

Desarrollo de hilados con propiedades retardantes a la llama a partir de formulaciones de polímeros y arcilla

Trabajo Final de Grado
Ingeniería en Materiales

Autora: Fantino, Martina. martinafantino7@gmail.com

Directora: Dra. Gonzalez, Jimena S. jimena.s.gonzalez@gmail.com

Co-Directora: Dra. Alvarez, Vera A. veraalejandraalvarez@gmail.com

Lugar de desarrollo de actividades

Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP)
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
CONICET
UNMdP – Facultad de Ingeniería – Departamento de Ingeniería en Materiales

17 diciembre de 2024, Mar del Plata



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Desarrollo de hilados con propiedades retardantes a la llama a partir de formulaciones de polímeros y arcilla

Trabajo Final de Grado
Ingeniería en Materiales

Autora: Fantino, Martina. martinafantino7@gmail.com

Directora: Dra. Gonzalez, Jimena S. jimena.s.gonzalez@gmail.com

Co-Directora: Dra. Alvarez, Vera A. veraalejandraalvarez@gmail.com

Lugar de desarrollo de actividades

Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP)
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
CONICET
UNMDP – Facultad de Ingeniería – Departamento de Ingeniería en Materiales

17 diciembre de 2024, Mar del Plata

Agradecimientos

Para empezar, me gustaría agradecerles a mis directoras de proyecto, Jimena y Vera, por darme el espacio para aprender y acompañarme en el tramo final de la carrera. Gracias por su tiempo y por siempre estar dispuestas a responder mis preguntas y guiarme entre mis dudas e inquietudes. A Andrés y Tobías, por ser tan atentos conmigo, por estar al pendiente si necesitaba ayuda y si así lo era, estar dispuestos a darme una mano. Al resto del grupo de CoMP, gracias por recibirme con tanto cariño todos los días y por sus palabras de aliento y consejos cuando las cosas no salían como yo lo esperaba.

A mi familia, por su apoyo incondicional todos estos años. Gracias por enseñarme a nunca bajar los brazos y dar siempre lo mejor de mí, hoy soy y estoy acá por ustedes. Abuelo, donde sea que estés espero que te sientas orgulloso, te extrañamos.

A mis amigas, gracias por escucharme y animarme cuando más lo necesité. Gracias por alegrarse por mis logros como si fueran suyos y por darme ánimo cuando más lo necesité.

Para mi novio, Martín, gracias por acompañarme, este último tramo no hubiera sido lo mismo sin vos al lado mío motivándome para que no me rindiera.

¡Gracias!

Índice

1. Resumen.....	4
2. Introducción.....	6
a. Objetivos.....	12
3. Desarrollo experimental.....	13
a. Materiales.....	13
b. Desarrollo de las formulaciones de los nanocompuestos.....	13
c. Caracterización de los nanocompuestos.....	16
d. Impregnación del hilo.....	18
e. Caracterización de los hilados.....	19
f. Resistencia al lavado.....	23
4. Resultados y discusión.....	25
a. Desarrollo de las formulaciones de los nanocompuestos.....	25
b. Caracterización de los nanocompuestos.....	28
c. Impregnación del hilo.....	35
d. Caracterización de los hilados.....	39
e. Resistencia al lavado.....	56
5. Análisis de factibilidad económica.....	60
6. Conclusión.....	77
7. Referencias.....	79
8. Anexo.....	86
a. Anexo 1.....	86
b. Anexo 2.....	93
c. Anexo 3.....	94
d. Anexo 4.....	96

Resumen

Este trabajo estuvo motivado por el interés en desarrollar un recubrimiento retardante de llama ecológico que reemplace a los que se utilizan actualmente que son nocivos tanto para los humanos como para el medio ambiente. Con esta premisa en mente se halló que la combinación de un polímero natural con una arcilla podía presentar buenas propiedades frente al calor.

Se partió de una serie de soluciones con distintas combinaciones de quitosano, carboximetilcelulosa, proteína de suero de leche vacuna y bentonita. La elección de estos componentes se basó principalmente en que estos son de origen natural, biodegradables y no tóxicos. Una vez preparadas las mezclas se descartaron aquellas que presentaron separación de fases y las homogéneas se secaron en estufa para obtener films, que se usaron para realizar ensayos termogravimétricos.

A continuación, se llevó a cabo la impregnación de una serie de hilos de algodón con las soluciones que presentaron las mejores propiedades frente al calor. El proceso consistió en primero sumergir los hilos en una solución de entrecruzante (ácido cítrico e hipofosfito de sodio) para luego llevarlos a la mezcla de polímero y arcilla y, por último, algunos pasaron por entrecruzante. Finalmente se secaron en estufa por unos minutos.

Se estudiaron las propiedades térmicas y mecánicas de los hilados, y el aspecto superficial de estos. Las propiedades térmicas se analizaron con un equipo de TGA, que reveló una mejoría en la resistencia al calor de los sistemas hilo/polímero/arcilla con respecto al hilo sin tratamiento. Por otro lado, a tracción presentaron una disminución en la resistencia que podría estar relacionada a una excesiva concentración de ácido cítrico y, para otras muestras, el componente entrecruzante del polímero también podría haber afectado la estructura del hilo. La superficie se analizó con un microscopio electrónico de barrido. A partir de las imágenes se observó que el recubrimiento se adhirió al hilo.

Por último, se sometió la muestra que presentó la mejor combinación de propiedades térmicas y mecánicas (H1Q20BTPP) a ciclos de lavado. Estos hilos también se sometieron a una serie de ensayos. En primer lugar, se observó su

superficie, donde se notó una pérdida de recubrimiento con el paso de los lavados y, en segundo lugar, se realizó una corrida a 10 °C/min en un equipo de TGA, pero no arrojó resultados con los que se pudiera concluir una disminución en las propiedades térmicas.

Por otro lado, el análisis económico reveló la posibilidad de insertar el producto en el mercado y la oportunidad de establecer una planta en la ciudad de Mar del Plata también resultó rentable luego del análisis de la tasa interna de retorno (TIR) y el tiempo de repago (n_R).

1. Introducción

El mercado a nivel mundial de los retardantes de llama estuvo valorado en el año 2023 en USD 14.45 billones y se pronostica que para el año 2031 alcance los USD 23.38 billones, con una tasa de crecimiento anual (CAGR) de 6,2%. Este incremento se debe a la importancia que se le está dando a la prevención contra incendios en diversas industrias, y en el ámbito residencial, debido a la imposición de regulaciones que intentan reducir los siniestros. Los sectores que impulsaron este crecimiento son: construcción, automotriz, electrónica y textil [1].

A partir de información recabada sobre el año 2021 (Figura 1) se advirtió que más del 75% del mercado estuvo marcado por los retardantes halogenados, específicamente los del tipo bromados y clorados. Los primeros son muy utilizados en tapizados, cortinas y almohadones, mientras que los segundos en plásticos, pinturas y recubrimientos, pero para su uso sobre textiles requieren de la incorporación de productos a base de óxido de antimonio para aumentar el efecto retardante a la llama. Con respecto a los no-halogenados, se destacaron los basados en hidróxido de aluminio, utilizados en espumas, tejidos, cables, etc. [2].

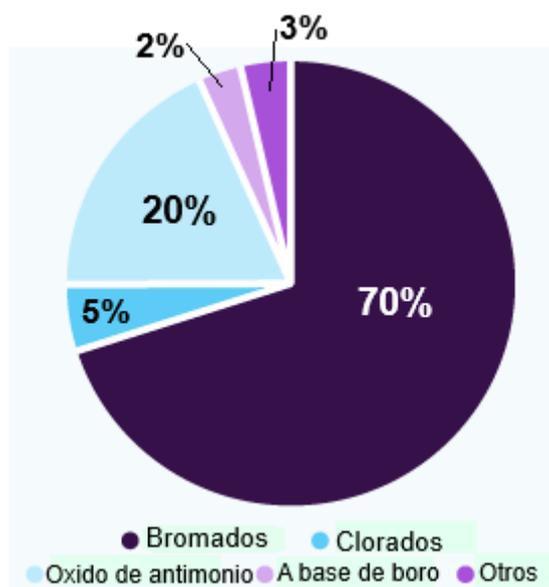


Figura 1: División del mercado según el tipo de retardante para el año 2021 [2].

En este proyecto en particular se acotó el mercado a la industria de fabricación de tejidos retardantes de llama destinados específicamente para trabajadores de la

electricidad para hacer el estudio de mercado. A nivel país, el Sindicato Luz y Fuerza cuenta con aproximadamente 75.000 afiliados [3] que, por el Convenio Colectivo de Trabajo (CCT) [4], deben recibir de parte de sus empleadores dos uniformes por año (uno por semestre). Una vez que estos no cuentan con las condiciones adecuadas para realizar las labores de manera segura suelen descartarse en basurales a cielo abierto o incinerarse. Sin embargo, esto presenta la desventaja de que uno de los retardantes más utilizados (como se mencionó anteriormente) son de base halogenada que, aunque presentan muy buenas propiedades térmicas, sus productos de degradación son tóxicos [5]. Por ende, ambas vías de eliminación presentan graves problemas de contaminación tanto de las napas, por el agua que filtra debido a lluvia que arrastra restos del retardante, como para el ambiente por la emisión de gases tóxicos producto de la combustión [6].

Por esta razón es que en el último tiempo se ha observado un aumento en el desarrollo de productos elaborados a partir de materias primas más eco-amigables, pero que mantengan propiedades similares a los obtenidos por las vías convencionales [7,8].

El algodón es un material de gran relevancia en la vida diaria de las personas, se lo puede encontrar en los automóviles, prendas, en los tapizados de los muebles, ropa de cama, entre otros [9]. Sin embargo, presenta la desventaja de ser altamente inflamable, es decir, que en presencia de calor y oxígeno arde fácilmente pudiendo provocar pérdidas materiales y hasta humanas (por inhalación de gases o por quemaduras). La degradación del tejido es un proceso exotérmico que implica la generación de volátiles que pueden ser perjudiciales [10].

Con el fin de desarrollar un recubrimiento retardante de llama ecológico, en este trabajo, se utilizaron compuestos generados a partir de biopolímeros y arcilla de los cuales se ha reportado que presentan buenas propiedades frente al calor. Los polímeros naturales utilizados en este trabajo fueron: quitosano [11], carboximetilcelulosa [12] y proteína de suero de leche vacuna [9,13], y la arcilla seleccionada fue la bentonita [14].

El quitosano es un polímero de la familia de los polisacáridos, muy abundante en la naturaleza, biodegradable y biocompatible. Se obtiene de la N-desacetilación

alcalina de la quitina que se obtiene del exoesqueleto de insectos y crustáceos, como langostinos o cangrejos [15]. Presenta una estructura lineal que consiste en unidades de glucosamina y N-acetilglucosamina (Figura 2) [16].

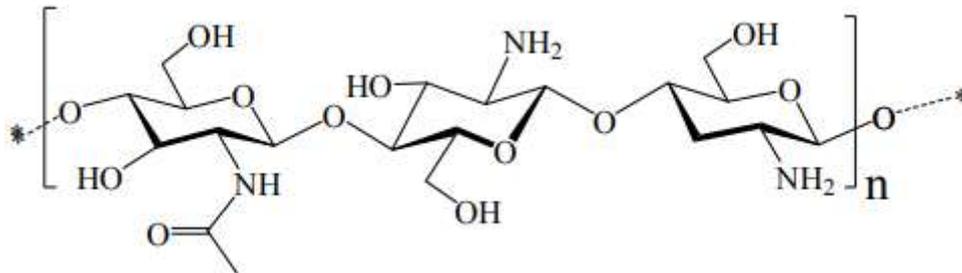


Figura 2: Estructura química del quitosano [17].

La carboximetilcelulosa (CMC) es un polímero lineal, que al igual que el quitosano, pertenece a la familia de los polisacáridos. También es de origen natural, biodegradable y biocompatible. La síntesis de la CMC consiste en un proceso de alquilación-eterificación. En la primera etapa la celulosa se mezcla con reactivos alcalinos como NaOH donde algunos grupos -OH de los -CH₂OH se reemplazan por grupos -ONa, que luego, en la esterificación se sustituyen por grupos carboximetilo. Finalmente, presenta una estructura como la que se muestra en la Figura 3 [18].

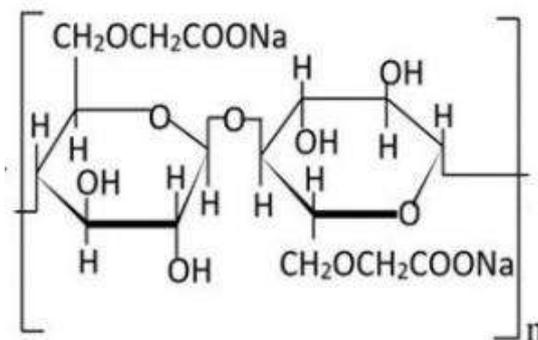


Figura 3: Estructura química de la carboximetilcelulosa [18].

La proteína de suero de leche vacuna es una macromolécula globular con un importante contenido de estructuras α-hélice, donde los aminoácidos ácidos/básico y los hidrofóbicos/hidrofílicos se distribuyen a lo largo de las cadenas polipeptídicas.

Los principales componentes del suero de leche son la β -lactoglobulina, la α -lactoalbúmina, la albúmina de suero bovino y la inmunoglobulina [13].

Por otro lado, la bentonita es una arcilla especial cuyo componente principal es la montmorillonita y presenta una estructura estratificada de tipo 2:1. Esto quiere decir que está conformado por estratos y que cada uno de ellos está constituido por una capa T unida a una capa O que a su vez se une a otra capa T (Figura 4). El espacio entre estrato y estrato se lo conoce como “espacio interestrato” o “galería”.

Otra característica importante de los minerales arcillosos es la capacidad de compensar el exceso de carga negativa, debido a la sustitución isomórfica, con cationes compensatorios de carga. Estos iones se pueden ubicar en la superficie basal de la arcilla o en el espacio interestrato como se observa en la Figura 4 y que, en consecuencia, generan un aumento del espaciado basal (espacio comprendido entre la primera capa de un estrato y la primera capa del estrato siguiente). A su vez, estos iones compensatorios al entrar en contacto con agua tienden a solvatare haciendo que aumente aún más la distancia entre estratos porque disminuyen las fuerzas de atracción de Van der Waals existente entre ellos. A esta cualidad se la conoce como hidratación o hinchamiento de la arcilla.

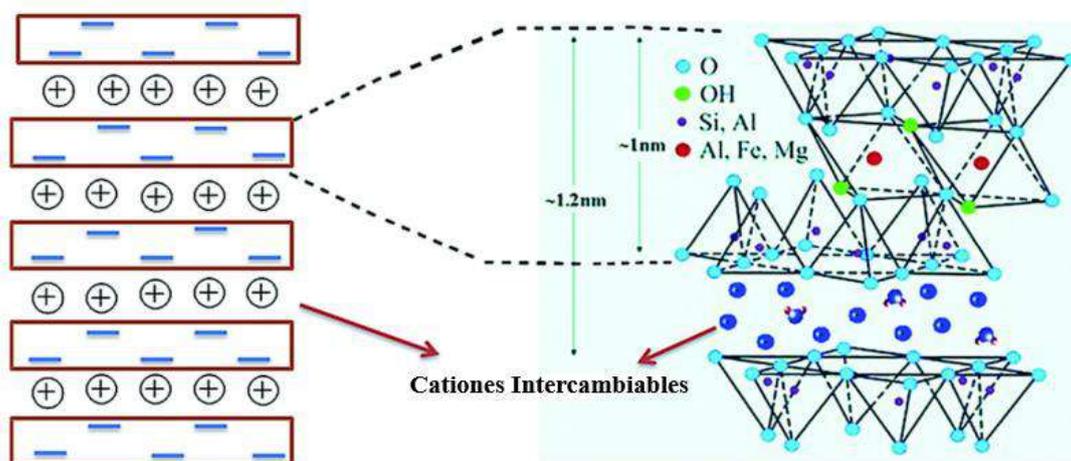


Figura 4: Estructura cristalina de la bentonita [19].

El exceso de carga negativa es lo que permite, al entrar en contacto con la solución de polímero, formar compuestos polímero/arcilla. Esta interacción puede dar

lugar a dos tipos de nanocompuestos: los intercalados (Figura 5 a) donde una cadena de polímero extendida se introduce entre los estratos del mineral dando lugar a una estructura bien ordenada, o los delaminados (Figura 5 b) en los que ocurre exfoliación de las láminas que quedan dispersas en la matriz de polímero [20].

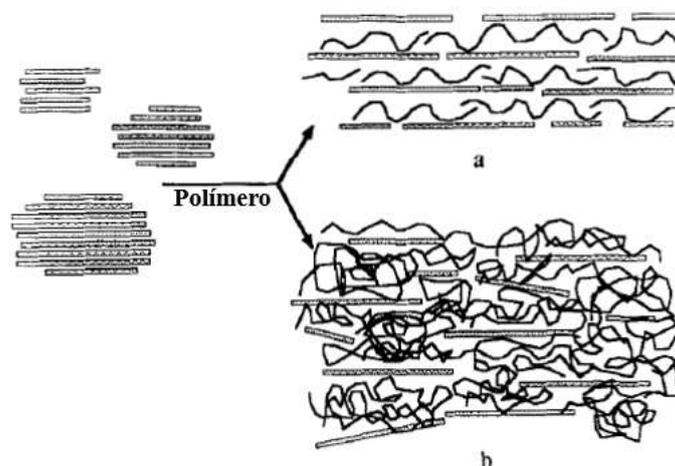


Figura 5: Esquema de los posibles arreglos que se pueden obtener en función de la interacción polímero/arcilla. **a)** Nano compuesto Intercalado, **b)** Nanocompuesto Exfoliado o Delaminado [21].

La síntesis de estos nanocompuestos se puede dar de varias maneras, una opción es mediante el uso de un monómero adecuado seguido de una polimerización in-situ, o también por medio del uso de una solución de polímero [21]. Estos dos caminos presentan la desventaja de requerir el uso de solventes. Con el fin de evitarlos, se desarrolló la opción de utilizar polímero a una temperatura por encima de la de transición vítrea [22]. En este proyecto, se empleó la vía de las soluciones debido a que los polímeros requerían de solventes no tóxicos como son el agua destilada y las soluciones 1%v/v de ácido acético.

Por otra parte, el uso de entrecruzantes tanto para los biopolímeros como para la celulosa podría ser beneficioso para mejorar las propiedades del conjunto celulosa-nanocompuesto. En el caso de la celulosa, se utilizó una solución de ácido cítrico (AC) e hipofosfito de sodio (SHP) que genera una reacción entre el grupo -OH del tejido con el -COOH del AC [23]. Además, podría ocurrir una unión entre el ácido y el SHP, quedando una estructura rica en fósforo [24]. La implementación de este conjunto de reactivos favorecería el anclaje del polímero al hilo.

Para generar el entrecruzamiento del quitosano se empleó tripolifosfato de sodio (TPP). El método consiste en la interacción entre los grupos amino cargados positivamente del quitosano con los grupos cargados negativamente del TPP, quedando una unión como la que se muestra en la Figura 6 [25].

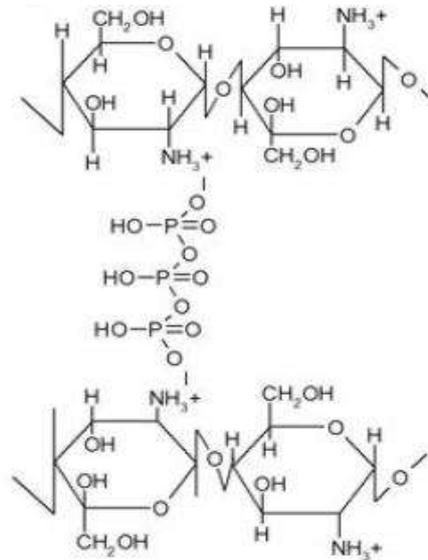


Figura 6: Entrecruzamiento del quitosano mediante el uso de TPP [26].

Finalmente, para la carboximetilcelulosa se optó por emplear cloruro de calcio (CaCl_2), donde la interacción entre los $-\text{OH}$ del CMC con los iones Ca^{2+} del CaCl_2 generaron la unión. En la Figura 7 se presentó un esquema del entrecruzamiento de estos componentes [27].

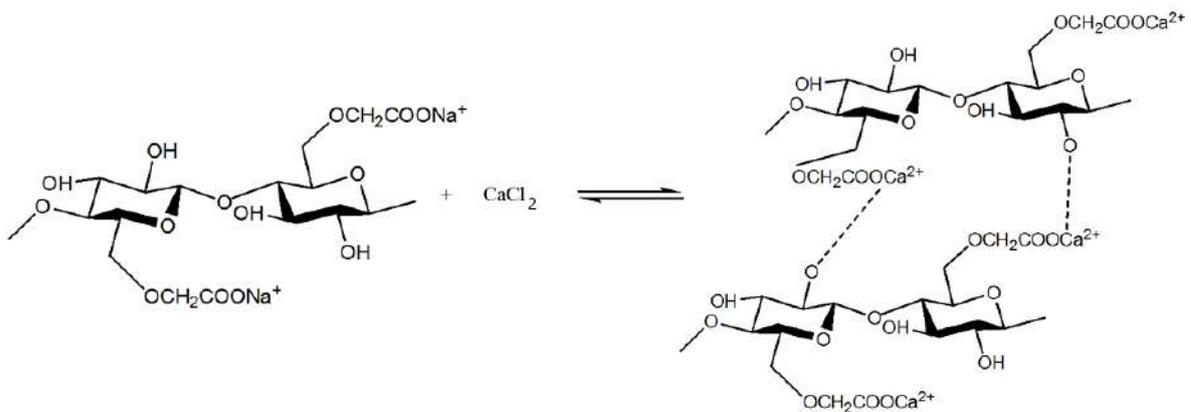


Figura 7: Reacción entre la carboximetilcelulosa y el cloruro de calcio [27].

Por todo esto, el objetivo general del presente trabajo es desarrollar hilados con propiedades retardantes a la llama y particularmente: formular compuestos a partir de un polímero natural y una arcilla, impregnar hilos de algodón con las soluciones polímero/arcilla y caracterizarlos.

2. Desarrollo experimental

a. Materiales

Se utilizó quitosano de Farmacia homeopática Pereda (Mar del Plata, Argentina), carboximetilcelulosa de Química Industrial Kubo (Mar del Plata, Argentina), proteína de suero de leche vacuna de nombre comercial Whey Protein de la marca Star Nutrition (Argentina), bentonita de Minarco S.A (Argentina), ácido acético glacial de Laboratorios Cicarelli (Mar del Plata, Argentina), ácido cítrico y cloruro de calcio de Anedra (Buenos Aires, Argentina), hipofosfito de sodio de Biopack (Buenos Aires, Argentina) y tripolifosfato de sodio de Reactivos Analíticos QBS (Mar del Plata, Argentina).

b. Desarrollo de las formulaciones de los nanocompuestos

Se prepararon soluciones acuosas de 0,5, 1 y 2% p/v de quitosano (Qui), carboximetilcelulosa (CMC) y proteína de suero de leche (WP). A estas concentraciones se les incorporaron 10, 20 y 30% de bentonita (Bent), en relación p/p de arcilla/polímero. Las concentraciones de estas soluciones se basaron en trabajos anteriores.

En primera instancia, se colocaron las respectivas cantidades de la arcilla en agua destilada, para las soluciones de carboximetilcelulosa y la proteína de suero de leche, y en ácido acético al 1% para las de quitosano. Este paso se realizó con el objetivo de hidratar la bentonita, proceso que se llevó a cabo por treinta minutos. A continuación, se adicionaron las correspondientes proporciones de polímero a cada solución.

En la Tabla 1 se detallan los sistemas obtenidos en 100 ml de solución.

Tabla 1: Nomenclatura de las muestras y contenido de polímero y arcilla.

Muestra	Polímero	Arcilla	Relación
1Q10B	1 g Qui	0,1 g Bent.	1% p/v polímero 10% p/p bentonita
1CMC10B	1 g CMC	0,1 g Bent.	
1WP10B	1 g WP	0,1 g Bent.	
1Q20B	1 g Qui	0,2 g Bent.	1% p/v polímero 20% p/p bentonita
1CMC20B	1 g CMC	0,2 g Bent.	
1WP20B	1 g WP	0,2 g Bent.	
1Q30B	1 g Qui	0,3 g Bent.	1% p/v polímero 30% p/p bentonita
1CMC20B	1 g CMC	0,3 g Bent.	
1WP20B	1 g WP	0,3 g Bent.	
0,5Q10B	0,5 g Qui	0,05 g Bent.	0,5% p/v polímero 10% p/p bentonita
0,5CMC10B	0,5 g CMC	0,05 g Bent.	
0,5WP10B	0,5 g WP	0,05 g Bent.	
0,5Q20B	0,5 g Qui	0,1 g Bent.	0,5% p/v polímero 20% p/p bentonita
0,5CMC20B	0,5 g CMC	0,1 g Bent.	
0,5WP20B	0,5 g WP	0,1 g Bent.	
0,5Q30B	0,5 g Qui	0,15 g Bent.	0,5% p/v polímero 30% p/p bentonita
0,5CMC30B	0,5 g CMC	0,15 g Bent.	
0,5WP30B	0,5 g WP	0,15 g Bent.	
2Q10B	2 g Qui	0,2 g Bent.	2% p/v polímero 10% p/p bentonita
2CMC10B	2 g CMC	0,2 g Bent.	
2WP10B	2 g WP	0,2 g Bent.	
2Q20B	2 g Qui	0,4 g Bent.	

2CMC20B	2 g CMC	0,4 g Bent.	2% p/v polímero 20% p/p bentonita
2WP20B	2 g WP	0,4 g Bent.	
2Q30B	2 g Qui	0,6 g Bent.	2% p/v polímero 30% p/p bentonita
2CMC30B	2 g CMC	0,6 g Bent.	
2WP30B	2 g WP	0,6 g Bent.	

Luego, se llevaron las muestras a un agitador a temperatura ambiente por 24 horas como se muestra en la Figura 8.

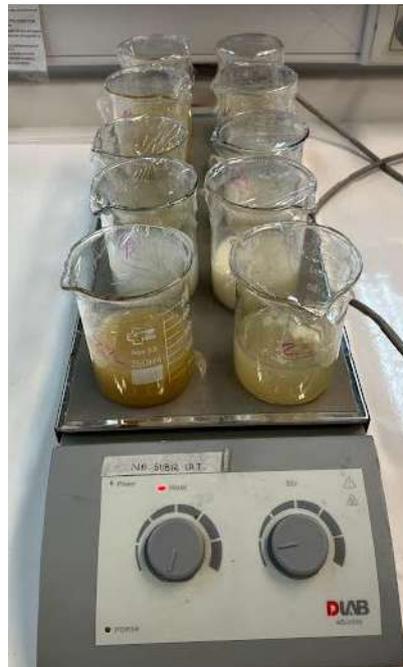


Figura 8: Fotografía de agitador magnético con las muestras: 1Q10B, 0,5Q10B, 0,5CMC10B, 0,5WP10B, 2Q10B, 2CMC10B, 2WP10B, 2Q20 B, 2CMC20B, 2WP20B.

Finalmente, se volcaron las soluciones en placas de petri y se llevaron por 24 horas a 30 °C a una estufa eléctrica, como se presenta en la Figura 9, con el fin de obtener films.



Figura 9: Placas de petri con las muestras: 1Q10B, 1CMC10B, 1Q20B, 1Q30B, 0,5Q10B, 0,5CMC10B, 0,5WP10B y 2CMC10B, dentro de la estufa eléctrica.

c. Caracterización de los nanocompuestos

i. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de las muestras secas se llevó a cabo con un equipo TGA-TA Instruments Q500 (Figura 10) a distintas velocidades de calentamiento. Estas fueron: 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min, partiendo de temperatura ambiente hasta 800 °C en una atmósfera de nitrógeno (N₂) con el fin de evitar degradación termo-oxidativa.

En base a los datos obtenidos se obtuvieron las energías de activación necesarias para el proceso de degradación.



Figura 10: Equipo de análisis termogravimétrico TGA-TA Instruments Q500.

ii. Difracción de Rayos X (DRX)

Con el fin de analizar la forma en la que se disponen los polímeros y la arcilla (intercalado o delaminado) se realizaron ensayos de difracción de rayos X. El equipo empleado fue un Panalytical X'Pert Pro (Figura 11), con un barrido desde 4 a 60 ° a una velocidad de 1,2 °/min.



Figura 11: Equipo de difracción de rayos X Panalytical X'Pert Pro.

d. Impregnación del hilo

Una vez determinadas las composiciones con las mejores propiedades frente al calor se llevó a cabo la impregnación del hilo. El esquema del proceso realizado se muestra en la Figura 12. Para ello se utilizaron soluciones de anclaje como son: 1,8%p/v hipofosfito de sodio (SHP) y 8%p/v ácido cítrico (AC) [28] para todos los hilados, 0,8%p/v de tripolifosfato (TPP) para los que se impregnan con soluciones de quitosano [29] y 2%p/v de cloruro de calcio (CaCl_2) para los impregnados con carboximetilcelulosa [27].

En primer lugar, se realizó el lavado del hilo para eliminar las posibles impurezas que pudiera presentar, como grasa o suciedad. Se sumergió el hilo en una mezcla de agua caliente y detergente por 30 minutos y luego se enjuagó en abundante agua. Acto seguido se lo llevó a una estufa a 40 °C por 40 minutos para secarlo.

En la Figura 12 se presentó un mapa conceptual de los pasos seguidos para el tratamiento de las fibras. Este consistió, para todas las muestras (H1Q20BTPP-HACSHHP), primero en sumergir el hilo en la solución de hipofosfito de sodio y ácido cítrico. Luego, las muestras H1Q20BTPP y H1Q20B, pasaron por una solución de 1%p/v de quitosano y 20%p/p de bentonita. Además, la H1Q20BTPP se trató con un entrecruzante, tripolifosfato (TPP). Por otro lado, los hilos H1Q30BTPP y H1Q30B se sumergieron en 1%p/v de quitosano y 30%p/p de bentonita, pero el H1Q30BTPP también pasó por TPP, al igual que el H1Q20BTPP. Del mismo modo, las muestras H2CMC10BCaCl₂ y H2CMC10B pasaron por una solución de 2%p/v de CMC y 10%p/p de bentonita, y la H2CMC10BCaCl₂ adicionalmente se sumergió en cloruro de calcio que, como el TPP, es un entrecruzante. Finalmente, la muestra HL consistió en el hilo únicamente lavado y el HACSHHP, el hilo tratado con ácido cítrico (AC) e hipofosfito de sodio (SHP). Como último paso en el tratamiento cada muestra se llevó a estufa por 5 minutos a 130 °C.

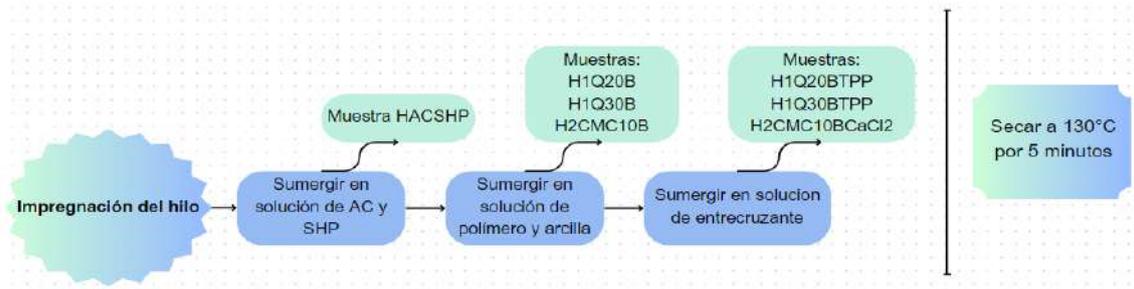


Figura 12: Diagrama de los pasos de la impregnación.

e. Caracterización de los hilados

En esta sección se detallaron los métodos empleados para caracterizar al sistema hilo-nanocompuesto antes y después de los ciclos de lavado (como se explica a continuación). Las técnicas fueron: análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido y ensayos de tracción.

i. Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los hilos con sus respectivos recubrimientos se estudió mediante ensayos termogravimétricos bajo las mismas condiciones que las muestras secas del ítem 3.b.i.

ii. FTIR/ATR

Los espectros se obtuvieron mediante un equipo Thermo Nicolet 6700 FT-IR como el de la Figura 13 a). El rango de análisis fue de entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras consistieron en los hilos tratados como se indicó anteriormente que se colocaron en el compartimiento destinado para los especímenes como se muestra en la Figura 13 b).



Figura 13: a) Equipo FTIR Thermo Nicolet 6700, b) Muestra lista para análisis.

iii. Ensayo de tracción

Para estudiar las propiedades mecánicas del hilo sin tratar y el tratado se realizó un ensayo de tracción con un equipo Instron EMIC 23-50 (Figura 14) con una celda de carga de 1000 N.



Figura 14: Equipo para ensayo de tracción uniaxial Instron EMIC 23-50.

Para la preparación de las probetas se empleó la norma ASTM 3379-75 [30] a partir de la cual se elaboraron rectángulos de 6 cm de largo por 3 cm de ancho con un cuadrado interior de 2 cm de lado. Luego se cortaron 5 fragmentos de 5 cm de cada muestra que se colocaron entre dos de los rectángulos de papel pegándolos con una adhesivo acrílico instantáneo de nombre comercial “La gotita”. El resultado final se presenta en la Figura 15.

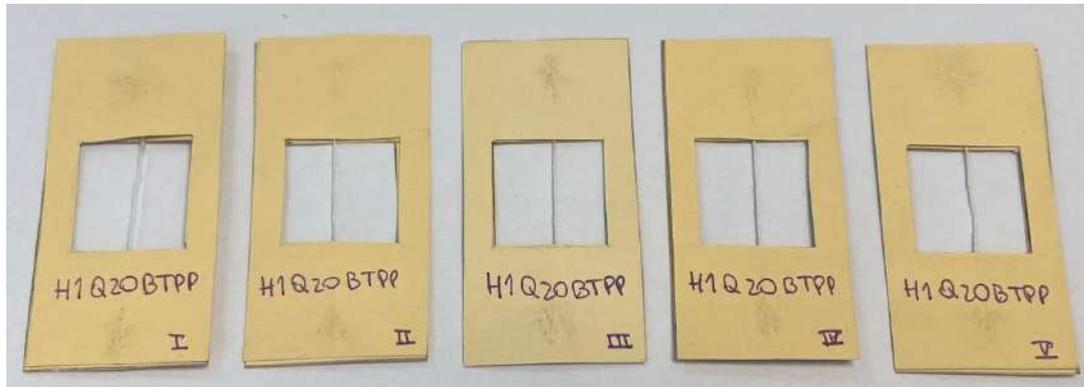


Figura 15: Probetas para ensayo de tracción uniaxial.

Se estableció una velocidad de movimiento de travesa en 3 mm/min para garantizar una duración de ensayo de 1 minuto, como lo dispone la norma antes mencionada.

iv. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estado del recubrimiento se evaluó mediante un microscopio electrónico de barrido Zeiss Crossbeam 350 (Figura 16). Para ello se utilizó un equipo Quorum Q 150T ES Plus para recubrir las muestras con una capa de metal para permitir la conducción de los electrones.

Las imágenes se tomaron con magnificaciones de 50X, 200X, 500X y 2000X.



Figura 16: Microscopio electrónico de barrido Zeiss Crossbeam 350.

Con los hilos tratados se prepararon muestras como se presentan en la Figura 17. Estas fueron sometidas a un proceso de metalizado con cobre para volverlas conductoras, paso crucial para obtener imágenes de buena calidad con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

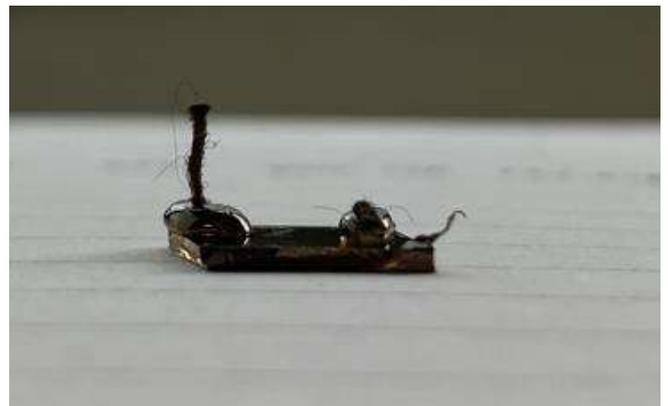
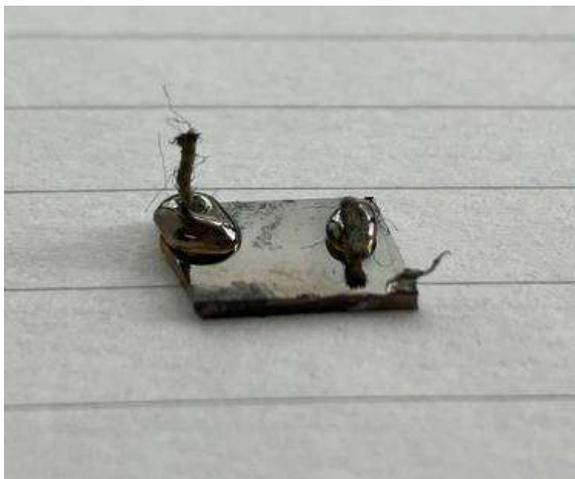
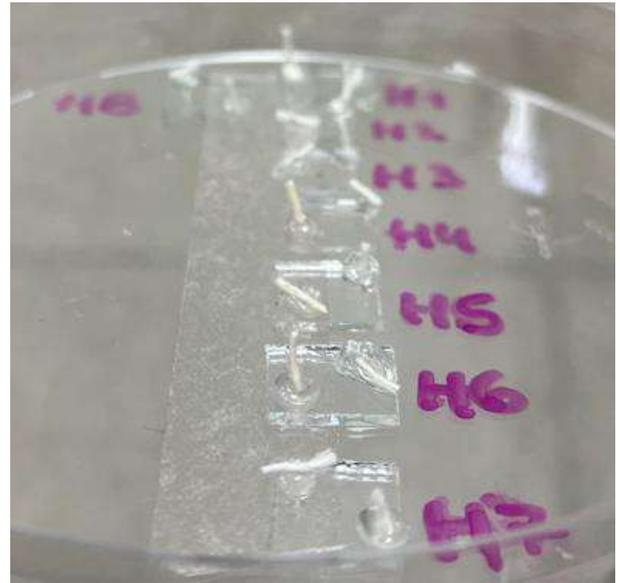


Figura 17: a) Muestras sin metalizar y b) Muestra metalizada corte transversal del hilo (izq) e hilo en forma longitudinal (der).

f. Resistencia al lavado

El lavado de los hilos se realizó basándose en la norma IRAM 13550:2011 [31] pero con algunas diferencias como el uso de un buzo magnético en vez de esferas de acero inoxidable y de agua destilada en lugar de agua de grado tres. Se colocaron 150 ml de una solución de 4g/1L de detergente no iónico y agua destilada en un

matraz, que luego se llevó a un agitador magnético con una termocupla (como se muestra en la Figura 18). El lavado se realizó a 40 °C por quince minutos y el enjuague consistió en sumergir el hilo en agua destilada a temperatura ambiente por un minuto. Acto seguido, se secó en estufa a 40 °C por treinta minutos.

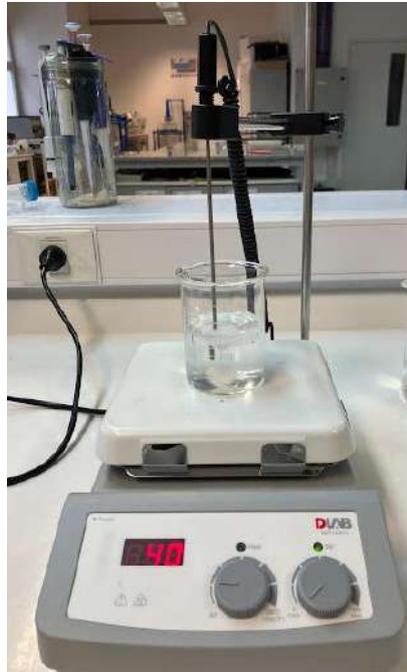


Figura 18: Sistema de lavado.

i. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de la muestra que presentó la mejor combinación de propiedades frente al calor y a la tracción luego de 1 y 5 ciclos de lavado. El calentamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 800 °C en una atmósfera de nitrógeno.

ii. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se evaluó el estado del recubrimiento de la muestra con las mejores propiedades frente al calor y la tracción luego de los lavados con un microscopio electrónico de barrido a distintas magnificaciones, siguiendo un procedimiento como el de la sección 2. e. iv.

3. Resultados y discusión

a. Desarrollo de las formulaciones de los nanocompuestos

En la Tabla X1 del Anexo 1 se incluyeron imágenes de las soluciones para las distintas combinaciones polímero/arcilla. Luego de una inspección visual, las que presentaron separación de fases fueron descartadas.

Por otro lado, las muestras con concentraciones 1% p/v polímero y 20-30% p/p bentonita presentaron sobresaturación de arcilla, por lo que las soluciones con una menor proporción de polímero (0,5% p/v) y mismo porcentaje de arcilla no se prepararon debido a que se esperaba que presentaran el mismo comportamiento.

Finalmente, se formaron films de las muestras 1Q10B, 1CMC10B, 1Q20B, 1Q30B, 0,5Q10B, 0,5CMC10B, 0,5WP10B y 2CMC10B como se puede ver en las imágenes de la Tabla 2.

Tabla 2: Fotografías de los films.

Muestra	Resultado
1Q10B	

1CMC10B	
1Q20B	
1Q30B	

<p>0,5Q10B</p>	
<p>0,5CMC10B</p>	
<p>0,5WP10B</p>	



b. Caracterización de los nanocompuestos

i. Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos

Una vez realizadas las corridas a las distintas velocidades de calentamiento se obtuvieron las temperaturas de degradación a partir del evento con mayor pérdida de masa en las curvas de TGA. Los datos producidos se detallan en la Tabla 3 y en la Figura 19 se incluyeron tres curvas características de cada polímero a modo de ejemplo. Más adelante, en el Anexo 2, se adjuntaron las gráficas para el resto de las combinaciones polímero/arcilla.

Se observó que las curvas pueden presentar tres picos característicos. El primero corresponde a la evaporación de la fase líquida, donde para las muestras 1Q10B, 1Q20B, 1Q30B y 0,5Q10B es ácido acético al 1%v/v y para las muestras 0,5CMC10B, 0,5WP10B y 2CMC10B es agua destilada. Este proceso ocurre entre los 50 y los 150 °C. El segundo pico, ubicado entre los 200 y los 300 °C, está relacionado con la primera etapa del proceso de degradación donde ocurre la descomposición de los polímeros naturales [32]. La pirólisis en los polisacáridos puede comenzar con la ruptura al azar de los enlaces glucosídicos o de los C-O, seguido de la descomposición que da lugar a la generación de ácido acético y butírico, entre otros [33]. El tercer pico, alrededor de los 400 °C, corresponde a la descomposición de los productos de degradación [34, 35].

Tabla 3: Datos termogravimétricos de las distintas muestras.

Muestra	Etapas de descomposición	Rango de T (°C)	DTG max. (°C)	% pérdida de masa
1Q10B	1	38,67 - 115,40	75,22	15,13
	2	197,09 - 367,59	280,65	52,64
1CMC10B	2	249,66 - 327,81	264,95	49,92
	3	371,14 - 517,48	448,7	58,81
1Q20B	1	53,59 - 138,84	93,48	16,28
	2	204,20 - 340,59	270,11	47,16
1Q30B	1	46,49 - 138,84	90,26	14,46
	2	192,83 - 359,06	272,07	45,64
0,5Q10B	1	42,22 - 129,6	80,38	13,79
	2	189,28 - 377,53	280,07	48,92
0,5CMC10B	2	258,19 - 314,31	275,48	52,56
	3	377,53 - 506,12	435,4	62,88
0,5WP10B	1	37,15 - 82,72	53,02	9,96
	2	212,72 - 442,89	306,82	67,14
2CMC10B	1	40,80 - 118,24	70,32	13,53
	2	234,03 - 337,75	266,94	48,05
	3	359,06 - 528,85	452,94	60,05

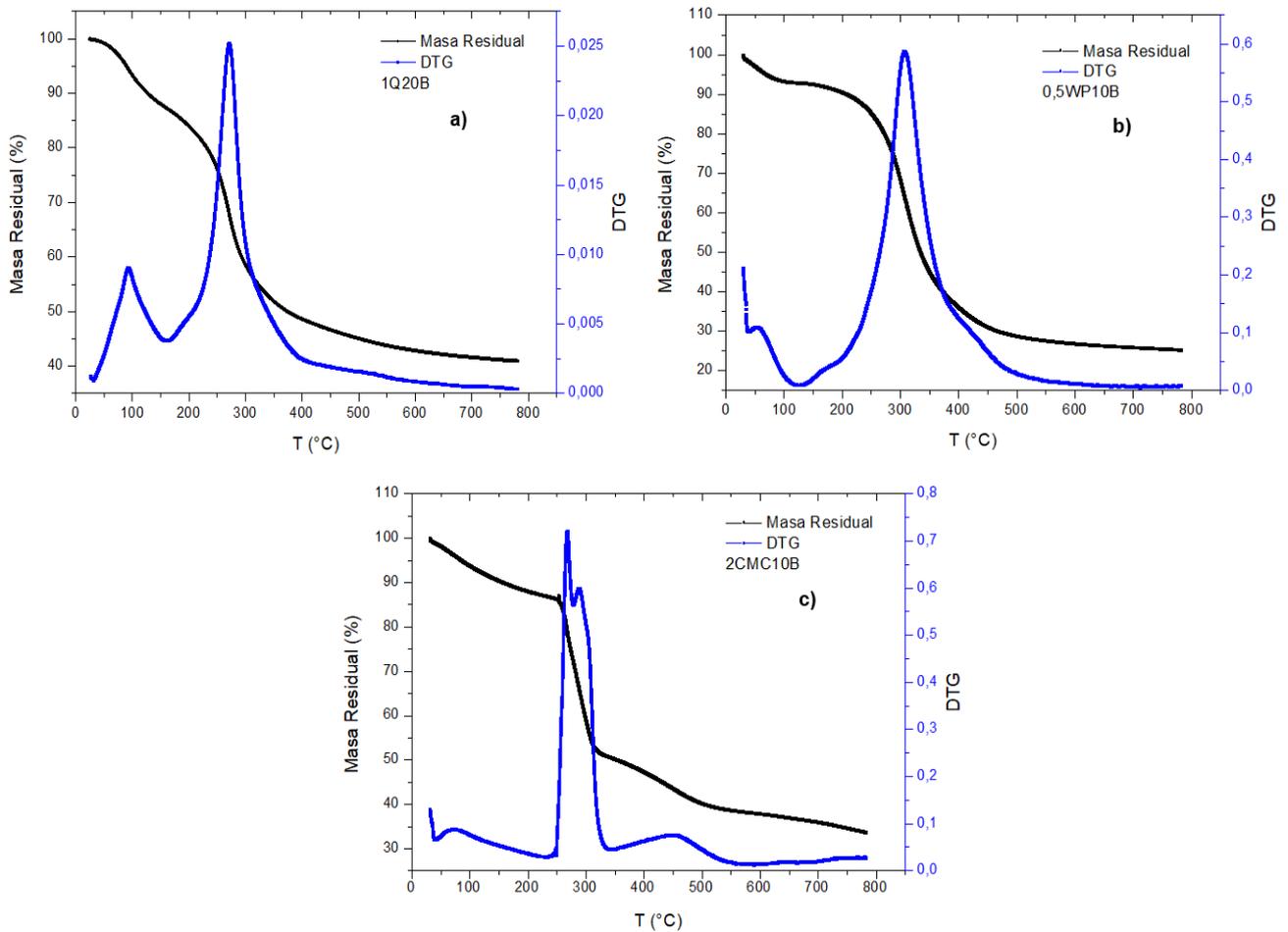


Figura 19: Gráficos de TGA y DTG 10 °C/min. **a)** Muestra 1Q20B, **b)** Muestra 0,5WP10B y **c)** Muestra 2CMC10B.

El análisis cinético de los mecanismos de degradación se realizó con el fin de conocer el valor de la energía de activación del proceso. Para ello se utilizó el método propuesto por Kissinger [36] que parte de la premisa que el proceso de degradación puede ser representado por una ecuación de orden n, como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (1)$$

siendo α la fracción reaccionada, proporcional a la pérdida de peso de material y que varía entre 0 y 1, n el orden de la reacción y R la constante de los gases.

Introduciendo la velocidad de calentamiento (β) en la Ecuación 1, queda:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \cdot dT \quad (2)$$

Reordenando y diferenciando la Ecuación 2 se obtiene la expresión 3, que es en la que se basa el método de Kissinger

$$\frac{d(\ln(\beta/T_m^2))}{d(1/T_m)} = \left(\frac{-E_a}{R}\right) \quad (3)$$

Para poder realizar el análisis con el modelo se tomó como T_m a la temperatura a la que se encontraba el primer pico con mayor pérdida de masa, que denominamos T_{p1} . Esto debió realizarse para cada velocidad de calentamiento, es decir, que para cada muestra se obtuvieron cinco temperaturas diferentes. Entonces, conociendo las velocidades de calentamiento y T_{p1} se realizaron gráficos de $\ln(\beta/T_{p1}^2)$ vs $1/T_{p1}$, como los que se adjuntaron a continuación (Figura 20). Por último, se ajustaron los puntos por medio de una recta, a partir de la cual se obtuvo una pendiente que está directamente relacionada con la energía de activación y un valor del coeficiente R^2 . Los resultados se volcaron en la Tabla 4.

Se pudieron destacar los valores que tomó el coeficiente R^2 de los que se concluyó que el ajuste por medio del método de Kissinger fue apropiado. En cuanto a la muestra 1CMC10B, el ajuste no fue posible debido a que no se pudo obtener un valor de coeficiente apropiado para la aplicación del método. Por otro lado, se pudo observar a partir de las muestras 1Q10B, 1Q20B y 1Q30B, que contienen la misma cantidad de quitosano (1 g), que a medida que aumenta la concentración de arcilla (0,1 g para 1Q10B, 0,2 g para 1Q20B y 0,3 g para la 1Q30B), aumenta la energía necesaria para que inicie el proceso de degradación. Un comportamiento similar se puede advertir para las muestras 1Q10B y 0,5Q10B, y 0,5CMC10B y 2CMC10B, donde esta última tiene una mayor concentración tanto del polímero como de arcilla. Al mismo tiempo, de las muestras 0,5Q10B, 0,5CMC10B y 0,5WP10B que tienen la misma proporción de polímero y arcilla (0,5% p/v de polímero y 10% p/p de bentonita) se notó que la que contiene quitosano presenta la energía de activación más alta.

Por otra parte, al comparar las energías de activación requeridas para iniciar la degradación, extraídas de bibliografía, para el Qui y la CMC (Tabla 5) con las de los nanocompuestos, se observó un incremento en las segundas mencionadas. Esta mejora se podría atribuir a la presencia de la arcilla que actúa como aislante y como barrera al transporte de los productos de la descomposición [14, 37, 38].

Finalmente, se tomaron las muestras 1Q20B, 1Q30B y 2CMC10B para realizar la impregnación debido a que presentaron los valores de energía de activación más altos.

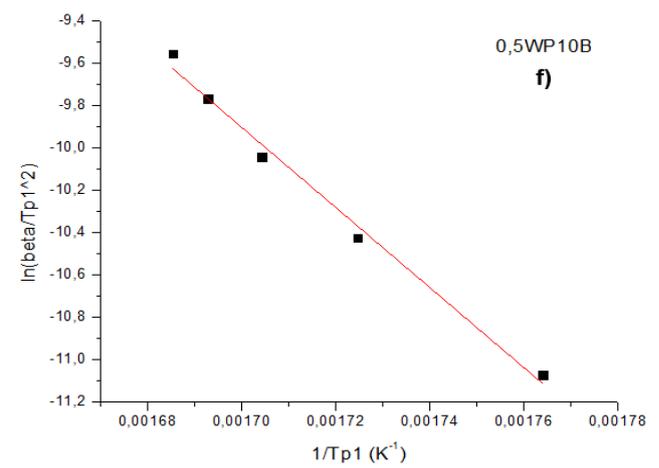
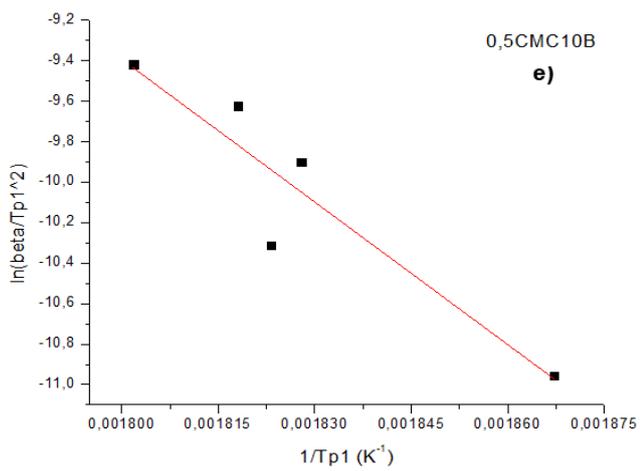
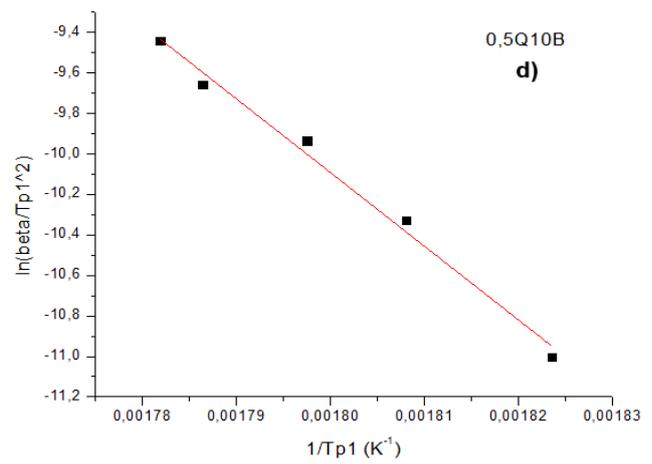
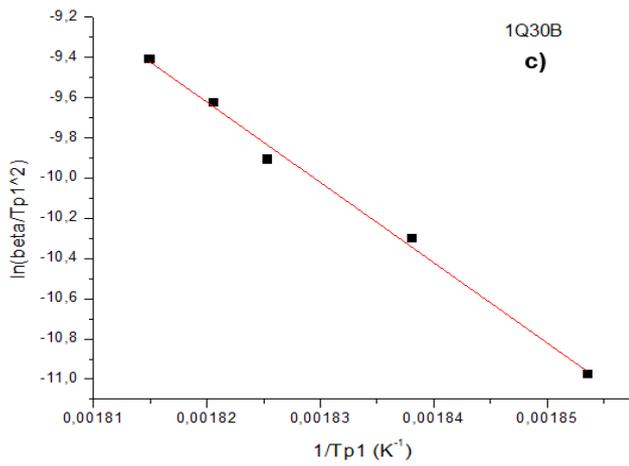
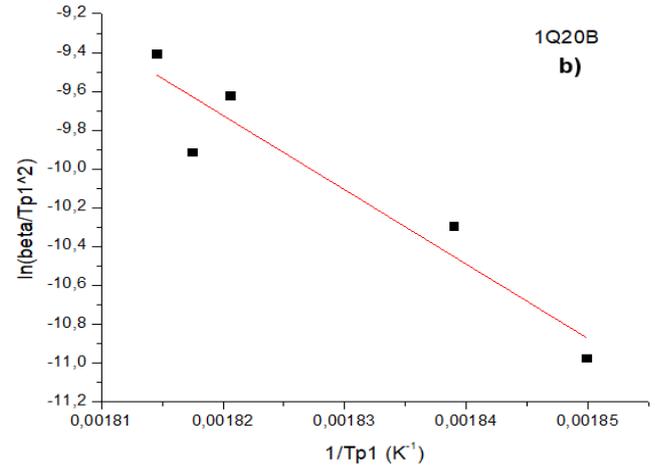
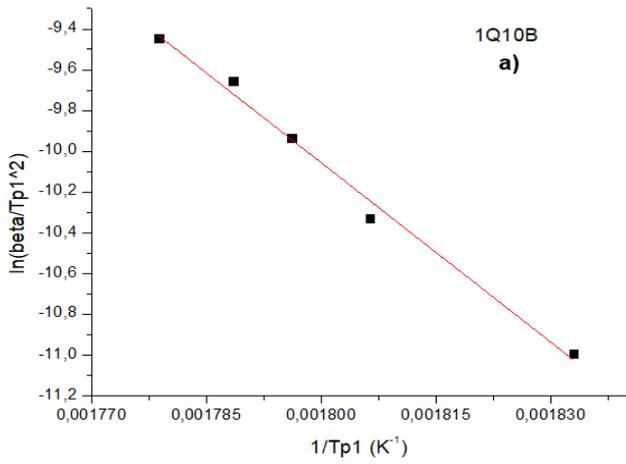
Tabla 4: Resultados del ajuste cinético.

Muestra	E_{act} (kJ/mol)	R²
1Q10B	244,27	0,989
1CMC10B*	-No ajusta con el modelo seleccionado-	-No ajusta con el modelo seleccionado-
1Q20B	318,85	0,873
1Q30B	332,03	0,993
0,5Q10B	302,55	0,987
0,5CMC10B	195,21	0,823
0,5WP10B	157,13	0,988
2CMC10B	329,44	0,898

*No se logró realizar el ajuste.

Tabla 5: Valores teóricos de energía de activación para los polímeros.

Polímero	E_{act} (kJ/mol)	Referencia
Qui	153,2	[39]
CMC	213,1	[40]



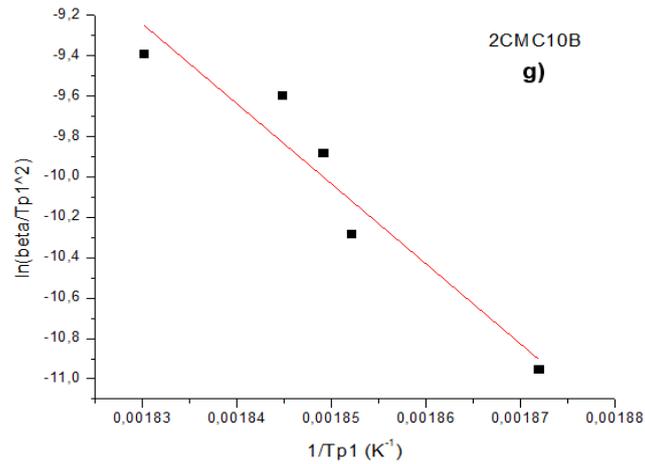


Figura 20: Ajuste lineal con el método de Kissinger. **a)** Muestra 1Q10B, **b)** Muestra 1Q20B, **c)** Muestra 1Q30B, **d)** Muestra 0,5Q10B, **e)** Muestra 0,5CMC10B, **f)** Muestra 0,5WP10B y **g)** Muestra 2CMC10B.

ii. Difracción de Rayos X (DRX)

De acuerdo con la Figura 21, se pudo establecer que la configuración que tomaron la arcilla y el polímero para las muestras que presentaron el mejor comportamiento frente al calor (1Q20B, 1Q30B y 2CMC10B) fue la disposición de las macromoléculas ordenadamente entre los estratos del mineral. Es decir, se obtuvieron nanocompuestos intercalados [22].

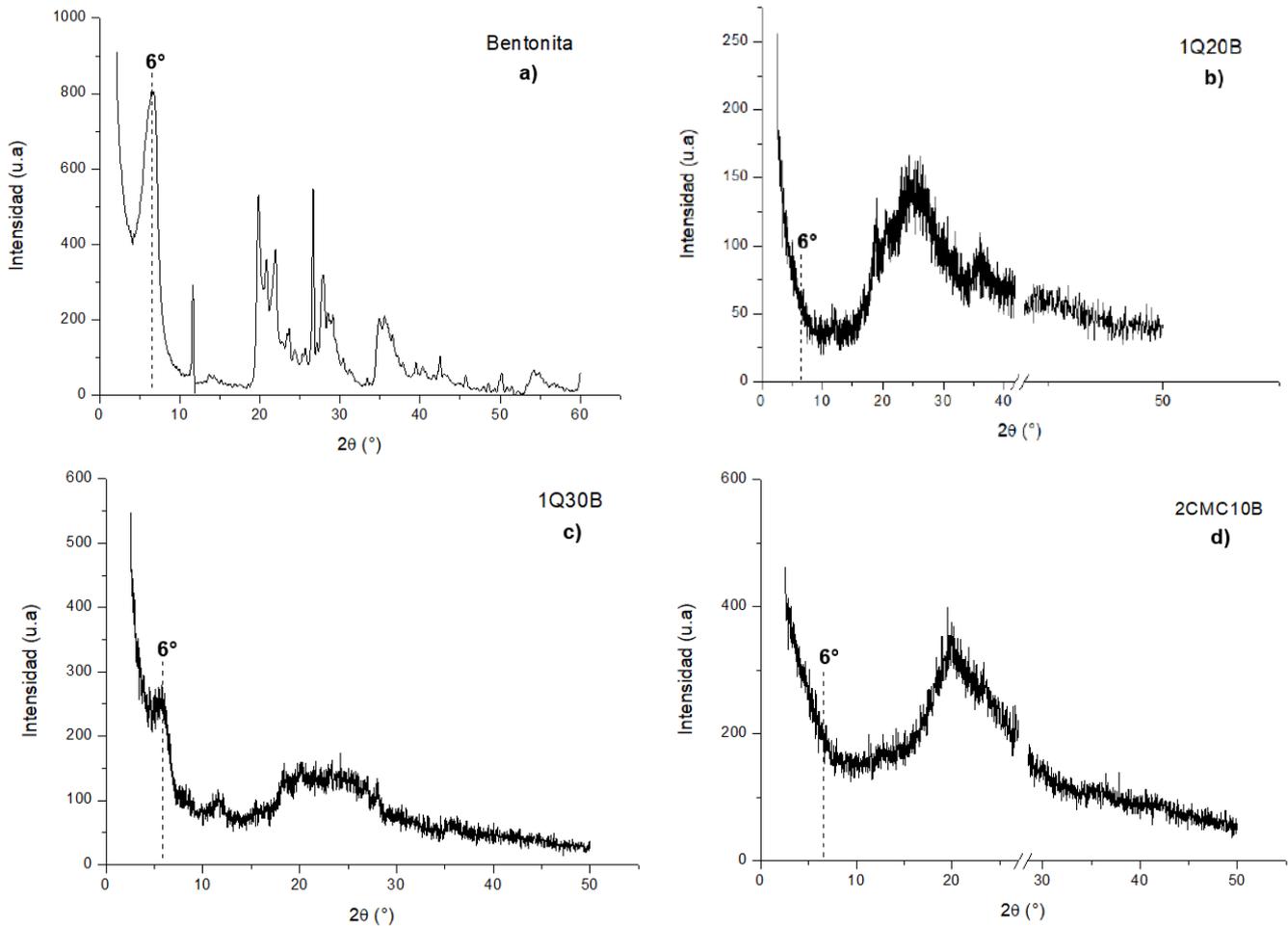


Figura 21: Patrones de difracción de rayos X para las muestras: **a)** Bentonita, **b)** 1Q20B, **c)** 1Q30B y **d)** 2CMC10B

A partir de las curvas se pudo observar la disminución en la intensidad del pico ubicado a 6°. Este está asociado al plano 001 de la arcilla y, por ende, marca una disminución en el orden estructural de la bentonita. Esta reducción del pico está relacionada con un aumento en la distancia entre los estratos debido a la distribución de las cadenas de polímero entre ellos, aunque sin ocasionar separación completa de estos [41].

c. Impregnación del hilo

Una vez que se llevó a cabo la impregnación y el secado de las muestras se pesaron cada una de ellas obteniéndose los resultados que se resaltaron en la Tabla

6. Además, se tomaron imágenes de los hilos tratados comparándolos con una muestra de hilo sin tratar (Tabla 7).

Tabla 6: Variación porcentual del peso de las muestras.

Muestra	Variación (%)
H1Q20BTPP	13,57
H1Q30BTPP	9,92
H2CMC10BCaCl ₂	73,11
H1Q20B	12,22
H1Q30B	21,64
H2CMC10B	43,68
HL	0
HACSHP	33,83

Tabla 7: Imágenes del tratamiento sobre los hilos. Izquierda: hilos tratados, Derecha: muestra de hilo únicamente lavado y secado.

Muestra	Muestra seca
H1Q20BTPP	

<p>H1Q30BTPP</p>	
<p>H2CMC10BCaCl₂</p>	
<p>H1Q20B</p>	

<p>H1Q30B</p>	
<p>H2CMC10B</p>	
<p>HL</p>	



De la Tabla 6 se puede concluir que como hubo un aumento de la masa final (luego del tratamiento) con respecto a la inicial (lavado y secado) se produjo una unión entre el hilo y el resto de los componentes. Por ende, el tratamiento de impregnación parece ser exitoso.

Con respecto a las imágenes de la Tabla 7 se observó un cambio a un color levemente más amarillo en el hilo luego del tratamiento. Esto puede estar relacionado con el proceso de esterificación que se produce debido a la reacción entre la celulosa y el ácido cítrico [42, 43].

d. Caracterización de los hilados

Se sometieron los hilados a una serie de ensayos con el fin de determinar sus propiedades térmicas y mecánicas, y su comportamiento frente al lavado.

i. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 22 se presentaron las curvas de la muestra H1Q20BTPP ya que fue representativa del comportamiento del resto de los hilados. En el Anexo 3 se adjuntaron todas las gráficas.

A partir del análisis de las curvas de DTG y masa residual para la muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min se observó en primer lugar que solo las muestras H2CMC10B y HACSHP presentan un primer pico de descomposición relacionado con la pérdida de agua residual. Por lo que, para el resto de las muestras,

durante el secado a 130 °C se evaporó el agua absorbida. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, la segunda etapa de descomposición corresponde a la ruptura de enlaces y degradación del polímero y comienza alrededor de los 300 °C.

Con respecto a la masa residual se pudo observar, de la Tabla 8, que la mayoría de las muestras presentan valores de residuo más altos que el hilo sin tratamiento (HL). Esto sustenta lo que se verá seguidamente con las energías de activación, donde los recubrimientos generaron un aumento en las propiedades térmicas de las fibras y una menor pérdida de masa. Por ejemplo, las muestras H2CMC10BCaCl₂ y H2CMC10B presentaron los valores más bajos de masa residual y los más altos de energía de activación.

Tabla 8: Datos termogravimétricos de las distintas muestras.

Muestra	Etapas de descomposición	Rango de T (°C)	DTG max. (°C)	% Pérdida de masa
H1Q20BTPP	1	No presenta	-	-
	2	269,52-385,03	351,48	70,55
H1Q30BTPP	1	No presenta	-	-
	2	280,14-375,42	346,96	67,44
H2CMC10BCaCl ₂	1	No presenta	-	-
	2	183,14-363,32	223,88	49,34
H1Q20B	1	No presenta	-	-
	2	283,92-372,4	351,48	71,11
H1Q30B	1	No presenta	-	-
	2	296,02-392,82	365,37	78,24
H2CMC10B	1	127,38-218,13	171,61	14,26
	2	278,62-386,01	338,07	62,77
HL	1	No presenta	-	-

	2	276,36-384,50	354,32	78,35
HACSHIP	1	103,93-206,78	143,06	16,71
	2	286,19-372,40	334,45	66,91

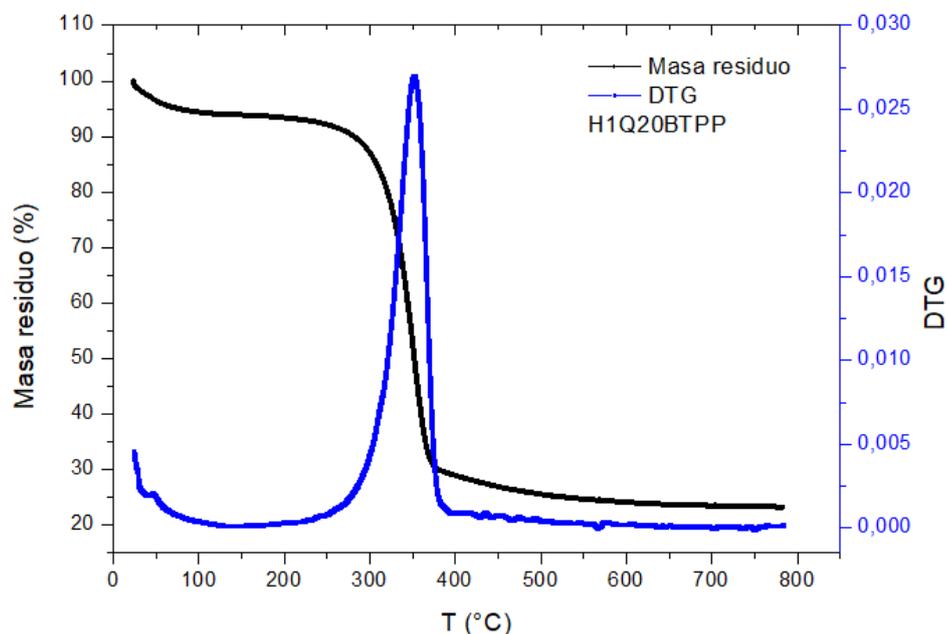


Figura 22: Gráficos de TGA y DTG 10 °C/min para la muestra H1Q20BTPP.

Las energías de activación de los hilos tratados con cada una de las combinaciones polímero/arcilla/entrecruzante se obtuvieron de igual manera que para los recubrimientos (Sección 3.b.i), con el método de ajuste de Kissinger (Figura 23). Para las muestras H2CMC10BCaCl₂, H2CMC10B y HL el ajuste se realizó con una menor cantidad de puntos ya que alguno de ellos no permitía obtener un valor de R² aceptable para emplear este método. Estas se volcaron en la Tabla 9 y se observó para la mayoría de las muestras un aumento en su resistencia al calor en comparación con el hilo lavado (HL). En otras palabras, el tratamiento de impregnación se logró.

En lo que refiere a la celulosa, la pirólisis ocurre por ruptura de los enlaces C-O que genera como productos dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua y un residuo carbonoso, proceso denominado deshidratación. Otro mecanismo para la descomposición lleva a la ruptura del enlace glucosídico que da lugar a la formación de levoglucosano, conocido como depolimerización. Con los retardantes de llama se

trata de favorecer la deshidratación de la celulosa porque es un proceso con una exotermicidad inferior que la depolimerización y, por lo tanto, la generación de calor es menor [44]. La presencia de fósforo en la estructura del retardante favorece la formación de este residuo que funciona como una barrera al intercambio de calor. Además, este comportamiento se ve aún más favorecido si hay nitrógeno debido a que durante la combustión se forman enlaces nitrógeno-fósforo termoestables [44]. Así mismo, la presencia de iones metálicos como el Ca^{+2} también fomenta este proceso [45, 46]. En consecuencia, las muestras H2CMC10BCaCl₂ y H2CMC10B, seguidas de las muestras H1Q20BTPP y H1Q20B presentaron buenas propiedades frente al calor.

En el caso de la fibra únicamente tratada con ácido cítrico e hipofosfito de sodio (HACSHP), su alta energía de activación podría deberse a una interacción entre el ácido y el SHP, siendo este último una fuente de fósforo [24]. Aunque esto también aplica para el resto de las muestras porque todas fueron tratadas con esta solución entrecruzante.

Por otro lado, al comparar las muestras con misma cantidad de polímero, pero con distinto valor de bentonita (H1Q20BTPP, H1Q20B, H1Q30BTPP y H1Q30B) se observó una disminución en la energía de activación en las que presentaron mayor concentración de arcilla. Una explicación a este comportamiento podría ser que al mantenerse constante la proporción de quitosano, pero aumentar la de bentonita no hubo una buena adhesión entre el recubrimiento y la fibra dejándola más expuesta a los efectos de la temperatura. Otra forma de interpretar estos resultados podría ser que la bentonita no haya quedado homogéneamente distribuida, dejando zonas del hilo sin la debida protección.

Tabla 9: Energías de activación para la degradación de cada sistema hilo/nanocompuesto y sus coeficientes de ajuste.

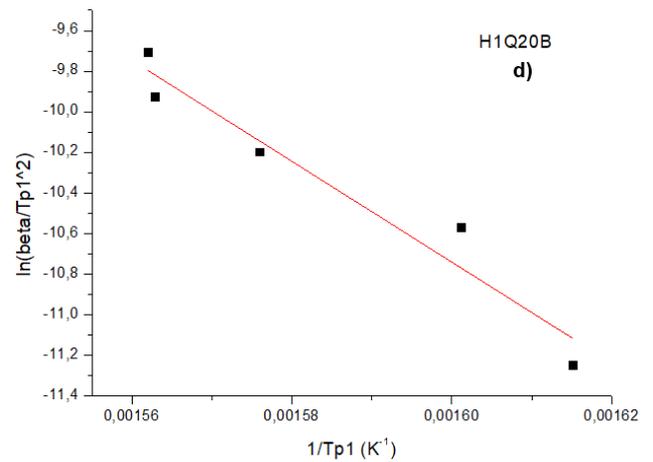
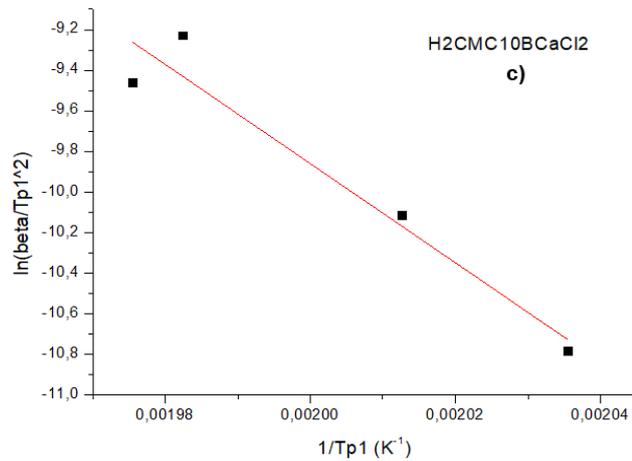
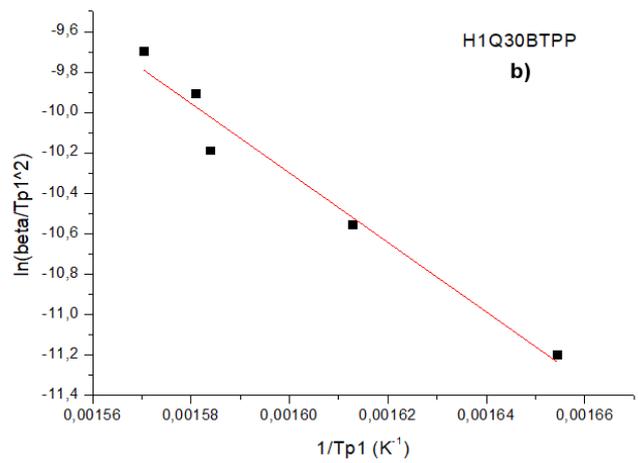
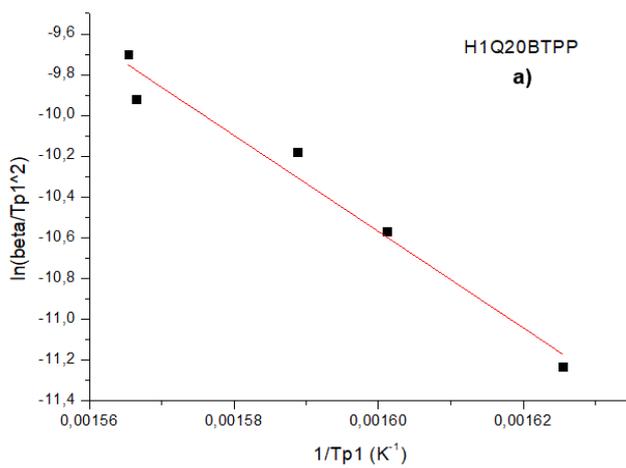
Muestra	E_{act} (kJ/mol)	R^2
H1Q20BTPP	196,41	0,96
H1Q30BTPP	143,1	0,96
H2CMC10BCaCl ₂ *1	203,36	0,91

H1Q20B	206,77	0,93
H1Q30B	171,65	0,98
H2CMC10B* ²	200,58	0,92
HL* ³	179,31	0,88
HACSHP	241,46	0,90

*1 Ajuste realizado sin el valor de la corrida a 15 °C/min

*2 Ajuste realizado sin el valor de la corrida a 10 °C/min

*3 Ajuste realizado sin el valor de la corrida a 20 °C/min



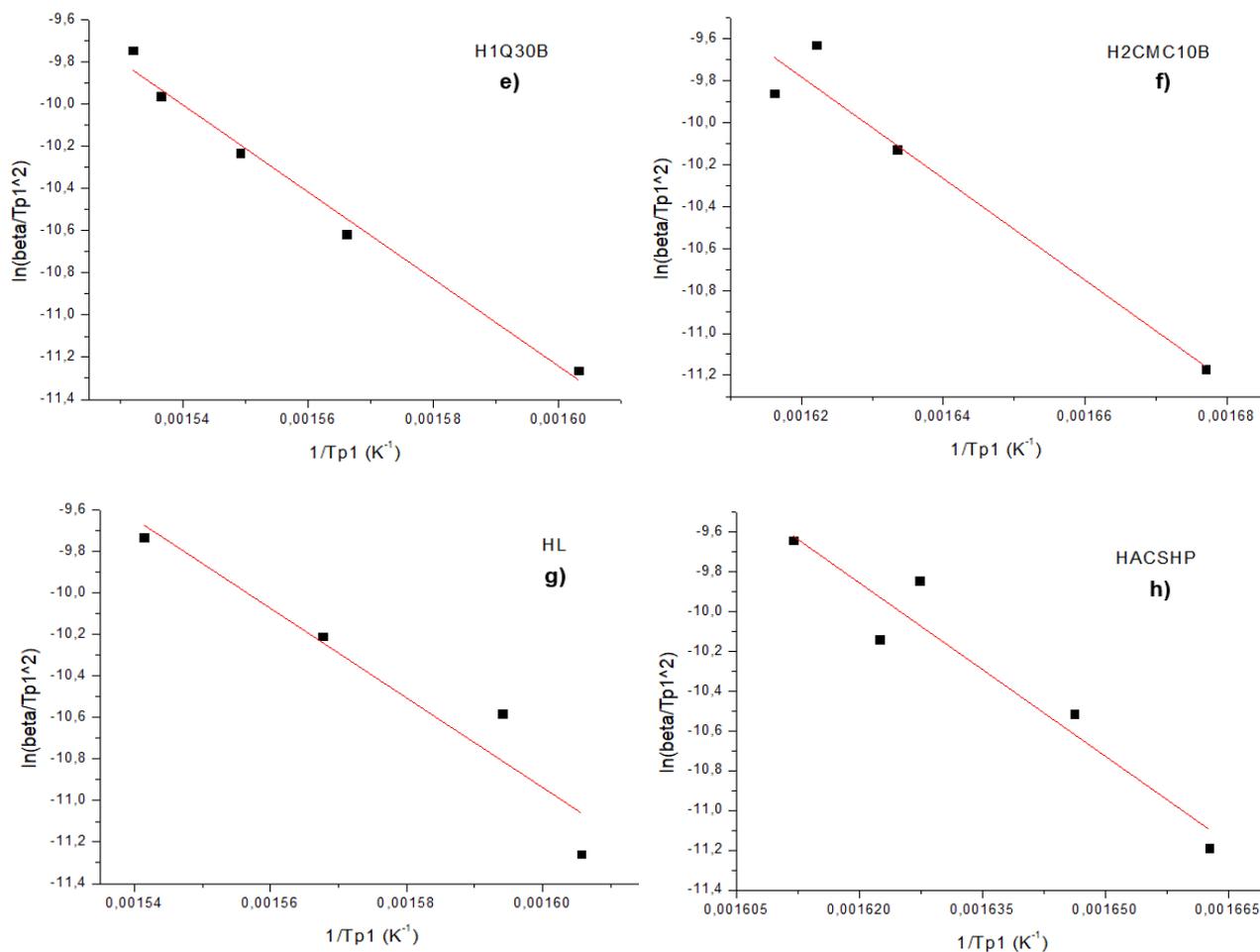


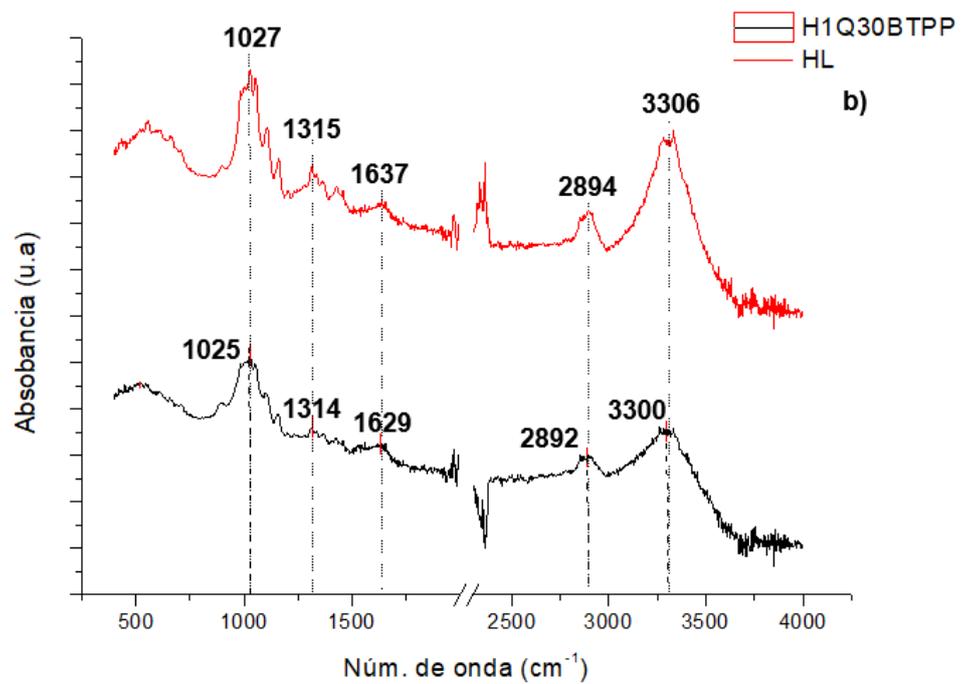
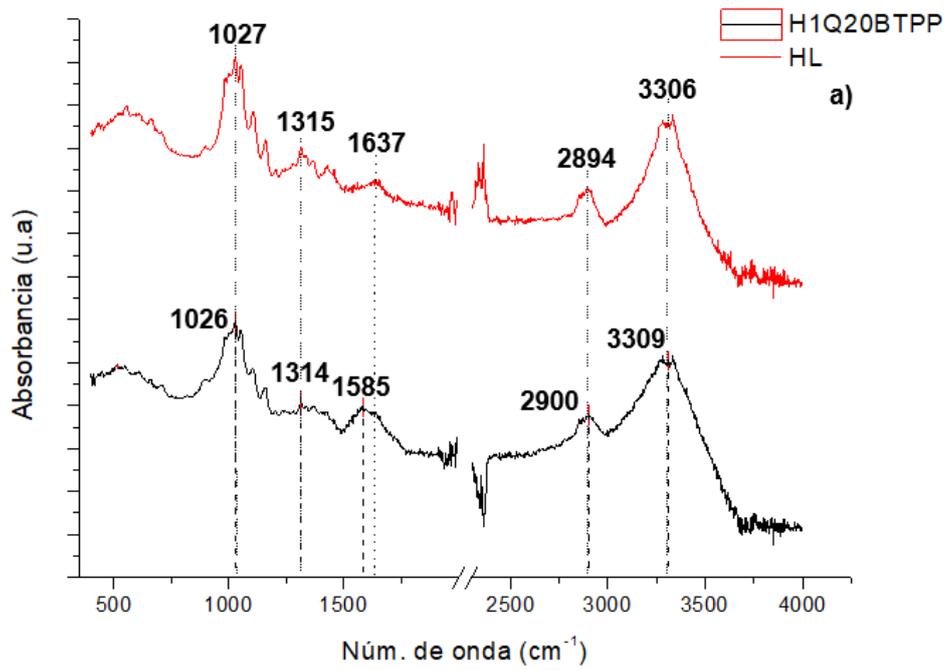
Figura 23: Ajuste lineal para las muestras: **a)** H1Q20BTPP, **b)** H1Q30BTPP, **c)** H2CMC10BCaCl₂, **d)** H1Q20B, **e)** H1Q30B, **f)** H2CMC10B, **g)** HL y **h)** HACSHp.

ii. FTIR/ATR

A partir de los datos obtenidos se elaboraron una serie de gráficos de los espectros de cada muestra.

Al comparar la muestra HL y con las que fueron tratadas con entrecruzante (Figura 24) se observó un corrimiento del pico de 1637 cm^{-1} a 1585 cm^{-1} por la flexión del -NH de la amida [47] correspondiente al quitosano en la muestra H1Q20BTPP. Luego, con la muestra H1Q30BTPP se advirtió el desplazamiento a los 1629 cm^{-1} debido al estiramiento del C=O de la amida del quitosano y del espectro a los 3300 cm^{-1} asociado a la vibración del -OH y -CH típico de los polisacáridos [48]. En el caso de la muestra con CMC, se asignó el pico a 1421 cm^{-1} a la vibración de los -CH₂, la banda a 1569 cm^{-1} a la presencia de grupos carboxílicos -COO⁻, a 2911 cm^{-1} al

estiramiento de $-CH_2$ y a 3332 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilo [49].



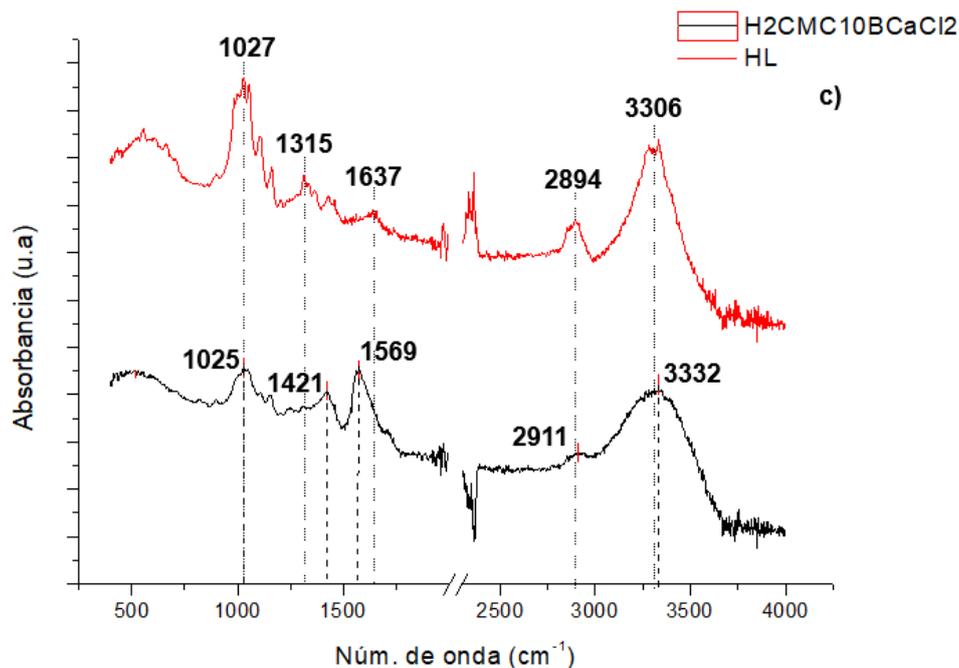
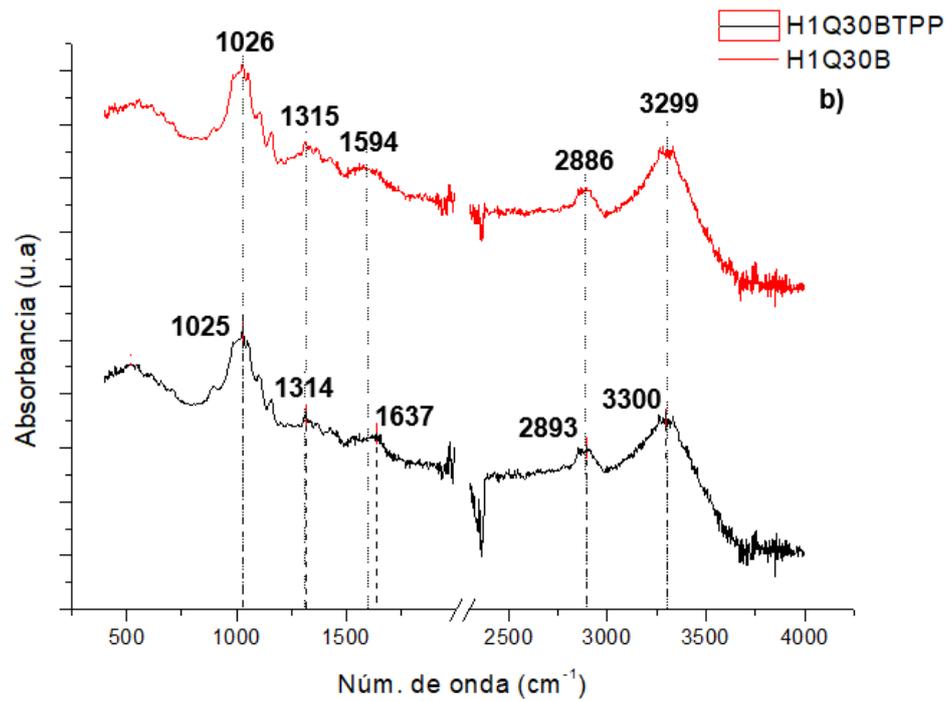
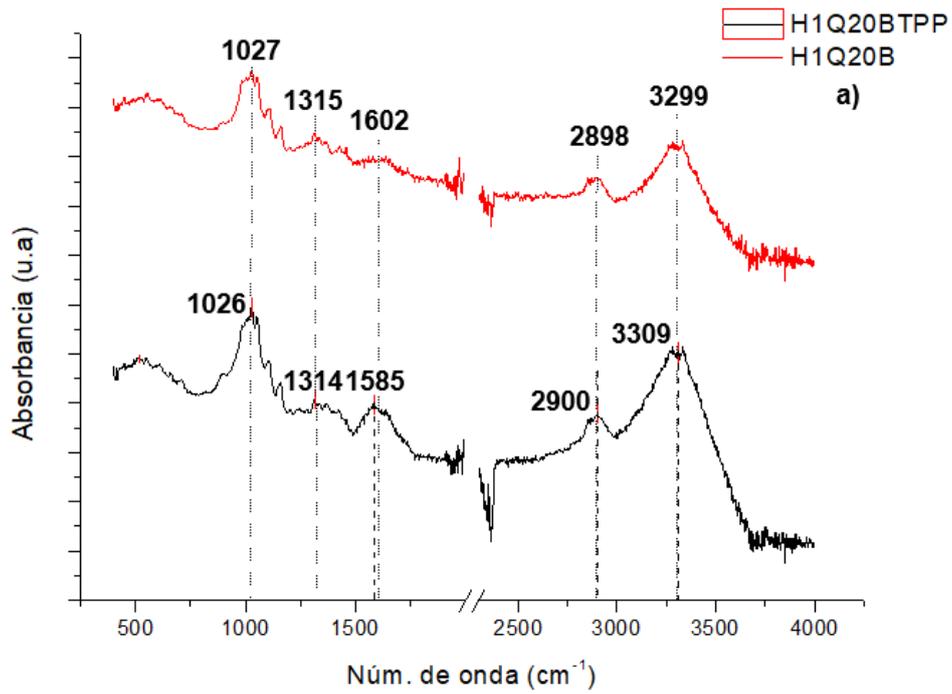


Figura 24: Espectros de las muestras a) H1Q20BTPP, b) H1Q30BTPP y c) H2CMC10BCaCl₂ vs HL.

Por otro lado, se compararon los espectros (Figura 25) para las combinaciones polímero/arcilla con y sin entrecruzante. En la Figura 25 a) se observó un corrimiento en el pico de 1602 a 1585 cm^{-1} que corresponde a la flexión del NH de la amida, debido a la presencia del entrecruzante en la muestra H1Q20BTPP se generó un impedimento en el movimiento. Por esta misma razón, se notó un cambio en el pico que pasó de 3299 a 3309 cm^{-1} relacionado con el estiramiento de los OH. El comportamiento es el mismo para la muestra de la Figura 25 b). Para el caso de las muestras con carboximetilcelulosa (Figura 25 c) se advirtieron cambios en el pico ubicado entre 1569 y 1718 cm^{-1} relacionado con el estiramiento del grupo carboxílico $-\text{COO}^-$ por la presencia del entrecruzante que limita su traslación. Lo mismo ocurrió para los picos a 2911 cm^{-1} y 3332 cm^{-1} .



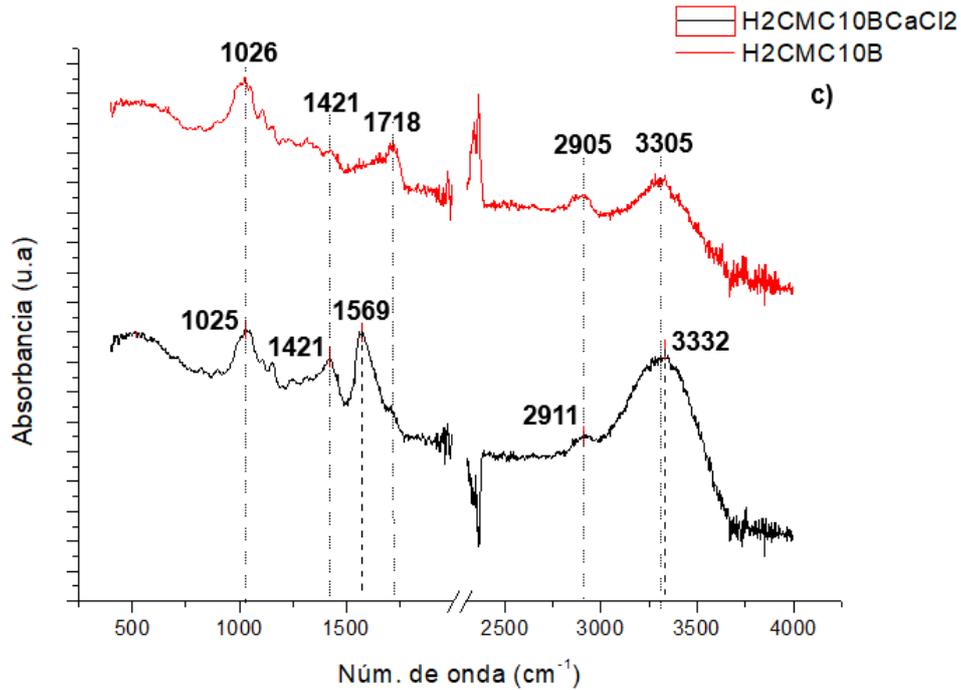
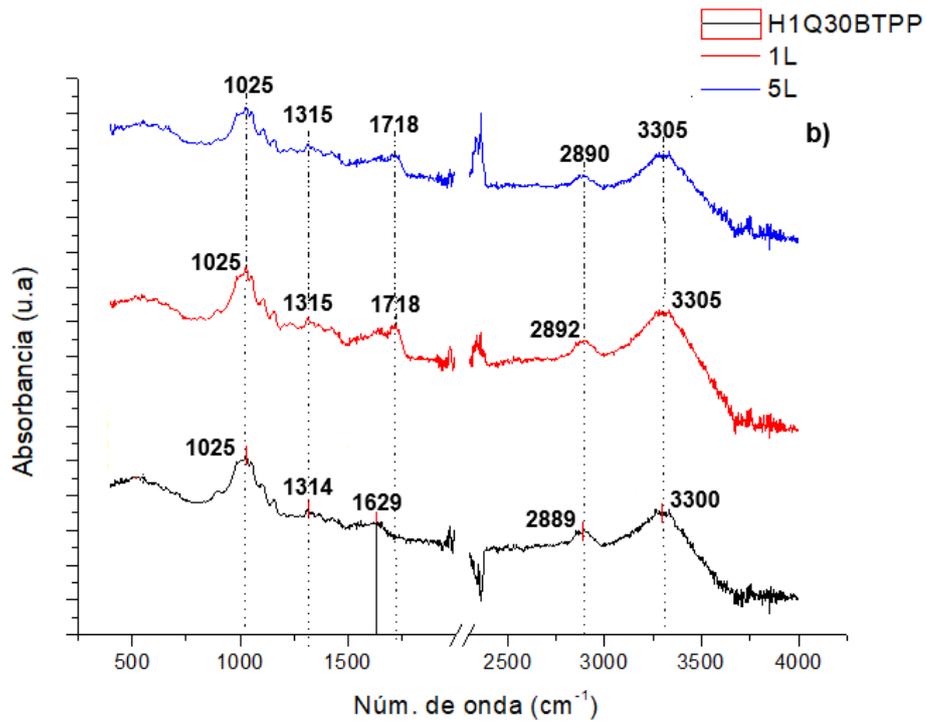
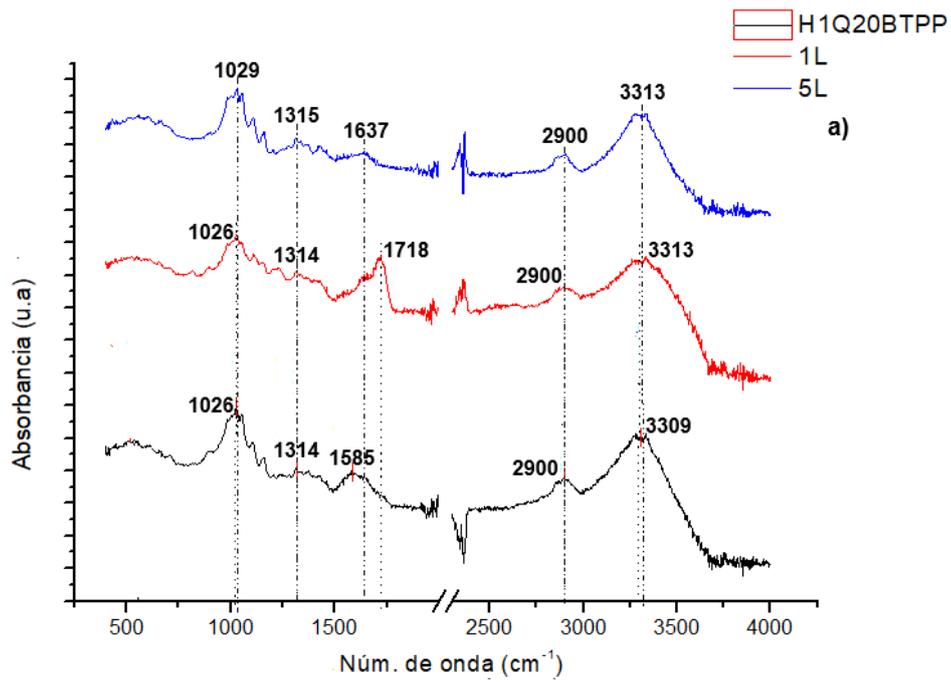
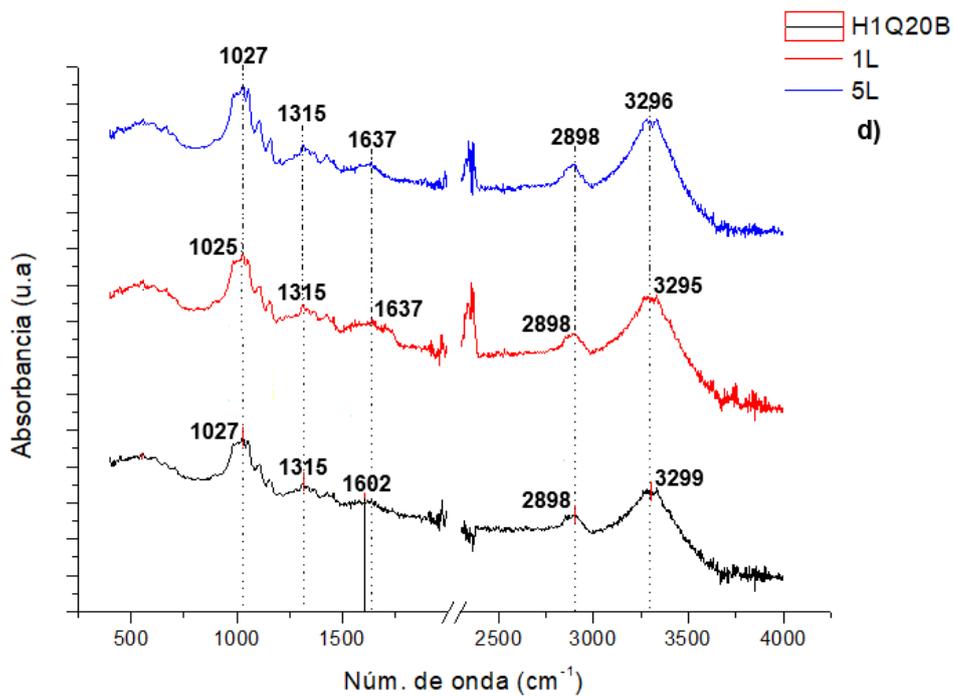
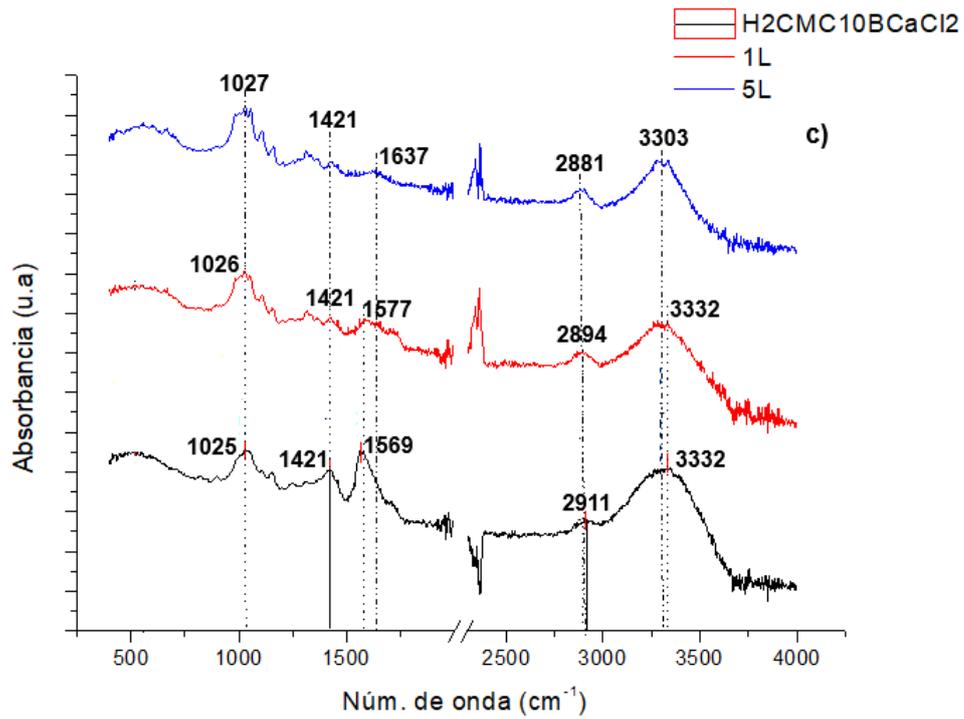
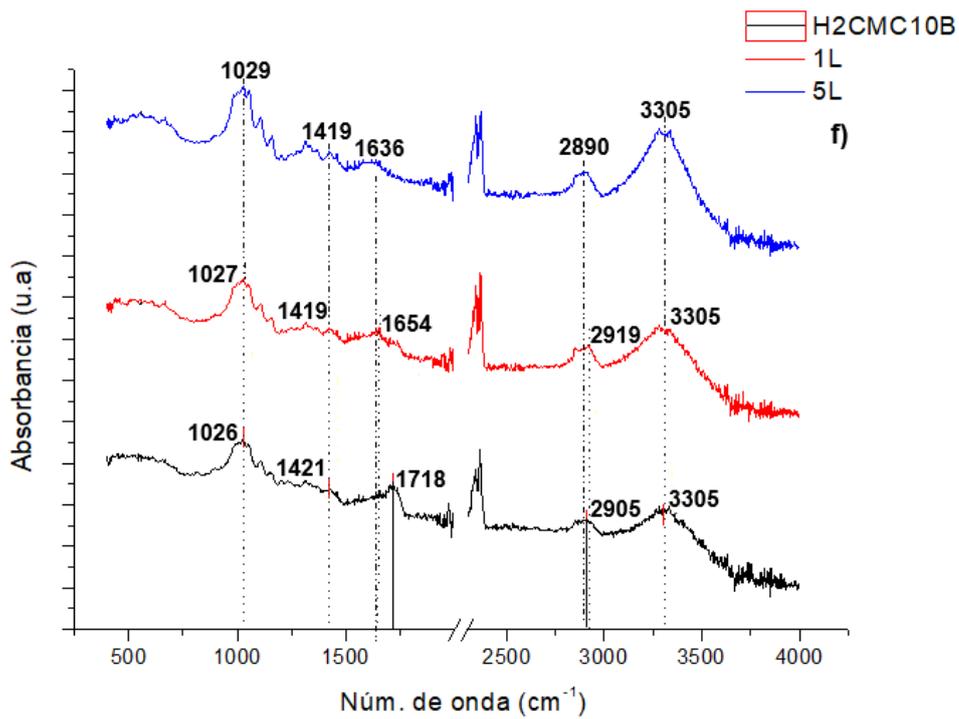
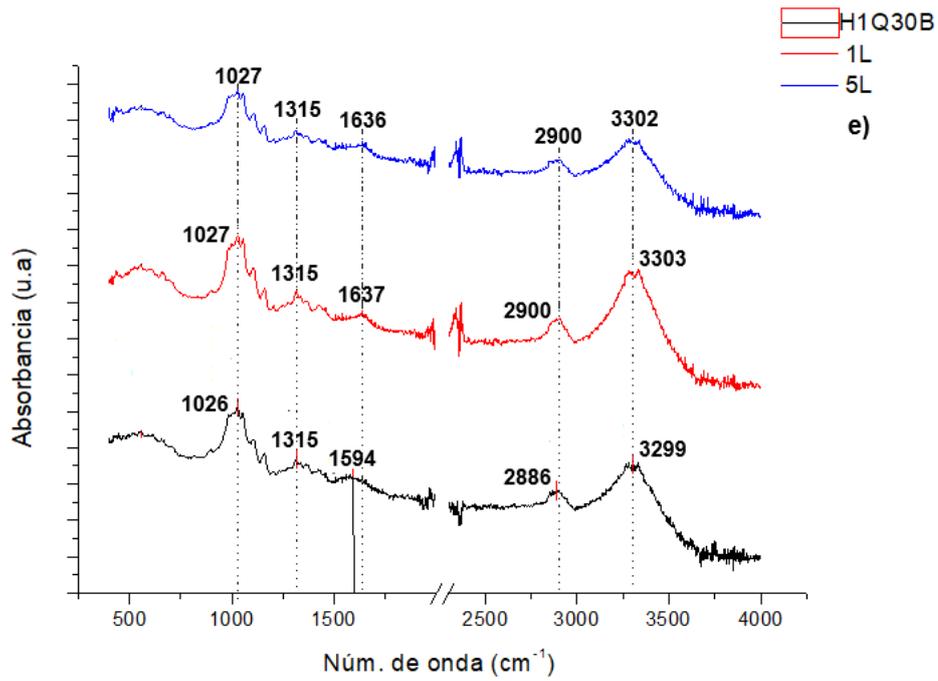


Figura 25: Espectros FTIR para **a)** H1Q20BTPP vs H1Q20B, **b)** H1Q30BTPP vs H1Q30B y **c)** H2CMC10BCaCl₂ vs H2CMC10B.

Finalmente, se realizó el análisis con los espectros de cada muestra vs 1 y 5 lavados (Figura 26). Para las muestras H1Q20BTPP, H2CMC10BCaCl₂ y H2CMC10B se observaron cambios considerables en el pico de 1569-1718 cm⁻¹, que se puede relacionar con la pérdida del recubrimiento a medida que ocurren los ciclos de lavado. En cambio, las muestras H1Q30BTPP, H1Q20B, H1Q30B y HACSHF solo mostraron variación en el pico de 1569-1708 cm⁻¹ entre el hilo tratado y el sometido a un ciclo de lavado. Este comportamiento puede deberse a la eliminación de elementos sin reaccionar durante este procedimiento.







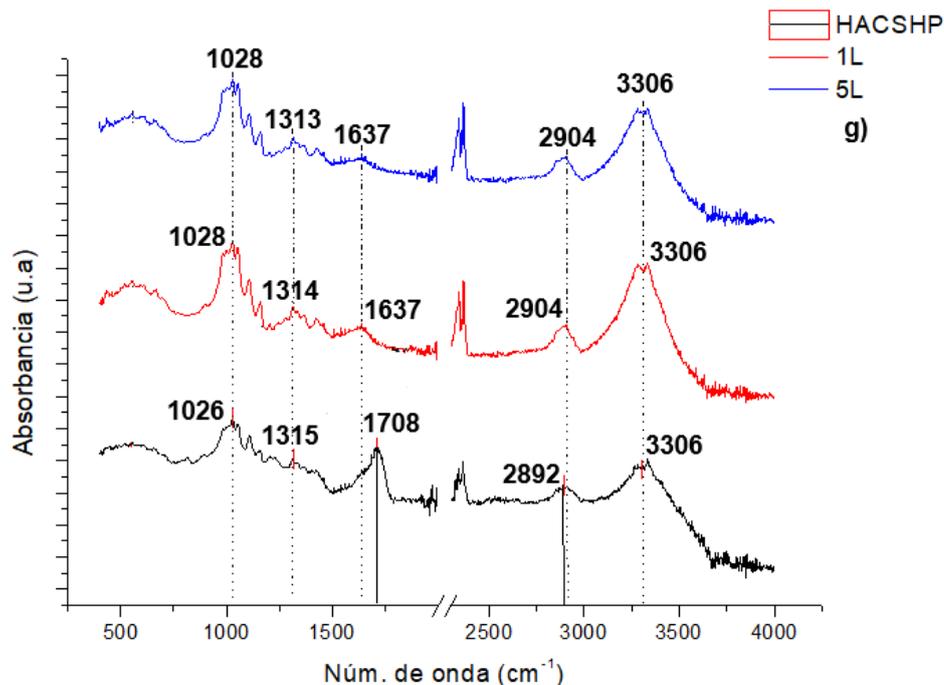


Figura 26: Espectros para cada muestra con sus respectivos lavados. **a)** H1Q20BTPP, **b)** H1Q30BTPP, **c)** H2CMC10BCaCl₂, **d)** H1Q20B, **e)** H1Q30B, **f)** H2CMC10B y **g)** HACSHP.

iii. Ensayo de tracción

A partir de los resultados de la tensión de rotura y deformación máxima con sus respectivas desviaciones estándares (Tabla 10) se observó una disminución en las propiedades mecánicas de las muestras con respecto al hilo únicamente lavado (HL). Este comportamiento podría estar relacionado con el proceso de esterificación que se llevó a cabo al tratar el algodón con ácido cítrico, donde un exceso en la concentración del ácido generaría la descomposición de la fibra de algodón disminuyendo la eficacia del entrecruzamiento provocando una disminución en las propiedades mecánicas de la muestra [50].

Por otro lado, se advirtió una reducción aún más notable en el valor de la tensión de la muestra tratada con CMC y CaCl₂ (H2CMC10BCaCl₂). Este comportamiento podría deberse a que el entrecruzante genera una contracción excesiva del recubrimiento que en consecuencia rompería la estructura del hilo disminuyendo su resistencia. Además, las que presentaron mayores proporciones de bentonita (H1Q30BTPP y H1Q30B) mostraron una disminución en el valor de tensión de rotura a comparación de las otras combinaciones quitosano/bentonita. Una interpretación de este comportamiento podría ser que la arcilla formó aglomerados

debido a una defectuosa distribución en la matriz de polímero que generaron concentradores de tensiones, dando lugar a fallas a cargas menores [12].

Con el fin de continuar con el análisis de los hilados, se consideró la muestra H1Q20BTPP como la mejor opción por presentar la tensión de rotura más alta, teniendo en mente que el hilo debe ser tejido (proceso que requiere de la aplicación de tensiones altas) para obtener finalmente una tela. Por esta razón es que, aunque las muestras con CMC presentaron mejores propiedades frente al calor fueron descartadas.

Tabla 10: Tensión de rotura y deformación máxima de cada muestra.

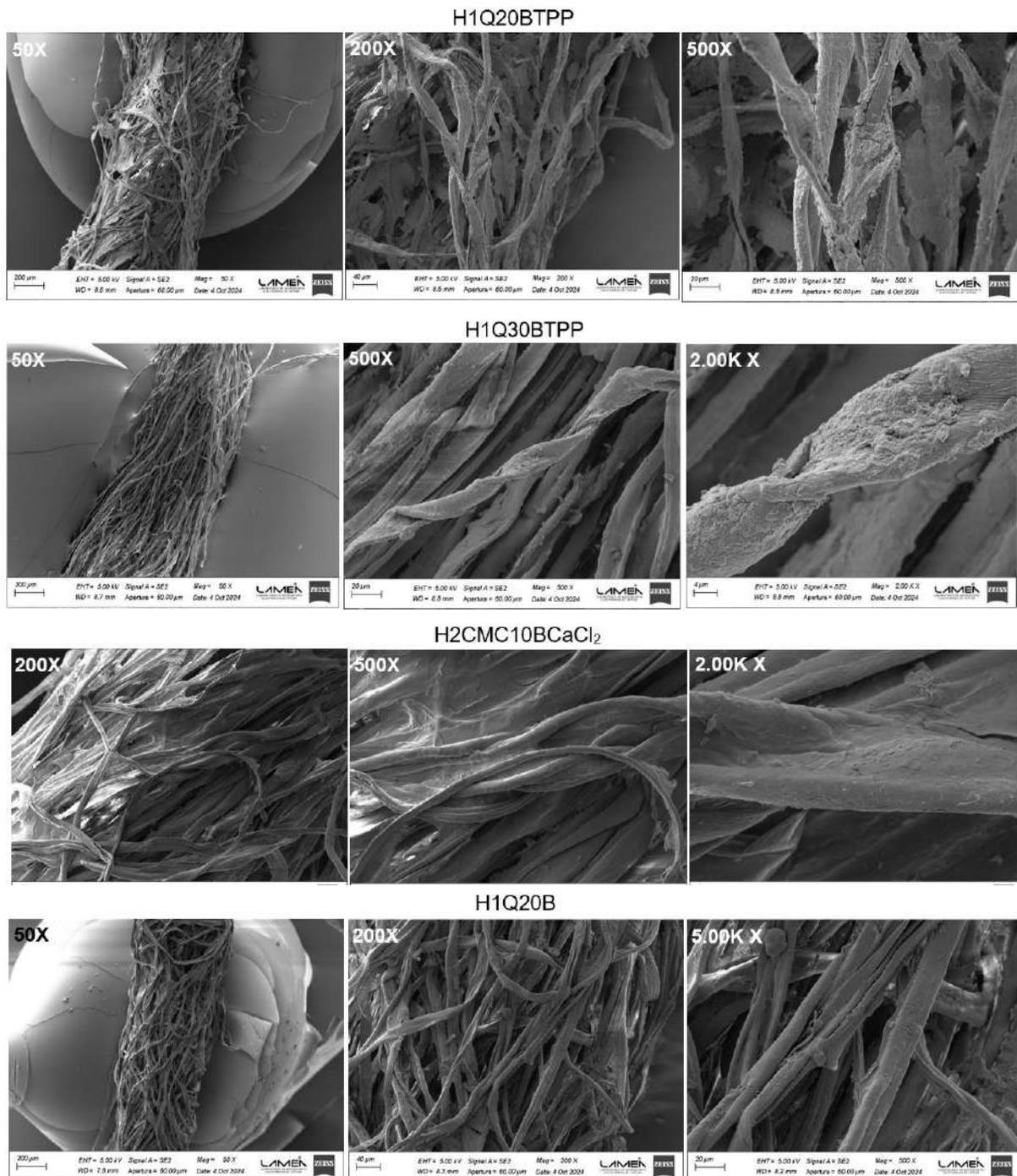
Muestra	Tensión (MPa)	Deformación (%)
H1Q20BTPP	185,38 ± 12,96	13,79 ± 0,97
H1Q30BTPP	166,31 ± 7,63	17,18 ± 0,67
H2CMC10BCaCl ₂	65,52 ± 9,76	11,57 ± 2,64
H1Q20B	167,55 ± 8,49	14,28 ± 1,34
H1Q30B	145,61 ± 9,96	16,58 ± 3,18
H2CMC10B	103,28 ± 4,41	13,63 ± 1,64
HL	203,63 ± 14,67	16,46 ± 0,89
HACSHP	124,63 ± 7,62	12,72 ± 0,70

En el Anexo 4 se adjuntaron imágenes de las probetas ensayadas.

iv. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

A partir de las imágenes de la Figura 27 se observó que hubo adherencia del recubrimiento sobre el hilo a partir de la impregnación con las soluciones de polímero/arcilla. En general, al comparar la muestra limpia (HL) con las tratadas con los nanocompuestos, especialmente a magnificaciones de entre 200 y 2000X, se advirtió que la superficie de estas presentó irregularidades asociadas al tratamiento retardante.

Las muestras H2CMC10BCaCl₂ y H2CMC10B presentaron un recubrimiento de mayor espesor que el resto de los hilados producto de que la solución de polímero y arcilla era más viscosa que la de quitosano y arcilla. Esto se debe a que cuando la CMC entra en contacto con el agua se produce la generación de cationes de sodio y un anión de polímero que interactúan originando fuerzas electrostáticas. Además, el agua y los grupos -OH de la carboximetilcelulosa forman interacciones del tipo puente de hidrógeno. Por lo tanto, estas fuerzas electrostáticas son las responsables de la alta viscosidad de la solución [51].



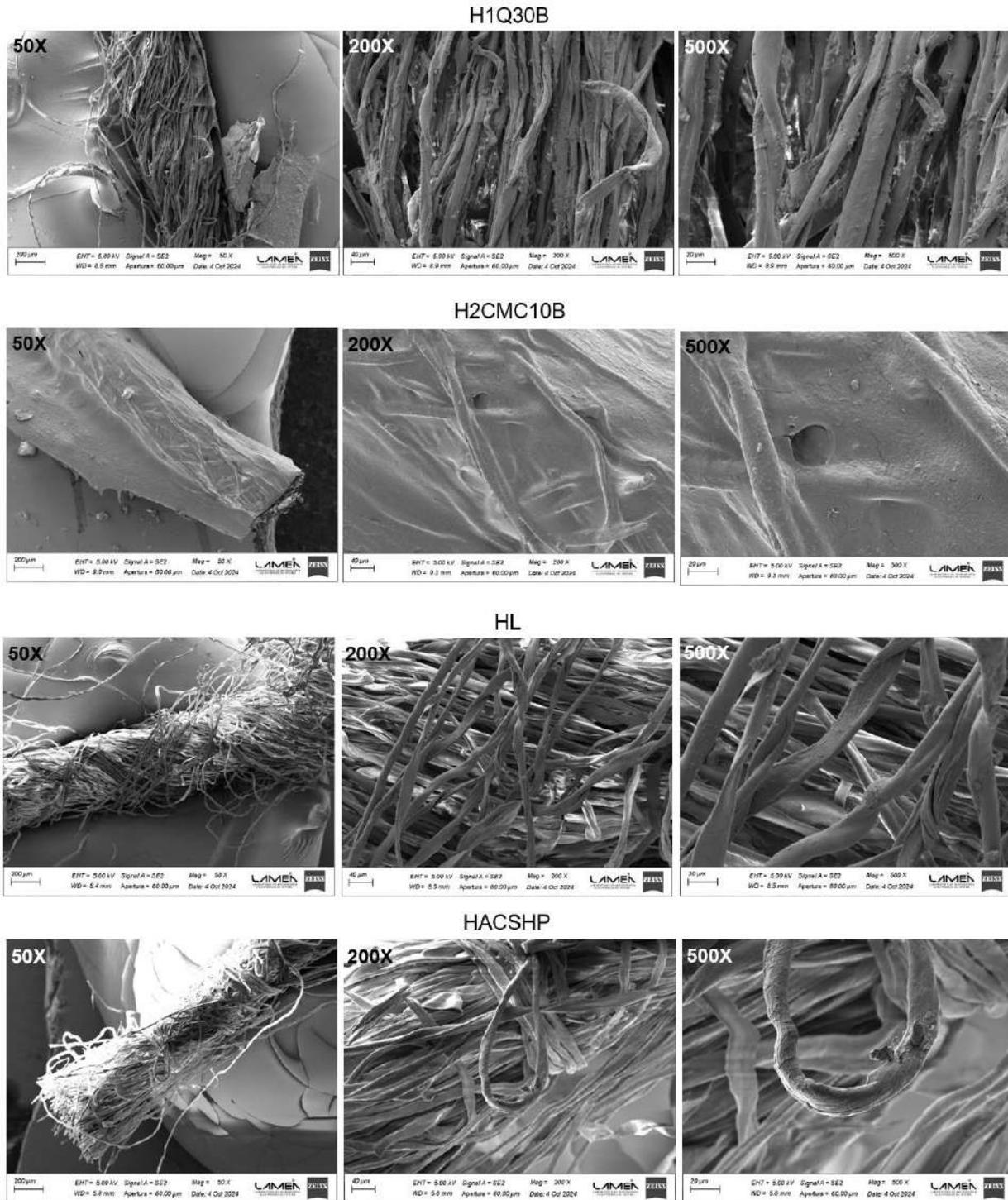
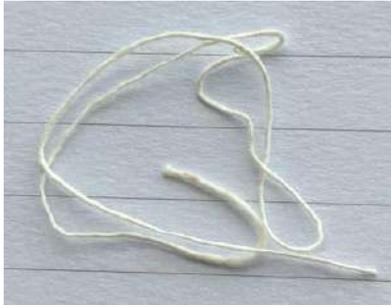
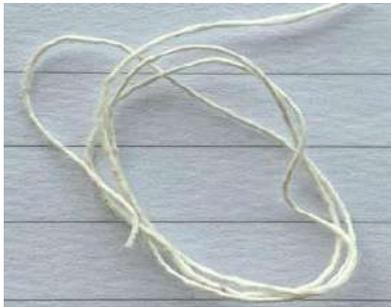


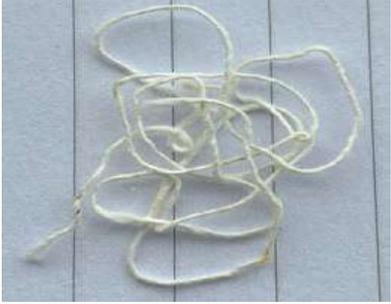
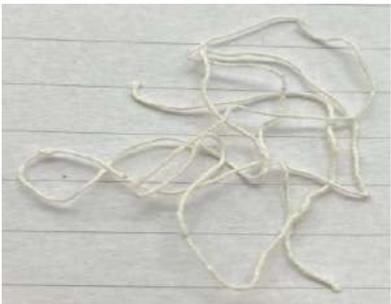
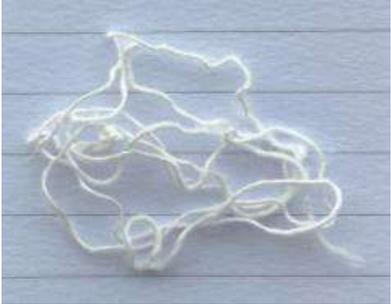
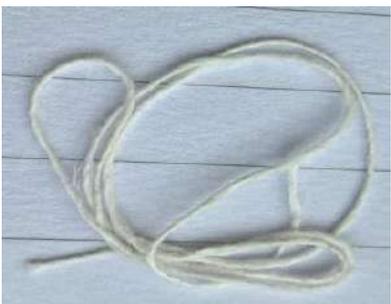
Figura 27: Imágenes tomadas por medio de un microscopio electrónico de barrido.

e. Resistencia al lavado

En la Tabla 11 se adjuntan las imágenes de los hilos tratados y luego de los respectivos ciclos de lavado.

Tabla 11: Fotografías de los hilos a) luego de 1 lavado b) luego de 5 lavados.

	1 Lavado	5 Lavados
H1Q20BTPP		
H1Q30BTPP		
H2CMC10BCaCl ₂		
H1Q20B		

H1Q30B		
H2CMC10B		
HL		
HACSHP		

Se observó una disminución en la coloración del hilo, consecuencia de la pérdida de recubrimiento debido a los lavados consecutivos. Por otro lado, la muestra HACSHP presentó una reducción en la integridad de la fibra relacionada con el tratamiento con AC y SHP, que podría relacionarse a un exceso en la concentración del ácido que reduce la eficiencia del entrecruzamiento disminuyendo las propiedades del hilo [50].

i. Análisis termogravimétrico (TGA)

A partir de los resultados del calentamiento a 10 °C/min de las muestras H1Q20BTTP luego de 1 y 5 ciclos de lavado se obtuvieron las curvas de la Figura 28.

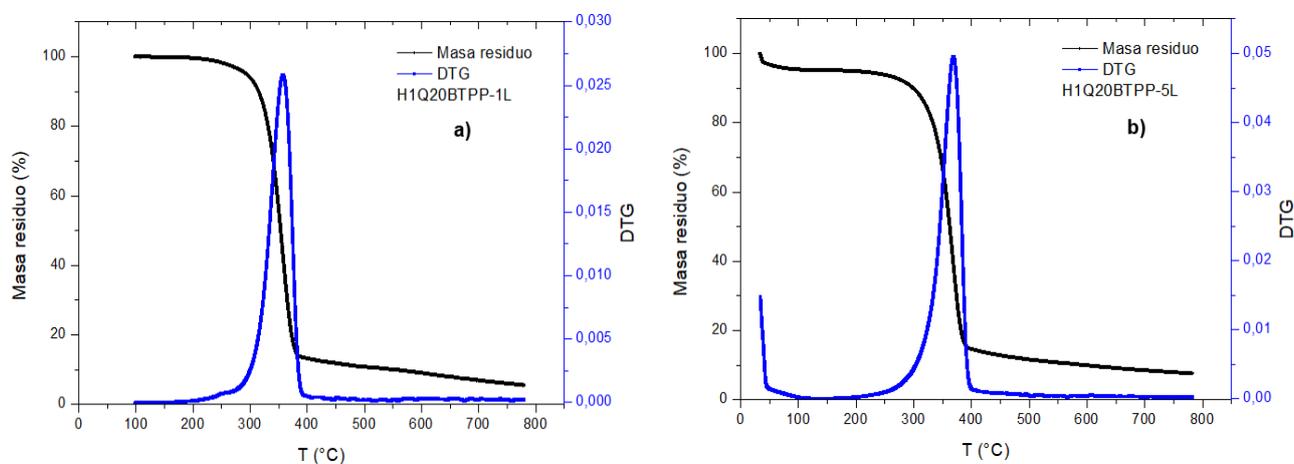


Figura 28: Curvas Masa residual y DTG vs temperatura para la muestra H1Q20BTTP sometida a a) 1 ciclo de lavado y b) 5 ciclos de lavado.

Para la fibra lavada una única vez (Figura 28 a) la temperatura del pico con máxima pérdida de masa fue de 356,73 °C y para la que sufrió 5 ciclos (Figura 28 b) fue de 367,88 °C. Al comparar estos valores con los de las muestras H1Q20BTTP y HL de la Tabla 8 se pudo advertir que no hay diferencias significativas. Con esta técnica no se observaron cambios en las propiedades del hilo.

ii. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Al comparar las imágenes de la Figura 27 para la muestra H1Q20BTTP con las de la Figura 29 que corresponden a esa misma combinación polímero/arcilla/entrecruzante, pero luego de los ciclos de lavado, se observó que el tratamiento retardante no toleró los lavados de manera eficaz. Es decir, se notó una pérdida de recubrimiento con el paso de los ciclos, dejando mayores áreas de hilo expuestas al quinto lavado.

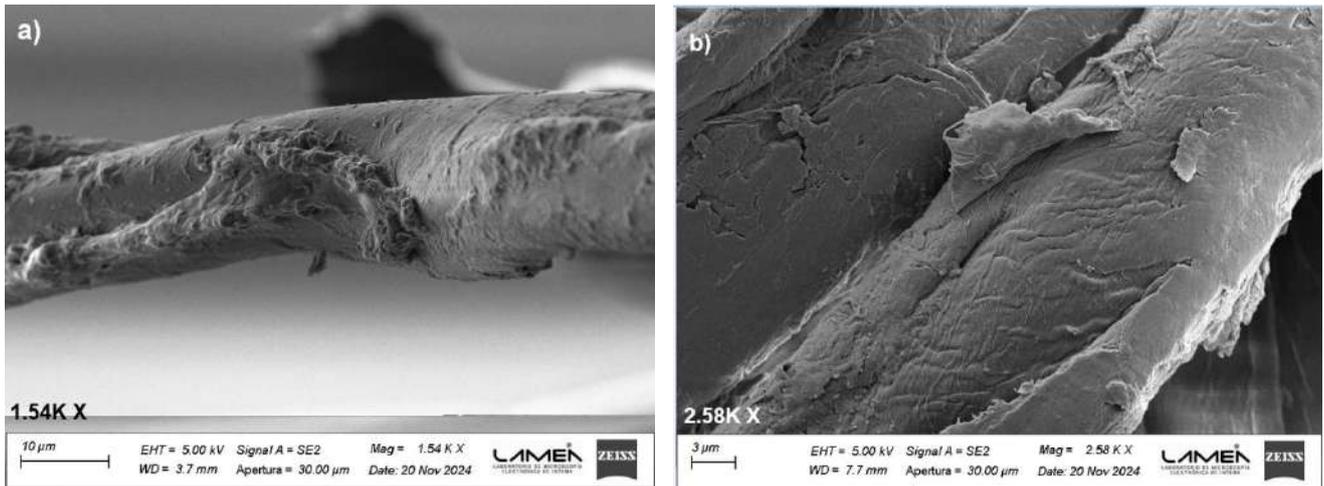


Figura 29: Imágenes de la muestra H1Q20BTPP para: **a)** 1 ciclo de lavado y **b)** 5 ciclos de lavado.

4. Estudio de factibilidad económica

a. Resumen ejecutivo

En este segmento del proyecto se estudió la posibilidad de invertir en una planta ubicada en el Parque Industrial General Savio de la ciudad de Mar del Plata. En esta se producirán soluciones retardantes de llama a base de un compuesto de quitosano y bentonita y entrecruzantes, destinadas a la fabricación de prendas para trabajadores de la electricidad.

En la actualidad, los retardantes más comúnmente utilizados son a base de halogenados que, aunque presentan muy buenas propiedades frente al calor y tienen un bajo costo, generan preocupación por su toxicidad. Por esta razón es que se está observando un aumento en el interés en el desarrollo de materiales más amigables con el medio ambiente. Por lo tanto, este producto hecho a partir de un biopolímero presenta buenas posibilidades de poder insertarse en el mercado, con un precio de venta de USD 5.500 el pack de tres bidones de 1000 litros, con lo que se pueden tratar 1200 kg de hilo.

La planta tendrá una capacidad suficiente como para satisfacer la demanda de una tintorería industrial en la provincia de Buenos Aires, pero con la posibilidad de aumentar su producción a lo largo de los 5 años de vida útil del proyecto. La inversión inicial fue de USD 721.499.

La rentabilidad del proyecto se evaluó mediante los métodos de tasa interna de retorno (TIR) y tiempo de repago (n_R). Se obtuvo una TIR de 24% y el tiempo de repago en menos de dos años, concluyendo que el proyecto es rentable.

b. Antecedentes

La industria de textiles con propiedades retardantes de llama se divide fundamentalmente en recubrimientos halogenados y no-halogenados, siendo los primeros los que abarcan en mayor proporción el mercado. Sin embargo, presentan la desventaja de ser tóxicos para los humanos y para el ambiente. Por lo tanto, a nivel global se está observando una tendencia a fomentar el uso de materiales más amigables con el medio ambiente. De esta premisa es que se desprende el desarrollo de hilados retardantes de llama basados en biopolímeros [2].

A partir de una búsqueda de alternativas se observó que los nanocompuestos obtenidos a partir de la interacción entre polímeros y arcillas presentaron buenas propiedades frente al calor. En este caso, se utilizó quitosano y bentonita para generar un recubrimiento sobre hilo de algodón [11]. Ambos materiales se obtienen de recursos naturales abundantes en el país.

c. Estudio de mercado

Previo al análisis de rentabilidad se debe estudiar el mercado objetivo con el fin de determinar y cuantificar la demanda y la oferta del producto, analizar el precio y su comercialización. Es decir, verificar si es posible la inserción del nuevo producto [52].

i. Segmentación del mercado

El producto retardante está orientado a la confección de uniformes, específicamente, para trabajadores de la electricidad. Por otro lado, para conferir propiedades al calor a hilados de algodón se desarrolló un tratamiento que consiste en tres etapas: entrecruzamiento del algodón, recubrimiento a base de polímero y arcilla y, por último, entrecruzamiento del polímero.

Este producto está orientado al sector de las tintorerías industriales, que se encargarían de realizar el tratamiento sobre los hilados y su posterior comercialización a tejedurías. Como último paso para la elaboración de los uniformes, se requerirá la participación de una empresa encargada del corte y confección de las prendas bajo estándares que permitan su uso en operaciones eléctricas.

Al dialogar con expertos en el área de los tratamientos textiles, se llegó a la conclusión de que la mejor oportunidad de negocio sería la comercialización de bidones con las soluciones necesarias para realizar el recubrimiento, ya que la compra de equipos de teñido para un único tipo de tratamiento conllevaría un costo muy alto. Otra alternativa sería la expansión horizontal [52] de una empresa que esté realizando tratamientos sobre hilos como el teñido, pero la información que se requiere para realizar un plan de negocios sobre estas empresas que ya están en producción es inaccesible.

Finalmente, el producto que se desea insertar en el mercado son packs de tres bidones de 1000 litros con las soluciones necesarias para tratar hilo de algodón. Un bidón contendrá una solución de ácido cítrico e hipofosfito de sodio, otro de quitosano y bentonita, y el último de tripolifosfato. El nanocompuesto que se obtiene al interactuar el polímero con la arcilla es el componente que genera el aumento de las propiedades frente al calor, lo que se considera retardante de llama. Es decir, que interfiere en alguna de las etapas de la combustión retrasando el inicio de la degradación.

Con el fin de estipular un valor aproximado de demanda del producto, nos comunicamos con la tintorería industrial Itacolore radicada en Luján, Provincia de Buenos Aires. Un representante de la empresa nos proporcionó información sobre la producción mensual de hilo que alcanza los 120.000 kg y además, que cuentan con equipos que realizan el teñido de 600 kg de fibra utilizando soluciones de producto en 500 L. Entonces, a partir de contar con estos datos se estableció un crecimiento en la producción regido por el porcentaje de utilización de la planta como se muestra en la Tabla 12. Se realizó de esta forma considerando que al 70% de utilización se cumple con la demanda inicial planteada por Itacolore y luego se admite el crecimiento del mercado.

Tabla 12: Producción de la planta por año.

Año	1	2	3	4	5
Utilización (%)	70%	80%	90%	95%	100%
Producción (packs de bidones/año)	1344	1536	1728	1824	1920

d. Ingeniería de producción

Partiendo de la producción a nivel laboratorio se llevó el tratamiento de los hilos a escala industrial. Se elaborarán bidones de las distintas soluciones necesarias para el procedimiento.

i. Capacidad de la planta

La capacidad de la planta equivale a la producción anual máxima que puede lograr la planta de la manera que está establecida, y el porcentaje de utilización equivale al nivel de producción en relación a la capacidad de esta.

En este caso, la planta se diseñó con una capacidad de producción de 1920 packs de bidones al año, que se elaborarán en dos turnos de 8 horas por 20 días al mes. Por ende, a máxima capacidad, por día se producen 24.000 litros de las soluciones.

ii. Proceso de producción

El primer paso en la elaboración del producto es la preparación de las soluciones en los reactores de 1000 litros. En un reactor se prepara una mezcla con 8 g/ml de ácido cítrico con 1,8 g/ml de hipofosfito de sodio. En un segundo reactor, se debe colocar 1 g/ml de quitosano con 0,2 g/ml de bentonita y 1 ml/ml de ácido acético, y en el último 0,8 g/ml de tripolifosfato de sodio. Cada uno debe estar a una temperatura de 40 °C por unas 2 horas con agitación continua para alcanzar la homogeneización de los componentes. Finalmente se llevan las soluciones a la llenadora para volcarlas en los contenedores tipo IBC.

Un aspecto importante del proceso es la hidratación de la bentonita en la solución de ácido acético y agua para aumentar la distancia entre los estratos y facilitar la disposición del polímero entre ellos. Esto se puede realizar volcando la cantidad de arcilla estipulada anteriormente en la fase líquida por unos 30 minutos sin agitación. Pasado este periodo, se continúa con el procedimiento colocando el quitosano y agitando el resto del tiempo hasta cumplir con las 2 horas.

iii. Localización

La planta se ubicará en el Parque Industrial General Manuel Salvio, con dirección: Ruta Provincial N°88 en la ciudad de Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Este lugar cuenta con la infraestructura necesaria para la instauración de diferentes empresas y está dividido en lotes de 2500 o 5000 m², permitiendo la instalación de plantas de diversas dimensiones. Además, el área

cuenta con acceso a energía eléctrica, gas natural, cloacas y desagüe, facilitando el acceso a estos servicios durante el establecimiento de la fábrica. Por otro lado, su proximidad con la ciudad de Mar del Plata y con su puerto y terminal de tren, facilitan el traslado y la conexión con los mercados de otras zonas.

iv. Especificaciones de los equipos

En este apartado se describen los equipos necesarios para llevar la producción de escala laboratorio a industrial de los bidones de producto con el fin de satisfacer la demanda antes mencionada.

Filtro de osmosis inversa

Con el fin de mejorar la calidad del agua que se utiliza para preparar las soluciones, y en lugar de comprar agua destilada que significa un costo muy grande por las elevadas cantidades que se requieren, se optó por adquirir un filtro de osmosis inversa (Figura 30).



Figura 30: Filtro de osmosis inversa.

Reactor Industrial Tipo Batch con agitador

Se emplearán tres reactores de 1000 litros para preparar cada una de las soluciones (ácido cítrico e hipofosfito de sodio, quitosano y bentonita y tripolifosfato de sodio) que componen los packs de producto. Estos son de acero 304 con un sistema de agitación a 500-700 rpm (Figura 31).



Figura 31: Reactor con agitador

Llenadora de envases

Para traspasar las soluciones desde los reactores a los envases IBC se implementará una llenadora manual como la que se muestra en la Figura 32. Su estructura es de acero galvanizado terminada con una pintura epoxi y las partes en contacto con el líquido de acero inoxidable.



Figura 32: Llenadora de envases IBC.

Sampi Autoelevador

Para llevar hacia y desde la llenadora los envases de IBC, se adquirirá un autoelevador como el de la Figura 33.



Figura 33: Autoelevador.

e. Evaluación económica

i. Análisis de la inversión requerida

La Inversión Total (IT) comprende la cantidad de dinero necesario para poner un proyecto en operación. Está constituida por la Inversión Fija Total (IFT) y la Inversión en Capital de Trabajo (IW). Para su cálculo se utiliza la Ecuación 4:

$$IT = IFT + IW \quad (4)$$

La IFT corresponde a la cantidad de dinero necesaria para construir una planta con sus servicios auxiliares, comprende desde el terreno y edificios hasta las patentes y gastos de organización. El IW es el capital requerido para que una vez que la planta sea puesta en marcha, pueda operar de la manera prevista.

La inversión fija total puede calcularse como el valor de la Inversión Fija (IF) más el del terreno. A su vez, la IF se calcula mediante el Método de Estimación por Factores según la Ecuación 5:

$$IF = IE * (1 + \sum f_i) * (1 + \sum f_{ii}) \quad (5)$$

Donde IE es el valor de los equipos instalados, f_i son los factores de multiplicación para estimar los componentes de la inversión directa y f_{ii} son los factores para estimar los componentes de la inversión indirecta.

En la Tabla 13 se especifican los costos de los equipos, incluyendo su instalación (IE) que se contempló como un 20% del valor del equipo.

Tabla 13: Costos de los equipos con instalación.

Equipo	Marca	Unidades	Costo por unidad (USD)
Filtro de osmosis inversa	Vital Water [53]	1	6.208,9
Reactor industrial con agitador de 1000 L	Acero a medida [54]	3	31.800

Llenadora de envase IBC	BSC [55]	1	8.400
Sampi Autoelevador	Liugong [56]	1	24.000
Inversión total en equipamiento			134.008,90

Por otro lado, en la Tabla 14 se detallan los factores directos e indirectos considerados para la estimación de la inversión fija y sus respectivos valores.

Tabla 14: Factores directos e indirectos de la inversión fija.

Factores directos		
Componente	Criterio	f_i
Tuberías de proceso	Proceso mixto	0,2
Instrumentación	Control parcialmente automatizado	0,075
Edificio de fabricación	Construcción cerrada	0,8
Plantas de servicios	Plantas de servicio totalmente nuevas	0,625
Conexiones entre unidades	Entre las unidades de servicios	0,025
<i>Suma total de factores directos</i>		<i>1,725</i>
Factores indirectos		
Componente	Criterio	f_{ii}
Ingeniería y construcción	Ingeniería inmediata	0,275
Factores de tamaño	Unidad comercial pequeña	0,1
Contingencias	Variaciones imprevistas	0,25
<i>Suma total de factores indirectos</i>		<i>0,625</i>

A partir de la Ecuación 5 y los datos precisados anteriormente se obtuvo un valor de Inversión Fija de USD 593.408.

En lo que respecta al terreno, en el Parque Industrial General Savio se puede acceder a lotes de 2500 o 5000 m² por 25 USD/m². En este caso, se considera que 2500 m² es suficiente para el desarrollo de la actividad por lo que el valor del terreno alcanza los USD 62.500. Por ende, la Inversión Fija Total es de USD 655.908.

El otro componente de la Inversión total corresponde a la inversión en capital de trabajo, compuesta por materias primas, caja (dinero necesario para costear gastos de materias primas, salarios y servicios por 30 días de producción) y créditos a compradores y proveedores. Cuando se trata de industrias químicas la IW se puede estimar como el 10% de la Inversión Fija Total, quedando para este caso un valor de USD 65.591.

Finalmente, la Inversión Total (IT) será de USD 721.499.

ii. Análisis de costos

Los costos de producción son los asociados a mantener un proyecto en operación. Estos se dividen en costos fijos y variables. Los primeros no dependen del volumen de producción como, por ejemplo, el costo de dirección y administración. Mientras que los segundos son proporcionales a la producción como es el costo de materia prima o de envases.

El análisis de costos posibilita determinar la estructura de estos para evaluar cuales influyen en mayor medida en la rentabilidad del proyecto, y desarrollar una estrategia de reducción.

1. Costos variables

a. Materia prima

Para obtener el producto se necesita: quitosano, bentonita, ácido acético, ácido cítrico, hipofosfito de sodio y tripolifosfato de sodio. El agua destilada necesaria para preparar las soluciones se obtendrá a partir de la instalación en la planta de un equipo de osmosis inversa, por esta razón no se incluye el costo en la sección de materia prima. En la Tabla 15 se detallan las cantidades necesarias de cada producto para obtener un kit y su precio.

Tabla 15: Costo de materias primas.

Materia Prima	Costo	Cantidad requerida para 1000 L de solución	Costo unitario (USD)
Quitosano [57]	280,56 USD/kg	10 kg	2.805,6
Bentonita [58]	0,23 USD/kg	2kg	0,46
Ácido acético [59]	14,70 USD/L	10 L	147
Ácido cítrico [60]	8,04 USD/kg	80 kg	643,2
Hipofosfito de sodio [61]	51,48 USD/kg	18 kg	926,64
Tripolifosfato de sodio [62]	8,70 USD/kg	8 kg	69,6

b. Envases/empaque

Las soluciones se envasarán en bidones tipo IBC de polietileno de alta densidad con capacidad de 1000 litros, cuyo valor es de USD 139,26. Como cada kit de tratamiento requiere de tres unidades, el costo de envase será de USD 417 por unidad de producto.

c. Mano de obra

El costo de mano de obra comprende los sueldos de los operarios que cumplen con tareas directamente relacionadas con la elaboración del producto. Se considerarán 20 días hábiles al mes, con 16 horas laborables por día divididas en dos turnos de 8 horas. Por turno se necesitarán 5 empleados que, por información suministrada por la Unión de Obreros y Empleados Plásticos [63], cobrarán USD 5,77 la hora trabajada con cargas sociales.

d. Supervisión

El costo de supervisión se calcula como el 17% de la mano de obra directa.

e. Servicios

Este componente de los costos variables abarca los servicios necesarios para elaborar el producto, en este caso son: energía eléctrica, agua y gas. El cálculo del consumo de energía eléctrica se basó en el cuadro tarifario de Edea para grandes demandas, donde se establece un cargo mensual fijo de USD 31,61 y uno variable de 7,1 USD/kW. Para el costo de agua se consideró un valor de USD 0,64 el m³. A continuación, en la Tabla 16 se detalla el consumo energético.

Tabla 16: Consumo de energía eléctrica para abastecer la planta.

Energía Eléctrica	
Equipo	Potencia (kW/h)
Filtro de osmosis inversa	0,57
Reactor con agitados de 1000 L	0,37
Llenadora de envase IBC	1

El costo de gas se considera como el consumo típico doméstico ya que es solo para uso del personal, y equivale a USD 6 mensuales.

f. Mantenimiento

Este costo engloba los gastos relacionados a planes de mantenimiento preventivos y por roturas, incluyendo los materiales y la mano de obra. En este caso no contamos con información relacionada con el tema porque lo que se aproxima como un 4% de la Inversión Fija.

g. Suministros

Se refiere a los materiales utilizados en la planta sin incluir la materia prima, materiales necesarios para el mantenimiento y los envases. Se estima como el 0,5% de la inversión fija a máxima capacidad.

h. Laboratorio

Este costo equivale a los gastos en ensayos de laboratorio para el control de las operaciones y de calidad del producto. Si la planta no cuenta con laboratorio propio, se puede estimar como un porcentaje de la mano de obra directa. En este caso se considera como el 2%.

→ ***Costos Variables Totales***

En la Tabla 17 se detallan los costos variables totales para cada año del proyecto.

Tabla 17: Costos variables totales.

Costos Variables Totales (USD)					
Año	1	2	3	4	5
Producción (Cant. kit)	1344	1536	1728	1824	1920
Materia Prima	6.172.992	7.054.848	7.936.704	8.377.632	8.818.560
Empaque	561.496	641.710	721.923	762.030	802.137
Mano de obra	7.752	8.859	9.967	10.520	11.074
Supervisión	1.317	1.506	1.694	1.788	1.882
Servicios	54.022	61.740	69.457	73.316	77.175
Mantenimiento	16.615	18.989	21.362	22.549	23.736
Suministros	2.077	2.374	2.670	2.819	2.967
Laboratorio	155	177	199	210	221
CV Totales	6.816.428	7.790.203	8.763.979	9.250.867	9.737.754

Se puede observar que el costo más significativo entre los variables es el de materia prima debido a que las cantidades que se requieren de cada componente para elaborar los kits es elevada.

2. Costos fijos

a. Costos de inversión

i. Depreciación

Este costo considera la disminución del valor de los bienes debido al paso del tiempo, y se lo contempla como un gasto de operación. Se emplea el método de la línea recta para su cálculo siguiendo la Ecuación 6:

$$D = \frac{1}{n} * (IF - L) \quad (6)$$

Donde n es la vida útil del proyecto (5 años) y L es el valor residual al final de la vida útil (25% de la Inversión Final)

ii. Impuestos

Corresponden a impuestos fijos a la propiedad y se pueden estimar como el 1,5% de la Inversión Fija.

iii. Seguros

Incluyen seguros sobre la propiedad, para el personal y para las mercaderías, etc. Se puede calcular como el 0,75% de la Inversión Fija.

b. Ventas y distribución

Esto abarca los gastos relacionados con los salarios, gastos de oficinas de ventas, viajes, embarque y transporte, entre otros. Se estima como el 3% de los ingresos anuales por ventas a capacidad máxima.

c. Dirección y administración

Incluye los salarios del personal administrativo y gastos generales de dirección. Se puede estimar como 30% del costo de mano de obra, como este es un costo variable se tomará el valor a la capacidad de diseño.

→ **Costos Fijos Totales**

En la Tabla 18 se describen los costos fijos totales.

Tabla 18: Costos fijos totales

Costos Fijos Totales (USD)	
Depreciación	89.011
Impuestos	8.901
Seguros	4.451
Ventas y distribución	316.800
Dirección y administración	3.322
CF Totales	422.485
CF sin Depreciación	333.474

Se destaca, entre los costos fijos, el costo de ventas y distribución. Su alto valor se debe al elevado precio del producto, relacionado con el precio de las materias primas y de los envases.

iii. Análisis de rentabilidad

La rentabilidad de un proyecto se estima a partir de las ganancias generadas por la actividad y de la inversión necesaria para llevarlo a cabo (Tabla 18). Esta se estudia a partir de la Tasa interna de retorno (TIR) y del tiempo de repago (n_R).

Tabla 18: Cuadro de flujo de fondos del proyecto en USD.

	Año					
	0	1	2	3	4	5
Fuentes						
Ingresos por ventas		7.392.000	8.448.000	9.504.000	10.032.000	10.560.000
Costos de producción		7.238.913	8.212.689	9.186.464	9.673.352	10.160.240
Usos						
BNAI		153.087	235.311	317.536	358.648	399.760
Impuestos a las ganancias		53.580	82.359	111.138	125.527	139.916
BN		99.506	152.952	206.398	233.121	259.844
Depreciación		89.011	89.011	89.011	89.011	89.011
Egresos iniciales						
Inversión Fija	593.408					
Terreno	62.500					
Capital de trabajo	65.591					
Flujo de Caja	- 721.499	188.518	241.964	295.410	322.132	348.855

Tasa Interna de Retorno (TIR)

La tasa interna de retorno se obtiene a partir de la Ecuación 7

$$\sum_{j=1}^n \frac{FC_j}{(1+r)^j} - IT = 0 \quad (7)$$

Donde FC_j corresponde al flujo de caja para cada año del proyecto, r es la tasa de rentabilidad mínima aceptable y la IT es la inversión total. A su vez, al último flujo de caja se le suma el valor del terreno y el valor residual de la inversión fija.

El valor del TIR calculado fue de 24%.

Tiempo de repago (n_R)

El tiempo de repago devuelve el tiempo en el que se recupera la inversión fija depreciable. En este caso se obtuvo mediante el método gráfico (Figura 34) debido a que el flujo de caja acumulado (FCA) para el año cero es la inversión total. Por ende, para obtener el valor de n_R se debe, partiendo del punto donde el FCA se hace cero, descontar la suma del valor del terreno, el capital de trabajo y el valor residual. Luego se debe buscar de manera horizontal la línea de FCA y el valor de abscisas corresponde al tiempo de repago.

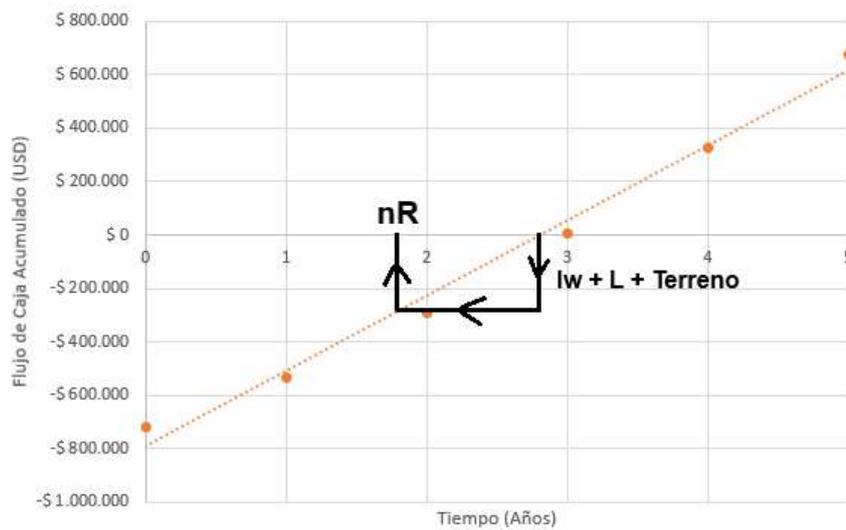


Figura 34: Tiempo de repago del proyecto de inversión.

Finalmente, dado que el TIR es mayor al TRMA (20%) y que el tiempo de repago es menor a la mitad de la vida útil del proyecto, puede decirse que el proyecto es rentable.

5. Conclusión

A partir de este trabajo, se concluye que el desarrollo de un material retardante de llama a partir de nanocompuestos de matriz polimérica y refuerzo a base de una arcilla fue satisfactorio. Además, fue posible su caracterización mediante distintas técnicas como lo fue el análisis termogravimétrico, de la cual se derivó que las mejores propiedades frente al calor las presentaron las muestras con quitosano y carboximetilcelulosa. Finalmente, quedando descartada la proteína de suero de leche como opción para las siguientes etapas del proyecto por tener baja energía de activación para la degradación.

Por otro lado, la impregnación de los hilados también fue exitosa. El análisis superficial de las muestras en función de imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido mostró una aceptable adherencia del recubrimiento a la fibra para todas las muestras. Aunque, al obtener los valores de energía de activación las muestras con quitosano y mayor proporción de bentonita no presentaron buenas propiedades frente al calor. Este comportamiento podría deberse a una deficiente adherencia del recubrimiento al hilo. Luego, se realizaron ensayos mecánicos para analizar la resistencia a la tracción donde quedó en evidencia una disminución en las tensiones para todas las muestras, resultado que podría estar relacionado a la alta concentración de ácido cítrico que se utilizó para entrecruzar la celulosa. Aunque, la muestra con CMC y entrecruzante (CaCl_2) presentó un detrimento aún mayor de la resistencia. Esto podría deberse a una combinación de efectos, por un lado, el ácido cítrico y por el otro el cloruro de sodio que podría haber generado una contracción excesiva del recubrimiento que afectaría la estructura del hilo. Finalmente, la muestra H1Q20BTPP fue la que presentó la mejor combinación de propiedades térmicas y mecánicas.

La última etapa del análisis implicó someter las muestras a 1 y 5 ciclos de lavado para observar cómo se desempeñaba el recubrimiento en estas condiciones. Las muestras que consistían en el hilo tratado con ácido cítrico e hipofosfito de sodio (HACSHP) y la de CMC con CaCl_2 presentaron, a simple vista, un deterioro en la apariencia de la superficie del hilo. Este resultado coincide con lo antes mencionado sobre la disminución de las propiedades mecánicas. Además, las muestras

H1Q20BTPP con 1 y 5 ciclos de lavado se llevaron al microscopio para un análisis más detallado, donde se observó una disminución en la cantidad de recubrimiento con el paso de los lavados. Sin embargo, al realizar un ensayo de TGA sobre estos no se pudo concluir que la resistencia al calor disminuyera.

Por último, se realizó un análisis económico donde se evaluó la posibilidad de insertar en el mercado el producto retardante y si la instalación de una empresa en el Parque Industrial de la ciudad de Mar del Plata sería rentable. Con respecto al mercado, el ingreso del producto sería viable ya que la búsqueda de opciones más amigables con el medio ambiente para reemplazar a los retardantes convencionales está en auge. En lo que respecta a la planta, luego de estimar un volumen de producción y establecer un precio de venta, se calculó la tasa interna de retorno y el tiempo de repago que dieron como resultado que el proyecto es rentable.

6. Referencias

- [1] Data Bridge Market Research (Agosto 2024). Informe de análisis del tamaño, la participación y las tendencias del mercado mundial de retardantes de llama: descripción general de la industria y pronóstico hasta 2031. Recuperado de: <https://www.databridgemarketresearch.com/es/reports/global-flame-retardants-market?srsId=AfmBOoqDighkzLt0j1yBe6mk84fX348V0q7hsU6f4dsmdoEZsiPUMfm>
1
- [2] Grand View Research (2022). Textile Flame Retardants Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Halogenated, Non-halogenated), By Application, By Type, By Technology, By End-use, By Region, And Segment Forecasts 2022 – 2030. Recuperado de: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/textile-flame-retardants-market#>
- [3] De La Calle (4 de Julio 2012). CGT: ¿Cuántos afiliados tiene cada gremio?. Recuperado de: <https://web.archive.org/web/20151222164522/http://www.agenciapacourondo.com.ar/secciones/sindicales/7919-2012-07-05-13-06-59.html>
- [4] Convenio Colectivo de Trabajo 36/75 del Sindicato Luz y Fuerza, Artículo N°33
- [5] Hull, T.R., Law, R.J., & Bergman, Ake. (2014). Environmental drivers for replacement of halogenated flame retardants. En C. D. Papaspyrides, P. Kiliaris (Eds.), *Polymer green flame retardants* (pp. 119-179). Elsevier.
- [6] Yasin, S., Behary, N., Curi, M., & Rovero, R. (2016). Global consumption of flame retardants and related environmental concerns: a study on possible mechanical recycling of flame retardant textiles. *Fibers*, 4 10.
- [7] Shaw, Susan D. et al. (2010). Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks?. *Reviews on environmental health*, 25, 46.
- [8] Morgan, Alexander B. (2022). Regulations and other developments/ trends/ initiatives driving non-halogenated flame retardant use. *Non-Halogenated flame retardant handbook* (pp-1-17). Scrivener Publishing.
- [9] Ortelli, S., Malucelli, G., Cuttica, F., Blosi, M., Zanoni, I., & Costa, A.L. (2018). Coatings made of proteins adsorbed on TiO₂ nanoparticles: a new flame retardant approach for cotton fabrics. *Cellulose*, 25, 11
- [10] Mohsin, M., Wagas Ahmad, S., Khatri, A., & Zahid, B. (2013). Performance enhancement of fire retardant finish with environment friendly bio cross-linker for cotton. *Journal of cleaner production*, 51, 191-195.

- [11] Malucelli, Giulio. (2020). Flame-retardant systems based on chitosan and its derivatives: state of the art and perspectives. *Molecules*, 25, 18.
- [12] Liu, A., & Berglund, L. A. (2023). Fire-retardant and ductile clay nanopaper biocomposites based on montmorillonite in matrix of cellulose nanofibers and carboxymethylcellulose. *European polymer journal*, 49 (4), 940-949.
- [13] Malucelli, G., Bosco, F., Alongi, J et al. (2014). Biomacromolecules as novel green flame retardant systems for textiles: an overview. *Royal society of chemistry*, 4, 16.
- [14] Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, 33 (12), 1119-1198.
- [15] Aranaz, I., Alcántara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A., & Acosta, N. (2021). Chitosan: an overview of its properties and applications. *Polymers*, 13 (19), 27.
- [16] Wang, W., Xue, C., & Mao, X. (2020). Chitonsan: structural modification, biological activity and application. *International journal of biological macromolecules*, 164, 4532-4546.
- [17] Sahariah, P., & Másson, M. (2017). Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: a review of the structure-activity relationship. *Biomacromolecules*, 18 (11), 66.
- [18] Rahman, M. S., Hasan, M. S., Nitai, A. S., Nam, S., Karkamakar, A. K. et al. (2021). Recent developments of carboxymethylcellulose. *Polymers*, 13 (8), 48.
- [19] Raghava Reddy, K., El-Zein, A., Airey, D. W., Alonso-Marroquin, F., Schubel, P., & Manalo, A. (2020). Self-healing polymers: synthesis methods and applications. *Nano-structures & nano-objects*, 23, 21.
- [20] Gilman, J. W. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied clay science*, 15 (1-2), 31-49.
- [21] Giannelis, E. P. (1998). Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Applied organometallic chemistry*, 12, 675-680.

- [22] Zanetti, M., Lomakin, S., & Camino, G. (2000). Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular materials and engineering*, 279, 1-9.
- [23] Islam, M. S., & Van de Ven, T. G. M. (2021). Cotton-based flame-retardant textiles: a review. *BioResources*, 16 (2), 4354-4381.
- [24] Wu, X., & Yang, C. (2007). Flame retardant finishing of cotton fleece fabric: Part III – The combination of maleic acid and sodium hypophosphite. *Journal of fire sciences*, 26, 18.
- [25] Yusefi, M., Kia, P. et al. (2021). Synthesis and properties of chitosan nanoparticles cross-linked with tripolyphosphate. *Journal of research in nanoscience and nanotechnology*, 3 (1), 46-52.
- [26] Bhumkar, D. R., & Pokharkar, V. B. (2006). Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: a technical note. *AAPS PharmSciTech*, 7 (2), 6.
- [27] Nan, N. F. C., Zainuddin, N., & Ahmad, M. (2019). Preparation and Swelling study of CMC hydrogel as potential superabsorbent. *Pertanika journal of science and technology*, 27, 489-498.
- [28] Taherkhani, Ali, & Hasanzadeh, Mahdi. (2018). Durable flame retardant finishing of cotton fabrics with poly(amidoamine) dendrimer using citric acid. *Materials chemistry and physics*, 219, 425-432.
- [29] Cota-Arriola, O., Cortez-Rocha, M., Brauer, J., Lizardi-Mendoza, J., Burgos-Hernández, A., Sánchez, M., & Plascencia-Jatomea. M. (2013). Ultrastructural, morphological and antifungal properties of micro and nanoparticles of chitosan crosslinked with sodium tripolyphosphate. *Journal of polymers and the environment*, 21, 10.
- [30] ASTM. (1989). *Standard test method for tensile strength and Young's Modulus for high-modulus single filament materials (3379-75)*.
- [31] IRAM. (2011). *Solidez al lavado de los colores de los materiales textiles (13550)*.

- [32] Zohuriaan, M. J., & Shorkrolahi, F. (2004). Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer testing*, 23 (5), 575-579.
- [33] Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Job, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2005). Thermal análisis of chitosan based networks. *Carbohydrate polymers*, 62 (2), 97-103.
- [34] Mar Villar-Chavero, M., Domínguez, J. C, Alonso, M. V., Oliet, M., & Rodriguez, F. (2018). Thermal and kinetics of the degradation of chitosan with different deacetylation degrees under oxidizing atmosphere. *Thermochimica acta*, 670, 18-26.
- [35] Wanjun, T., Cunxin, W., & Donghua, C. (2005). Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. *Polymer degradation and stability*, 87 (3), 389-394.
- [36] Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29 (11), 1702-1706.
- [37] Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering*, 28 (1-2), 1-63
- [38] Mittal, V. (2009). Polymer layered silicate nanocomposites: a review. *Materials*, 2 (3), 992-1057.
- [39] Peniche-Covas, C., Argüelles-Monal, W., & San Román, J. (1993). A kinetic study of the termal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of chitosan. *Polymer degradation and stability*, 39 (1), 21-28.
- [40] De Britto, D., & Assis, O. B. G. (2009). Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. *Thermochimica acta*, 494 (1-2), 115-122.
- [41] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28 (11), 1539-1641.

- [42] Charbonnet, J., Lawrence, J., Rubin, L., & Tepfer, S. (2013). New approaches in cotton crosslinking. *Greener solutions*, 1-71.
- [43] Lu, Y., Yang, C. Q. (1999). Fabric yellowing caused by citric acid as a crosslinking agent for cotton. *Textile research journal*, 69 (9), 685-690.
- [44] Granzow, A. (1977). Flame retardation by phosphorus compounds. *Accounts of chemical research*, 11 (5), 177-183.
- [45] Zhang, Z., Ma, Z., Leng, Q., Wang, Y. (2019). Eco-friendly flame retardant coating deposited on cotton fabrics from bio-based chitosan, phytic acid and divalent metal ions. *International journal of biological macromolecules*, 140, 303-310.
- [46] Zhang, J., Ji, Q., Shen, X., Tan, L., & Kong, Q. (2011). Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre. *Polymer degradation and stability*, 96 (5), 936-942.
- [47] Fernandez Queiroz, M., Melo, K. R.T., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., & Rocha, H. A. O. (2015). Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?. *Marine drugs*, 13 (1), 141-158.
- [48] Hospodarova, V., Singovszka, E., & Stevulova, N. (2018). Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *American journal of analytical chemistry*, 9 (6), 303-310.
- [49] Cukrowicz, S., Grabowska, B., Kaczamarska, K., Bobrowski, A., Sitarz, M., & Tyliczszak, B. (2020). Structural studies (FTIR, XRD) of sodium carboxymethylcellulose modified bentonite. *Archives of foundry engineering*, 119-125.
- [50] Wulandari, A. P. et al. (2023). Tensile strength improvements of ramie fiber threads through combination of citric acid and sodium hypophosphite cross-linking. *Materials*, 16 (3).
- [51] Yang, X., & Zhu, W. (2007). Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose*, 14, 409-417.

[52] Apunte Proyectos de Inversión y Plan de Negocios. (2024). Ingeniería Económica. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata.

[53] Filtro de ósmosis inversa – VitalWater. Recuperado de: <https://vitalwaterargentina.com/empresas-e-instituciones/osmosis-inversa/>

[54] Reactor industrial de 1000L con agitador – Acero a medida. Recuperado de: <https://www.aceroamedida.com/equipos-laboratorio>

[55] Llenadora de envases IBC – BSC. Recuperado de: <https://bscargentina.com/maquinas/llenadoras-de-tambores>

[56] Sampi Autoelevador – Liugong. Recuperado de: <https://listado.mercadolibre.com.ar/sampi-liugong>

[57] Quitosano – Farmacia Homeopática Frontini. Recuperado de: <https://www.farmaciasfrontini.com/laboratorio-de-preparaciones.html>

[58] Bentonita. https://www.alibaba.com/product-detail/Manufacturers-pure-industrial-Cosmetic-Grade-sodium_1600301954159.html?spm=a27aq.rank_detail_market.2947943190.7.5edc54d7p3SOVy&cardType=101001155&cardId=10001195749

[59] Ácido acético glacial – Sintorgan. Recuperado de: <https://chemicalcenter.com.ar/producto/acido-acetico-glacial-sintorgan/>

[60] Ácido cítrico anhidro – Química Palumbo. Recuperado de: https://listado.mercadolibre.com.ar/belleza-cuidado-personal/nuevo/ BRAND_34474405

[61] Hipofosfito de sodio – Biopack. Recuperado de: <https://www.marbequimica.com.ar/catalogo/productos-quimicos/sales/sodio-hipofosfito-1-hidrato-p-a-250-g/?srsltid=AfmBOor2EikLp-A8htMdWTAXa6oUFzmnJ9B8HF-QX3W9LO-le1BxKPMY>

[62] Tripolifosfato de sodio – Química Palumbo. Recuperado de: https://listado.mercadolibre.com.ar/belleza-cuidado-personal/nuevo/ BRAND_34474405

[63] Convenio colectivo de trabajo N° 797/22 Unión de obreros y empleados plásticos, Escalas de sueldos y salarios básicos. Recuperado de: <https://www.uoyepweb.org.ar/escala-salarial/>

Anexo 1

En este apartado se muestran los resultados de las soluciones a partir de las distintas combinaciones de polímero y arcilla (Tabla 19).

Tabla 19. Observaciones para cada muestra.

Muestra	Solución	Resultado
1Q10B		Sistema homogéneo
1CMC10B		Sistema homogéneo

1WP10B		Sistema bifásico
1Q20B		Sistema homogéneo
1CMC20B		Sistema bifásico

<p>1WP20B</p>		<p>Sistema bifásico</p>
<p>1Q30B</p>		<p>Sistema homogéneo</p>
<p>1CMC30B</p>		<p>Sistema bifásico</p>

<p>1WP30B</p>		<p>Sistema bifásico</p>
<p>0,5Q10B</p>		<p>Sistema homogéneo</p>
<p>0,5CMC10B</p>		<p>Sistema homogéneo</p>

<p>0,5WP10B</p>		<p>Sistema homogéneo</p>
<p>2Q10B</p>		<p>Sistema bifásico</p>
<p>2CMC10B</p>		<p>Sistema homogéneo</p>

<p>2WP10B</p>	 A petri dish containing a white, opaque, semi-solid substance. The substance is spread across the bottom of the dish and has a slightly textured appearance.	<p>Sistema bifásico</p>
<p>2Q20B</p>	 A petri dish containing a yellowish, translucent liquid. The liquid is spread across the bottom of the dish and has a smooth surface.	<p>Sistema bifásico</p>
<p>2CMC20B</p>	 A petri dish containing a yellowish, translucent liquid. A white, cylindrical rod is placed horizontally in the center of the dish, partially submerged in the liquid.	<p>Sistema bifásico</p>

<p>2WP20B</p>		<p>Sistema bifásico</p>
<p>2Q30B</p>		<p>Sistema bifásico</p>
<p>2CMC30B</p>		<p>Sistema bifásico</p>

Anexo 2

En esta sección, en la Figura 35, se adjuntaron las curvas de Masa residual y DTG vs Temperatura para las combinaciones de polímero y arcilla restantes de la Sección 3.b.i.

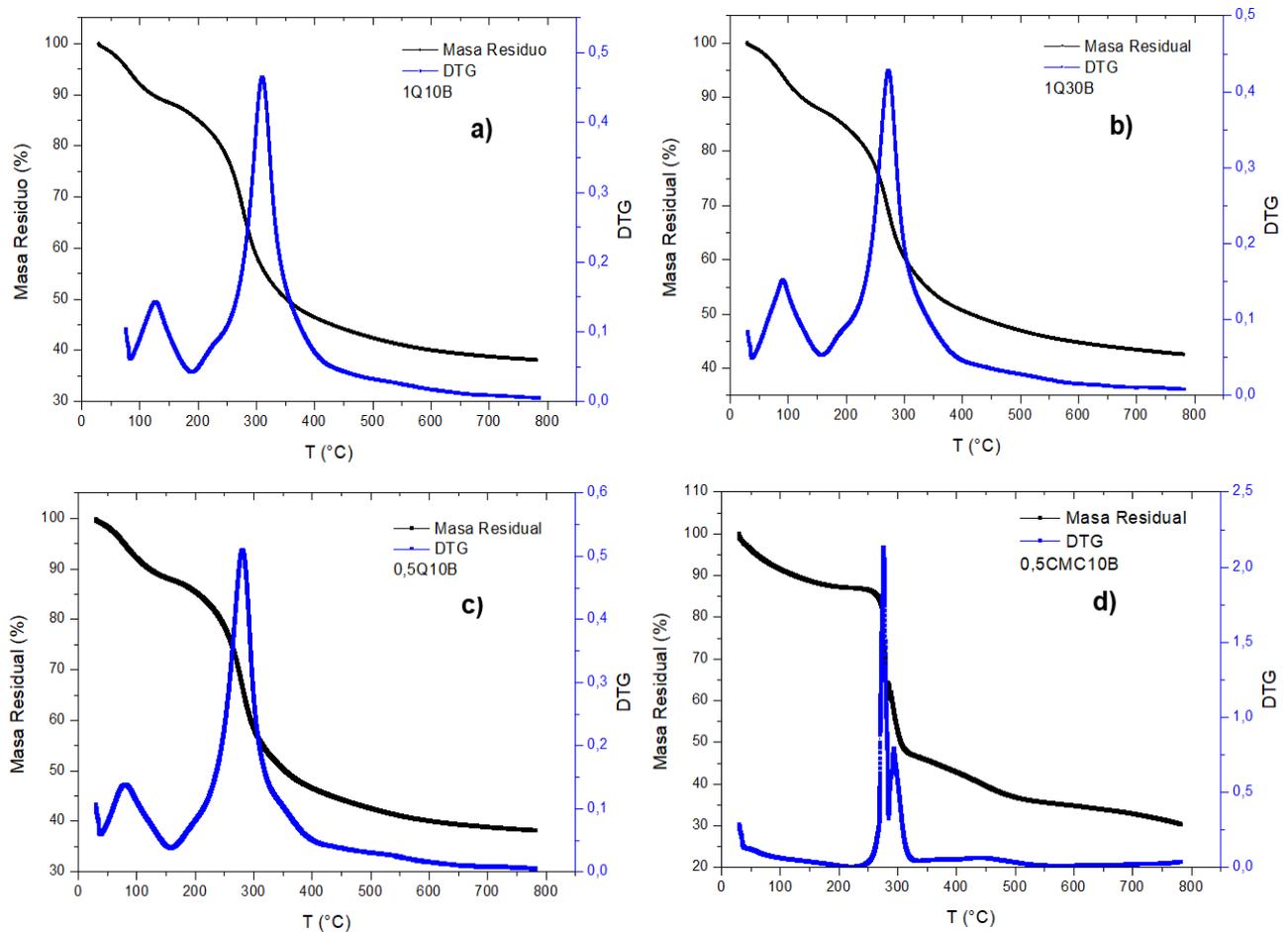
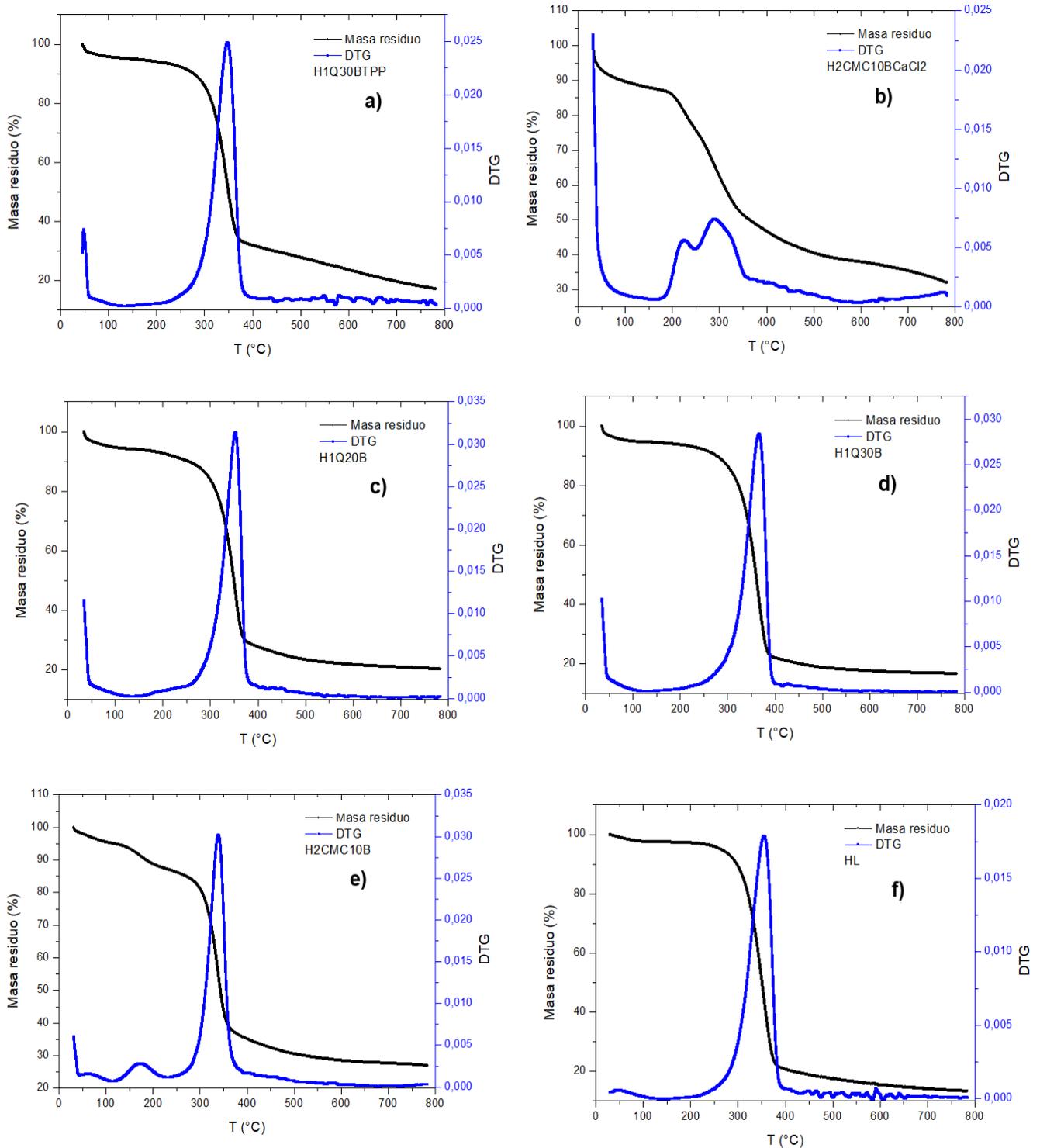


Figura 35: Curvas de Mara residual y DTG vs Temperatura para las muestras: **a)** 1Q10B, **b)** 1Q30B, **c)** 0,5Q10B y **d)** 0,5CMC10B.

Anexo 3

En la Figura 36 se adjuntaron las curvas Masa residual y DTG vs Temperatura para las muestras de hilo tratados y para el únicamente lavado y secado.



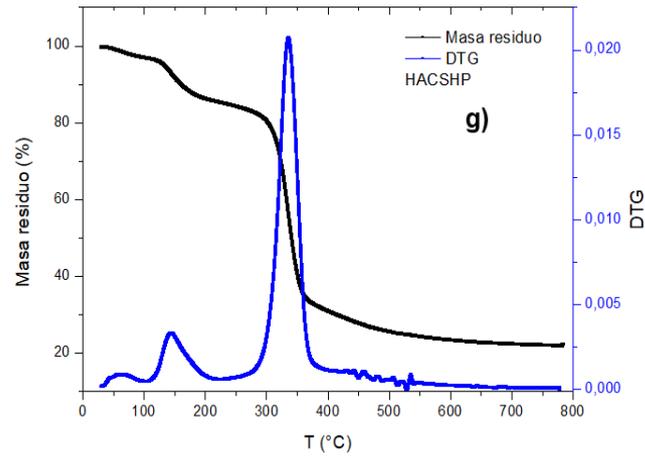


Figura 36: Curvas de Masa Residual y DTG vs Temperatura para las muestras **a)** H1Q30BTPP, **b)** H2CMC10BCaCl₂, **c)** H1Q20B, **d)** H1Q30B, **e)** H2CMC10B, **f)** HL y **g)** HACSHp.

Anexo 4

En este apartado se adjuntan las imágenes correspondientes a las probetas ensayadas para cada muestra (Figura 37). Por otro lado, las que rompieron por fuera de la zona designada por la norma fueron descartadas. A modo de ejemplo, se incorporó la fotografía de una muestra cuyos valores fueron excluidos del análisis por no haber fallado correctamente (Figura 38).



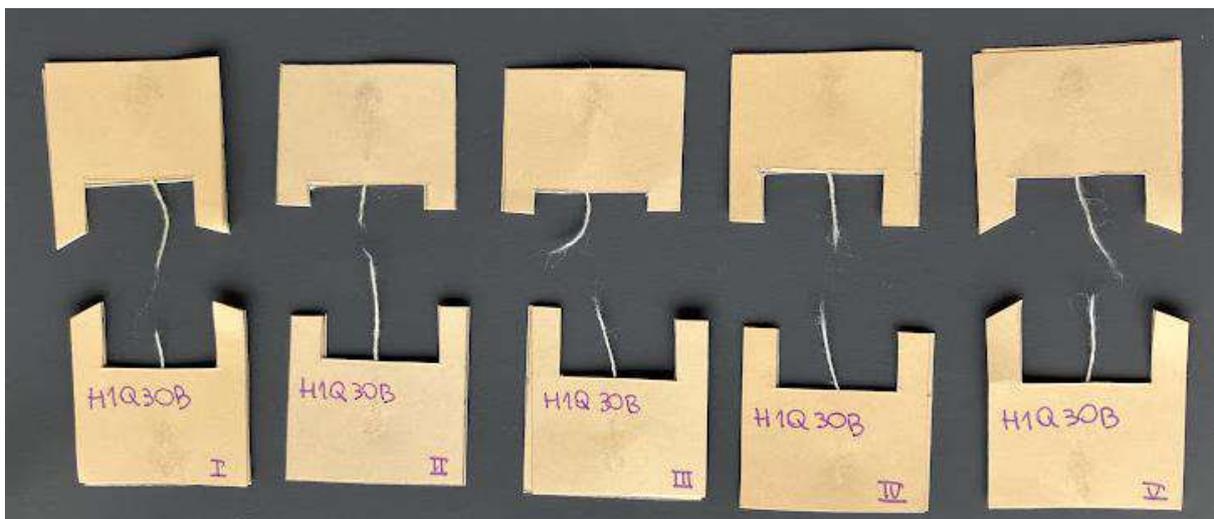
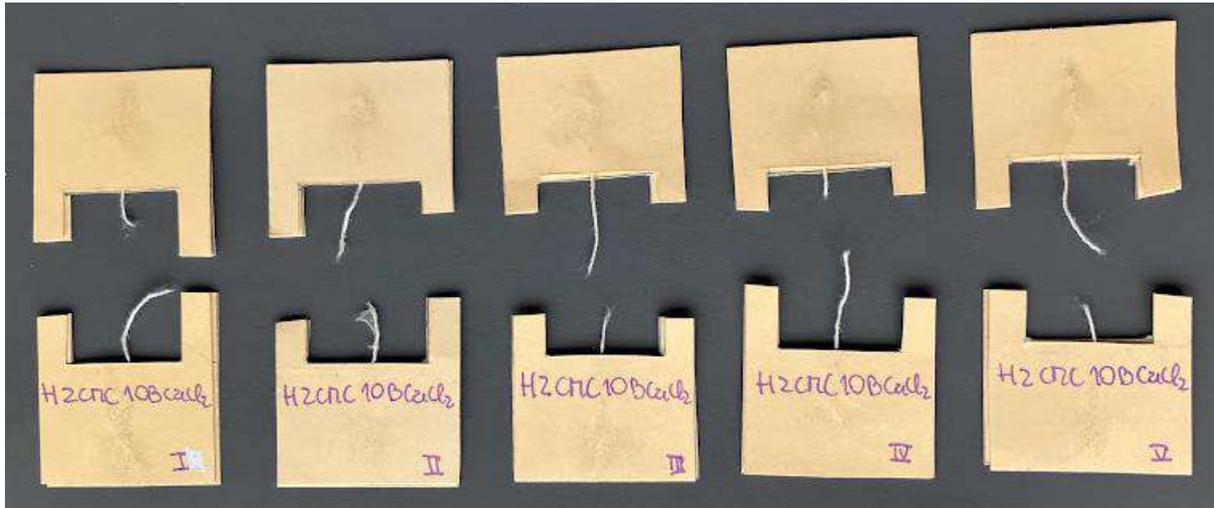




Figura 37: Probetas ensayadas para cada combinación hilo/nanocompuesto.



Figura 38: Probeta descartada.