque sí es cierto que las transiciones por sí mismas no son capaces de reconocer de manera específica la composición del material a analizar. Es por esto que esta técnica se complementa con otras, como por ejemplo con la espectroscopía por infrarrojos o con el análisis termogravimétrico.

El porcentaje que posee un polímero de parte cristalina se puede estimar a través de los picos tanto de cristalización como de fusión de la curva que presenta el DSC, empleando los calores de fusión y cristalización de referencia que se pueden encontrar en la bibliografía [67]. El DSC también ofrece la posibilidad de analizar la degradación térmica del material, utilizando un enfoque como el de la temperatura contra el tiempo de inicio de oxidación, Sin embargo, de esta manera existe el riesgo de contaminar la célula del DSC, lo que puede resultar problemático. Por esto para este estudio, el DSC se ayuda de otras técnicas como por ejemplo la cromatografía por permeación de gel.

3.1.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es también una técnica de análisis térmico. En esta, se va aplicando un gradiente de temperatura a la par que se van tomando mediciones constantes de la masa de la muestra. Con estas mediciones, se obtiene información relativa tanto a fenómenos físicos que ocurren en el material, como las transiciones de fases ya mencionadas, la desorción y adsorción, como a fenómenos químicos, como por ejemplo la descomposición térmica, la quimiorreacción y las reacciones de gases sólidos como la reducción o la oxidación [68].



Figura 7. Ejemplo de un equipo TGA.

3.1.2.1. Analizador Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se lleva a cabo en un equipo llamado analizador termogravimétrico. Este analizador realiza mediciones de forma continua a la par que se va modificando a través del tiempo la temperatura de la muestra. Los valores principales que toma este equipo son la masa, la temperatura y el tiempo, a partir de los cuales se pueden obtener otra serie de medidas.

El analizador termogravimétrico clásico está formado por una balanza de precisión que posee un platillo donde se sitúa la muestra, y todo ubicado dentro de un horno cuya temperatura es controlable. Generalmente, la temperatura se va aumentando a una velocidad constante, aunque también puede hacerse en base a una pérdida de masa constante, provocando así la reacción térmica. Este se puede dar en diferentes tipos de atmósfera, como al aire libre, en gas inerte, en vacío, o con gases oxidantes o reductores entre otras, y también se puede realizar bajo diferentes tipos de presiones.

Todos los datos que se recogen cuando tiene lugar una reacción térmica, se recopilan en un gráfico que representa el porcentaje de masa inicial frente a la temperatura o el tiempo en el eje opuesto. A este gráfico también se le denomina como la curva TGA. Para la determinación de los puntos de inflexión, los cuales aportan la información necesaria para una interpretación exhaustiva, se obtienen derivando la primera curva TGA. El objetivo más habitual por el que se suele realizar este análisis experimental es la caracterización de materiales a través del estudio de los patrones de descomposición característicos. Resulta ser una técnica fundamentalmente útil sobre todo para el análisis de materiales poliméricos de todo tipo, ya sean termoestables, termoplásticos o elastómeros.

3.1.2.2. Tipos de análisis en el TGA

Existen tres tipos diferentes de termogravimetría:

- Termogravimetría isotérmica o estática, en la que se lleva a cabo un registro del peso de la muestra en función del tiempo a temperatura constante.
- Termogravimetría cuasi estática, en la que se aumenta la temperatura de la muestra en escalones secuenciales separados por intervalos isotérmicos, durante los cuales la masa de la muestra llega a alcanzar la estabilidad, antes de que se produzca el inicio de la próxima rampa de temperatura.
- Termogravimetría dinámica, donde la muestra se calienta en un ambiente en el que su temperatura varía de forma lineal.

3.1.2.3. Aplicaciones del TGA

Este equipo se puede utilizar para la evaluación de la estabilidad térmica del material a analizar. Si la muestra es térmicamente estable, no se contempla ninguna variación de la masa. Si esta pérdida de masa es prácticamente inexistente, la pendiente de la curva TGA será prácticamente nula. Con la información de este trazado, también se puede conocer la máxima temperatura de servicio del material, a partir de la cual este empieza a degradarse. La mayor parte de los polímeros presentan una temperatura de fusión o degradación de unos 200 °C, aunque hay un grupo que son térmicamente estables, por lo que tienen la capacidad de soportar rangos de temperatura de en torno a 300 °C cuando se encuentran al aire, y sobre 500 °C en atmósferas inertes, sin que tengan lugar modificaciones estructurales o pérdidas de resistencia, factores capaces de ser analizados mediante el TGA. ^[69,70,71]

3.1.3. Cromatografía de Permeación de Gel (GPLC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es una técnica habitualmente empleada a la hora de realizar el análisis de un polímero. Este equipo filtra y separa los analitos en base a su tamaño, mediante el uso de disolventes orgánicos y de perlas porosas empaquetadas en una columna.

Es fundamental tener en cuenta tanto el peso molecular como la dispersión a la hora de caracterizar un polímero. Esta técnica permite determinar tanto la dispersión como en peso molecular en viscosidad, y a partir de estos datos se pueden obtener el peso molecular promedio en peso, el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en tamaño.

En comparación a otras técnicas de separación, esta presenta varias ventajas. Debido a la determinación de un volumen de elución final para todos los analitos no retenidos, presenta un tiempo de separación bien definido. A pesar de que en polímeros que poseen un extenso rango de pesos moleculares esta cualidad no se ve muy destacada, la GPC es capaz de proporcionar bandas estrechas. Además, existe una menor probabilidad de perder analitos, pues estos no interactúan ni física ni químicamente con la columna. ^[72] Es por todo esto que la GPC resulta realmente adecuada para el estudio de las propiedades de materiales poliméricos.

También se caracteriza por ser una técnica rápida, pues la gran parte de las muestras se pueden analizar de manera exhaustiva en apenas una hora. [73] Anteriores a este, los otros métodos más habituales eran la precipitación fraccionada y la extracción fraccionada, aunque estos requerían una mayor labor, por lo que no resultaba tan eficiente llevar a cabo un buen análisis de pesos moleculares ni de distribuciones de masa [74].

Los analitos pequeños son los que tienen un mayor tiempo de retención. Esto es debido a su reducido tamaño, pues son capaces de entrar con mayor facilidad en los poros, aumentando así el tiempo que pasan en ellos y por consiguiente son los que salen en último lugar. Al contrario, los analitos con un mayor tamaño serán los que apenas pasen tiempo en los poros, saliendo así los primeros.

Como es lógico, al final se llega a un punto en el que se puede sobrepasar el rango de pesos moleculares que pueden ser separados, lo que viene definido por la columna. Por tanto, se debe seleccionar el tamaño de los poros para el empaquetamiento acorde con el rango de pesos moleculares de los analitos que se quieren separar. En la separación de polímeros, hay que tener en cuenta el orden de tamaño de estos para seleccionar el tamaño de los poros. Puede que resulte necesario emplear diversas columnas en tándem para poder llevar a cabo el análisis de manera correcta si la muestra presenta un amplio rango de pesos moleculares. [75]



Figura 8. Ejemplo de un equipo GPC.

3.1.4. Ensayo de Tracción

Este ensayo consiste en someter a una muestra a una tensión controlada hasta que esta rompa por fallo. Es una de las técnicas más significativas y empleadas en el campo de la ingeniería y la ciencia de los materiales. Permite obtener de forma directa propiedades como el alargamiento máximo, la reducción de área, la resistencia a rotura y la resistencia final a tracción. En base a estos valores, se pueden obtener otras propiedades, como el límite elástico, la relación de Poisson, el módulo de Young y varias características de endurecimiento por deformación. A pesar de que en ciertos materiales es más adecuado el ensayo biaxial, el uniaxial es el más empleado para determinar las propiedades mecánicas de los materiales isótropos. Lo único que diferencia estos dos tipos de ensayo es la manera de aplicar la carga sobre la probeta.

El método para preparar estas probetas varía en función del objetivo y las especificaciones del ensayo. Generalmente posee dos hombros y, entre estos, una sección transversal de menor tamaño denominada calibre. Los hombros son más grandes pues tratan de asegurar un correcto agarre, mientras que el calibre es más pequeño ya que se quiere intencionar que tanto la deformación como el fallo sucedan en esa zona.

Existen diversas maneras de fabricar los hombros de la probeta, cada una de ellas adecuada a las diferentes mordazas que se pueden acoplar al equipo de ensayo. Cada tipo de mordaza y de hombro presenta una serie de ventajas y desventajas. El hombro y la mordaza roscada aseguran una buena alineación, aunque el operario debe conocer la manera adecuada de colocarlas, ya que de no hacerlo existe la posibilidad de que las roscas se desprendan antes de que se de la fractura. Las mordazas y los hombros dentados resultan sencillos y baratos de fabricar, sin embargo la alineación de la probeta se basa en los conocimientos del operario. [76]



Figura 9. Ejemplo de un equipo empleado para el ensayo de tracción.

En ocasiones estas probetas no son capaces de formar una representación exacta del comportamiento del material en toda la pieza puesto que la estructura interna puede no ser homogénea en toda la probeta.

El proceso que se debe llevar a cabo para realizar este ensayo consta en posicionar la probeta en el equipo y aplicar una tensión a una velocidad constante con el objetivo de extender la muestra paulatinamente hasta alcanzar su fractura. Mientras esto ocurre, se realiza un registro de la elongación de la sección de la probeta frente a la tensión aplicada, modificando estos datos para que no resulten propios de una determinada geometría de la probeta a ensayar.

La medición del alargamiento se utiliza para calcular la deformación de ingeniería, ϵ , mediante la siguiente ecuación:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

Ecuación 1.

donde ΔL es el cambio en la longitud del calibre, L_0 es la longitud inicial del calibre y L es la longitud final. Esta medición de la fuerza se emplea para calcular la tensión de ingeniería, σ , utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F_n}{A}$$

Ecuación 2.

donde F es la fuerza de tracción y A es la sección transversal nominal de la probeta. La máquina lleva a cabo estos cálculos a medida que aumenta la fuerza, de manera que los puntos de datos se pueden graficar en una curva de tensión-deformación.

3.2. Materiales

El polímero que se va a emplear como matriz para este material compuesto altamente tenaz que se busca es la poli-L-lactida, con un peso molecular de **180.000 g/mol**. Las sustancias que se van a adicionar a modo de carga o refuerzo son el BaTiO₃, TiO₂ y Al₃O₃, suministradas por Sigma-Aldrich.

3.2.1. Preparación de las Muestras

En estos tres sistemas, los porcentajes de carga que se adicionaron fueron los siguientes: 0,1%, 0,5%, 1%, 5% y 10 % en peso. La mezcla del PLLA y de estas sustancias se llevó a cabo en estado fundido, para lo cual se empleó la mezcladora vertical Xplore Model 5 mini-mixer (DSM). En la DSM, esta mezcla de sustancias se procesa a 200 °C, con una velocidad de 100 rpm durante la introducción de la misma.

Tras finalizar este proceso, se aumenta la velocidad a 150 rpm y se mantiene durante dos minutos. Una vez finalizado este mezclado, se introduce este material compuesto en la mini inyectora Micro Injection Moulding Machine para obtener probetas 5A según la norma ISO 527. La pistola de esta se encuentra a la misma temperatura que la mezcladora, y el molde donde se inyectará la mezcla se encuentra siempre por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del PLLA, a 50 °C.

3.2.2. Caracterización de las Muestras

3.2.2.1. Análisis Térmico: DSC y TGA

Para llevar a cabo el análisis de las propiedades térmicas de estos tres compuestos, se van a emplear estos dos ensayos experimentales: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA).

3.2.2.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El DSC es una técnica termoanalítica basada en la comparativa del flujo de calor que se absorbe o desprende entre la muestra y la referencia, los valores de la entalpía de fusión real (ΔH_m) y teórica (ΔH_m^0), y la entalpía de cristalización (ΔH_c). A través de este ensayo se pueden estudiar las diferentes temperaturas características de una transición de fase de un material polimérico, como la temperatura de fusión (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización (T_c). Además, también se puede calcular el grado de cristalización del material.

$$X_c (\%) = ((\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^0) \times 100$$

Ecuación 3: grado de cristalización del PLLA y compuestos.

El equipo que se ha empleado para realizar estos ensayos es el DSC 2920, de la casa TA Instruments. Este es capaz de realizar ensayos en un rango de temperatura comprendido entre -30 y 350 °C. En este caso se han utilizado en torno a 8-9 mg de muestra, las cuales van situadas en una cápsula de alúmina herméticamente sellada. El ensayo se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 mm/min y en un rango de temperatura de -20 a 200 °C.

3.2.2.1.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es el ensayo mediante el cual se puede obtener el porcentaje de pérdida de peso que ha sufrido la muestra en función de la temperatura. De esta manera, se puede medir la degradación, humedad y la cantidad de compuestos volátiles o cantidad de carga que contiene el material.

El equipo que se ha empleado para llevar a cabo este análisis termogravimétrico es el TGA Q50, de la casa TA Instrument al igual que el DSC. Este es capaz de realizar ensayos desde 0 °C a 1000 °C, además de posibilitar la realización de ensayos tanto dinámicos como isoterms. El primero, que es el que se ha empleado en este estudio, mide la variación de masa al aumentar gradualmente la temperatura a una determinada velocidad. En este caso se ha establecido una rampa de calentamiento de 10 °C a 500 °C, con una velocidad de 10 °C/min. En ambos casos se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 mm/min y un peso de muestra comprendido entre 10-15 mg.

3.2.2.2. Análisis Mecánico: Ensayo de Tracción

Las propiedades mecánicas de este material compuesto se consiguen a través del ensayo de tracción. Para este, se somete una probeta normalizada 5A obtenida mediante el proceso comentado anteriormente a un esfuerzo axial de tracción creciente, con el objetivo de alcanzar la rotura del material.

La finalidad de esta técnica es poder determinar diversas características del material formado, como su módulo de Young (E), el límite de fluencia (σ_y), la resistencia a la rotura (σ_r) y la deformación (ϵ_r).

Las propiedades mecánicas se llevan a cabo mediante el equipo Instron 5565 con una célula de carga de 500 N y a una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min. Se lleva a cabo según la norma ISO 527-2/5A/5/1995. Se han ensayado 10 probetas por cada porcentaje de carga, por lo que se ensayaron un total de 50 probetas en cada uno de los tres sistemas. Aunque estos datos se recogieron de 5 en 5 por el equipo, después se han tratado de forma individual para obtener un resumen de todos estos datos lo más preciso posible.

3.2.2.3. Análisis de la Distribución de la Masa Molecular: GPC

La cromatografía de permeación de gel es una técnica de separación utilizada para determinar el peso molecular relativo de las muestras de polímeros, así como la distribución de los pesos moleculares. Esta se basa en el tamaño o el volumen hidrodinámico de los analitos, lo que difiere de otros ensayos de separación que dependen de las interacciones químicas o físicas para separar estos analitos.

La separación se produce mediante el uso de perlas porosas empaquetadas en una columna, a través de la cual pasa nuestra muestra. Los analitos más pequeños pueden entrar más fácilmente en los poros y, por tanto, pasan más tiempo en ellos, aumentando su tiempo de retención. Estas moléculas más pequeñas pasan más tiempo en la columna y, por tanto, se eluyen en último lugar. Por el contrario, los analitos más grandes pasan poco o ningún tiempo en los poros y se eluyen rápidamente.

Para la preparación de la muestra en este caso, se han disuelto 20 mg de PLLA en 2 ml de cloroformo. Esta disolución se filtra, y se inyecta en el equipo, atravesando esta columna porosa.

4. Resultados y discusión

4.1. Sistema PLLA/BaTiO₃

4.1.1. Ensayo de Tracción – PLLA/BaTiO₃

La poli-L-lactida por sí sola posee un comportamiento mecánico frágil. Es por esto que el objetivo de la adición de las diferentes cargas es aumentar la ductilidad de este biopolímero. En la siguiente tabla se pueden observar diferentes propiedades físicas clasificadas en función del porcentaje de carga (en este caso BaTiO₃) que se le ha añadido al PLLA, cuyas propiedades también se ven contempladas para poder comparar los datos fácilmente.

Estos valores se han obtenido mediante la media de los valores individuales de las diez probetas que se ensayaron por cada porcentaje de carga distinto.

% Carga	Módulo Young (MPa)	Tensión Fluencia/Rotura (MPa)	Deformación (%)	
			Frágil	Dúctil
PLLA	2044	80	6,7 (10/10)	-
0,1	1855	78	7,4 (10/10)	-
0,5	1920	78	8,7 (8/10)	89,2 (2/10)
1	1849	73	8,3 (9/10)	77,9 (1/10)
5	1905	79	8,3 (9/10)	73,6 (1/10)
10	2027	80	7,7 (7/10)	142,4 (3/10)

Tabla 1. Propiedades mecánicas del compuesto PLLA/BaTiO₃ de las diferentes concentraciones.

Según muestra la tabla 1 se puede observar que tanto el Módulo de Young como la tensión de fluencia/rotura se mantiene en valores prácticamente iguales a los de la poli-L-lactida, por lo que se podría decir que no se visualizan cambios significativos.

A pesar de esto, en cuanto a la deformación sí que se pueden apreciar ciertas variaciones relacionadas con el comportamiento dúctil que se busca. Aunque cabe mencionar que se ve una clara dispersión en estos valores, pues las probetas que se estiran son la minoría, Aun así, al haber logrado que varias estiren, y además muy por encima de los valores comunes del PLLA, esta dispersión de valores es probable que se deba a una inadecuada dispersión de cargas.

En el caso de la adición de un 0,1% de carga, ninguna de las diez probetas que se ensayaron se estiró, mostrando unos valores de deformación muy similares a los del PLLA. Con una carga del 0,5% se deformaron dos probetas del total, alcanzando entre las dos una deformación media del 89,2%, notablemente superior al aproximado 7% de la poli-L-lactida. Esto vuelve a suceder con

unas cargas del 1% y 5%, que presentan unas deformaciones medias del 77,9% y 73,6% respectivamente, ligeramente inferiores, aunque muy cercanas al caso anterior. Con la adición de un 10% de carga esta deformación vuelve a aumentar, alcanzando un 142,4% de deformación, y siendo tres el número de probetas que se estiran.

Parece que en este sistema se puede observar una relación directa entre el aumento del porcentaje de carga y el incremento tanto en los valores de deformación como en la cantidad de probetas que muestran un comportamiento dúctil.

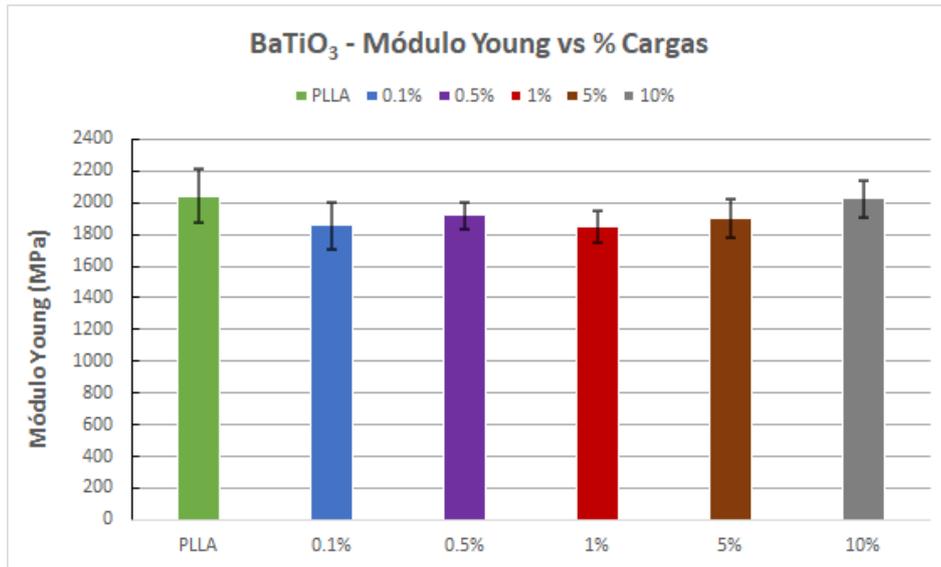


Figura 11. Representación del Módulo de Young y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de BaTiO₃.

En la figura 11 se observa que el Módulo de Young apenas presenta variaciones entre los diferentes porcentajes de la carga y, además, estos valores son muy cercanos a los propios del PLLA, por lo que se deduce que en esta propiedad no se producen diferencias significativas tras la adición de la carga.

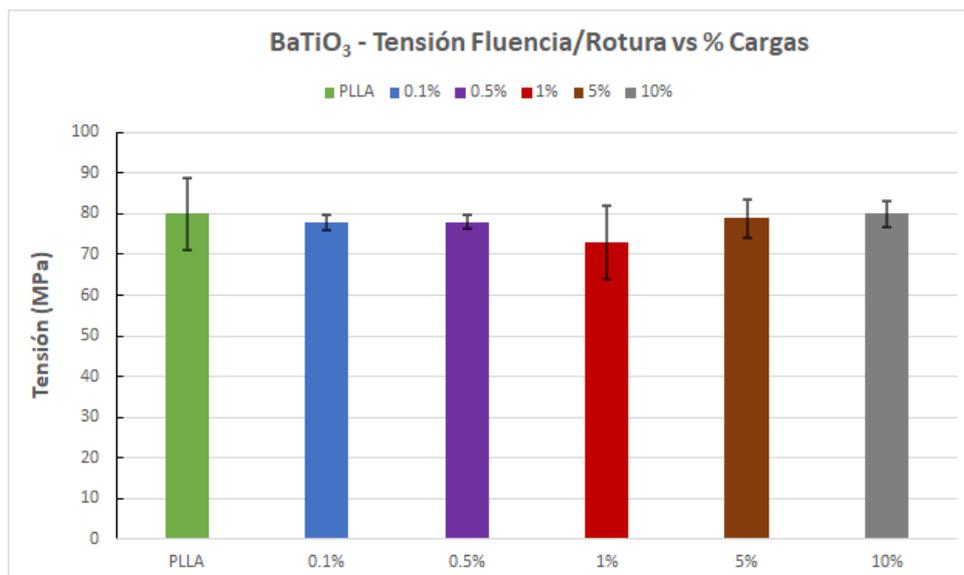


Figura 12. Representación de la tensión de fluencia/rotura y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de BaTiO₃.

Respecto a la tensión de fluencia/rotura, la figura 12 indica que al igual que el Módulo de Young no se producen variaciones entre los valores característicos del PLLA y los del compuesto con BaTiO₃. Además tampoco se aprecian diferencias notorias entre los resultados de los diferentes porcentajes de carga, todos ellos muestran valores prácticamente iguales.

Para poder observar de manera más clara y eficiente los resultados de deformación obtenidos, se separaron por un lado los datos de las probetas que presentaron un comportamiento frágil muy similar al del PLLA y los datos de las probetas que mostraron un comportamiento mucho más dúctil, propiedad que se busca en esta investigación.

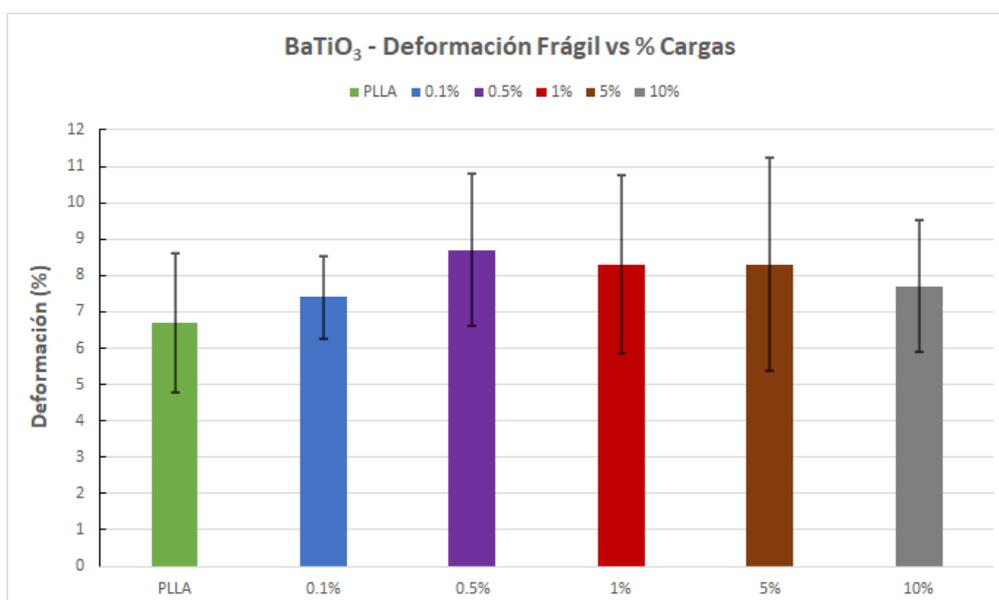


Figura 13. Representación de la deformación frágil y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de BaTiO₃.

En la figura 13 aparecen representados los datos relacionados con aquellas probetas que en el ensayo de tracción presentaron un comportamiento frágil. Una conducta no deseada puesto que muestran valores muy similares a los de la poli-L-lactida, aunque ligermanete mayores a medida

que se aumenta el porcentaje de carga. Parece que puede haber una tendencia a que se active el mecanismo de deformación dúctil y finalmente no lo comienza, posiblemente debido a aglomeraciones de partículas.

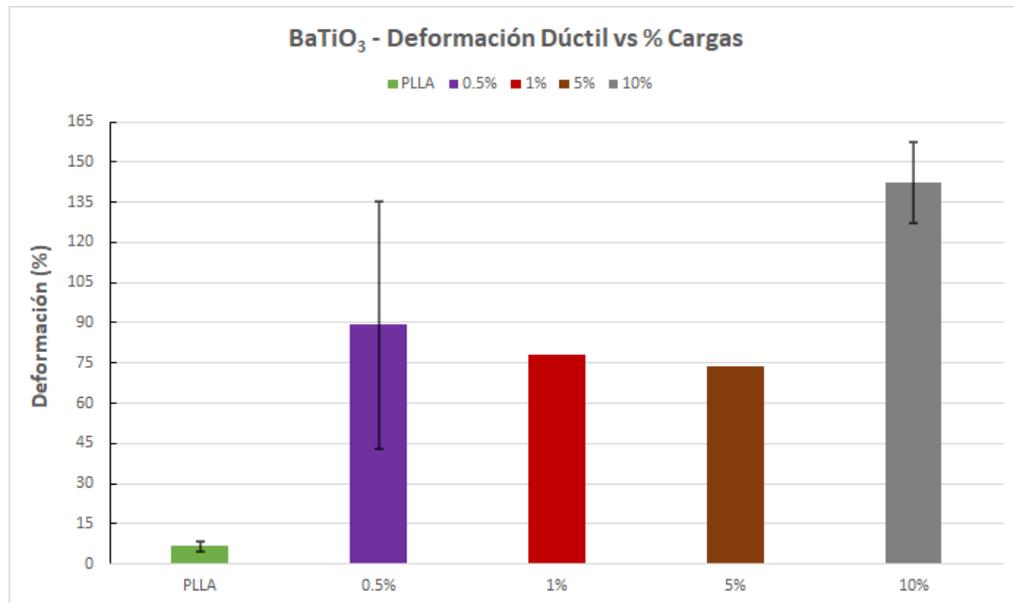


Figura 14. Representación de la deformación dúctil y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de BaTiO₃.

Los datos relacionados con las probetas que presentaron un comportamiento dúctil se ven representados en la figura 14. En esta se puede apreciar que los valores de deformación más altos se dan con una carga de BaTiO₃ del 10%, la proporción más alta. Sin embargo, al observar las barras que hacen referencia al resto de porcentajes de carga, no parece que se vea una tendencia alcista en la deformación a medida que va subiendo la proporción de carga. De hecho parece más bien al contrario, pues desde el 0,5% al 5% la deformación va disminuyendo.

Debido a que las probetas que no se estiraron muestran un gráfico propio de comportamiento frágil teórico que ya se conoce, y a que la finalidad de este estudio es la búsqueda de la ductilidad de un sistema de PLLA, en la figura 15 se han representado las curvas de tensión frente a deformación de las probetas que presentaron un comportamiento dúctil en el sistema de BaTiO₃ para poder llevar a cabo una comparación entre ellas.

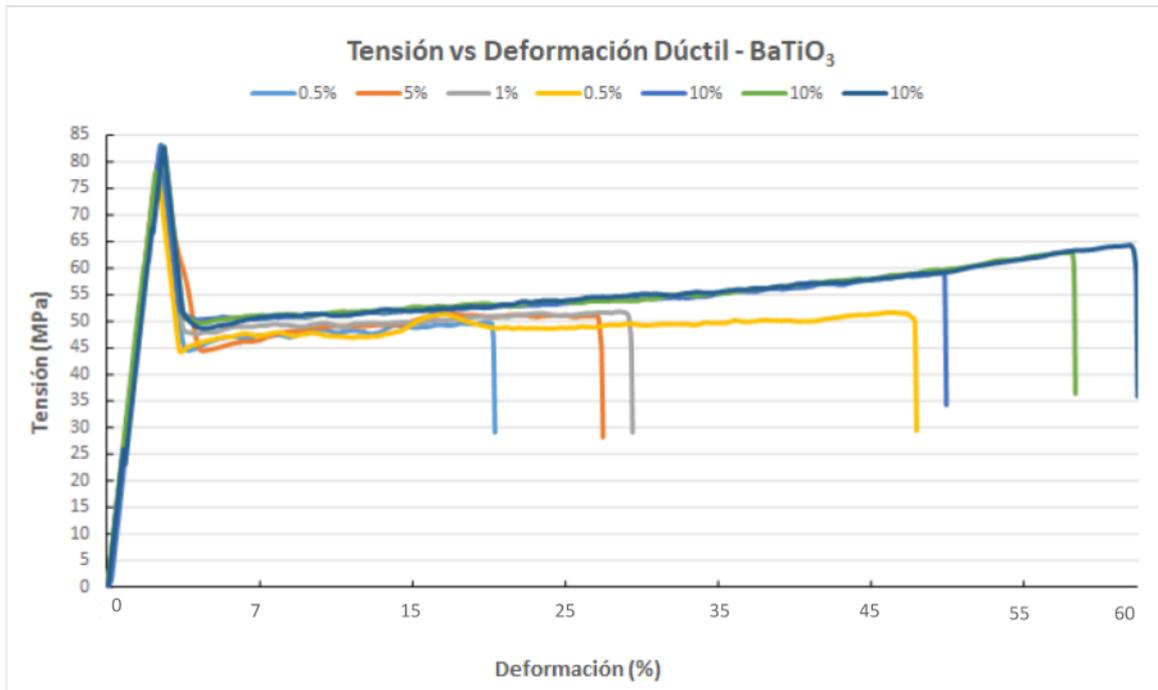


Figura 15. Representación de todas las probetas que estiran (las que presentan una deformación mayor del 20%) del sistema de PLLA/BaTiO₃.

Se puede percibir que todas las probetas alcanzan una tensión máxima de en torno a unos 80 MPa y comienzan a fluir en un rango de 45-50 MPa. Se estiran desde un 20% a un 58%, siendo las que más se estiran las de mayor porcentaje de carga como ya se ha mencionado, y parece que estas también son las que muestran una mayor pendiente, lo que indica un mayor endurecimiento del material con la deformación.

Que se estiren tan pocas probetas, únicamente 7 de 50 que se inyectaron de este sistema, puede ser considerado como un resultado no concluyente, puesto que es una proporción muy reducida como para poder afirmar que la adición de esta carga aumenta la ductilidad del PLLA. No obstante, también puede ser debido a la formación de aglomeraciones en el interior del material, generando zonas más susceptibles a fracturar en las que no se produce este mecanismo de deformación dúctil y por lo tanto, si se mejorara este proceso se podría llegar a obtener comportamiento dúctil en todas las probetas.

4.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) - BaTiO₃

Esta técnica se ha empleado para poder obtener los valores de las diferentes propiedades térmicas de los compuestos resultantes, como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), las entalpías de fusión y cristalización (ΔH_{T_m} y ΔH_{T_c} respectivamente) y el porcentaje de cristalización ($\% X_c$). Todos estos datos se han extraído de las curvas DSC, las cuales se ven representadas en la figura 16 y están plasmados en la tabla 2.

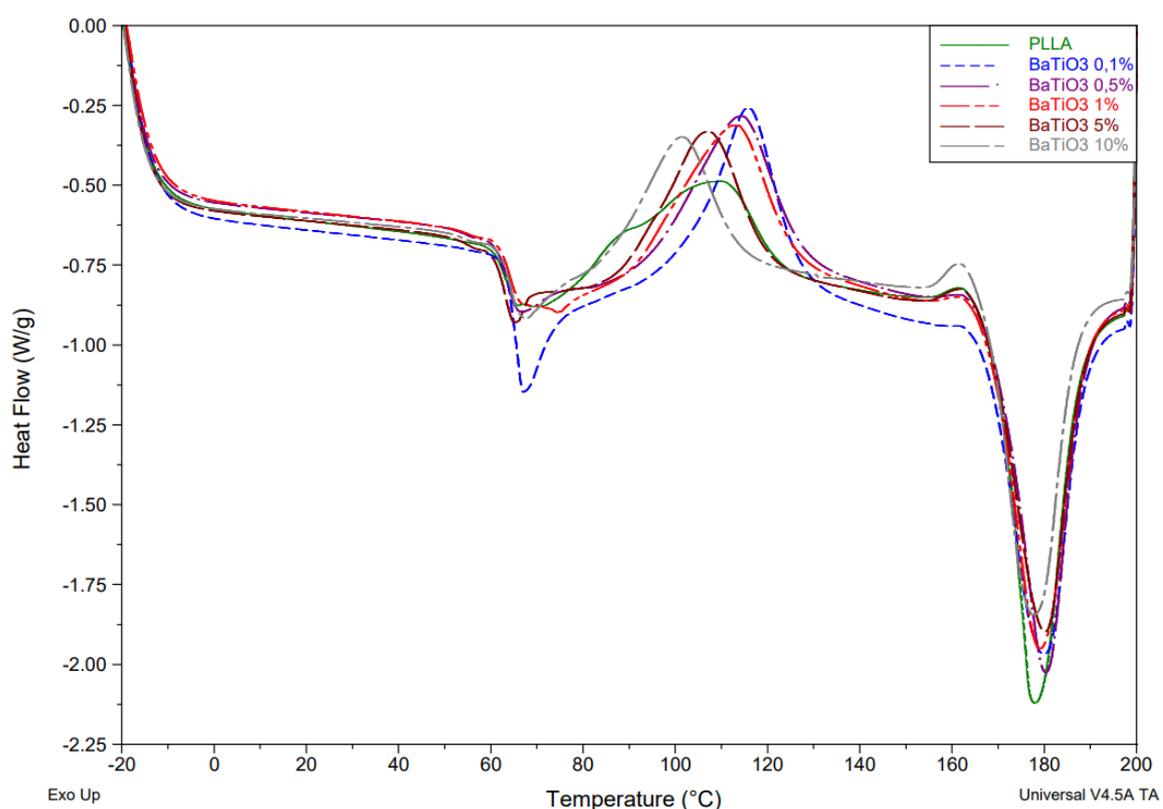


Figura 16. Gráfico DSC del sistema PLLA/BaTiO₃ en la que se representan las curvas del PLLA y los diferentes porcentajes de carga.

%Carga	Fecha	T_g	T_m	ΔH_{T_m}	T_c	ΔH_{T_c}	$\%X_c$
PLLA	23 Dec	64,09	170,05	44,09	94,69	38,51	12,65
0,1	22 Dec	65,21	167,94	42,19	100,69	35,12	16,75
0,5	22 Dec	63,98	169,28	43,16	92,24	39,52	8,43
1	22 Dec	63,96	168,01	42,55	88,79	38,87	8,65
5	22 Dec	62,99	167,87	38,77	88,84	34,46	11,11
10	22 Dec	64,32	167,84	36,61	84,08	27,95	23,65

Tabla 2. Propiedades térmicas del compuesto PLLA/BaTiO₃ de las diferentes concentraciones.

Se puede observar que los valores de T_g y T_m son prácticamente iguales, tanto entre las diferentes proporciones de carga como comparándolas con el PLLA. Estas propiedades rondan los valores de 64 °C y 168 °C respectivamente. La muestra con una carga del 0,1% muestra una relajación entálpica notablemente mayor que el resto. Esto puede ser debido a que durante el procesado para la inyección el material se ha degradado en mayor medida que el resto, disponiendo así de una mayor movilidad de cadenas y resultando en una mayor relajación entálpica. Esto se podrá corroborar a través de los datos de peso molecular obtenidos mediante el GPC.

En cuanto a la cristalinidad, los datos se han obtenido a partir de los valores normalizados de las entalpías de fusión y cristalización. Se contempla cómo la muestra que posee un mayor porcentaje de cristalinidad es la del 10% de BaTiO₃, alcanzando un 23,65% una cifra notablemente superior que la de la propia poli-L-lactida, por lo que se podría decir que la adición de esta carga favorece la cristalinidad del compuesto. Sin embargo, no se ve una relación directa entre un mayor porcentaje de carga y una elevada cristalinidad, debido a que con una carga del 0,1% se obtiene un 16,75% de cristalinidad, mientras que con una carga del 5% se dispone de una cristalinidad del 11%, menor que la anterior.

4.1.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) - BaTiO₃

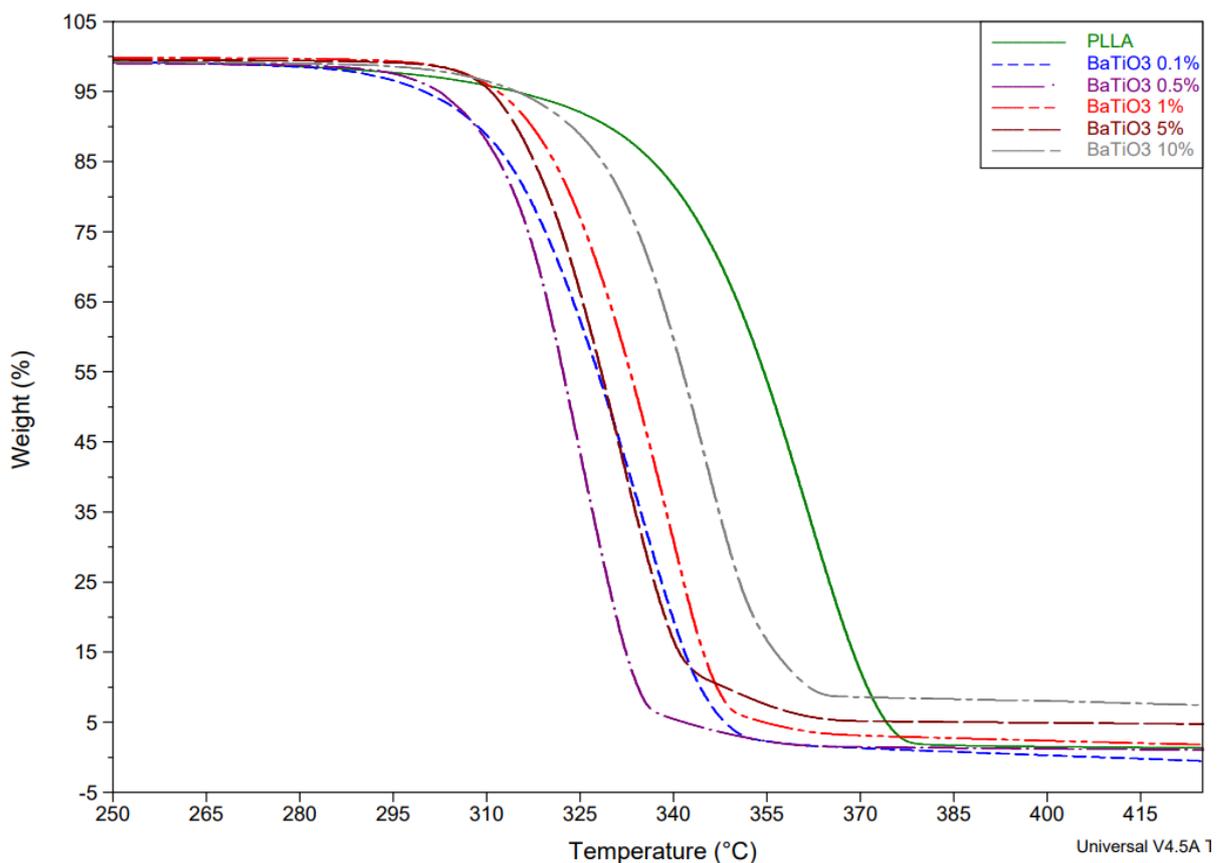


Figura 17. Gráfico TGA del sistema PLLA/BaTiO₃ en la que se representan las curvas del PLLA y los diferentes porcentajes de carga.

Como se puede apreciar en la figura 17, las curvas que representan muestras en las que se ha llevado a cabo la adición de BaTiO₃ se encuentran desplazadas hacia la izquierda en el gráfico, por lo que se puede asumir que la integración de esta carga disminuye la estabilidad térmica de la poli-L-lactida. Aunque también se contempla que a medida que el porcentaje de carga es mayor, la estabilidad también va aumentando, sin embargo, no se consiguen alcanzar los valores característicos del PLLA sin ningún tipo de carga.

A continuación, tanto en la tabla 3 como en la figura 18 se ven representados de manera gráfica la temperatura a la que se encuentran las muestras al 98% de masa, y la temperatura del máximo de la derivada de las mismas.

Carga (%)	Temperatura al 98% de Masa (°C)	Temperatura del Máximo de la Derivada (°C)
PLLA	290,33	361,16
0,1	287,04	334,53
0,5	292,02	324,85
1	305,08	338,56
5	304,79	330,90
10	301,40	344,21

Tabla 3. Temperatura a la que se encuentran tanto el PLLA como los diferentes compuestos de BaTiO₃ a un 98% de masa en un ensayo TGA.

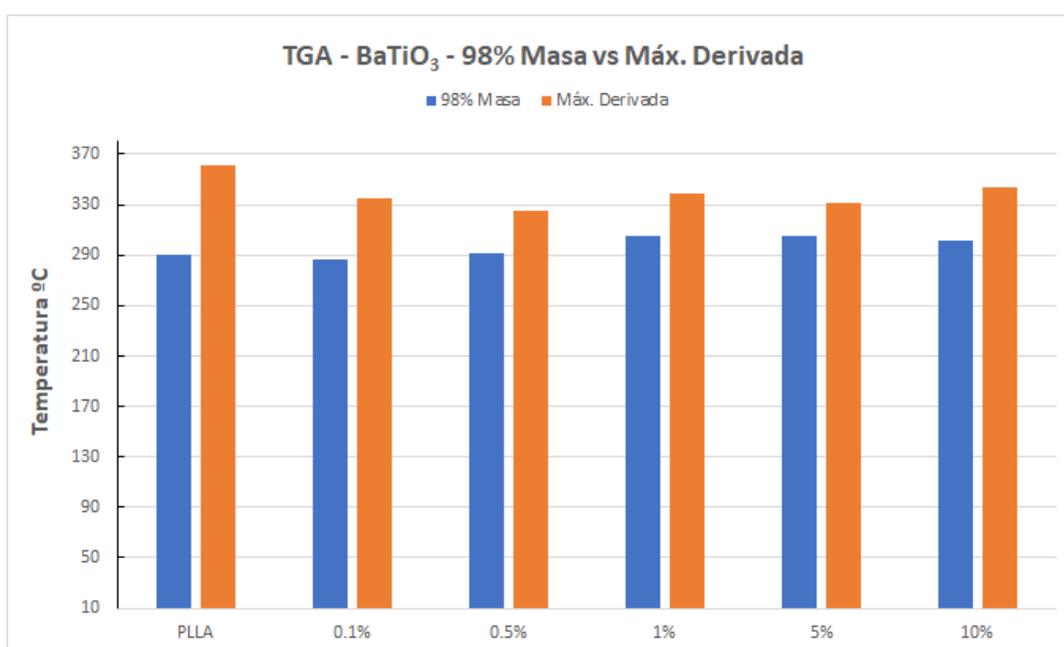


Figura 18. Comparación entre la temperatura al 98% de masa y la temperatura del pico máximo de la derivada del PLLA y los diferentes compuestos de BaTiO₃ en un ensayo TGA.

A pesar de que a niveles generales la adición de BaTiO₃ reduce la estabilidad térmica del material, observando los valores al 98% de masa se puede observar que con unas cargas del 0,5%, 1%, 5%, y 10% esta estabilidad es mayor que la del PLLA.

Respecto al valor del pico máximo de la derivada, la adición de la carga disminuye este valor respecto del PLLA, aunque no hay diferencias significativas, los valores son muy parejos.

4.1.4. Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) - BaTiO₃

En la tabla 4 se encuentran anotados los pesos moleculares, tanto en peso como en número, de la poli-L-lactida y de los compuestos de PLLA/BaTiO₃ en las diferentes proporciones.

% Carga	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)
PLLA	189.050	38.662
0,1	105.359	36.927
0,5	111.729	37.482
1	112.275	36.164
5	112.802	43.417
10	118.535	40.182

Tabla 4. Peso molecular tanto en peso como en número del PLLA y de los diferentes compuestos con BaTiO₃.

El PLLA presenta un M_w de 189.050 g/mol, una cifra considerablemente mayor que las que muestran los compuestos con BaTiO₃. De estos el que posee un valor más cercano al del PLLA es la muestra con un 10% de carga, que tiene un M_w de 118.535g/mol. A medida que el porcentaje de carga va disminuyendo, el peso molecular también lo hace, siendo la muestra con un menor M_w la del 0,1% de carga, con un peso de 105.359 g/mol. Que esta muestra sea la más degradada puede resultar lógico al pensar en la relajación entálpica tan grande que presentaba.

Respecto al peso molecular en número (M_n), los compuestos con un 5% y 10% de carga presentan un valor mayor que la poli-L-lactida, mientras que el resto de compuestos tienen un peso menor que esta. Aún así, todas las muestras poseen valores muy próximos, en los que apenas se puede apreciar diferencia.

4.1.5. Conclusiones del sistema

Este sistema presenta un Módulo de Young y una tensión de fluencia/rotura muy similar al de la poli-L-lactida. Respecto a la deformación, se observa una gran dispersión en el número de probetas que se estiran, ya que el número de estas es considerablemente bajo. Esto puede ser debido a una inadecuada dispersión de los refuerzos. Con una muestra de un 10% de carga, aumentan tanto el número de probetas que se estiran como el porcentaje de deformación de estas, por lo que se ve una relación entre una mayor proporción de refuerzo y un mayor comportamiento dúctil.

Tanto la temperatura de transición vítrea como la de fusión son similares a los valores del PLLA en todas las concentraciones. Las muestras con una carga del 0,1% y 10% presentan los mayores valores de cristalinidad, siendo las únicas que tienen un porcentaje mayor que el PLLA, el resto tienen valores inferiores a este. A pesar de que no aprecia una relación directa entre mayor cantidad de carga y mayor cristalinidad, es cierto que la que muestra con un mayor porcentaje de esta es la que tiene una mayor proporción de refuerzo.

En términos generales, la adición de BaTiO₃ disminuye la estabilidad térmica del PLLA. Aunque al observar los datos al 98% de masa, salvo la muestra con un 0,1% de carga, todas las demás comienzan a degradarse a una temperatura superior a la propia del PLLA. Respecto al peso molecular, todas las muestras presentan un M_w en torno al 40% inferior al de la poli-L-lactida. Además parece que existe una relación entre una mayor proporción de carga y una menor degradación.

4.2. Sistema PLLA/TiO₂

4.2.1. Ensayo de Tracción - TiO₂

En este apartado se van a analizar los resultados de los mismos ensayos experimentales vistos en la sección anterior, aunque el compuesto al que pertenecen estos datos es diferente, siendo este formado por PLLA y óxido de titanio (TiO₂). En la tabla 5 se ven diferentes propiedades físicas clasificadas en función del porcentaje de carga que se le ha añadido al PLLA, cuyas propiedades también se ven contempladas. Estos datos son una media de los valores obtenidos individualmente de cada probeta ensayada.

% Carga	Módulo Young (MPa)	Tensión Fluencia/Rotura (MPa)	Deformación (%)	
			Frágil	Dúctil
PLLA	2044	80	6,7 (10/10)	-
0,1	1946	68	8,8 (10/10)	-
0,5	1947	66	7,2 (6/10)	86,9 (4/10)
1	1944	69	9,8 (7/10)	124,12 (3/10)
5	1955	65	6,7 (9/10)	156 (1/10)
10	2091	63	6,3 (9/10)	73 (1/10)

Tabla 5. Propiedades mecánicas del compuesto PLLA/TiO₂ de las diferentes concentraciones.

Tras analizar los datos se puede observar que, al igual que en el sistema de BaTiO₃, el Módulo de Young es prácticamente igual al del PLLA, y además tampoco varía entre los diferentes porcentajes de carga. Sin embargo, a diferencia del anterior sistema en el que la tensión de fluencia/rotura también era muy similar a la del PLLA, en este sí se pueden apreciar valores ligeramente menores en esta propiedad. También se ve que con una carga de 10% se observa el valor más bajo, por lo que se podría plantear si cuanto mayor sea la adición de esta carga mayor efecto tendrá en esta propiedad. Respecto a la deformación, ocurre un caso muy similar al del anterior sistema.

Con una carga del 0,1% ninguna de las diez probetas que se ensayaron se estiró, presentando todas un comportamiento equiparable al del PLLA por sí solo. Con una carga del 0,5% estiraron cuatro probetas, resultando en una deformación media del 87%. En las muestras que presentaban una carga del 1% y 5% se ven unos valores considerablemente más grandes que los vistos hasta el momento, 124% y 156%. En el caso del 1% se estiraron tres probetas, mientras que en el de 5% de carga sólo se estiró una. Finalmente con una carga del 10% se observa que sólo se estira una probeta, al igual que en el caso anterior, y que además su porcentaje de deformación es menor, por lo que se puede pensar que seguir aumentando el

porcentaje de carga puede no ser beneficioso para nuestro objetivo. Parece ser que cuanto menor es el porcentaje de carga aumenta el número de probetas que estiran, aunque la deformación de estas es menor. Igualmente, son valores muy superiores al del PLLA.

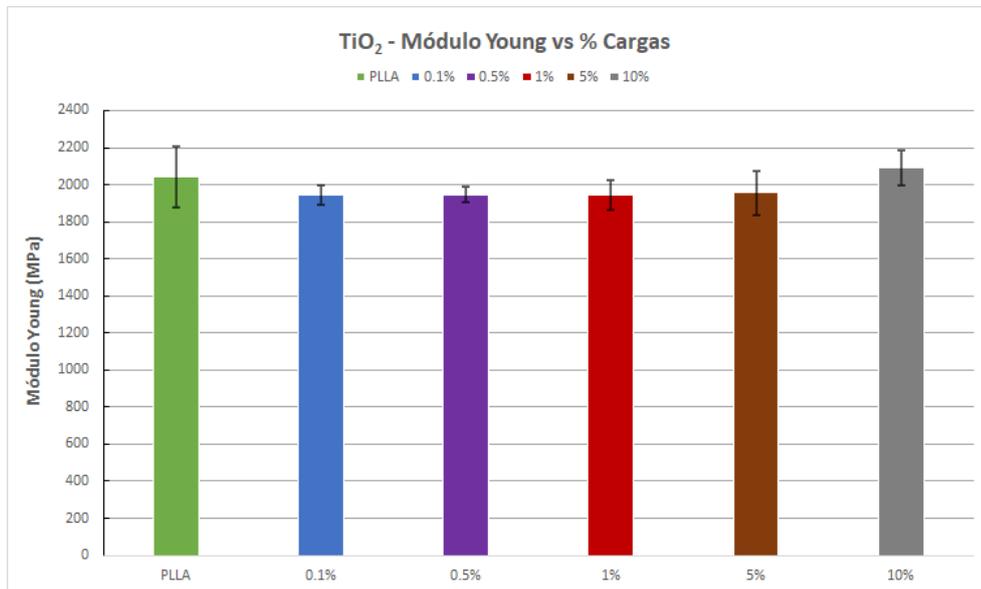


Figura 19. Representación del Módulo de Young y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de TiO₂.

En la figura 19 se observa que el Módulo de Young apenas presenta variaciones entre los diferentes porcentajes de la carga y, además, estos valores son muy cercanos a los propios del PLLA, por lo que se deduce que en esta propiedad no se producen diferencias significativas tras la adición de la carga.

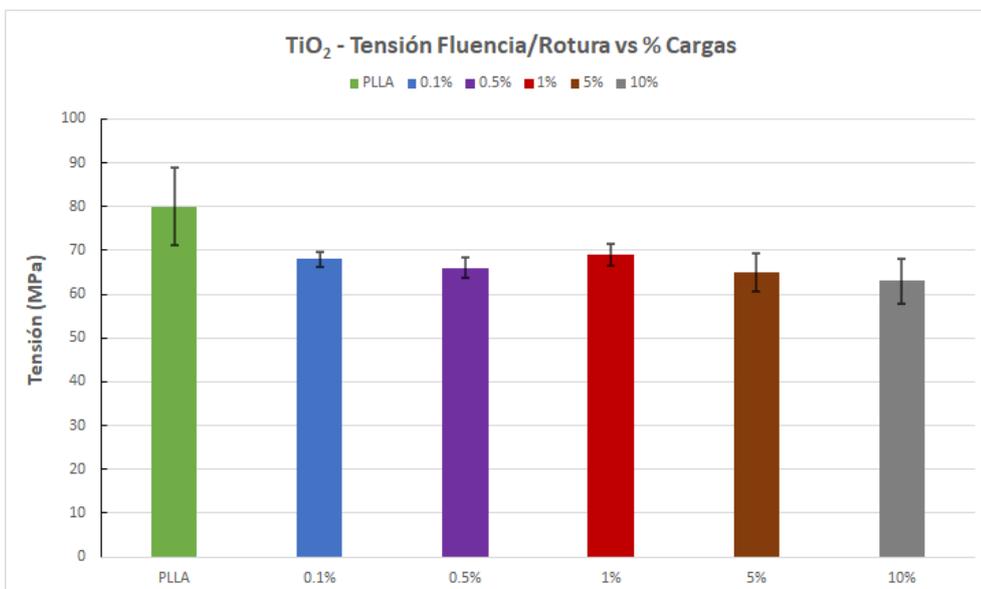


Figura 20. Representación de la tensión de fluencia/rotura y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de TiO₂.

En este caso, sí se contemplan valores de tensión ligeramente menores en comparación al del PLLA, a diferencia de las muestras con BaTiO₃ en las que eran prácticamente iguales. También se puede ver que no existe una diferencia notoria entre los valores de los diferentes porcentajes, todos se comportan de forma similar.

Al igual que en el sistema anterior, en este apartado también se han diferenciado las probetas que presentaron un comportamiento frágil similar al del PLLA, y las probetas que mostraron un comportamiento notablemente más dúctil. De esta manera se facilita el análisis de esta propiedad, la cual es la que se busca en esta investigación.

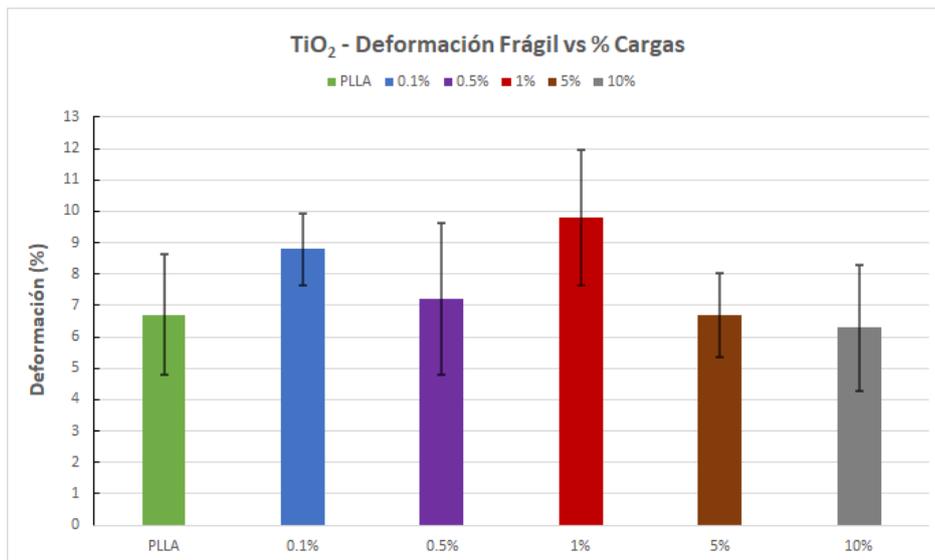


Figura 21. Representación de la deformación frágil y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de TiO₂.

En la figura 21 aparecen representados los datos relacionados de las probetas que presentaron un comportamiento frágil, una conducta no deseada en este estudio.

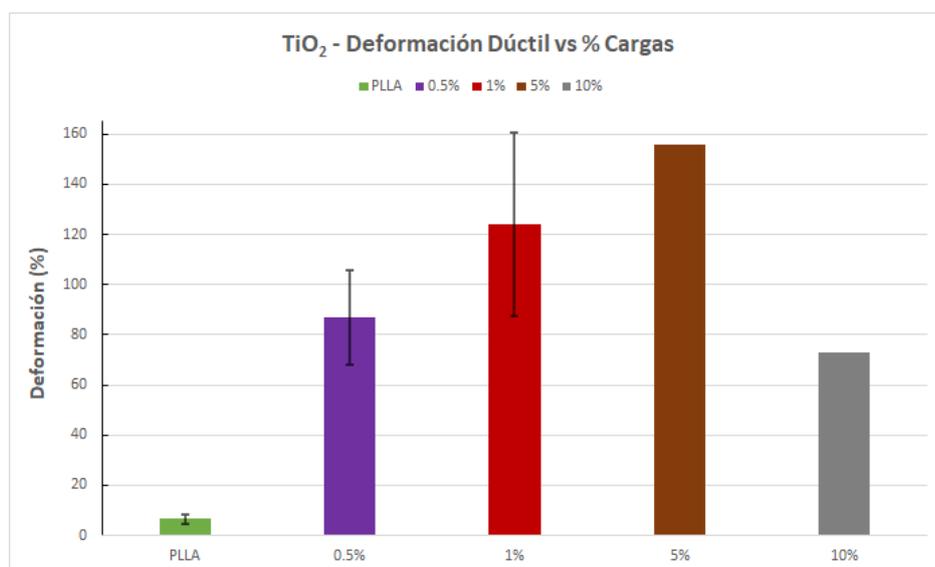


Figura 22. Representación de la deformación frágil y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de TiO₂.

Los datos relacionados con las probetas que presentaron un comportamiento dúctil se ven representados en la figura 22. En esta se puede apreciar que las probetas que estiran, aunque sean pocas, presentan una diferencia significativa frente a la poli-L-lactida. Se puede apreciar que a medida que va aumentando el porcentaje de carga la deformación también se va incrementando. Sin embargo esto ocurre hasta alcanzar el 5% de carga, ya que con un 10% esta deformación disminuye considerablemente, alcanzando incluso un valor menor que con un 0,5% de carga. También cabe mencionar que con unas cargas del 5% y 10% sólo se estira una única probeta, pareciendo así que el número de probetas que se estiran disminuye con un mayor porcentaje de carga. Es debido a estos motivos que se puede suponer que a partir del 5% la adición de óxido de titanio no presenta mejoras en cuanto a ductilidad se refiere.

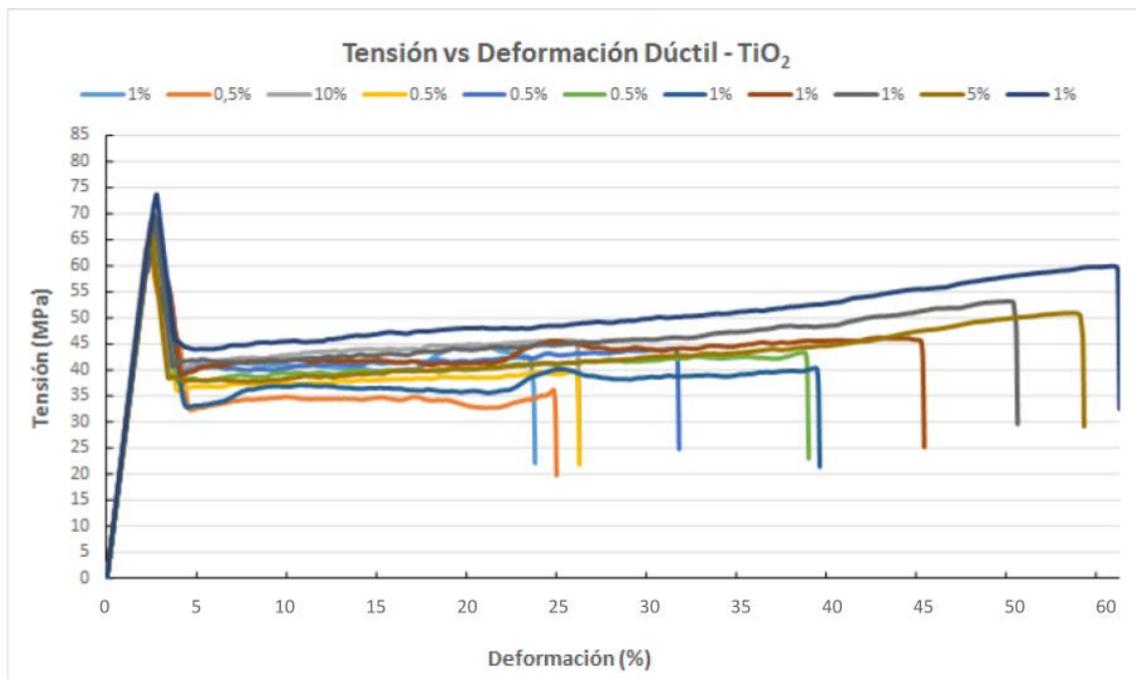


Figura 23. Representación de todas las probetas que estiran (las que presentan una deformación mayor del 20%) del sistema de PLLA/TiO₂.

En la figura 23 se ven representadas las curvas de tensión frente a deformación de las probetas que presentaron un comportamiento dúctil en el sistema de TiO₂, para poder llevar a cabo una comparación entre ellas.

Se puede percibir que todas las probetas alcanzan una tensión máxima de en torno a unos 70 MPa y que comienzan a fluir en un rango de 45-35 MPa, unos valores ligeramente inferiores que los que se daban en el sistema de BaTiO₃. Se estiran desde un 25% a un 60%, datos similares a los del sistema anterior, aunque igualmente muy superiores a los del PLLA. De nuevo el número de probetas que se estira es considerablemente bajo, sólo 11 de las 50 probetas ensayadas. Es una proporción muy reducida como para poder afirmar que la adición de esta carga aumenta la ductilidad del PLLA, aunque esto puede deberse a la existencia de aglomeraciones generadas debido al procesado del material.

4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) - TiO₂

Esta técnica se ha empleado para poder obtener los valores de las diferentes propiedades térmicas de los compuestos resultantes, como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), las entalpías de fusión y cristalización (ΔH_{Tm} y ΔH_{Tc} respectivamente) y el porcentaje de cristalización ($\% X_c$). Todos estos datos se han extraído de las curvas DSC, las cuales se ven representadas en la figura 24 y están plasmados en la tabla 6.

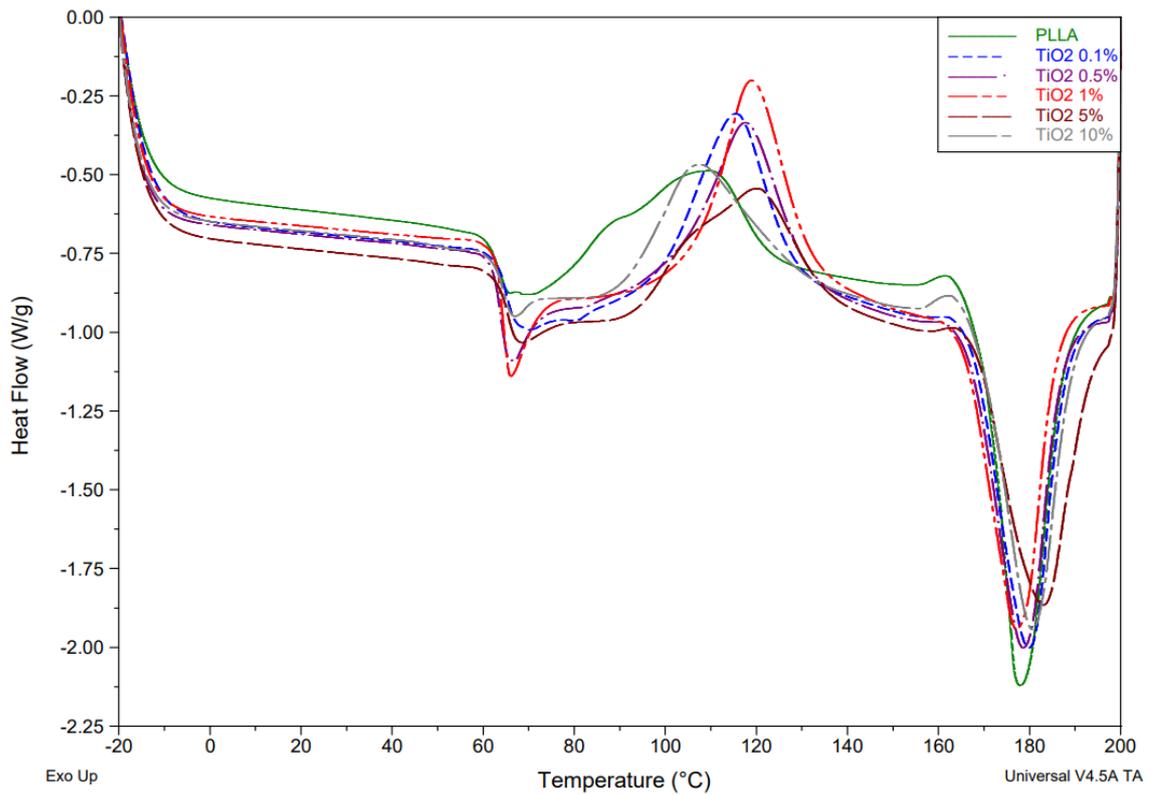


Figura 24. Gráfico DSC del sistema PLLA/TiO₂ en la que se representan las curvas del PLLA y los diferentes porcentajes de carga.

%Carga	Fecha	T_g	T_m	ΔH_{Tm}	T_c	ΔH_{Tc}	$\% X_c$
PLLA	23 Dec	64,09	170,05	44,09	94,69	38,51	12,65
0,1	21 Dec	65,04	167,37	41,15	97,55	38,74	5,85
0,5	21 Dec	63,89	166,91	39,87	100,54	39,54	0,82
1	21 Dec	63,98	165,03	39,65	105,61	39,27	0,95
5	21 Dec	65,33	168,33	37,72	93,49	36,88	2,22
10	21 Dec	64,41	168,75	38,22	91,06	34,42	9,94

Tabla 6. Propiedades térmicas del compuesto PLLA/TiO₂ de las diferentes concentraciones.

Se puede observar que los valores de T_g y T_m son prácticamente iguales, tanto entre las diferentes proporciones de carga como comparándolas con el PLLA. Estas propiedades rondan los valores de 64 °C y 167 °C respectivamente. Ninguna de las curvas destaca por una amplia relajación entálpica, como ocurría con el caso del 0,1% en el sistema de BaTiO₃, aunque las muestras con una carga del 0,5% y del 1% si presentan una relajación entálpica ligeramente superior al resto. Esto podría darse por una degradación en el procesamiento, por lo que el GPC podría aportar información complementaria a esto.

En cuanto a la cristalinidad, en rasgos generales se puede ver que ninguna de las muestras posee un porcentaje mayor que el propio PLLA, por lo que en principio no parece que la adición de este refuerzo favorezca la formación de cristales más estables. Además, comparando las diferentes proporciones de carga, las que tienen una mayor cristalinidad son las de 0,1% y 10%, así que tampoco parece que exista una relación con la cantidad de refuerzo adicionado. Ahora bien, la del 10% dobla a la del 0,1%, así que puede ser que al seguir aumentando el porcentaje de carga la cristalinidad también lo haga.

4.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) - TiO₂

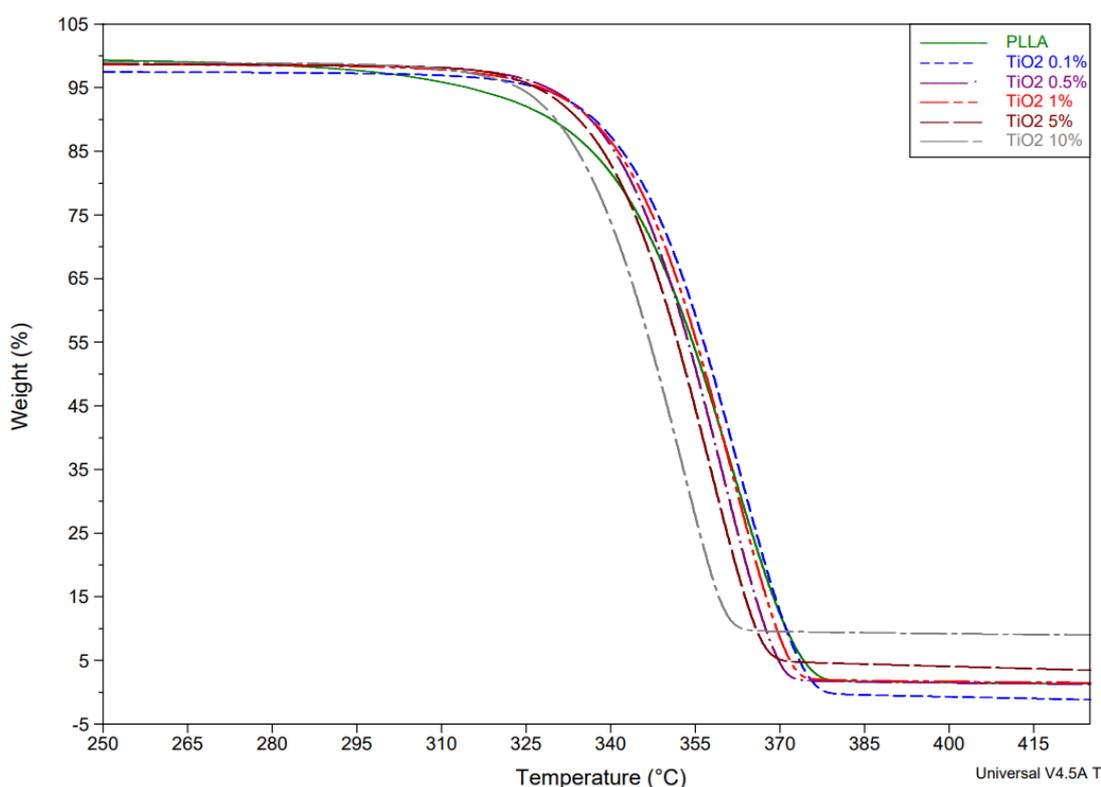


Figura 25. Gráfico TGA del sistema PLLA/TiO₂ en la que se representan las curvas del PLLA y los diferentes porcentajes de carga.

En la figura 25 se puede ver cómo las propiedades térmicas del PLLA apenas se ven modificadas tras la adición de TiO₂. A pesar de esto, sí se podría decir que disminuye ligeramente la estabilidad térmica del PLLA, incluso que esta se deteriora en mayor medida según va aumentando el porcentaje de carga de la muestra. Se ve cómo los porcentajes más bajos se

encuentran muy cercanas a la curva del PLLA mientras que la de 10% es la que está más desplazada hacia la izquierda, por lo que se intuye que cuanto mayor es la cantidad de carga menor es la estabilidad térmica.

A continuación, tanto en la tabla 3 como en la figura 18 se ven representados de manera gráfica la temperatura a la que se encuentran las muestras al 98% de masa, y la temperatura del máximo de la derivada de las mismas.

Carga (%)	Temperatura al 98% de Masa (°C)	Temperatura del Máximo de la Derivada (°C)
PLLA	290,33	361,16
0,1	143,31	362,37
0,5	311,72	359,14
1	305,50	361,56
5	312,4	357,12
10	308,61	352,28

Tabla 7. Temperatura a la que se encuentran tanto el PLLA como los diferentes compuestos de TiO₂ a un 98% de masa en un ensayo TGA.

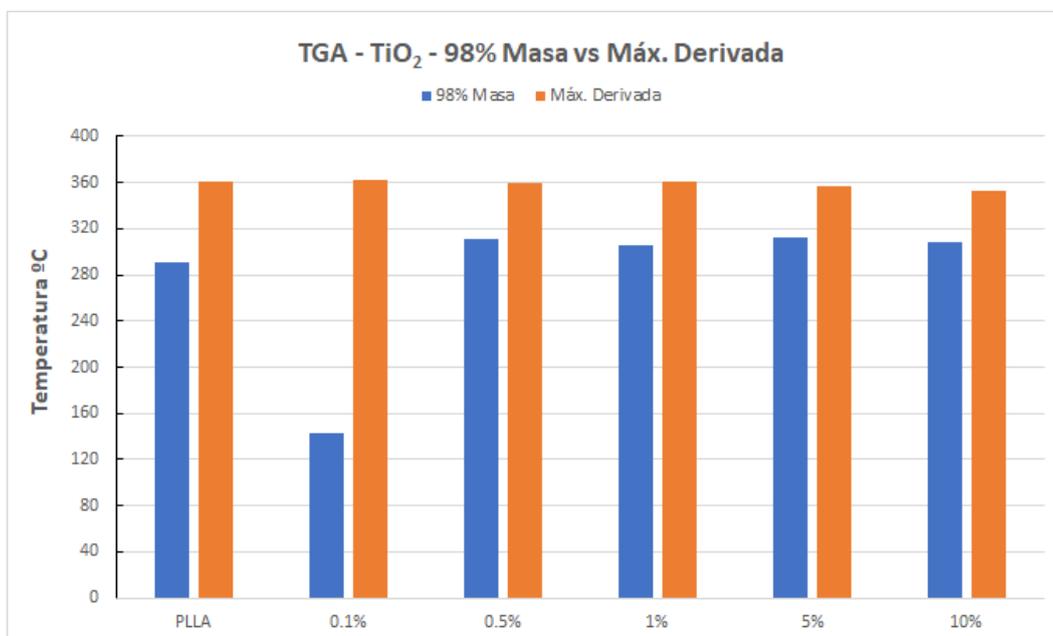


Figura 26. Comparación entre la temperatura al 98% de masa y la temperatura del pico máximo de la derivada del PLLA y los diferentes compuestos de TiO₂ en un ensayo TGA.

A pesar de que a niveles generales la adición de TiO_2 reduce la estabilidad térmica del material, observando los valores al 98% de masa se puede observar que con unas cargas del 0,5%, 1%, 5%, y 10% esta estabilidad es mayor que la del PLLA, al igual que ocurría también en el sistema de BaTiO_3 .

Respecto al valor del pico máximo de la derivada, la adición de la carga disminuye levemente este valor respecto del PLLA, aunque no hay diferencias significativas, los valores son muy parejos.

4.2.4. Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) - TiO_2

En la tabla 4 se encuentran anotados los pesos moleculares, tanto en peso como en número, de la poli-L-lactida y de los compuestos de PLLA/ TiO_2 en las diferentes proporciones.

% Carga	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)
PLLA	189.050	38.662
0,1	108.072	35.180
0,5	115.942	39.657
1	109.653	28.393
5	116.480	31.458
10	118.536	38.959

Tabla 8. Peso molecular tanto en peso como en número del PLLA y de los diferentes compuestos con TiO_2 .

El PLLA presenta un M_w de 189.050 g/mol, una cifra considerablemente mayor que las que muestran los compuestos con TiO_2 . De estos la que posee un valor más cercano a este es la muestra con un 10% de carga, que tiene un M_w de 118.536g/mol. A medida que el porcentaje de carga va disminuyendo, el peso molecular también lo hace, siendo la muestra con un menor M_w la del 0,1% de carga, con un peso de 108.072 g/mol.

En cuanto al peso molecular en número el PLLA muestra un peso de 38.662 g/mol. Las muestras que contienen TiO_2 en general presentan valores próximos a este, por lo que no parece que la adición de esta sustancia degrade el material. Es más, las muestras con una carga del 0,5% y 10% poseen un mayor peso molecular que la poli-L-lactida.

4.2.5. Conclusiones del sistema PLLA/^{TiO₂}

Este sistema presenta un Módulo de Young similar y una tensión de fluencia/rotura en torno a un 10% inferior respecto a la de la poli-L-lactida. En cuanto a la deformación, en este sistema también se puede apreciar esta dispersión en las probetas que presentan un comportamiento dúctil, debido probablemente a una inadecuada dispersión de los refuerzos. Con un 0,5% y un 1% de carga, se ve que la deformación es mayor, aunque no lo es el número de probetas que se estiran. Al observar la muestra con un 5% de carga, se ve que la de formación sigue aumentando y qué, en cambio, el número de probetas que estiran es menor. Finalmente con un 10% de carga, el número de probetas que estiran se mantiene igual mientras que el porcentaje de deformación disminuye. Es por esto que parece que entre un 0,5% y 5% de refuerzo se muestran los resultados más óptimos.

Tanto la temperatura de transición vítrea como la de fusión se mantienen en valores muy cercanos a los del propio PLLA. Las muestras que presentan valores de carga del 0,1% y 10% son las que muestran una mayor cristalinidad, aunque aun así estos datos siguen siendo inferiores a los de la poli-L-lactida, por lo que no parece que esta sustancia favorezca la cristalización. Aunque como la concentración del 10% posee el mayor porcentaje, puede que al seguir aumentando este la cristalinidad también lo haga.

La adición de óxido de titanio, en términos generales, apenas tiene efecto en las propiedades térmicas del PLLA, aunque observando los datos sí parece que disminuya en cierta medida la estabilidad térmica. Además, al igual que en el anterior sistema, viendo los valores de temperatura al 98% de masa, salvo la muestra con una carga del 0,1% el resto se degradan a un valor superior que el propio PLLA. En cuanto al peso molecular también ocurre algo similar al sistema anterior. La concentración con un 10% de refuerzo es la que presenta un mayor M_w . Igualmente, las cinco diferentes proporciones muestran una degradación de en torno al 40% respecto al peso de la poli-L-lactida.

4.3. Sistema PLLA/Al₂O₃

4.3.1. Ensayo de Tracción - Al₂O₃

En este apartado se van a analizar los resultados de los mismos ensayos experimentales vistos en la sección anterior, aunque el compuesto al que pertenecen estos datos es diferente, siendo este formado por PLLA y óxido de aluminio (Al₂O₃). En la tabla 9 se ven diferentes propiedades físicas clasificadas en función del porcentaje de carga que se le ha añadido al PLLA, cuyas propiedades también se ven contempladas. Estos datos son una media de los valores obtenidos individualmente de cada probeta ensayada.

% Carga	Módulo Young (MPa)	Tensión Fluencia/Rotura (MPa)	Deformación (%)	
			Frágil	Dúctil
PLLA	2044	80	6,7 (10/10)	-
0,1	1661	71,5	8,2 (6/10)	107,8 (4/10)
0,5	1660	71	6,5 (7/10)	106,2 (3/10)
1	1716	70,5	14,2 (4/10)	100,9 (6/10)
5	1766	68	8,4 (10/10)	-
10	2021	63	6,5 (10/10)	-

Tabla 9. Propiedades mecánicas del compuesto PLLA/Al₂O₃ de las diferentes concentraciones.

Tras analizar los datos que se ven en la tabla 9 se puede observar que este sistema presenta unos valores de Módulo de Young más bajos en comparación con los otros dos, por lo que también es de los tres el más alejado del PLLA. Respecto a la tensión de fluencia/rotura, presenta datos ligeramente superiores a los del TiO₂ y ligeramente inferiores a los del BaTiO₃. En cualquier caso, son valores muy cercanos a los del PLLA, por lo que no se ve una diferencia significativa. Al igual que en el sistema de TiO₂, las muestras con una carga del 5% y 10% son las que presentan el valor más bajo de esta propiedad, por lo que puede deducirse que esta disminuye al aumentar el porcentaje de carga. En cuanto a la deformación, en este sistema ocurre algo contrario a los otros dos, y es que los porcentajes de carga en los que no se estira ninguna probeta son el 5% y 10%, mientras que en los dos sistemas anteriores era el 0,1%. De esto se puede extraer que a medida que se aumenta el porcentaje de esta carga, disminuyen las propiedades dúctiles que se están buscando. Esto se ve corroborado al observar que de los porcentajes que estiran, a medida que este va aumentando la deformación va disminuyendo. Con una carga del 0,1%, se estiran 4 probetas y alcanzan una deformación media del 107,8%, el mayor valor de este sistema. Con unas cargas del 0,5% y 1% se llegan a un 106,2% y 100,9% de deformación respectivamente, datos también elevados aunque como se ha mencionado se van haciendo más pequeños mientras el porcentaje de carga aumenta.

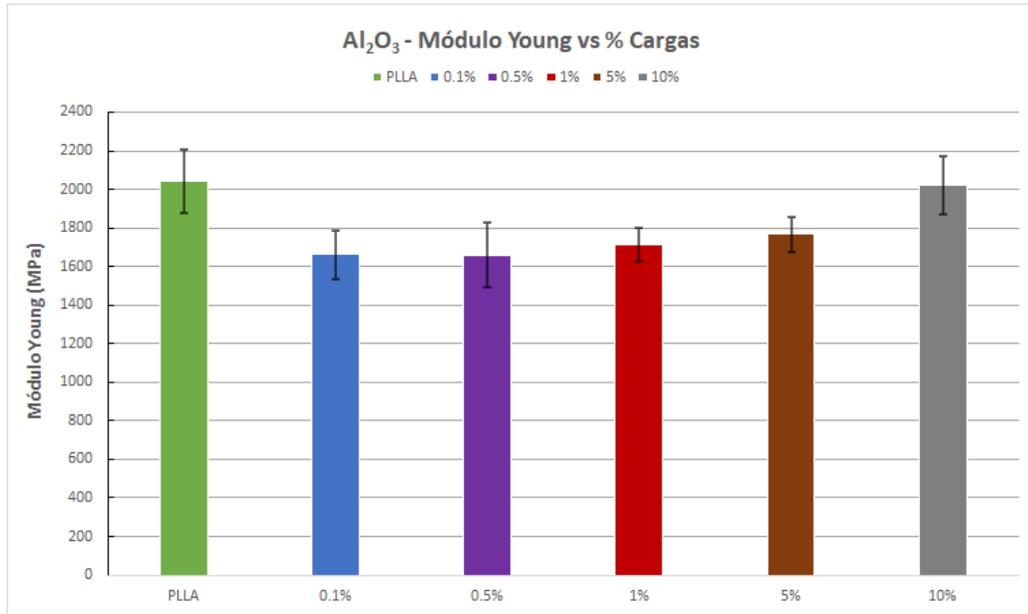


Figura 27. Representación del Módulo de Young y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de Al₂O₃.

En la figura 27 se observa que en general las muestras que incorporan óxido de aluminio posee un menor Módulo de Young que el PLLA. Aunque cabe mencionar que a medida que aumentar el porcentaje de carga también lo hace esta propiedad, siendo así la muestra con un 10% de carga la que tiene mayor Módulo de Young, el cual es prácticamente igual que el del PLLA.

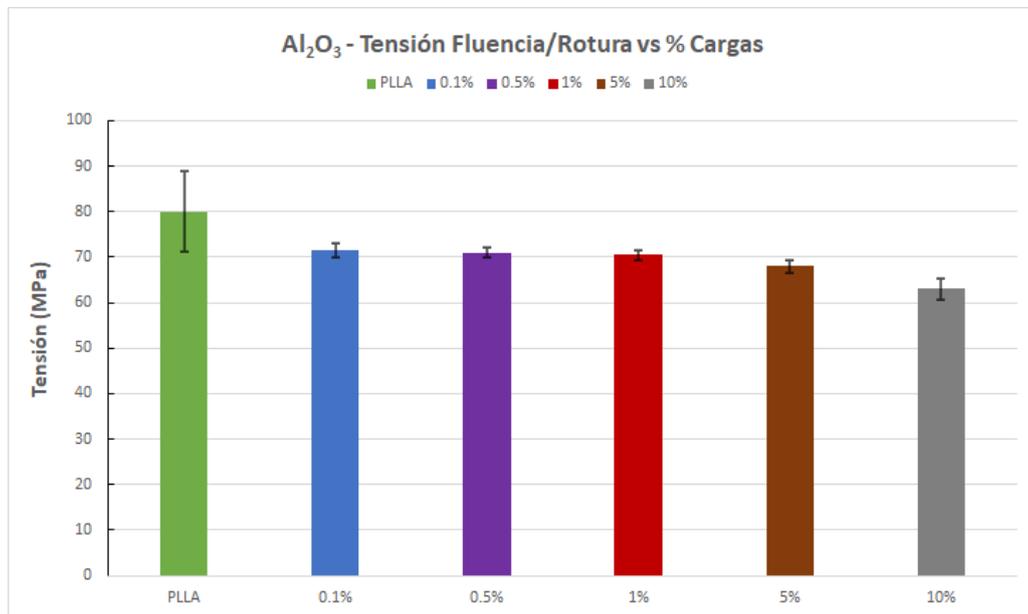


Figura 28. Representación de la tensión de fluencia/rotura y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de Al₂O₃.

En la figura 28 se ve cómo la tensión de fluencia/rotura disminuye según va aumentando el porcentaje de Al₂O₃ de la muestra. Estos valores son sutilmente menores que los del PLLA.

Al igual que en los dos sistemas anteriores, en este apartado también se han diferenciado las probetas que presentaron un comportamiento frágil similar al del PLLA, y las probetas que mostraron un comportamiento notablemente más dúctil. De esta manera se facilita el análisis de esta propiedad, la cual es la que se busca en esta investigación.

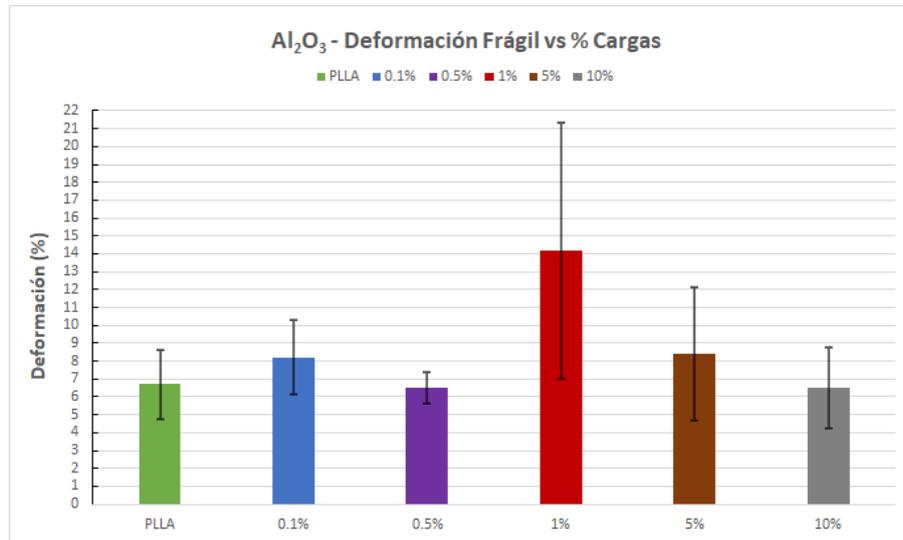


Figura 29. Representación de la deformación frágil y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de Al₂O₃.

En la figura 29 aparecen representados los datos relacionados de las probetas que presentaron un comportamiento frágil, una conducta no deseada en este estudio. Aunque no se deformen mucho más que el PLLA, se puede ver cómo en términos generales si parece que aumente esta deformación frágil.

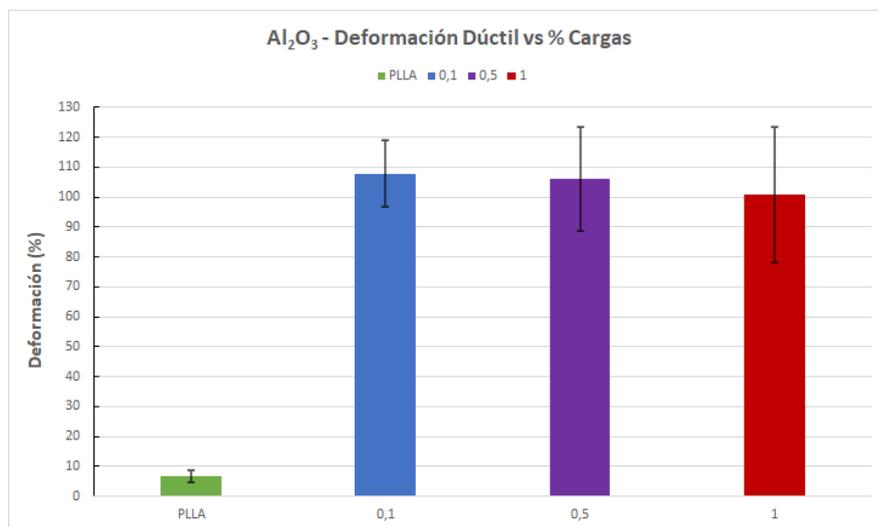


Figura 30. Representación de la deformación dúctil y su desviación estándar del PLLA y los diferentes porcentajes de adición de Al₂O₃.

Los datos relacionados con las probetas que presentaron un comportamiento dúctil se ven representados en la figura 30. En esta se vuelve a apreciar que las probetas que estiran, a pesar

de que sean pocas, presentan una diferencia significativa frente a la deformación propia de la poli-L-lactida.

En este sistema, al contrario que en el anterior, según va aumentando el porcentaje de Al_2O_3 se ve cómo la deformación va disminuyendo, siendo las muestras con un 1% de carga las que menos se estiran. Es cierto que al ver la desviación se aprecia que en ocasiones llega a máximos parecidos a los que se dan en las muestras con cargas del 0,1% y 0,5%, pero también se dan mínimos más bajos, por lo que se ve esta tendencia bajista.

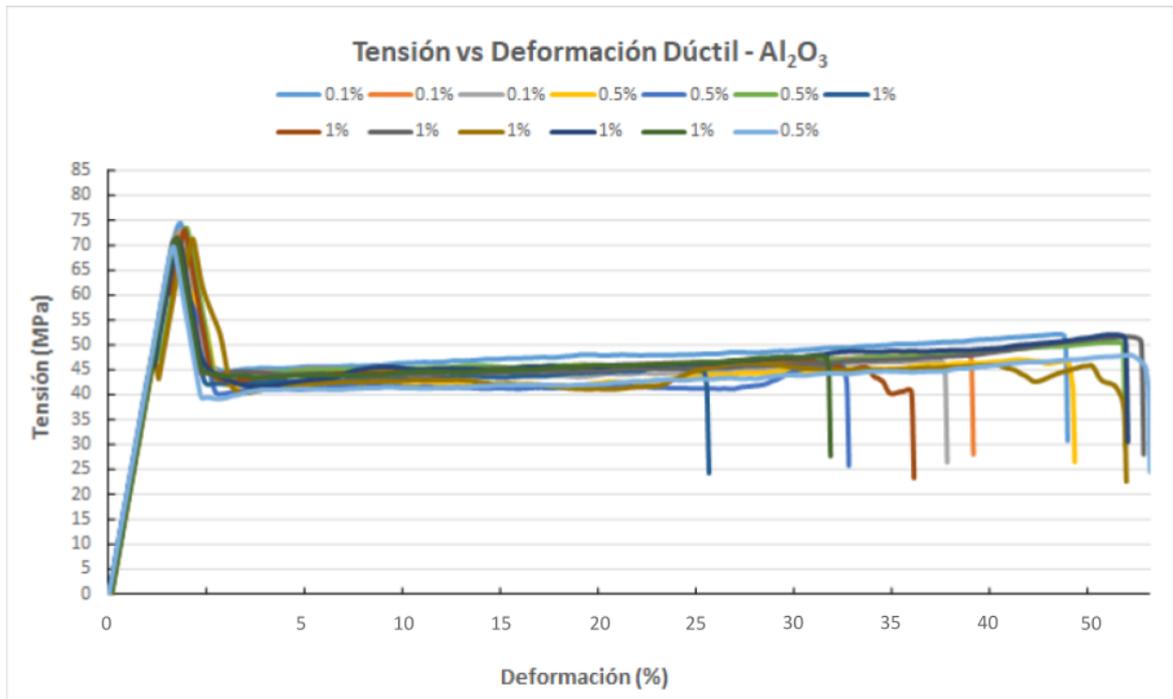


Figura 31. Representación de todas las probetas que estiran (las que presentan una deformación mayor del 20%) del sistema de PLLA/ Al_2O_3 .

En la figura 23 se ven representadas las curvas de tensión frente a deformación de las probetas que presentaron un comportamiento dúctil en el sistema de TiO_2 , para poder llevar a cabo una comparación entre ellas.

Se puede observar que todas las probetas alcanzan una tensión máxima de en torno a unos 75 MPa y que comienzan a fluir en un rango de 40-45 MPa, unos valores intermedios entre los otros dos sistemas ya estudiados. Se estiran desde un 25% a un 45%, datos de deformación algo menores que los de los sistemas anteriores, aunque igualmente muy superiores a los propios del PLLA. De nuevo el número de probetas que se estira es considerablemente bajo, sólo 13 de las 50 probetas ensayadas. A pesar de ser el sistema en el que más probetas se han estirado, esta proporción sigue siendo muy reducida como para poder afirmar que la adición de esta carga aumenta la ductilidad del PLLA, aunque como ya se ha comentado esto puede deberse a la existencia de aglomeraciones generadas debido al procesado del material.

4.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) - Al₂O₃

Esta técnica se ha empleado para poder obtener los valores de las diferentes propiedades térmicas de los compuestos resultantes, como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), las entalpías de fusión y cristalización (ΔH_{Tm} y ΔH_{Tc} respectivamente) y el porcentaje de cristalización ($\% X_c$). Todos estos datos se han extraído de las curvas DSC, las cuales se ven representadas en la figura 32 y están plasmados en la tabla 10.

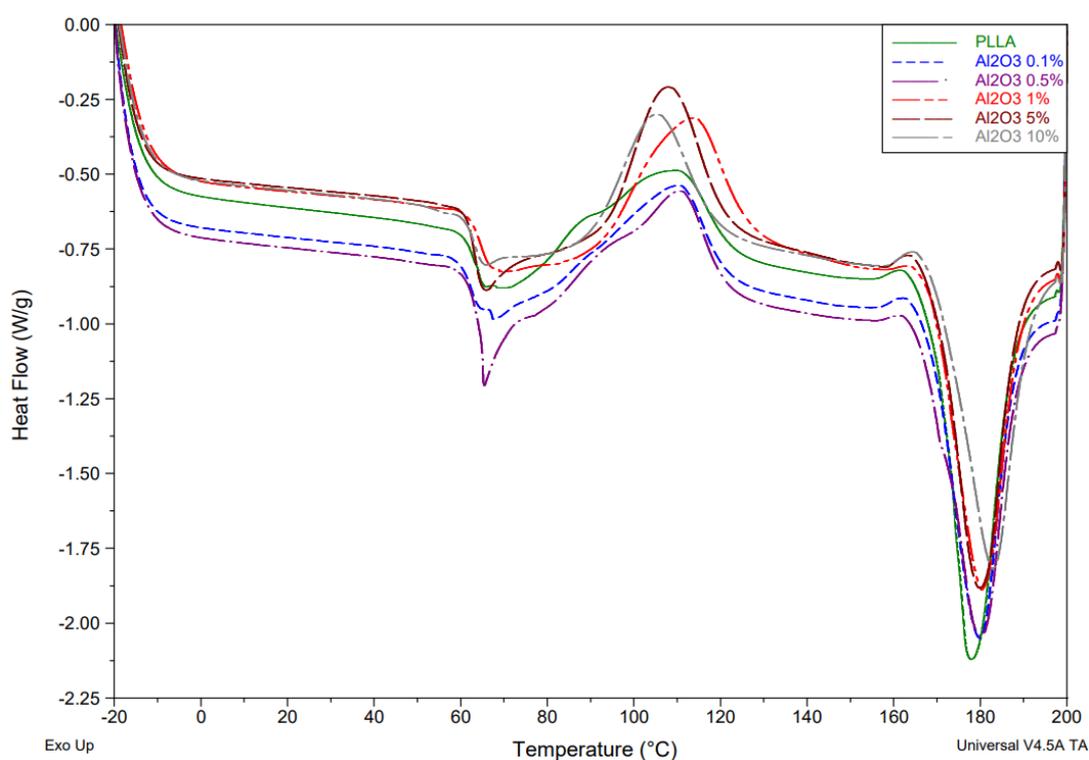


Figura 32. Gráfico DSC del sistema PLLA/Al₂O₃ en la que se representan las curvas del PLLA y los diferentes porcentajes de carga.

%Carga	Fecha	T_g	T_m	ΔH_{Tm}	T_c	ΔH_{Tc}	$\% X_c$
PLLA	23 Dec	64,09	170,05	44,09	94,69	38,51	12,65
0,1	21 Dec	62,38	168,57	39,41	78,85	32,36	17,88
0,5	21 Dec	64,80	168,72	41,02	79,17	34,16	16,72
1	21 Dec	64,56	168,92	39,97	90,98	38,66	3,27
5	22 Dec	63,02	169,83	38,93	92,18	38,32	1,56
10	22 Dec	63,25	170,68	36,04	88,91	32,82	8,93

Tabla 10. Propiedades mecánicas del compuesto PLLA/Al₂O₃ de las diferentes concentraciones.

Se puede observar que los valores de T_g y T_m son prácticamente iguales, tanto entre las diferentes proporciones de carga como comparándolas con el PLLA. Estas propiedades rondan los valores de 64 °C y 168 °C respectivamente. Las muestras con una carga del 0,1% y 0,5% son las que presentan una mayor relajación entálpica, la cual puede ser debido a una mayor libertad de las cadenas, por lo que puede que se hayan degradado más que el resto durante el procesado.

En cuanto a la cristalinidad, de nuevo las muestras con una carga de 0,% y 0,5% son las que poseen una mayor cristalinidad, 12,65% y 17,88% respectivamente. En las dos concentraciones siguientes, 1% y 5%, esta cristalinidad disminuye drásticamente, pasando a unos valores del 3,27% y 1,56% para cada uno. Finalmente con una carga del 10% vuelve a elevarse este porcentaje de cristalinidad a un 8,93%, un valor que se acerca al del PLLA aunque sigue siendo inferior, puede que al añadir mayores proporciones de carga esta cristalinidad vuelva a aumentar.

4.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) - Al_2O_3

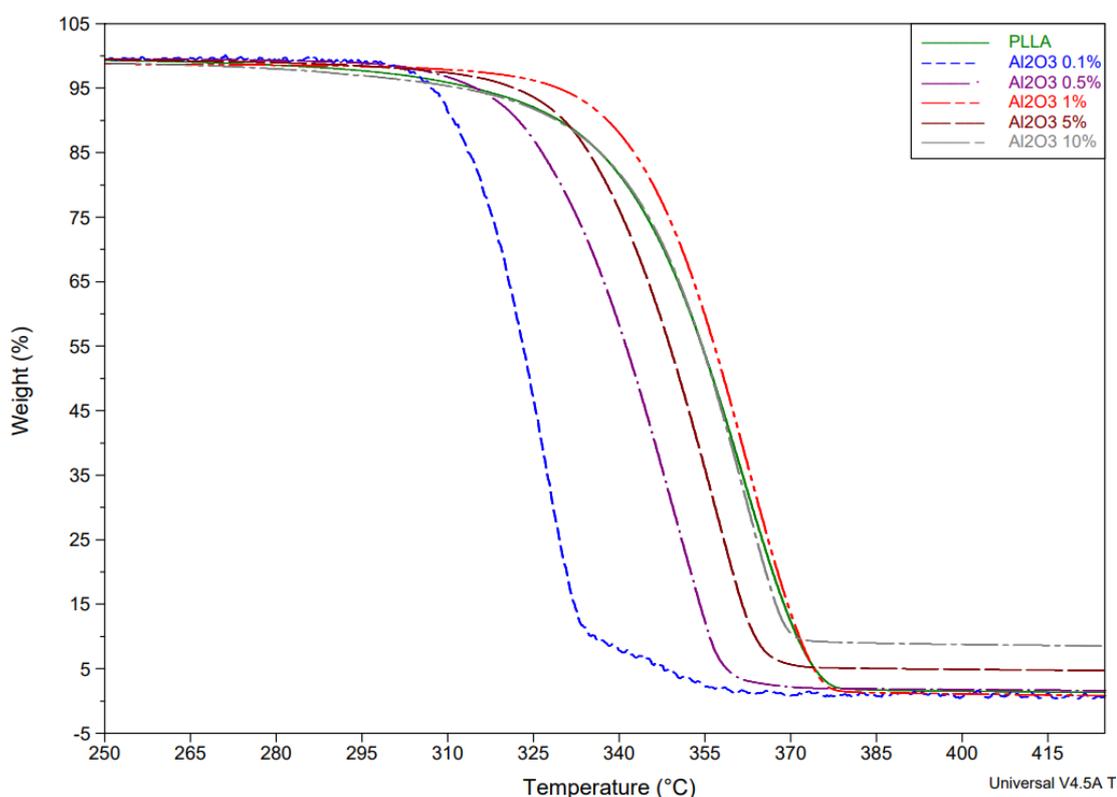


Figura 33. Gráfico TGA del sistema PLLA/ Al_2O_3 en la que se representan las curvas del PLLA y los diferentes porcentajes de carga.

En la figura 33 se puede apreciar que las curvas pertenecientes a las muestras que tienen un 0,1%, 0,5% y 5% de Al_2O_3 se degradan a una menor temperatura que el propio PLLA. Debido a que esto ocurre en tres de las cinco concentraciones de carga que se están estudiando, se podría deducir que la adición de óxido de aluminio afecta negativamente a las propiedades térmicas del material. Aunque cabe mencionar que con una carga del 10% la curva TGA es prácticamente idéntica a la del PLLA, y que con una carga del 1% esta estabilidad térmica se ve incluso algo mejorada.

A continuación tanto en la tabla 11 como en la figura 34 se ve representada de manera gráfica la temperatura a la que se encuentran las muestras al 98% de masa, y la temperatura del máximo de la derivada de las mismas.

Carga (%)	Temperatura al 98% de Masa (°C)	Temperatura del Máximo de la Derivada (°C)
PLLA	290,33	361,16
0,1	301,94	326,46
0,5	304,22	349,46
1	307,85	362,37
5	302,32	355,91
10	279,12	361,56

Tabla 11. Temperatura a la que se encuentran tanto el PLLA como los diferentes compuestos de Al_2O_3 a un 98% de masa en un ensayo TGA.

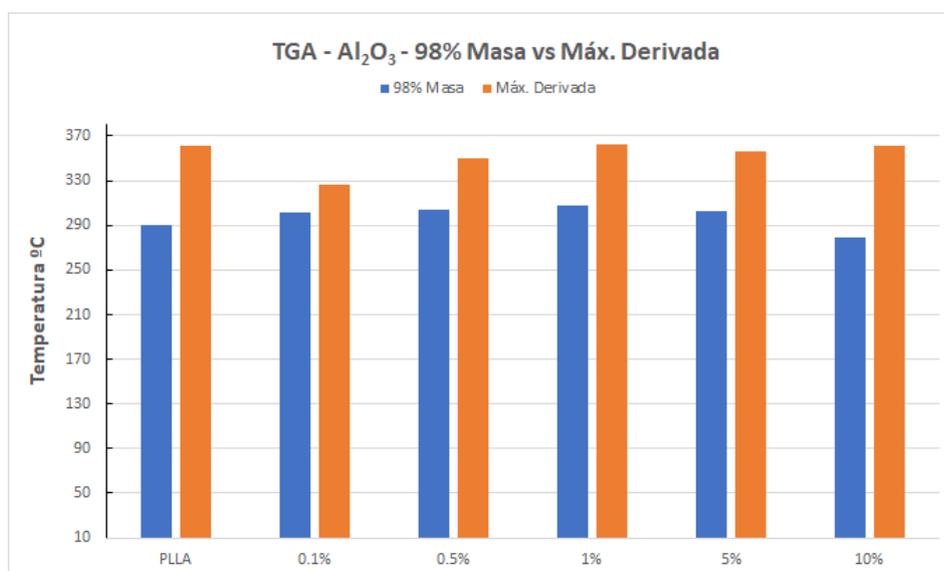


Figura 34. Comparación entre la temperatura al 98% de masa y la temperatura del pico máximo de la derivada del PLLA y los diferentes compuestos de Al_2O_3 en un ensayo TGA.

A pesar de que a niveles generales la adición de Al_2O_3 reduce la estabilidad térmica del material, observando los valores de temperatura al 98% de masa se puede observar que con unas cargas del 0,1%, 0,5%, 1%, y 5% esta estabilidad es mayor que la del PLLA.

Respecto al valor del pico máximo de la derivada, la adición de la carga disminuye ligeramente este valor respecto al del PLLA, aunque no se puede decir que haya diferencias significativas, pues los datos son muy parejos.

4.3.4. Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) - Al₂O₃

En la tabla 12 se encuentran anotados los pesos moleculares, tanto en peso como en número, de la poli-L-lactida y de los compuestos de PLLA/Al₂O₃ en las diferentes proporciones.

% Carga	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)
PLLA	189.050	38.662
0,1	176.474	79.047
0,5	159.361	66.781
1	164.254	72.591
5	174.126	80.843
10	178.161	81.878

Tabla 12. Peso molecular tanto en peso como en número del PLLA y de los diferentes compuestos con Al₂O₃.

El PLLA presenta un M_w de 189.050 g/mol. En los sistemas de BaTiO₃ y TiO₂ esta cifra se alejaba mucho de los pesos que presentaban las muestras con las diferentes proporciones de carga, pues tenían un M_w de unos 150.000 g/mol aproximadamente. En este sistema en cambio, el peso molecular de las muestras cargadas rondan los 165.000 g/mol, una cifra muy cercana a los 189.050 g/mol del PLLA. Entre estas, sus valores se encuentran muy próximos entre sí, por lo que parece que independientemente de la cantidad de carga añadida presentan una degradación muy similar. Las que poseen un mayor peso molecular son las que tienen una carga del 0,1%, 5% y 10%, por lo que no parece que haya una relación entre la cantidad de carga y el nivel de degradación.

Respecto al peso molecular en número, todas las muestras que incorporan óxido de aluminio presentan M_n de en torno a los 75.000 g/mol, una cifra notablemente superior a la propia del PLLA, 38.662 g/mol.

4.3.5. Conclusiones del sistema PLLA/Al₂O₃

Este sistema presenta un módulo ligeramente menor que la poli-L-lactida, siendo la muestra con un % de carga la que posee el mayor valor. En la tensión de fluencia/rotura, en cambio, es al revés, y la muestra con un 10% de refuerzo es la que muestra el menor valor de esta propiedad, encontrándose 20 MPa por debajo del PLLA. El resto de proporciones se encuentran a unos 10 MPa por debajo de este. En cuanto a la deformación, sólo se estiran probetas que tienen un porcentaje de carga del 0,1%, 0,5% y 1%. Los tres porcentajes muestran valores de deformación muy similares entre sí, aunque se estiraron más probetas del 1%, por lo que parece la proporción más óptima.

Tanto la temperatura de transición vítrea como la de fusión de las diferentes concentraciones presentan valores muy cercanos a los del PLLA. Se puede observar que las muestras con un 0,1% y un 0,5% de carga poseen una cristalinidad ligeramente superior a la del PLLA, mientras que el resto de proporciones tienen un menor porcentaje de cristalinidad que este último. En muestras del 1% y 5% este valor cae notablemente, con un 10% vuelve a aumentar, aunque sin alcanzar todavía el valor de la poli-L-lactida. Parece que concentraciones bajas de refuerzo favorecen más este carácter cristalino.

En rasgos generales, todas las proporciones de carga menos la del 1% disminuyen las propiedades térmicas del PLLA, pues se ve que presentan una menor estabilidad térmica. Observando los valores al 98% de masa en cambio, salvo la muestra del 10%, todas las demás se degradan a una temperatura superior a la que lo hace el PLLA. Respecto al peso molecular, todas las concentraciones de carga muestran un M_w muy similar a la de la poli-L-lactida, aunque en general se puede apreciar una disminución del peso molecular de en torno al 10% respecto al del PLLA.

4.4. Comparativa de todos los sistemas con un 10% de carga

En este apartado se va a llevar a cabo la comparación entre los tres sistemas que se han analizado anteriormente (BaTiO_3 , TiO_2 , Al_2O_3). Para ello, se van a analizar los diferentes ensayos experimentales vistos en apartados anteriores, empleando la muestra con un 10% de carga para cada sistema, ya que al ser el porcentaje más alto puede que se aprecien en mayor medida las diferencias.

4.4.1. Ensayo de Tracción

En la figura 35 se ven representadas las curvas de tensión frente a deformación de las probetas que presentan un 10% de carga para cada sistema, con el objetivo llevar a cabo una comparación entre ellos.

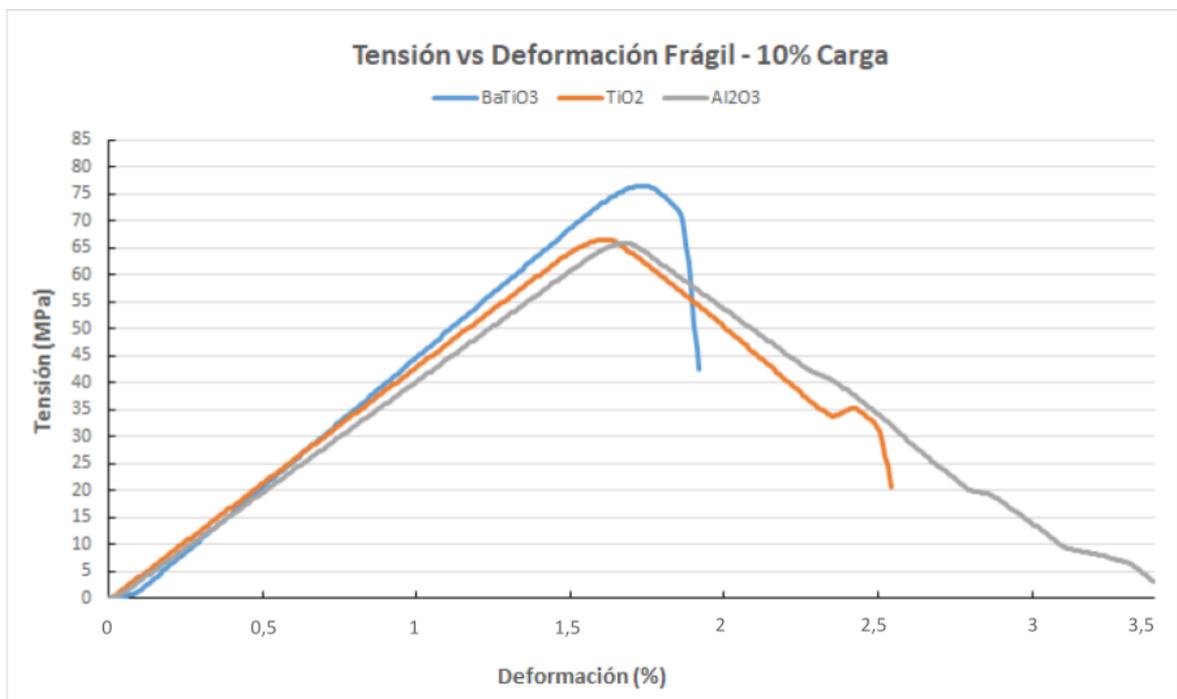


Figura 35. Representación de la curva tensión-deformación de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

Se puede percibir que la muestra que incorpora BaTiO_3 presenta una tensión máxima de unos 75 MPa, un valor superior a las curvas del TiO_2 y del Al_2O_3 , las cuales muestran una tensión máxima de en torno a 65 MPa. Se han seleccionado unas probetas que muestran un comportamiento frágil, similar al del PLLA, ya que para el sistema de óxido de aluminio no había ninguna probeta que se estirara a este porcentaje de carga del 10%. Es por esto que no se pueden comparar valores de deformación dúctil

4.4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica se ha empleado para poder obtener los valores de las diferentes propiedades térmicas de los sistemas resultantes, como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), las entalpías de fusión y cristalización (ΔH_{Tm} y ΔH_{Tc} respectivamente) y el porcentaje de cristalización (% X_c). Todos estos datos se han extraído de las curvas DSC, las cuales se ven representadas en la figura 36 y están plasmados en la tabla 13.

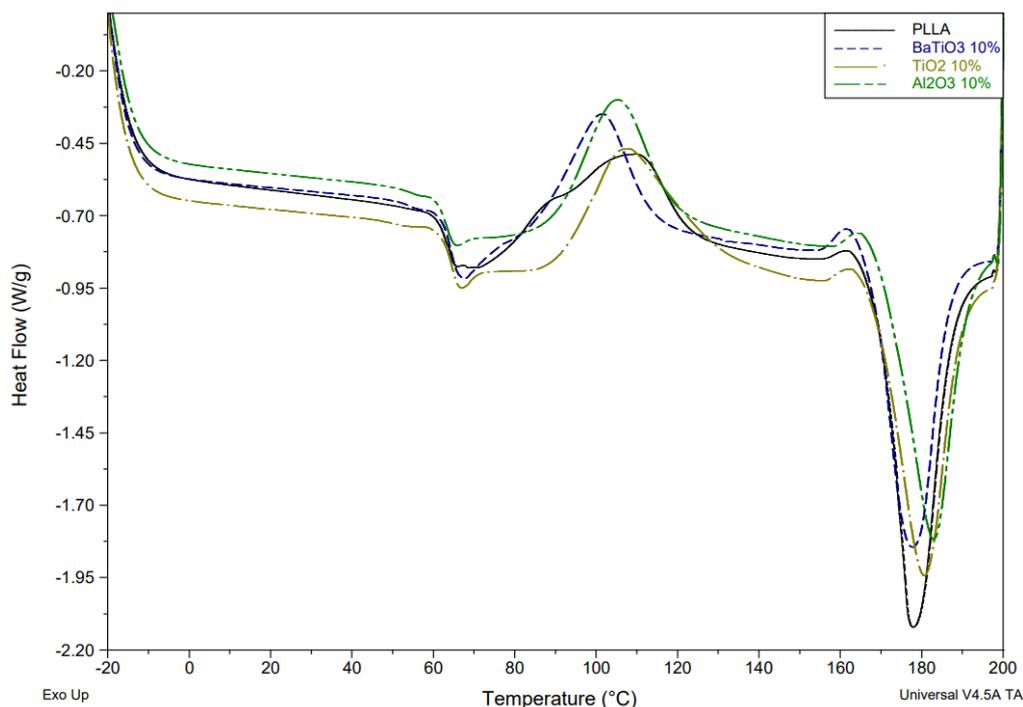


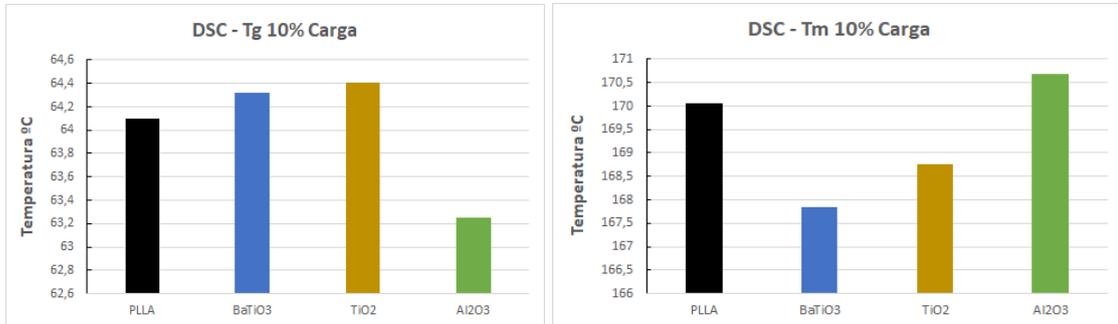
Figura 36. Gráfico DSC del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

%Carga	T_g	T_m	ΔH_{Tm}	T_c	ΔH_{Tc}	% X_c
PLLA	64,1	170,05	44,09	94,69	38,51	12,65
BaTiO3	64,32	167,84	36,61	84,08	27,95	23,65
TiO2	64,41	168,75	38,22	91,06	34,42	9,94
Al2O3	63,25	170,68	36,04	88,91	32,82	8,93

Tabla 13. Propiedades térmicas del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

Se puede observar que los valores de T_g y T_m son prácticamente iguales, tanto entre los diferentes sistemas como comparándolos con el valor del PLLA. Estas propiedades rondan los valores de 64 °C y 169 °C respectivamente. El BaTiO₃ y el TiO₂ presentan una relajación entálpica similar a la del PLLA, mientras que el Al₂O₃ muestra una relajación algo menor.

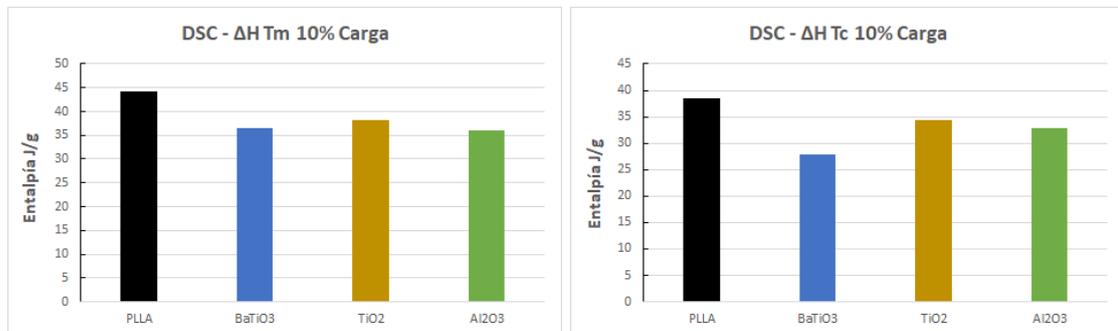
En cuanto a la cristalinidad, el único sistema que presenta un porcentaje de esta mayor que el PLLA es el titanato de bario, teniendo este último una cristalinidad del 23,65%, mientras que la del PLLA es de un 12,65%. Los sistemas de óxido de titanio y óxido de aluminio, en cambio, presentan valores inferiores a los del PLLA, siendo un 9,94% y un 8,93% respectivamente. Por lo que el único sistema que favorece realmente la cristalinidad es el de BaTiO₃.



Figuras 37 y 38. Comparación de la Tg y de la Tm del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

En la figura 37 se puede observar que a pesar de tener valores muy próximos, los sistemas de BaTiO₃ y TiO₂ presentan una temperatura de transición vítrea ligeramente mayor que la del PLLA, mientras que el sistema de Al₂O₃ es el que posee una menor T_g.

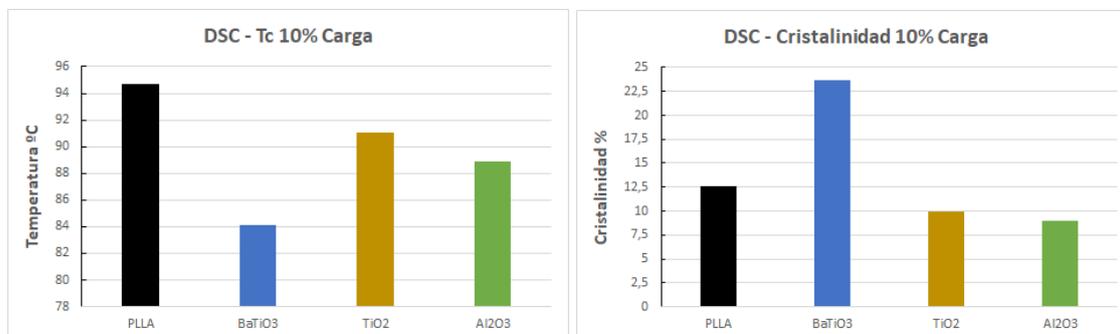
En la figura 38 se ve que, al contrario que el caso anterior, el sistema de Al₂O₃ es el que presenta una mayor temperatura de fusión, siendo superior a la propia del PLLA. El óxido de titanio es el siguiente sistema en poseer una mayor T_m, aunque esta ya es menor que la del PLLA. Finalmente el BaTiO₃ es el que tiene el valor más bajo de esta propiedad.



Figuras 39 y 40. Comparación de la ΔHT_m y de la ΔHT_c del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

En la figura 39 se observa que todos los sistemas poseen una entalpía de fusión más baja que el PLLA. La de este último ronda los 45 J/g mientras que los tres sistemas presentan un valor muy similar que se encuentra sobre los 35 J/g. Aunque cabe mencionar que el TiO₂ es el que más se aproxima al valor del PLLA.

Respecto a la entalpía de cristalización, en la figura 40 se puede ver que de nuevo todos los sistemas poseen un valor menor que el del propio PLLA, siendo este de unos 40 J/g. El TiO_2 y el Al_2O_3 se encuentran parejos entre sí, rondando un valor de 35 J/g. Finalmente el BaTiO_3 es el sistema que tiene una menor entalpía de cristalización.



Figuras 41 y 42. Comparación de la T_c y del % X_c del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

En la figura 41 se puede observar que todos los sistemas presentan una temperatura de cristalización más baja que la del PLLA. El BaTiO_3 es el sistema que tiene un menor valor, seguido por el Al_2O_3 y el TiO_2 , aunque estos dos últimos tienen valores más parecidos entre ellos.

En cuanto a la cristalinidad, en la figura 42 se ve que los sistemas de TiO_2 y de Al_2O_3 presentan un menor porcentaje que el PLLA, por lo que no parece que favorezcan la cristalinidad. El BaTiO_3 , en cambio, resulta ser el más cristalino de todos, alcanzando un porcentaje del 23,65%, casi el doble de cristalinidad que el PLLA.

4.4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

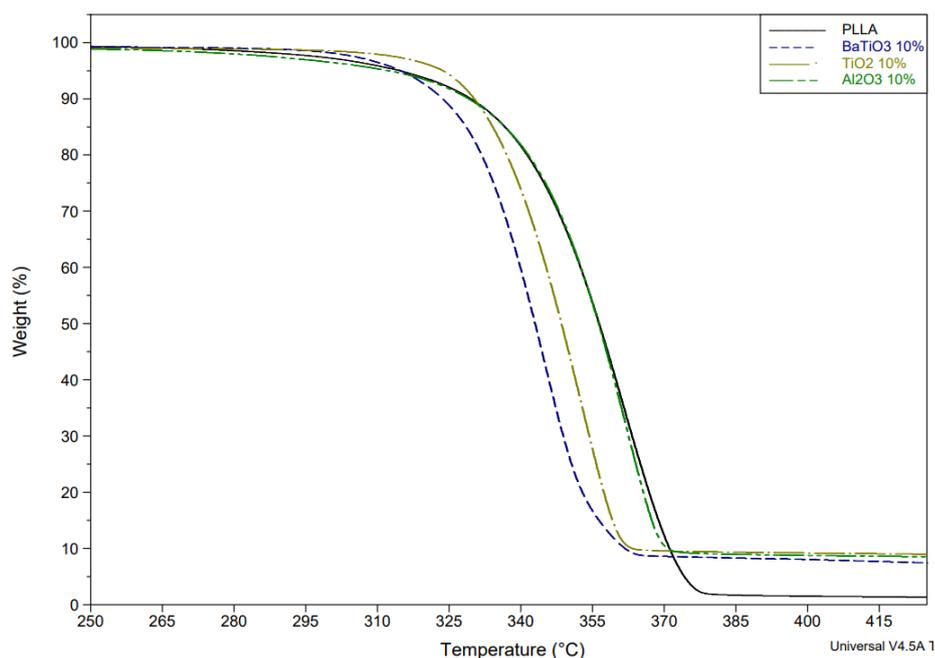


Figura 43. Curvas TGA del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

Tras analizar la figura 43, se puede comentar que en términos generales ninguno de los tres sistemas mejora las propiedades térmicas del PLLA, pues se ve que en todos los casos la estabilidad térmica de este disminuye. En los casos del BaTiO₃ y del TiO₂, este hecho se aprecia de manera más clara, pues sus curvas se ven claramente desplazadas hacia la izquierda por lo que se degradan a una menor temperatura. En el caso del Al₂O₃, su curva resulta ser muy similar a la que define el PLLA.

A continuación, en la figura 44 se ve representada de manera gráfica la temperatura a la que se encuentran las muestras con un 10% de carga de estos sistemas al 98% de masa, y la temperatura del máximo de la derivada de las mismas.



Figura 44. Comparación entre la temperatura al 98% de masa y la temperatura del pico máximo de la derivada del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

A pesar de que a niveles generales la adición de estas tres sustancias disminuye los valores de las propiedades térmicas del PLLA, observando los valores de temperatura al 98% de masa se puede observar que tanto el BaTiO₃ como el TiO₂ presentan una ligera mayor estabilidad térmica que el propio PLLA, aunque esto no ocurre con el Al₂O₃, el cual presenta un menor valor que la poli-L-lactida.

Respecto al valor máximo de la derivada, tanto el PLLA como los tres sistemas muestran datos muy parejos. Aún así, el único sistema que presenta una cifra ligeramente mayor que la del PLLA es el Al₂O₃, aunque son prácticamente iguales.

4.4.4. Cromatografía de Permeación de Gel (GPC)

Tanto en la figura 45 como en la tabla 15 se encuentran representados los pesos moleculares, tanto en peso como en número, de la poli-L-lactida y de las muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

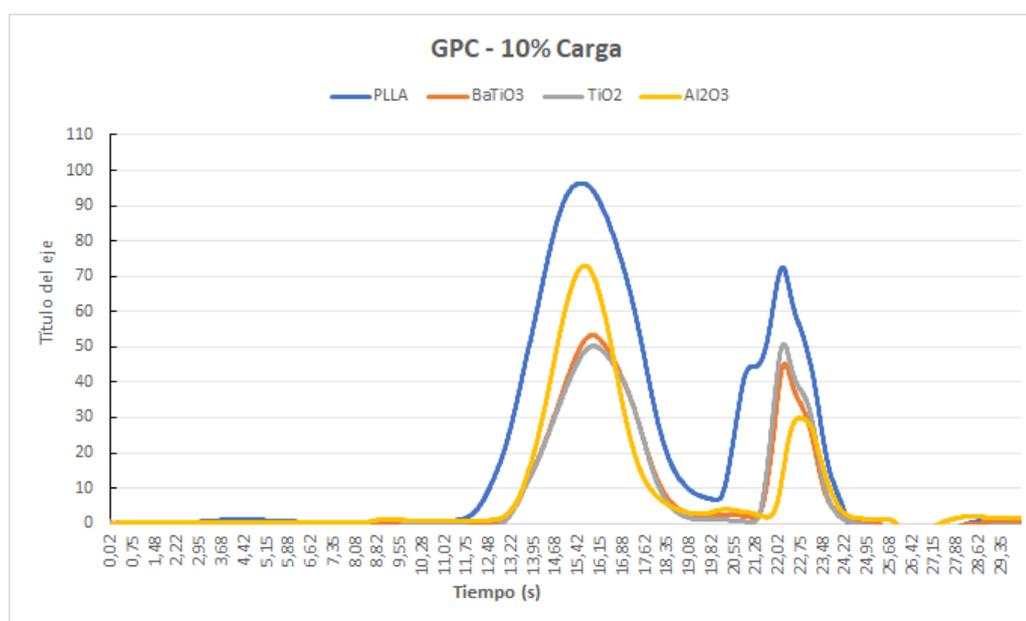


Figura 45. Representación gráfica del peso molecular tanto en peso como en número del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

Sistema	Mw (Peso)	Mn (Número)
PLLA	189.050	38.662
BaTiO ₃	118.535	40.182
TiO ₂	118.536	38.959
Al ₂ O ₃	178.161	81.878

Tabla 15. Peso molecular tanto en peso como en número del PLLA y de muestras que presentan un 10% de carga para cada sistema.

En términos generales, se puede observar que todos los sistemas presentan una mayor degradación que el propio PLLA, por lo que esta no se da por el procesado de las muestras sino por la adición de cargas. Entre estos tres, el Al_2O_3 es el que menos se degrada encontrándose más cerca del valor del PLLA. El BaTiO_3 y el TiO_2 , sin embargo, muestran valores cercanos uno del otro aunque están alejados del PLLA. También se puede ver que el Al_2O_3 presenta una mayor cantidad de cadenas largas que los otros dos sistemas, aunque sigue siendo menor que la del PLLA. En cambio, el BaTiO_3 y el TiO_2 muestran un mayor número de cadenas cortas que el Al_2O_3 , aunque sigue siendo menor que el del PLLA.

5. Conclusiones del Proyecto

En general, los tres sistemas presentan un Módulo de Young similar al de la poli-L-lactida, aunque el Al_2O_3 tiene el valor más bajo. Cabe mencionar que en todos los sistemas, la muestra con un 10% de carga tiene el mayor Módulo de Young. Respecto a la tensión de fluencia/rotura, en los sistemas de TiO_2 y de Al_2O_3 este hecho sucede al revés, pues son las muestras con un 10% de refuerzo las que poseen los menores valores de esta propiedad. En cuanto a la deformación, en los sistemas de BaTiO_3 y de Al_2O_3 la adición de un 0,1% de carga no ha sido suficiente para favorecer este comportamiento dúctil que se busca. En el BaTiO_3 se ve que la deformación aumenta a medida que también lo hace el porcentaje de carga, y en el TiO_2 sin embargo una proporción más adecuada parece ser un valor intermedio como el 1%, pues tanto por encima como por debajo de este porcentaje los resultados no son tan eficientes. Con el Al_2O_3 , en cambio, proporciones de carga elevadas como el 5% y el 10% no muestran este carácter dúctil. Al igual que en el TiO_2 , en el Al_2O_3 el 1% de carga también presenta los resultados más óptimos.

Tanto la temperatura de transición vítrea como la de fusión es similar en los tres sistemas. El BaTiO_3 es el que presenta una mayor cristalinidad, además de ser el único que supera el valor de la poli-L-lactida, además casi por el doble, por lo que se podría decir que es el único que favorece la cristalización. El TiO_2 muestra un porcentaje de cristalinidad ligeramente mayor que el Al_2O_3 , aunque igualmente se encuentran próximos entre sí.

El Al_2O_3 es el que menos altera las propiedades térmicas del PLLA, presentando valores muy similares. Tanto el BaTiO_3 como el TiO_2 disminuyen la estabilidad térmica de la poli-L-lactida, siendo el primero el que lo hace en mayor medida. Aunque observando los valores al 98% de masa, esto se da al revés, pues es el Al_2O_3 el que se degrada a una menor temperatura.

Respecto al peso molecular, el Al_2O_3 es el que presenta el mayor M_w de los tres, siendo este similar al del PLLA, por lo que es con diferencia el que menos se degrada. El BaTiO_3 y el TiO_2 muestran pesos moleculares casi idénticos entre ellos, mostrando una degradación de en torno al 40% respecto a la poli-L-lactida.

6. Planificación

En este apartado se puede observar una representación gráfica de la planificación del proyecto; esto es, las etapas y tareas que se han llevado a cabo distribuidas en el tiempo.

Se han diferenciado tres fases principales, dentro de las cuales se encuentran tareas específicas de cada una. Estas son:

Plan de Investigación: Búsqueda de información, síntesis de la información, redacción de las conclusiones.

Trabajo Experimental: Preparación de las muestras, caracterización de las muestras.

Redacción de la Memoria: Análisis de resultados, representación gráfica de los resultados, discusión y conclusiones, otros como resumen, líneas futuras y presupuesto.



Figura 46. Representación gráfica de la planificación del proyecto.

7. Líneas Futuras

El objetivo principal de este proyecto ha sido la modificación de las propiedades mecánicas de la poli-L-lactida para que esta presente un comportamiento dúctil en vez de frágil. Esta conducta se ha podido observar en los tres sistemas que se han estudiado. Aunque en cierta medida, pues en todos se ha visto una gran dispersión en las probetas que mostraron esta ductilidad, ya que estas únicamente forman en torno al 20% del total de muestras ensayadas.

Este inconveniente probablemente pueda ser ocasionado por un inadecuado tamaño de las partículas o a una inadecuada dispersión de las mismas. Como futura solución se podría llevar a cabo un análisis de la dispersión mediante equipo de microscopía adecuado, ya que en este estudio no se ha optado por ese tipo de ensayos.

También se podría plantear como futura línea de investigación el recubrimiento de los refuerzos con polidopamina, ya que esta tiende a mejorar la estabilidad térmica del compuesto. Además, mejorar la procesabilidad del sistema y confiere a estas partículas la capacidad de ser bioactivas una vez degrada la matriz. Debido a esto, también se podrían añadir a futuros estudios la posibilidad de llevar a cabo análisis de la bioactividad del compuesto, pues es una característica relevante en el ámbito de los implantes.

8. Bibliografía

- [1] D.F. Williams, R. Roaf. *Implants in surgery*. Ed. W.B Saunders, 1973.
- [2] A.P. Gupta, V. Kumar. *Europ. Polym. J.* 2007, 43, 4053-74.
- [3] A. Sodergard, M. Stolt "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition" *Progress In Polymer Science* 2002, 27(6), 1123-1163.
- [4] Gupta, B.; Revagade, N.; Hilborn, J. "Poly(lactic acid) fiber: an overview" *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 455-82.
- [5] J. R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Leborgne, N. Spassky "Crystallization And Melting Behavior Of Polylactides" *Macromolecules* 1998, 12, 3895-3905.
- [6] V.N. Sastri. *Plastics in Medical devices: properties requirements and applications*. Ed. Elsevier 2010.
- [7] Po-in Chang. *Polymer implant materials with improved X-ray opacity and biocompatibility*. *Biometaterials* 1981, 2(3), 151-155.
- [8] R. Silberman-Hazon. *Radiopaque polymers*. *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*. Ed. Mark, Bikales, Overberger, Menges. 1988, 14, 1-8.
- [9] S.M. Kurtz, M.L. Villarraga, K. Zhao, A.A. Edidin. *Biomaterials* 2005, 26, 3699-3712.
- [10] Garlotta, Donald (2001). "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)". *Journal of Polymers and the Environment*. 9 (2): 63-84.
- [11] Lunt, James (3 January 1998). "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers". *Polymer Degradation and Stability*. 59 (1-3): 145-152.
- [12] Södergård, Anders; Mikael Stolt (February 2002). "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition". *Progress in Polymer Science*. 27 (6): 1123-1163.
- [13] Middleton, John C.; Arthur J. Tipton (2000). "Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices". *Biomaterial*. 21 (23): 2335-2346.
- [14] Nugroho, Pramono; Mitomo, Hiroshi; Yoshii, Fumio; Kume, Tamikazu (1 May 2001). "Degradation of poly(l-lactic acid) by γ -irradiation". *Polymer Degradation and Stability*. 72 (2): 337-343.
- [15] Urayama, Hiroshi; Kanamori, Takeshi; Fukushima, Kazuki; Kimura, Yoshiharu (1 September 2003). "Controlled crystal nucleation in the melt-crystallization of poly(l-lactide) and poly(l-lactide)/poly(d-lactide) stereocomplex". *Polymer*. 44 (19): 5635-5641.
- [16] Tsuji, H. (1 January 1995). "Properties and morphologies of poly(l-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(l-lactide)". *Polymer*. 36 (14): 2709-2716.

- [17] Urayama, Hiroshi; Ma, Chenghuan; Kimura, Yoshiharu (July 2003). "Mechanical and Thermal Properties of Poly(L-lactide) Incorporating Various Inorganic Fillers with Particle and Whisker Shapes". *Macromolecular Materials and Engineering*. 288 (7): 562–568.
- [18] Trimaille, T.; Pichot, C.; Elaïssari, A.; Fessi, H.; Briançon, S.; Delair, T. (1 November 2003). "Poly(d,l-lactic acid) nanoparticle preparation and colloidal characterization". *Colloid and Polymer Science*. 281 (12): 1184–1190.
- [19] Hu, Xiao; Xu, Hong-Sheng; Li, Zhong-Ming (4 May 2007). "Morphology and Properties of Poly(L-Lactide) (PLLA) Filled with Hollow Glass Beads". *Macromolecular Materials and Engineering*. 292 (5): 646–654.
- [20] Li, Bo-Hsin; Yang, Ming-Chien (2006). "Improvement of thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate". *Polymers for Advanced Technologies*. 17 (6): 439–443.
- [21] Di, Yingwei; Iannace, Salvatore; Di Maio, Ernesto; Nicolais, Luigi (4 November 2005). "Reactively Modified Poly(lactic acid): Properties and Foam Processing". *Macromolecular Materials and Engineering*. 290(11): 1083–1090.
- [22] Giordano, R.A.; Wu, B.M.; Borland, S.W.; Cima, L.G.; Sachs, E.M.; Cima, M.J. (1997). "Mechanical properties of dense polylactic acid structures fabricated by three dimensional printing". *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 8 (1): 63–75.
- [23] Sato, Shuichi; Gondo, Daiki; Wada, Takayuki; Nagai, Kazuki (2013). "Effects of Various Liquid Organic Solvents on Solvent-Induced Crystallization of Amorphous Poly(lactic acid) Film". *Journal of Applied Polymer Science*. 129 (3): 1607–1617.
- [24] Södergård, Anders; Mikael Stolt (2010). "3. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid)". In Rafael Auras; Loong-Tak Lim; Susan E. M. Selke; Hideto Tsuji (eds.). *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. pp. 27–41.
- [25] "Metal Casting with Your 3D Printer". *Make: DIY Projects and Ideas for Makers*. Retrieved 30 November 2018.
- [26] Rafael Auras; Loong-Tak Lim; Susan E. M. Selke; Hideto Tsuji, eds. (2010). *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*.
- [27] Nazre, A.; Lin, S. (1994). Harvey, J. Paul; Games, Robert F. (eds.). *Theoretical Strength Comparison of Bioabsorbable (PLLA) Plates and Conventional Stainless Steel and Titanium Plates Used in Internal Fracture Fixation*. p. 53.
- [28] Luo, Fuhong; Fortenberry, Alexander; Ren, Jie; Qiang, Zhe (20 August 2020). "Recent Progress in Enhancing Poly(Lactic Acid) Stereocomplex Formation for Material Property Improvement". *Frontiers in Chemistry*. **8**: 688.
- [29] BLATTNER, H.; KÄNZIG, W. Y MERZ, W.: Preparation and Investigación of Barium Titanate Single Crystals. *Helv. Phys. Acta*, 22, 35, (1949).
- [30] KÄNZIG, W.: History of Ferroelectricity 1938-1955. *Ferroelectrics*, 74,285-291, (1987)

- [31] Selvaraj, M.; Venkatachalapathy, V.; Mayandi, J.; Karazhanov, S.; Pearce, J. M. (2015). "Preparation of meta-stable phases of barium titanate by Sol-hydrothermal method". *AIP Advances*. 5 (11): 117119.
- [32] Galasso, Francis S. (1973). Barium Titanate, BaTiO₃. *Inorganic Syntheses*. 14. pp. 142–143.
- [33] *Journal of Crystal Growth* 2012, Volume 359, Pages 83-91, Abnormal Grain Growth.
- [34] Jaglinski, T.; Kochmann, D.; Stone, D.; Lakes, R. S. (2007). "Composite materials with viscoelastic stiffness greater than diamond". *Science*. 315 (5812): 620–2
- [35] Suzuki, Keigo; Kijima, Kazunori (2005). "Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by RF-plasma Chemical Vapor Deposition". *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (4A): 2081–2082.
- [36] Manuel Gaudon. Out-of-centre distortions around an octahedrally coordinated Ti⁴⁺ in BaTiO₃. *Polyhedron*, Elsevier, 2015, 88, pp.6-10.
- [37] von Hippel, A. (1950-07-01). "Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate". *Reviews of Modern Physics*. 22(3): 221–237.
- [38] Shieh, J.; Yeh, J. H.; Shu, Y. C.; Yen, J. H. (2009-04-15). "Hysteresis behaviors of barium titanate single crystals based on the operation of multiple 90° switching systems".
- [39] Godefroy, Geneviève (1996). "Ferroélectricité". *Techniques de l'Ingénieur Matériaux Pour l'Électronique et Dispositifs Associés*
- [40(16)] Tang, Pingsheng; Towner, D.; Hamano, T.; Meier, A.; Wessels, B. (2004). "Electrooptic modulation up to 40 GHz in a barium titanate thin film waveguide modulator". *Optics Express*. 12 (24): 5962–7.
- [41] Dambournet D., Belharouak I. and Amine K., "Toward high surface area TiO₂ brookite with morphology control", *J. Mater. Chem.*, Vol 21, 3085-3090, 2011.
- [42] R. Kun, S. Tarjan, A. Oszko, M. Busse, "Preparation and characterization of mesoporous N-doped and Sulfuric acid treated anatase TiO₂ catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, 3076-3084, 2011.
- [43] V. Swamy, J.D. Gale, L.S. Dubrovinsky, "Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 62, 887-895, 2000.
- [44] R. Shirley, M. Kraft, "Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from ab initio calculations", *Physical Review*, Vol. 81, 1-9, 2010.
- [45] M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂", *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 24, 495-503, 2012.
- [46] E. Chicag, J. Rivas. "La aproximación LDA+U en la teoría DFT", *Revista Mexica de Física*. Vol. 50, 88-95, 2004.

- [47] Parr, R. G., and Yang, W., "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, ISBN 978-0195092769, 1989.
- [48] V. Swamy, J.D. Gale, L.S. Dubrovinsky, "Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, 887- 895, 2000.
- [49] F.D. Murnaghan, "Proc. Nat. Acad. Sci. USA" , Vol. 30, 244, 1994.
- [50] Nowotny, Janusz (2011). Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide. CRC Press. p. 156.
- [51] "Titanium" in 2014 Minerals Yearbook. USGS.
- [52] "Mineral Commodity Summaries, 2015" (PDF). U.S. Geological Survey. U.S. Geological Survey 2015.
- [53] "Mineral Commodity Summaries, January 2016" (PDF). U.S. Geological Survey. U.S. Geological Survey 2016.
- [54] "Alumina (Aluminium Oxide) – The Different Types of Commercially Available Grades". The A to Z of Materials. 3 May 2002. Archived from [the original](#) on 10 October 2007.
- [55] Campbell, Timothy; Kalia, Rajiv; Nakano, Aiichiro; Vashishta, Priya; Ogata, Shuji; Rodgers, Stephen (1999). "Dynamics of Oxidation of Aluminium Nanoclusters using Variable Charge Molecular-Dynamics Simulations on Parallel Computers"
- [56] Material Properties Data: Alumina (Aluminum Oxide) Archived2010-04-01 at the Wayback Machine. Makeitfrom.com.
- [57] Hudson, L. Keith; Misra, Chanakya; Perrotta, Anthony J.; Wefers, Karl and Williams, F. S. (2002) "Aluminum Oxide" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [58] Zumdahl, Steven S. (2009). Chemical Principles 6th Ed. Houghton Mifflin Company.
- [59] Paradis, P.-F., et al.. (2004). «Non-contact thermophysical property measurements of liquid and undercooled Alumina». Jap. J. Appl. Phys. 43 (4): 1496-1500.
- [60] Wunderlich B (1990). Thermal Analysis. New York: Academic Press. pp. 137–140.
- [61] NAUGHTON, J. L. Me y MORTIMER, C. T.: «1RS: Physical Chemistry», Serie 2, vol. 10, Butterwords, Londres, 1975
- [62] Missal W, Kita J, Wappler E, Gora F, Kipka A, Bartnitzek T, Bechtold F, Schabbel D, Pawlowski B, Moos R (2010). "Miniaturized Ceramic Differential Scanning Calorimeter with Integrated Oven and Crucible in LTCC Technology".
- [63] Höhne G, Hemminger WF, Flammersheim HJ (2003). Differential Scanning Calorimetry. Springer-Verlag. pp. 17
- [64] Dean JA (1995). The Analytical Chemistry Handbook. New York: McGraw Hill, Inc. pp. 15.1–15.5.

- [65] Pungor E (1995). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. Florida: Boca Raton. pp. 181–191.
- [66] Skoog DA, Holler FJ, Nieman T (1998). *Principles of Instrumental Analysis* (5th ed.). New York. pp. 805–808.
- [67] Wunderlich B (1980). "Chapter 8, Table VIII.6". *Macromolecular Physics*.
- [68] Coats, A. W.; Redfern, J. P. (1963). "Thermogravimetric Analysis: A Review". *Analyst*. 88 (1053): 906–924.
- [69] Liu, X.; Yu, W. (2006). "Evaluating the Thermal Stability of High Performance Fibers by TGA". *Journal of Applied Polymer Science*. 99(3): 937–944.
- [70] Marvel, C. S. (1972). "Synthesis of Thermally Stable Polymers". Ft. Belvoir: Defense Technical Information Center.
- [71] Tao, Z.; Jin, J.; Yang, S.; Hu, D.; Li, G.; Jiang, J. (2009). "Synthesis and Characterization of Fluorinated PBO with High Thermal Stability and Low Dielectric Constant". *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 48 (6): 1114–1124.
- [72] Skoog, D.A. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed.; Thompson Brooks/Cole: Belmont, California, 2006, Chapter 28.
- [73] Cowie, J.M.G.; Arrighi, V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd ed. CRC Press, 2008.
- [74] Odian G. *Principles of Polymerization*, 3rd ed.; Wiley Interscience Publication, 1991.
- [75] Davis, Joseph R. (2004). *Tensile testing* (2nd ed.). ASM International.
- [76] Czichos, Horst (2006). *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Berlin: Springer. pp. 303–304.