



Características térmicas de un nanocompuesto de TiO₂ en una matriz de poliuretano elaborada con aceite de higuera*

Fernando Gordillo Delgado**
Hector Hernán Hernández Zarta***

Recibido: 07/05/2020 • Aceptado: 23/10/2020

<https://doi.org/10.22395/riium.v20n39a9>

Resumen

Los nanocompuestos son estructuras multifásicas con por lo menos una dimensión de una de las fases de tamaño de orden nanométrico. Los materiales de base polimérica, mezclados con bajas proporciones de nanopartículas de dióxido de titanio (Nps-TiO₂), son una alternativa versátil en diferentes aplicaciones industriales, considerando la optimización de propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales convencionales. En este trabajo se reportan la síntesis y la medición de características térmicas de un nanocompuesto conformado por NPs-TiO₂, fase anatasa de tamaño de partícula de 5 nm, en una matriz de poliuretano, elaborada con aceite de higuera. La matriz polimérica se obtuvo a través de la reacción entre la autocondensación del aceite de higuera y diisocianato de difenilmetano (MDI), mientras que en la síntesis de las NPs-TiO₂ se usó la técnica sol-gel, utilizando como precursor titanio (IV)-bis(acetilacetato) diisopropóxido. El calor específico (C_p) de las muestras fue medido por medio del método de relajación térmica y con la técnica fotoacústica se determinó la difusividad térmica (α). Con la adición de las NPs el C_p del nanocompuesto aumentó en 12.98 %, mientras que el α disminuyó en 98,63 %, en comparación con los correspondientes valores obtenidos para la matriz de poliuretano. Con una concentración del 3 % en peso de NPs-TiO₂ en la matriz se encontraron parámetros térmicos por debajo de los valores promedio de los plásticos convencionales.

Palabras clave: conductividad térmica; difusividad; efusividad; fotoacústica; nanocompuestos; polímero; relajación térmica.

* Este artículo es resultado de una investigación terminada que fue financiada con fondos de la Universidad del Quindío y Minciencias, a través del Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores.

** Doctor en tecnología avanzada, Cicata-IPN México; Magíster en Física, Cinvestav-IPN México; Especialista en Física y Licenciado en Matemáticas y Física, Universidad del Tolima. Líder del Grupo de Investigación en Ciencia Aplicada para el Desarrollo de la Ecorregión- Gicade. Profesor del Programa de Tecnología en Instrumentación Electrónica de la Universidad del Quindío. Armenia, Colombia. Correo electrónico: fgordillo@uniquindio.edu.co. Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-2940-1129>.

*** Químico, Universidad del Quindío. Integrante del Gicade. Correo electrónico: hhhernandez@uqvirtual.edu.co. Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-2975-7512>.

Thermal Characteristics of TiO₂ Nanocomposite in a Polyurethane Matrix Made with Castor Oil*

Abstract

Nanocomposites are multiphase structures with at least one phase dimension of nanometric order size. Polymer-based materials mixed with low proportions of titanium dioxide nanoparticles (NPs-TiO₂) are a versatile alternative in different industrial applications, considering the optimization of mechanical and thermal properties with respect to pure polymers and conventional materials. In this work, the synthesis and thermal characteristics measurement of a nanocomposite formed by anatase phase Nps-TiO₂ of 5 nm particle size in a polyurethane matrix is reported. The polymeric matrix was obtained through the reaction between the self-condensation of castor oil and diphenylmethane diisocyanate (MDI), while sol-gel technique was used in the synthesis of NPs-TiO₂, using titanium (IV)-bis(acetylacetonate) diisopropoxide as precursor. Specific heat (C_p) of the samples was measured by means of the thermal relaxation method and thermal diffusivity (α) was determined with the photoacoustic technique. C_p of the nanocomposite increased by 12.98 % due to addition of the NPs, while α decreased by 98.63 %, compared to corresponding values of the polyurethane matrix. With a concentration of 3 wt % of NPs-TiO₂ in the matrix, these thermal parameters were found below average values of conventional plastics.

Keywords: thermal conductivity; diffusivity; effusiveness; photoacoustic; nanocompositos; polymer; thermal relaxation.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, ha aumentado el interés en la producción de materiales plásticos alternativos a partir de fuentes renovables y amigables con el medio ambiente. En particular, en la elaboración de poliuretanos se busca el reemplazo de los compuestos a base de petróleo por aceites naturales; uno de los más valorados es el que se extrae del fruto de la higuera, por su estructura química profusa en hidroxilos [1].

La higuera es una especie vegetal de importancia para el sector industrial debido a su utilización como materia prima en la elaboración de nylon, pinturas, tintas, lubricantes, barnices, medicamentos y cosméticos. Su cultivo es rentable, considerando su adaptación a distintas alturas y tipo de suelo [2]. Las características de este aceite permiten la sustitución del poliálcool, que junto con el isocianato son usados en la síntesis de los poliuretanos. Las características del producto final dependen de las concentraciones de cada uno de los reactivos iniciales y del procedimiento llevado a cabo. De esta forma, se obtienen adhesivos, recubrimientos, espumas, termoplásticos y elastómeros, flexibles, estables y resistentes [2–6].

Los nanocompuestos con bases poliméricas son estructuras formadas generalmente por nanopartículas (NPs) metálicas dispersadas en una matriz (polímero), cuyas características químicas, térmicas y mecánicas cambian en función de los tamaños y formas de las NPs [7–13]. Esto da lugar a varias aplicaciones; por ejemplo, se pueden usar como rellenos destinados a la regeneración ósea debido a su biocompatibilidad [14], sensores dieléctricos a través de la elaboración de capacitores elastoméricos [15], recubrimientos hidrofóbicos en el sector de la construcción [16], amortiguadores en la fabricación de dispositivos [17] y como adhesivos que cumplen con sollicitaciones mecánicas y químicas específicas [18].

Con el uso de una matriz de poliuretano se aprovecha la versatilidad que caracteriza a estos polímeros, debido a su estructura de segmentos duros y blandos que depende del proceso de síntesis. Esto da la posibilidad de obtener productos con propiedades elásticas o rígidas. La incorporación en este tipo de matriz de NPs, como por ejemplo de óxidos de zinc, cobre o silicio, mejora las características fisicoquímicas y mecánicas de ésta. En particular, la incorporación de NPs de TiO₂ (NPs-TiO₂) es de interés por su potencial como biomaterial, fotocatalizador y sensor químico para la elaboración de membranas de nanofiltración, materiales biomédicos y recubrimientos [19], [20].

Debido a la baja dimensión de las NPs se aumenta la relación superficie-área-volumen, lo que altera las propiedades físicas de los nanocompuestos en dependencia del tamaño de éstas. Una interface de forma densificada y cristalizada se crea alrededor de las NPs en la matriz polimérica. De tal forma que el crecimiento de la relación

superficie/volumen de las NPs amplía la probabilidad de que más átomos de éstas interactúen con los de la interface, lo que incrementa la adhesión interfacial y por lo tanto la eficiencia en la transferencia de carga mecánica y de fonones para la disipación de energía térmica [21].

Para evaluar los cambios físicos de la matriz por la incorporación de las NPs, la caracterización térmica es fundamental y la técnica fotoacústica (FA) es un método fototérmico simple, no destructivo, que no requiere de una exhaustiva preparación de la muestra y que es aplicable a muestras en estado sólido, líquido o gaseoso [22]. Por esta razón, se usó en este trabajo para hallar la difusividad térmica (α) del nanocompuesto sintetizado.

El sistema de medición de difusividad térmica con la técnica FA se basa en la producción de ondas acústicas por calentamiento periódico del material debido a procesos de desexcitación no radiativos. La parte frontal de la muestra se calienta periódicamente por iluminación pulsada y el calor se propaga a través de ella; de tal forma que en la superficie posterior de la muestra el cambio de temperatura en una capa adyacente de aire produce sonido de muy baja intensidad. La variación periódica de presión que se genera es detectada por un micrófono en una configuración de celda abierta. Esta señal se amplifica y filtra, teniendo en cuenta la frecuencia de modulación de la luz incidente como referencia [23].

El análisis de amplitud de la señal FA en función de esta frecuencia permite determinar la difusividad térmica, a través del ajuste al modelo de Rosencwaig-Gersho (RG) [24]. Este parámetro termofísico describe cuán rápido un material reacciona a un cambio de temperatura y se relaciona con la velocidad de propagación del calor en procesos no estacionarios [25]. Una configuración similar, en la que se mantiene la frecuencia de modulación constante y se varía la longitud de onda de la luz incidente, permite obtener un espectro proporcional a la absorbencia de la muestra, utilizando una celda FA cerrada.

Por otro lado, el calor específico o cantidad de calor por unidad de masa para aumentar la temperatura de un cuerpo en un grado se puede estimar mediante el método de relajación térmica, midiendo en función del tiempo el cambio de temperatura que se produce por perturbación del equilibrio termodinámico de la muestra. Las ventajas de esta técnica son el bajo costo de instalación y simplicidad de su formalismo físico-matemático, en comparación con el método más común de calorimetría diferencial de barrido [26]. En este trabajo, se reportan mediciones con este método del calor específico de nanocompuestos con diferentes concentraciones de NPs-TiO₂ en una matriz de poliuretano, elaborado con aceite de higuera. Con estos datos y la difusividad, medida con la técnica FA, se calculó la efusividad y conductividad térmica de las muestras.

La caracterización térmica de un material se refiere a los fenómenos que se presentan cuando un sólido se calienta, como absorción, transmisión del calor y expansión. Estos dependen del calor específico, la conductividad térmica y el coeficiente de dilatación.

1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1 Elaboración del nanocompuesto de NPs-TiO₂ en matriz de poliuretano

Las NPs-TiO₂ fueron sintetizadas con la técnica de sol-gel, utilizando como precursor un alcóxido de titanio; se adicionaron 6.2 mL de titanio (IV)-bis(acetilacetato) diisopropóxido (Sigma Aldrich, solución al 75 % en 2-propanol) en 25 mL de 2-propanol (Sigma Aldrich). Esta mezcla se agitó durante 5 min y posteriormente se llevó a cabo un proceso de hidrólisis, adicionando gota a gota una solución de 0.45 mL de agua destilada en 25 mL de 2-propanol para dar lugar a la formación de Ti(OH)₄; después se calentó la solución a 100 °C hasta disminuir a la mitad el volumen; la solución restante se secó a temperatura ambiente y el sólido obtenido se trituroó en un crisol y se sometió a un tratamiento térmico en una mufla, a una temperatura de 400 °C por 1 hora y 30 minutos, hasta obtener un sólido de color blanco [27],[28].

La matriz de poliuretano fue obtenida partiendo de aceite de higuera grado comercial con índice de hidroxilos de 179; éste se calentó a una temperatura de 250 °C y se agitó de manera constante a 300 rpm durante un tiempo de 4 a 6 horas hasta obtener una coloración ámbar; posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó MDI en relación 1:2 en peso del aceite modificado; luego se añadieron las NPs-TiO₂ en concentraciones de 0, 0.5, 1, 2 y 3 % p/p, bajo sonicación (ultrasonido Branson 1510) por 1 hora y la resina resultante se secó sobre una superficie plana.

1.2 Caracterización de los materiales

Para analizar las características de las NPs-TiO₂ se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR Shimadzu Prestige-21) con un barrido entre 4.000 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹ y se empleó un difractor de rayos X (difractor Bruker D8-Advance). Los nanocompuestos se estudiaron con un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, acoplado a un accesorio de reflectancia total atenuada FTIR-ATR (Modelo 4.700 Jasco); el barrido se hizo entre 5.000 cm⁻¹ y 220 cm⁻¹.

Se usó espectroscopia FA para obtener espectros de las muestras en el rango UV-Vis; el montaje experimental se muestra en la figura 1 [29]; la luz que sale de una lámpara de Xenón de 1.000 W (Oriel) se hace pasar a través de un monocromador y se modula mecánicamente con un “chopper” a una frecuencia constante de 17 Hz. La luz se hace incidir, a través de una fibra óptica, sobre la muestra colocada dentro de

una celda FA cerrada. Se utilizó un amplificador “Lock-in” (SR830) para obtener la amplitud de la señal FA en función de la longitud de onda de la luz.

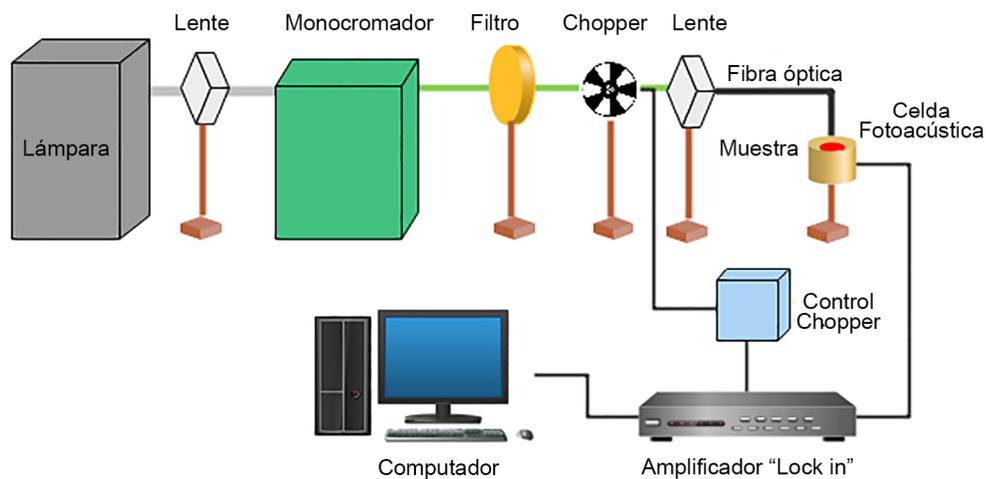


Figura 1. Esquema del sistema de espectroscopia FA

Fuente: elaboración propia.

La determinación del C_p del nanocompuesto de TiO_2 en matriz de poliuretano, con diferentes concentraciones de NPs- TiO_2 se hizo con el método de relajación térmica. El montaje del sistema de medición se muestra en la figura 2; en este se dispone de una cámara cilíndrica sellada, de acero inoxidable de 40 cm de alto y 25 cm de diámetro; dentro del cilindro se suspende la muestra con dimensiones aproximadamente de 10 mm de ancho, 10 mm de largo y 0.6 mm de espesor. La superficie frontal de ésta se radió con un haz de luz de longitud de onda de 450 nm, procedente de un láser de estado sólido alimentado con una fuente de 4.7 V y 140 mA. El gradiente de temperatura entre la superficie frontal y la trasera de la muestra se midió utilizando un termómetro infrarrojo Lutron Modelo 908.

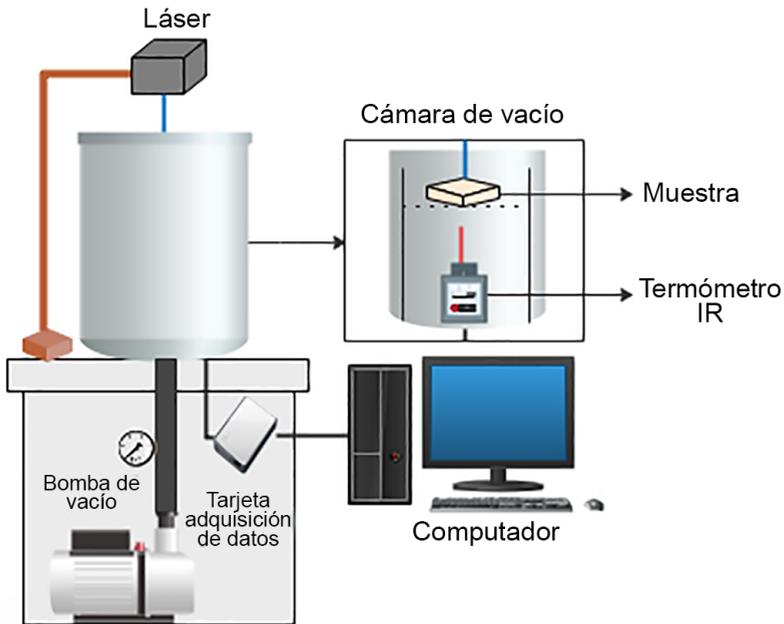


Figura 2. Esquema de la técnica de relajación térmica

Fuente: elaboración propia.

La difusividad térmica, α , del nanocompuesto se determinó con la técnica FA, cuyo montaje se describe en la figura 3; como fuente de luz para calentar la muestra se utilizó un láser de Argón de 50 mW de potencia, de longitud de onda 488 nm al 75 % de la potencia. El haz generado se pulsó con un modulador acusto-óptico para incidir sobre la superficie frontal de la muestra, colocada en la celda FA abierta; la amplitud de la señal FA se obtuvo a través de un amplificador Lock-in SR830 y se registró en un computador a través de una interfaz.

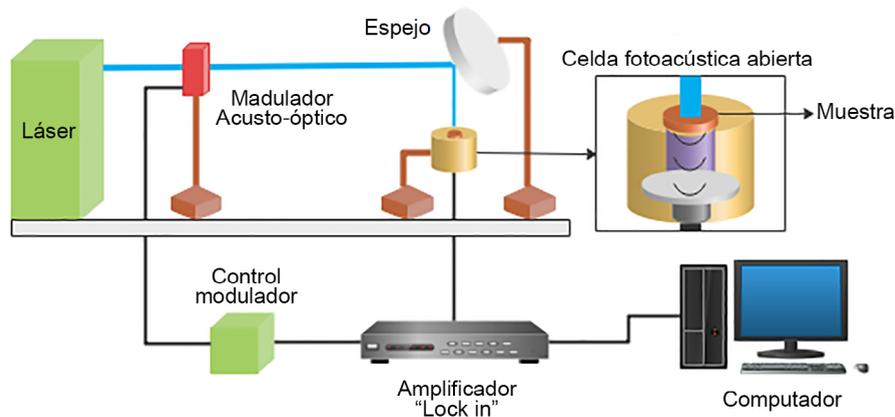


Figura 3. Esquema del sistema para la medición de difusividad térmica, usando la técnica FA.

Fuente: elaboración propia.

La amplitud y fase de la señal se miden con el amplificador de bloqueo, sincronizado a la frecuencia de modulación, f . A partir de las curvas de amplitud en función de f se determina directamente α con los parámetros de ajuste, de acuerdo con el modelo RG [24], que para una muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa predice que la amplitud de la señal de FA, A , puede expresarse como [30]:

$$\ln(Af) \approx -l \left(\frac{\pi f}{\alpha} \right)^{1/2} = - \left(\frac{f}{f_c} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Donde l es el espesor de la muestra y $f_c = (\alpha / \pi l^2)$ es la llamada frecuencia de corte, que es aquella para la cual la longitud de penetración térmica es igual a l . De esta manera, la pendiente de la gráfica del logaritmo natural de A multiplicado por f , como función de $f^{1/2}$, permite el cálculo directo de la difusividad térmica.

La conductividad térmica (k) y la efusividad térmica (e) de las muestras se calcularon con las relaciones descritas en las ecuaciones (2) y (3) [31]:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \therefore k = \alpha \rho C_p \quad (2)$$

$$e = \sqrt{\rho C_p k} = \frac{k}{\alpha} = \rho C_p \sqrt{\alpha} \quad (3)$$

Donde k es la conductividad térmica, e la efusividad térmica, ρ la densidad y C_p el calor específico.

1.3 Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer se usa frecuentemente para determinar el diámetro de partículas de tamaño nanométrico, que varía inversamente con la anchura de la línea del pico de difracción, de la siguiente forma:

$$L = \frac{K\lambda}{2\beta\cos\theta} \quad (4)$$

Donde L es el tamaño medio de la partícula; λ , la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å); K , un factor de forma que normalmente se toma con valor de 0.9; β , la anchura a media altura del pico con más intensidad del difractograma, expresada en radianes y θ es el ángulo de Bragg [32].

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Caracterización de las NPs-TiO₂

En la figura 4 se muestra el espectro FTIR de las muestras de dióxido de titanio nanoparticulado. Se observa un pico en 3414 cm⁻¹ representativo del estiramiento del enlace O-H, relacionado con el subproducto de Ti(OH)₄ y con la presencia de humedad proveniente del ambiente [33]. El pico en 1631.7 cm⁻¹ es generado por el estiramiento del enlace Ti-O y la banda entre 800 cm⁻¹ y 450 cm⁻¹ representa el estiramiento del enlace Ti-O-Ti; esto refleja la formación de las NPs-TiO₂ [27] [34].

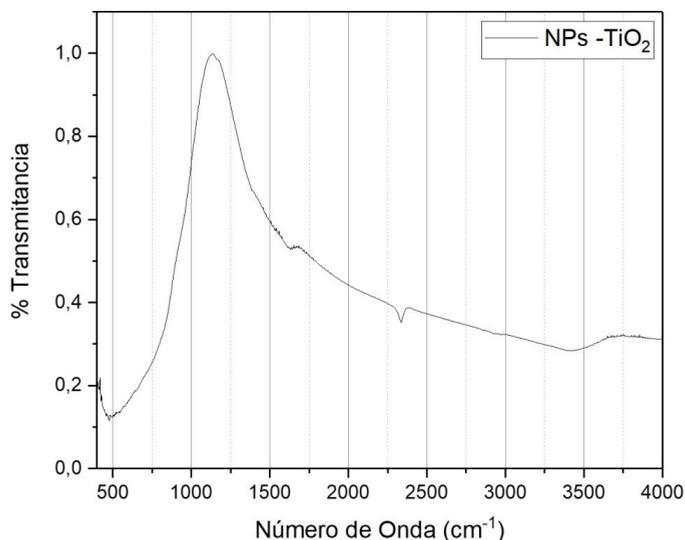


Figura 4. Espectro FTIR de las NPs-TiO₂.

Fuente: elaboración propia.

En la figura 5 se observa el difractograma de la muestra, con picos en 25° , 38° , 48° , 54° y 55° , característicos de la fase anatasa del dióxido de titanio. El tamaño de las NPs-TiO₂, alrededor de 5.4 ± 0.1 nm, fue determinado usando la ecuación de Scherrer (4), con base en información del pico de mayor intensidad en el difractograma [35].

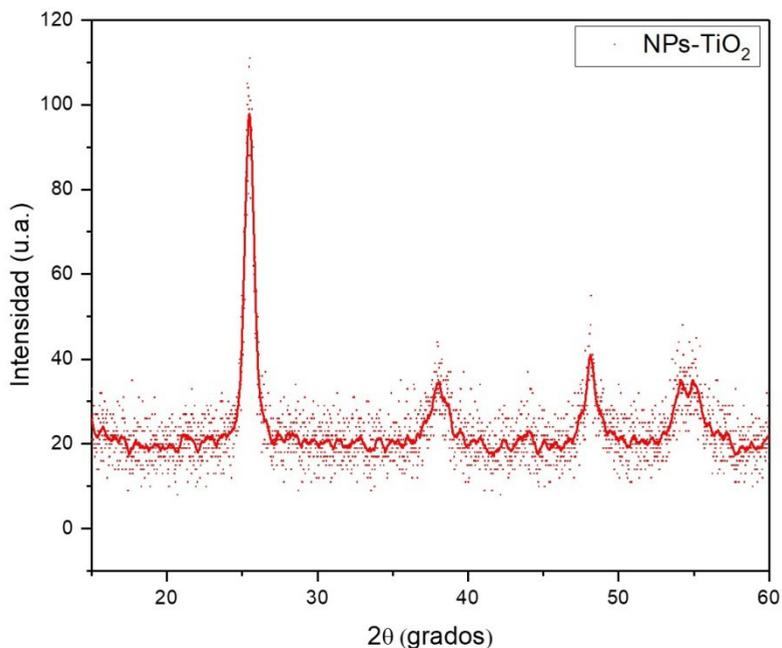


Figura 5. Difractograma de rayos X de las NPs-TiO₂.

Fuente: elaboración propia.

2.2 Caracterización de los nanocompuestos de Nps-TiO₂ en matriz de poliuretano

En la figura 6 se muestran los espectros FTIR que se obtuvieron con el uso de un accesorio ATR; las muestras corresponden a los composites en la matriz de poliuretano con diferentes concentraciones porcentuales en masa de NPs-TiO₂. A lo largo del barrido, se observa la disminución de la transmitancia a medida que aumenta la cantidad de NPs-TiO₂. No se observan modificaciones en los picos representativos del grupo uretano que permitan inferir un cambio químico en la matriz del poliuretano por la adición de las NPs-TiO₂ [36].

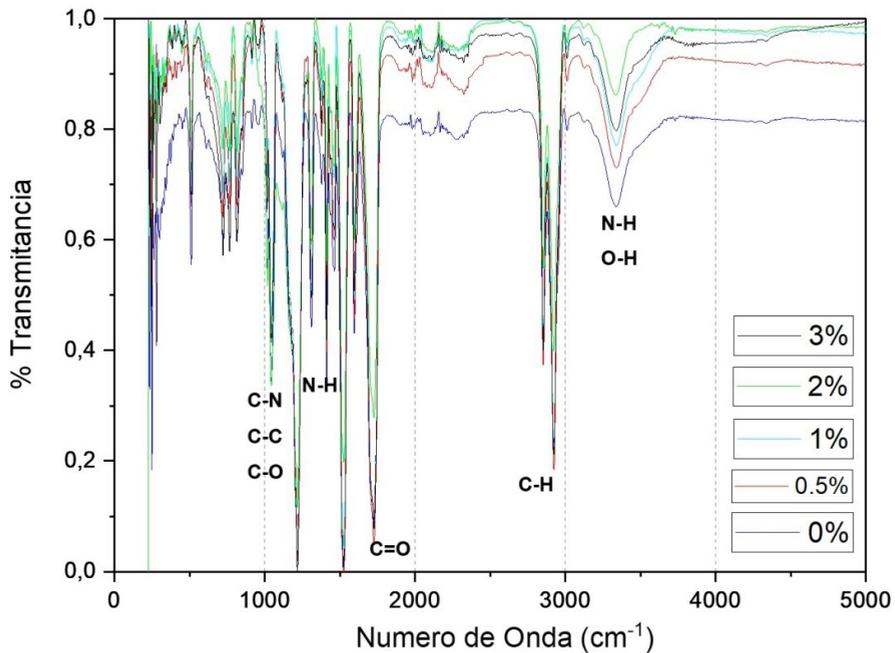


Figura 6. Espectros FTIR – ATR de los nanocompuestos en matriz de poliuretano con diferentes concentraciones de NPs-TiO₂.

Fuente: elaboración propia.

En la figura 7 se observa el comportamiento de la amplitud de la señal FA que es proporcional a la absorbencia de los nanocompuestos en función de la longitud de onda de la luz incidente. El espectro de la matriz de poliuretano (NPs-TiO₂ 0%) presenta una banda de absorción antes de los 312 nm (3.97 eV); lo que está de acuerdo con lo reportado por otros autores que ubican en 284 nm un valor máximo de absorbencia para el aceite de higuera puro [37].

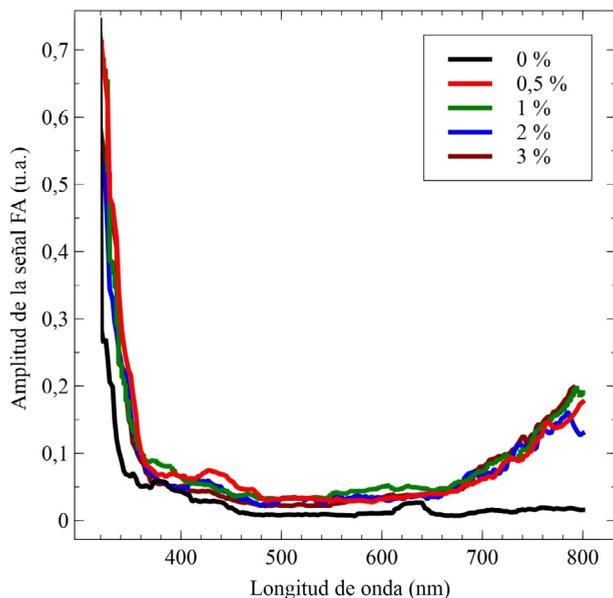


Figura 7. Espectros FA UV-Vis de los nanocompuestos en matriz de poliuretano con diferentes concentraciones de Nps-TiO₂.

Fuente: elaboración propia.

En los espectros correspondientes a los nanocompuestos con diferentes concentraciones de NPs-TiO₂, se observa el borde de la banda de absorción a partir de unos 350 nm (3.5 eV), cercano al del TiO₂ puro en fase anatasa (3.2 eV). Este valor es un poco más alto que el del material en volumen, debido a los efectos de confinamiento cuántico que se presentan por la presencia de los nanocristales, que en este caso tienen tamaños del orden de los 5 nm [38].

Aunque se observan diferencias en las curvas espectrales, no es posible afirmar que se deban al cambio de la concentración de las NPs-TiO₂, ya que las mediciones no corresponden exactamente a la absorbencia, sino que son proporcionales a esta. Esto se debe a la naturaleza de la técnica, en la que el sellado de la celda es un factor que afecta la intensidad de la señal FA. Sin embargo, es muy claro el cambio en el espectro cuando se agregan la Nps-TiO₂, sobre todo en la región del infrarrojo cercano.

2.3 Medidas de parámetros termofísicos de los nanocompuestos de NPs-TiO₂ en matriz de poliuretano

En la figura 8 se muestra el C_p de los nanocompuestos en matriz de poliuretano en función de la concentración de masa de las NPs-TiO₂. Aunque la adición de éstas aumentó el C_p de la matriz del poliuretano, el incremento de la concentración a su vez

hizo que el C_p del nanocompuesto disminuyera; sin embargo, estos valores están dentro del intervalo reportado para NPs-TiO₂, entre 1 y 1.1 J/g K [36]. Esto sugiere, que con un contenido cada vez mayor de NPs, la distribución del tiempo de relajación se amplía, lo que puede ser atribuido a que cada una de ellas interactúa con la interface del material polimérico que la recubre; los procesos químicos o físicos que tienen lugar en estas regiones tienen un papel fundamental en el almacenamiento de energía térmica [39].

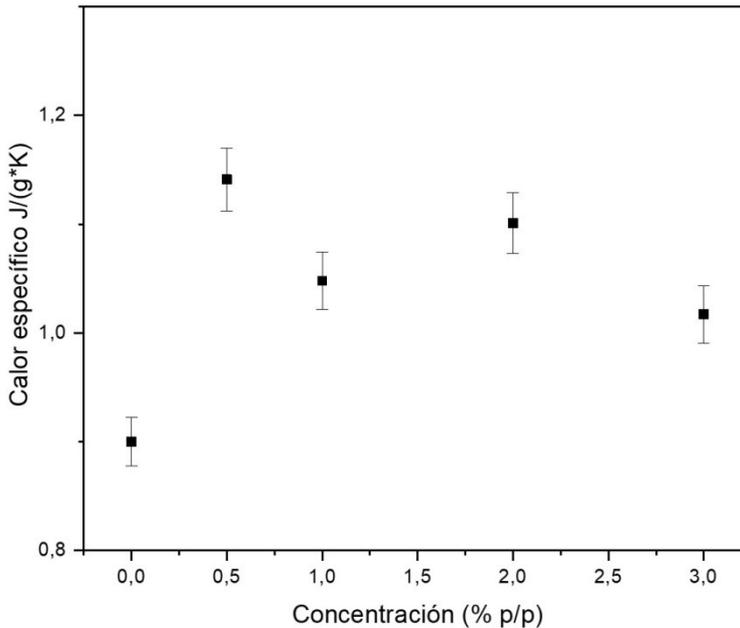


Figura 8. C_p de los nanocompuestos en matriz de poliuretano con diferentes concentraciones de NPs-TiO₂.

Fuente: elaboración propia.

En la figura 9 se muestra la α de las muestras en función de la concentración de NPs-TiO₂. Estos valores se calcularon con el parámetro frecuencia de corte y los espesores de las muestras, que se muestran en la tabla 1. Se observa que α disminuye a medida que aumenta la concentración de las NPs-TiO₂. Este comportamiento es similar al de la conductividad y efusividad térmica, reportadas en esta misma tabla, lo que está de acuerdo con lo reportado por otros autores acerca de la adición de arcilla, nanocristales de TiO₂ o nanotubos de carbono a matrices poliméricas basadas en poliuretano, en cuanto a la disminución del valor de estos parámetros térmicos como efecto del estado de dispersión del material y de las características impermeables del mismo [40- 42].

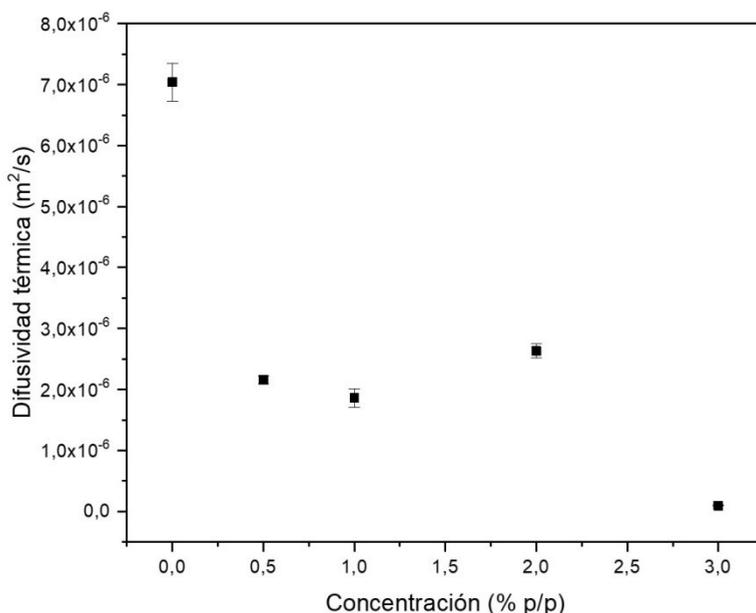


Figura 9. Difusividad térmica de los nanocompuestos en matriz de poliuretano con diferentes concentraciones de NPs-TiO₂.

Fuente: elaboración propia.

Tabla 1. Resultados de la medición de los parámetros termofísicos de los nanocompuestos en matriz de poliuretano con diferentes concentraciones de NPs-TiO₂.

Muestra	C_p (J/g* K)	ρ (kg/m ³)	α $\times 10^{-6}$ (m ² /s)	κ (W/mK)	ε (Ws ^{1/2} /m ² K)	l $\times 10^{-6}$ (m)	f_c (Hz)
NPs-TiO ₂ 0%	0,90±0,02	1180,11	7,0±0,3	7,5±0,4	2818±144	824	0,3
NPs-TiO ₂ 0,5%	1,14±0,03	1261,34	2,16±0,06	3,1±0,1	2116±80	639	0,59
NPs-TiO ₂ 1%	1,05±0,03	1229,53	1,9±0,1	2,4±0,2	1758±151	582	0,57
NPs-TiO ₂ 2%	1,10±0,03	1059,93	2,6±0,1	3,1±0,2	1893±96	608	0,44
NPs-TiO ₂ 3%	1,02±0,03	1300,87	0,097±0,007	0,13±0,01	411±33	512	8,53

Fuente: elaboración propia.

La ley de Fourier que rige el flujo de calor es matemáticamente semejante a la ley de Ohm que describe el flujo de corriente. Con base en esta analogía, analizando el equivalente térmico a la resistencia eléctrica se puede determinar la conductividad térmica efectiva de un material compuesto. A escala nanométrica aumenta la frecuencia con la que aparece la resistencia interfacial (resistencia Kapitza) en función de la concentración de masa de las NPs en la matriz, lo que implica la disminución de la conductividad térmica y por lo tanto de la difusividad [43, 44].

3. CONCLUSIONES

Se obtuvieron Nanocompuestos de NPs-TiO₂ fase anatasa con tamaño de partícula alrededor de 5 nm, a concentraciones de 0.5, 1, 2 y 3 %, en una matriz de poliuretano, fabricada con aceite de higuera reaccionado con MDI para su polimerización. Los resultados de espectrometría FTIR y FA UV-Vis permitieron confirmar la preservación de la estructura de la matriz en el proceso de incorporación de las NPs-TiO₂.

El C_p de la matriz aumentó tras la adición de las NPs-TiO₂, mientras que α , k y ε disminuyeron, lo que es característico de algunos nanocompuestos. Con la concentración más alta (3 %) se obtuvo una conductividad térmica de 0.13 W/mK, inferior a la de plásticos convencionales como HDPE (Polietileno de alta densidad) y PET (Tereftalato de polietileno), que tienen 0.450 y 0,150 W/mK, respectivamente [45]. El hecho de que la conductividad térmica de los nanocompuestos de NPs-TiO₂ esté por debajo del promedio de la reportada para otros plásticos convencionales y no convencionales, permite visualizar su potencial como aislante térmico [46].

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Quindío y a Minciencias por el financiamiento a través del Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores.

REFERENCIAS

- [1] M. A. Alaa, K. Yusoh, and S. F. Hasany, "Comparative study of physico-chemical properties of pure polyurethane and polyurethane based on castor oil," in *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 983, pp. 39–43, www.scientific.net/AMR.983.39.
- [2] Í. C. Rios *et al.*, "Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market," *Ind. Crops Prod.*, vol. 145, p. 112000, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112000>
- [3] Y. Hu, C. Liu, Q. Shang, and Y. Zhou, "Synthesis and characterization of novel renewable castor oil-based UV-curable polyfunctional polyurethane acrylate," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 15, no. 1, pp. 77–85, 2018, doi: [10.1007/s11998-017-9948-z](https://doi.org/10.1007/s11998-017-9948-z).
- [4] T. Gurunathan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization," *Prog. Org. Coatings*, vol. 80, pp. 39–48, 2015, doi: [10.1016/j.porgcoat.2014.11.017](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.017).
- [5] X. P. An, J. H. Chen, Y. D. Li, J. Zhu, and J. B. Zeng, "Rational design of sustainable polyurethanes from castor oil: towards simultaneous reinforcement and toughening," *Sci. China Mater.*, vol. 61, no. 7, pp. 993–1000, 2018, doi: [10.1007/s40843-017-9192-8](https://doi.org/10.1007/s40843-017-9192-8).

- [6] K. P. Somani, S. S. Kansara, N. K. Patel, and A. K. Rakshit, "Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 23, no. 4, pp. 269–275, 2003, doi: 10.1016/S0143-7496(03)00044-7.
- [7] B. B. R. Silva, R. M. C. Santana, and M. M. C. Forte, "A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 30, no. 7, pp. 559–565, 2010, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2010.07.001.
- [8] B. Fahrngruber, J. Eichelter, S. Erhäusl, B. Seidl, R. Wimmer, and N. Mundigler, "Potato-fiber modified thermoplastic starch: Effects of fiber content on material properties and compound characteristics," *Eur. Polym. J.*, vol. 111, pp. 170–177, 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.10.050.
- [9] I. S. Ristić *et al.*, "Thermal stability of polyurethane materials based on castor oil as polyol component," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 2, pp. 1083–1091, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2497-x.
- [10] I. S. Ristić *et al.*, "The properties of polyurethane hybrid materials based on castor oil," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 1, pp. 74–81, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.10.053.
- [11] V. V. Gite, A. B. Chaudhari, R. D. Kulkarni, and D. G. Hundiwale, "Renewable source-based polyurethane coatings by using monoglycerides of vegetable oils and its modification by nano TiO₂," *Pigment Resin Technol.*, vol. 42, no. 6, pp. 353–361, 2013, doi: 10.1108/PRT-02-2012-0017.
- [12] A. Edhirej, S. M. Sapuan, M. Jawaid, and N. I. Zahari, "Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films," pp. 1–11, 2016, doi: 10.1002/star.201500366.
- [13] J. Pavličević *et al.*, "The effect of TiO₂ particles on thermal properties of polycarbonate-based polyurethane nanocomposite films," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 138, no. 3, pp. 2043–2055, 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08750-3.
- [14] F. J. Aguilar-pérez *et al.*, "Titanium - castor oil based polyurethane composite foams for bone tissue engineering," *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 30, no. 15, pp. 1–18, 2019, doi: 10.1080/09205063.2019.1636352.
- [15] S. Kharroub, S. Laflamme, S. Madbouly, and F. Ubertini, "Bio-based soft elastomeric capacitor for structural health monitoring applications," *Struct. Heal. Monit.*, vol. 14, no. 2, pp. 158–167, 2015, doi: 10.1177/1475921714560072.
- [16] S. A. Yesudass, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Facile synthesis of bio-sourced polyurethane-fluorosilane modified TiO₂ hybrid coatings for high-performance self cleaning application," *J. Polym. Res.*, vol. 25, no. 2, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1007/s10965-017-1430-1.
- [17] S. Chen, Q. Wang, T. Wang, and X. Pei, "Preparation, damping and thermal properties of potassium titanate whiskers filled castor oil-based polyurethane/epoxy interpenetrating

- polymer network composites,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 2, pp. 803–807, 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.07.021.
- [18] M. Malik and R. Kaur, “Mechanical and Thermal Properties of Castor Oil–Based Polyurethane Adhesive: Effect of TiO₂ Filler,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 24–30, 2018, doi: 10.1002/adv.21637.
- [19] M. Alam, N. M. Alandis, F. Zafar, E. Sharmin, and Y. M. Al-Mohammadi, “Polyurethane-TiO₂ nanocomposite coatings from sunflower- oil-based amide diol as soft segment,” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 55, no. 10, pp. 698–708, 2018, doi: 10.1080/10601325.2018.1526638.
- [20] S. K. Jaganathan, M. P. Mani, A. Z. M. Khudzari, A. F. Ismail, M. Ayyar, and R. Rathanasamy, “Enriched physicochemical and blood-compatible properties of nanofibrous polyurethane patch engrafted with juniper oil and titanium dioxide for cardiac tissue engineering,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 24, no. 8, pp. 696–708, 2019, doi: 10.1080/1023666X.2019.1662590.
- [21] H. Shin, S. Yang, S. Chang, S. Yu, and M. Cho, “Multiscale homogenization modeling for thermal transport properties of polymer nanocomposites with Kapitza thermal resistance,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 5, pp. 1543–1554, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.020>.
- [22] L. H. Poley *et al.*, “Photothermal Methods and Atomic Force Microscopy Images Applied to the Study of Poly (3-Hydroxybutyrate) and Poly (3-Hydroxybutyrate- co -3-Hydroxyvalerate) Dense Membranes,” 2000, doi: 10.1002/app.21891.
- [23] A. Bedoya, E. Marín, A. M. Mansanares, M. A. Zambrano-Arjona, I. Riech, and A. Calderón, “On the thermal characterization of solids by photoacoustic calorimetry: thermal diffusivity and linear thermal expansion coefficient,” *Thermochim. Acta*, vol. 614, pp. 52–58, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.009>.
- [24] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Theory of the photoacoustic effect with solids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 64–69, 1976, doi: 10.1063/1.322296.
- [25] M. R. Nisha, M. S. Jayalakshmy, and J. Philip, “Effective thermal conductivity of condensed polymeric nanofluids (nanosolids) controlled by diffusion and interfacial scattering,” *Pramana - J. Phys.*, vol. 81, no. 5, pp. 849–864, 2013, doi: 10.1007/s12043-013-0605-5.
- [26] S. Nishigori, N. Miyamoto, T. Ikeda, and T. Ito, “Specific heat of CeRh₂Si₂ under high pressure measured by a thermal relaxation method,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 359–361, pp. 172–174, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.026>.
- [27] Y. Ochoa, Y. Ortigón, J. Enrique, and R. Pérez, “Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método solgel: Estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema,” pp. 29–40, 2010.
- [28] M. Cargnello, T. R. Gordon, and C. B. Murray, “Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9319–9345, 2014, doi: 10.1021/cr500170p.

- [29] D. S. Volkov, O. B. Rogova, and M. A. Proskurnin, "Photoacoustic and photothermal methods in spectroscopy and characterization of soils and soil organic matter," *Photoacoustics*, vol. 17, p. 100151, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2019.100151>.
- [30] Fernando Gordillo-Delgado and C.-H. DM, "Thermal Diffusivity Behavior of *Guadua angustifolia* Kunth as a Function of Culm Zone and Moisture Content," *Research Journal of Chemical Sciences* vol. 1, no. 9, pp. 17–23, 2011.
- [31] T. A. El-Brolosy and S. S. Ibrahim, "Thermal conductivity and heat capacity of poly(3-octylthiophene-2,5 diyl) and its multi-wall carbon nanotube composites," *Phys. Scr.*, vol. 89, no. 10, 2014, doi: 10.1088/0031-8949/89/10/105701.
- [32] A. Bishnoi, S. Kumar, and N. Joshi, "Chapter 9 - Wide-Angle X-ray Diffraction (WXR): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites," in *Micro and Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. B. T.-M. M. in N. C. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 313–337.
- [33] A. Haghghatzadeh, "Comparative analysis on optical and photocatalytic properties of chlorophyll/curcumin-sensitized TiO₂ nanoparticles for phenol degradation," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, 2020, doi: 10.1007/s12034-019-2016-9.
- [34] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, and K. Sopian, "Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 4871–4888, 2012.
- [35] L. White, Y. Koo, Y. Yun, and J. Sankar, "TiO₂ deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation," *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/319437.
- [36] N. Wang, Z. L. Liu, M. W. Shi, and J. Y. Yu, "Effect of the filled titanium dioxide particulates on optical properties of polyester films," *J. Text. Inst.*, vol. 108, no. 5, pp. 776–782, 2017, doi: 10.1080/00405000.2016.1190497.
- [37] S. Ok, "Detection of olive oil adulteration by low-field NMR relaxometry and UV-Vis spectroscopy upon mixing olive oil with various edible oils," *Grasas y Aceites*, vol. 68, no. 1, p. 173, 2017, doi: 10.3989/gya.0678161.
- [38] S. Javed, M. Islam, and M. Mujahid, "Synthesis and characterization of TiO₂ quantum dots by sol gel reflux condensation method," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 2676–2679, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.163.
- [39] M. Saeedian, M. Mahjour-Shafiei, E. Shojaee, and M. R. Mohammadzadeh, "Specific heat capacity of TiO₂ nanoparticles," *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 9, no. 4, pp. 616–620, 2012, doi: 10.1166/jctn.2012.2070.
- [40] R. Sanctuary *et al.*, "Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems," *Thermochim. Acta*, vol. 445, no. 2, pp. 111–115, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.024>.

- [41] A. Kaushik, D. Ahuja, and V. Salwani, "Synthesis and characterization of organically modified clay/castor oil based chain extended polyurethane nanocomposites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 10, pp. 1534–1541, 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.07.009.
- [42] C. Lorusso *et al.*, "Characterization of polyurethane foam added with synthesized acetic and oleic-modified TiO₂ Nanocrystals," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015, doi: 10.5772/61275.
- [43] W. Zhao, M. Li, and H. X. Peng, "Functionalized MWNT-doped thermoplastic polyurethane nanocomposites for aerospace coating applications," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 295, no. 9, pp. 838–845, 2010, doi: 10.1002/mame.201000080.
- [44] B. He, B. Mortazavi, X. Zhuang, and T. Rabczuk, "Modeling Kapitza resistance of two-phase composite material," *Compos. Struct.*, vol. 152, pp. 939–946, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.06.025>.
- [45] H. Limami, I. Manssouri, K. Cherkaoui, M. Saadaoui, and A. Khaldoun, "Thermal performance of unfired lightweight clay bricks with HDPE & PET waste plastics additives," *J. Build. Eng.*, vol. 30, p. 101251, 2020, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101251.
- [46] E. Mussatti, C. Merlini, G. M. D. O. Barra, S. Güths, A. P. N. De Oliveira, and C. Siligardi, "Evaluation of the properties of iron oxide-filled castor oil polyurethane," *Mater. Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 65–70, 2013, doi: 10.1590/S1516-14392012005000143.