



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Modificación de hidrotalcitas para su incorporación a matrices termoplásticas.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Pablo López Martínez
Director: Ramón Francisco Pamies Porras
Codirector: Fuensanta Monzó Sánchez

Cartagena, 16 de septiembre de 2019

AGRADECIMIENTOS

Querría dedicar un espacio de mi trabajo fin de estudios a agradecer a todas aquellas personas que me han acompañado y ayudado durante mi proceso formativo en la UPCT.

En primer lugar, agradecer tanto a Fuensanta Monzó como a Ramón Pamés el conocimiento, ayuda y tiempo que me han brindado durante el desarrollo del TFG.

De igual manera querría dar las gracias a los compañeros de CETEC; David, Blasi, José María, Pedro, Alejandro, Virginia, María y Juan David que de alguna forma han hecho que mi estancia en el centro haya sido una experiencia enriquecedora.

No puedo tampoco olvidarme de mis compañeros de carrera, en especial de Alberto que se ha convertido en uno más de mi familia.

Por último, y no menos importante agradecer el apoyo incondicional de mi familia que sin ellos no hubiese sido posible, y sobre todo a mi hermano Raúl por su dedicación y preocupación diaria.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN	11
1.1	Plasticultura	11
1.1.1	Aplicaciones del plástico en la agricultura	11
1.2	El uso de aditivos en plásticos	13
1.2.1	Proceso de foto-degradación	14
1.2.2	Antioxidantes (AOs)	15
1.2.3	Fotoestabilizadores UV	20
1.3	Hidróxidos dobles laminares (LDH)	24
1.3.1	Métodos de preparación	28
1.3.1	Aplicaciones	30
1.4	Blanqueante óptico	31
1.4.1	Requisitos físicos	32
1.4.2	Incorporación y porcentajes en polímeros	33
1.4.3	Usos de los blanqueantes ópticos	34
1.5	Métodos para la preparación de nanocompuestos	36
1.5.1	Intercalación directa	36
1.5.2	Síntesis In situ	39
2	OBJETIVOS	41
3	MATERIALES Y MÉTODOS	42
3.1	Materiales	42
3.1.1	Polietileno de baja densidad (LDPE)	42
3.1.2	Hidrotalcita DHT-4A	45

3.1.3	Blanqueante óptico FWA-5.....	46
3.1.4	Laurilsulfato sódico (SLS)	46
3.1.5	Absorbente UV (EUS)	47
3.1.6	Estabilizante HALS-2.	48
3.1.7	Span 60.....	48
3.2	Métodos	49
3.2.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	49
3.2.2	Espectrofotometría UV-vis.....	51
3.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA).....	54
3.2.4	Fluorescencia de rayos X (XRF)	55
3.2.5	Difracción de rayos X (XRD)	56
3.2.6	Análisis elemental	59
3.2.7	Ensayo de tracción	61
3.2.8	Extrusión de granza y de filmes	63
4	RESULTADOS.....	67
4.1	Caracterización de los materiales base	67
4.1.1	Espectroscopia FTIR	67
4.2	Modificación de las hidrotalcitas	71
4.2.1	Intercalación por intercambio iónico de un LDH precursor	71
4.3	Caracterización de las hidrotalcitas modificadas	74
4.3.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	74
4.3.2	Análisis químico	76
4.3.3	Fluorescencia de rayos X (XFR)	77
4.3.4	Difracción de rayos X (XDR)	78

4.3.5	Espectroscopía FTIR	80
4.4	Preparación masterbatch.	84
4.5	Caracterización de los filmes extruidos	86
4.5.1	Ensayos de tracción	86
4.5.2	Espectrofotometría UV-vis.....	88
5	CONCLUSIONES.....	99
6	FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	100
7	BIBLIOGRAFÍA	101

Índice de figuras

Figura 1.1 Proceso de fotooxidación	14
Figura 1.2 Reacción de estabilización de un AO primario	16
Figura 1.3 Estructura molecular de un AO primario fenólico	16
Figura 1.4 alfa-tocoferol	17
Figura 1.5 5-hidroxi-2-(3H)-benzofuranona	18
Figura 1.6 Tris(nonylphenyl)phosphite (TNPP)	19
Figura 1.7 Tiodipropionato de distearilo (DSTDP)	20
Figura 1.8 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	22
Figura 1.9 Hidroxifeniltriazina	23
Figura 1.10 Excitación del o-hidroxibenzofenona con radiación UV	23
Figura 1.11 Mecanismo general de un quencher	24
Figura 1.12 nickel(II) bis(butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate)	24
Figura 1.13 Estructura en 3D de la hidrotalcita clorada	26
Figura 1.14 Aplicaciones LDHs	31
Figura 1.15 Agentes blanqueantes	31
Figura 1.16 Diferencias del espectro de luz emitida entre un material con y sin blanqueante óptico	33
Figura 1.17 Aplicaciones del plástico	34
Figura 1.18 Proceso del mezclado en disolución	37
Figura 1.19 Proceso de mezclado en fundido	37
Figura 1.20 Esquema del proceso de electrospinning	38
Figura 1.21 Esquema de la preparación de ZIF/MRGO (Lin, 2016)	39
Figura 1.22 Métodos para la síntesis in situ. (1) Iones metálicos son mezclados con polímero (2) Monómeros de polímero como materiales de partida (3) Las nanopartículas y el polímero son preparados simultáneamente.	40
Figura 3.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)	42
Figura 3.2 Polimerización del etileno	43
Figura 3.3 Reacción catiónica con el carbocatión 1-alquilo	43
Figura 3.4 Reacción de propagación en una polimerización aniónica del etileno.	44
Figura 3.5 Reacción de propagación de un radical de la polimerización de etileno.	44
Figura 3.6 Polimerización catalítica	44
Figura 3.7 Estructura de una hidrotalcita carbonatada	45
Figura 3.8 Estructura en 3D del DSBP	46
Figura 3.9 Estructura molecular del Laurilsulfato sódico	47
Figura 3.10 Estructura molecular del chemsol HS.	47
Figura 3.11 Estructura molecular HALS-2.	48

<i>Figura 3.12 Estructura molecular Span 60</i>	49
<i>Figura 3.13 Espectro infrarrojo</i>	50
<i>Figura 3.14 Espectrómetro FTIR</i>	50
<i>Figura 3.15 Accesorio para el análisis de sólido y líquidos</i>	51
<i>Figura 3.16 Espectro electromagnético</i>	52
<i>Figura 3.17 Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro de doble haz</i>	53
<i>Figura 3.18 Espectrofotómetro UV-vis</i>	53
<i>Figura 3.19 Compartimento de muestras, blanco o trampa y esfera integradora del espectrofotómetro</i>	54
<i>Figura 3.20 Equipo de análisis termogravimétrico</i>	55
<i>Figura 3.21 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X</i>	56
<i>Figura 3.22 Ley de Bragg</i>	57
<i>Figura 3.23 Vista esquemática de la estructura del LDH y los parámetros de celda unidad para una simetría romboédrica 3R</i>	58
<i>Figura 3.24 Difractómetro de rayos X de Polvo Bruker D8 advance</i>	59
<i>Figura 3.25 Esquema del análisis elemental</i>	60
<i>Figura 3.26 Diagrama tensión-deformación</i>	62
<i>Figura 3.27 Máquina de ensayos de tracción Zwick Roell Z010</i>	62
<i>Figura 3.28 Esquema extrusora de un solo husillo</i>	63
<i>Figura 3.29 Extrusora Leistritz ZSE 18HP de doble tornillo corrotante</i>	64
<i>Figura 3.30 Máquina extrusora de filmes por soplado</i>	65
<i>Figura 3.31 Máquina de extrusión de filmes por calandrado</i>	66
<i>Figura 4.1 Espectro infrarrojo del Laurilsulfato de sodio</i>	67
<i>Figura 4.2 Espectro infrarrojo del ácido fenilbenzimidazol sulfónico (EUS)</i>	69
<i>Figura 4.3 Espectro infrarrojo de la hidrotalcita clorada</i>	70
<i>Figura 4.4 Espectro infrarrojo hidrotalcita carbonatada</i>	71
<i>Figura 4.5 Mezcla en continua agitación de la hidrotalcita y el surfactante en un matraz de fondo redondo con 3 bocas.</i>	73
<i>Figura 4.6 Curva termogravimétrica de la muestra de HTLS</i>	75
<i>Figura 4.7 Curva termogravimétrica de la muestra de HTEUS</i>	76
<i>Figura 4.8 Difractograma XDR de la muestra de HTCI</i>	78
<i>Figura 4.9 Difractograma de XDR de la muestra de HTLS</i>	79
<i>Figura 4.10 Difractograma de XDR de la muestra de HTEUS</i>	79
<i>Figura 4.11 Difractograma de XDR del EUS</i>	80
<i>Figura 4.12 Comparación espectro infrarrojo del surfactante con la muestra de HTLS</i>	81
<i>Figura 4.13 Comparación espectro infrarrojo del absorbente UV con la muestra de HTEUS</i>	82
<i>Figura 4.14 Comparación espectro infrarrojo de la muestra de HTLS con la hidrotalcita carbonatada</i>	83
<i>Figura 4.15 Comparación espectro infrarrojo de la muestra de HTEUS con la hidrotalcita carbonatada</i>	83
<i>Figura 4.16 Comparación de la deformación nominal de los filmes obtenidos</i>	87

<i>Figura 4.17 Comparación de la resistencia a la tracción de los filmes obtenidos</i>	88
<i>Figura 4.18 Comparación del espectro de luz transmitida del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el film sin el BO</i>	89
<i>Figura 4.19 Comparación del espectro de luz transmitida del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el mismo film realizado el ensayo de envejecimiento</i>	90
<i>Figura 4.20 Comparación de la transmitancia al 0,5% de los filmes preparados</i>	91
<i>Figura 4.21 Comparación de la transmitancia al 1% de los filmes preparados</i>	92
<i>Figura 4.22 Comparación de la transmitancia de los filmes con Span dependiendo de la concentración</i>	93
<i>Figura 4.23 Comparación de la transmitancia de los filmes sin Span dependiendo de la concentración</i>	94
<i>Figura 4.24 Comparación del espectro de luz refractada del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el film sin el BO</i>	95
<i>Figura 4.25 Comparación del espectro de luz refractada del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el mismo film realizado el ensayo de envejecimiento</i>	95
<i>Figura 4.26 Comparación de la refracción al 0,5% de los filmes preparados</i>	96
<i>Figura 4.27 Comparación de la refracción al 1% de los filmes preparados</i>	97
<i>Figura 4.28 Comparación de la refracción de los filmes con Span dependiendo de la concentración</i>	97
<i>Figura 4.29 Comparación de la refracción de los filmes sin Span dependiendo de la concentración</i>	98

Índice de tablas

<i>Tabla 1 Radio iónico de varios cationes</i>	25
<i>Tabla 2 Minerales compuestos por LDHs</i>	27
<i>Tabla 3 Frecuencias teóricas de los grupos funcionales del surfactante</i>	68
<i>Tabla 4 Frecuencias teóricas de los grupos funcionales del absorbente UV</i>	69
<i>Tabla 5 Cantidades de hidrotalcita, surfactante y agua</i>	73
<i>Tabla 6 Cantidades de hidrotalcita, absorbente y agua</i>	74
<i>Tabla 7 Contenido de C,H,N y S de HTLS y HTEUS</i>	77
<i>Tabla 8 Resultado XRF HTLS y HTEUS</i>	77
<i>Tabla 9 Cantidades utilizadas para la preparación del masterbatch con el blanqueante óptico y el estabilizador UV</i>	85
<i>Tabla 10 Cantidades utilizadas para la preparación de los masterbatches con el absorbente UV al 0,5% y 1% con y sin Span</i>	85
<i>Tabla 11 Cantidades utilizadas para la preparación de los masterbatches con el absorbente UV introducido en la hidrotalcita al 0,5% y 1% con y sin Span</i>	85
<i>Tabla 12 Propiedades del ensayo de tracción</i>	86

Nomenclatura

AEC	Capacidad de intercambio iónico
AO	Antioxidante
BTA	Benzotriazol
EUS	Ácido fenilbenzimidazol sulfónico
FTIR	Espectroscopia por transformada de Fourier
FWA	Blanqueante óptico (Fluorescent Whitening Agent)
GRP	Plástico reforzado con vidrio
HALS	Estabilizante (Hindered Amine Light Stabilizers)
HDPE	Polietileno de alta densidad
HLDPE	Polietileno linear de alta densidad
HTEUS	Hidrotalcita con el absorbente UV
HTLS	Hidrotalcita con el surfactante
LDH	Hidróxido doble laminar
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno linear de baja densidad
MRGO	Oxido magnético de grafeno reducido
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PNC	Polimeros de nanocompuestos
PP	Polipropileno
PVC	Cloruro de polivinilo
UV	Ultravioleta
UVA	Absorbente Ultravioleta
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X
ZIF	Marcos de imidazolato zeolíticos
ρ	Densidad
$R \cdot$	Radicales libres

1 Introducción

En este primer apartado se realiza una breve introducción de conceptos que están estrechamente ligados al presente trabajo fin de estudios. En primer lugar, se describe el uso de los plásticos en la agricultura, ampliamente conocido como plasticultura, así como el impacto medioambiental de los mismos. En segundo lugar, se describe en profundidad el término hidrotalcita, que es el principal objeto de estudio de este trabajo, y se explican los distintos aditivos que son añadidos al plástico para la mejora de sus propiedades. Para concluir se presentan los métodos para la obtención de filmes.

1.1 Plasticultura

La introducción del plástico en la agricultura (plasticultura) tuvo lugar en Estados Unidos en torno al 1948 con la finalidad inicial de cubrir pequeños invernaderos locales. Se realizaba mediante rollos de plástico y hoy en día se estima que son destinados más de 53 millones de toneladas de este material para usos agrícolas.

Con el paso del tiempo estas técnicas han ido desarrollándose y expandiéndose a diferentes países mientras que otros materiales como el vidrio o el papel han sido progresivamente reemplazados en este ámbito.

1.1.1 Aplicaciones del plástico en la agricultura

Desde mediados del siglo XX se ha extendido el uso de los films de plástico en la producción hortofrutícola. Entre las numerosas ventajas que ofrece este compuesto caben ser destacadas la reducción del tiempo de la cosecha, la reducción del uso de herbicidas y pesticidas, una mayor protección ante heladas y la mejor conservación del agua. (Brown 2004).

A continuación, se detallan los plásticos más utilizados en el campo de la agricultura:

- **Polietileno (PE):** es un polímero termoplástico de la familia de las poliolefinas. Hay dos tipos principales de PE, el de alta densidad (HDPE) cuya densidad ($\rho = 0.94-0.96 \text{ g/cm}^3$) y el de baja densidad (LDPE) cuya ($\rho = 0.92-0.93 \text{ g/cm}^3$). Además, otro PE muy utilizado en este sector es el linear de baja densidad (LLDPE) que es utilizado para la producción de films con un bajo grosor conservando altas propiedades mecánicas. El PE es muy utilizado ya que es un producto barato, fácil de trabajar, posee una alta resistencia al impacto, una

excelente resistencia química y es un buen aislante eléctrico. De hecho, el LDPE es usado para producir films (para las cubiertas de invernadero, el cultivo bajo cubierta y las cubiertas del suelo), mientras que el HDPE se utiliza para la producción de los botes de herbicidas, redes y para los sistemas de riego.

- **Polipropileno (PP):** Es el segundo polímero más conocido de la familia de las poliolefinas. Si comparamos el PP con el PE, este presenta una menor resistencia al impacto, aunque resiste mejor a la tensión y a la temperatura. Especialmente usado en forma de fibras y filamentos producidos por extrusión destinados a la fabricación de tuberías de riego.
- **Cloruro de polivinilo (PVC):** Se trata del tercer polímero termoplástico más utilizado en la plasticultura después del PE y el PP. El PVC se utiliza para la fabricación de tubos de riego y láminas semirrígidas utilizadas en los recubrimientos de los invernaderos.
- **Etilvinilacetato (EVA):** El Etilvinilacetato es un copolímero del etileno y del acetato de vinilo. Su porcentaje en peso suele oscilar entre el 10% y el 40%. Dentro de este abanico tan amplio, el que goza de una mayor popularidad en el ámbito agrícola está en torno al 14%, que es el que se utiliza para los films que cubren los invernaderos. Entre las características que hacen este polímero muy utilizado se encuentran su buena elasticidad y flexibilidad que hacen que pueda ser procesado como los demás termoplásticos. Además, este copolímero posee una alta transmisión de la luz solar en el espectro visible (400-700 nm) y una alta capacidad para absorber la radiación en el espectro no visible (200-400 nm), muy útil para retener por la noche el fenómeno conocido como efecto invernadero.
- **Polimetacrilato de metilo (PMMA):** Es un polímero atáctico termoplástico perteneciente a la familia de los acrílicos. Varias de las características principales del PMMA son la transparencia en el rango solar, alrededor de un 90 %, y la gran resistencia al envejecimiento. Sin embargo, presenta un gran inconveniente, y es que es fácilmente atacado por disolventes.

- **Policarbonato (PC):** Al igual que el PMMA, este posee también una transparencia del 90%. En cambio, el PC sí que es capaz de absorber en el espectro ultravioleta (UV) que es el que provoca un tono amarillento en el material conforme este va envejeciendo. Por este motivo suele ir siempre acompañado de algún tipo de aditivo, normalmente de tipo estabilizador UV como, por ejemplo, el benzotriazol (BTA).

Hay diferentes tipos de láminas de PC, a una capa (simple o compacto) o a doble capa (alveolar). Este último es empleado con mayor frecuencia en los invernaderos debido a su gran aislamiento térmico.

- **Plástico reforzado con vidrio (GRP):** Ha sido ampliamente utilizado en cubiertas de invernadero en las últimas décadas, pero su uso ha disminuido considerablemente a causa de su mala resistencia al envejecimiento.

1.2 El uso de aditivos en plásticos

El uso de plástico en la agricultura, especialmente poliolefinas, sería muy limitado sin la existencia de aditivos. ya que la radiación ultravioleta genera un deterioro severo en los films plásticos utilizados. Para combatirlo, se requiere de estabilizantes y absorbentes UV con el fin de aumentar la vida útil de estos materiales.

La mayoría de los materiales poliméricos expuestos al medioambiente suelen deteriorarse debido a factores climáticos como la radiación solar, el calor, el frío, la humedad del aire y/o contaminantes atmosféricos.

De entre todos estos factores el principal causante de un prematuro deterioro en los plásticos es la radiación solar. Tanto la radiación UV absorbida por plásticos transparentes y coloreados, como la radiación visible absorbida. Ambas proveen de la suficiente energía para romper los enlaces químicos de este material.

Los efectos que un material polimérico puede experimentar debido a factores medioambientales dependen de:

1. Las longitudes de onda específicas y de la cantidad de radiación solar que es capaz de absorber.
2. La dificultad para romper los enlaces en relación a la energía absorbida de la radiación solar.
3. Los procesos de reacción promovidos por el calor, humedad y otros factores climáticos.

La exposición a la intemperie no afecta solo a los materiales poliméricos, sino que también afecta a tintes, pigmentos, aditivos y estabilizadores. Las complejas interacciones de la combinación de factores climáticos con el polímero y sus componentes dan lugar a cambios irreversibles en la estructura química y en sus propiedades físicas provocando un cambio en la apariencia, en las propiedades mecánicas y disminuyendo su vida útil.

1.2.1 Proceso de foto-degradación

La foto-degradación comienza en los cromóforos presentes en el PE. Los cromóforos, generalmente grupos carbonilo o hidroperóxidos, actúan como residuos catalíticos que absorben la luz UV y se mueven a niveles superiores de energía (a estados excitados, R^*). Aquellos estados excitados son reversibles, pero pueden dar lugar a generar radicales libres ($R\cdot$).

Los radicales libres inician una cadena de reacción; rápidamente reaccionan con el oxígeno para formar radicales peróxidos ($ROO\cdot$), que a su vez estos reaccionan con el polímero ($R-H$) generando radicales del polímero ($R\cdot$) e hidroperóxidos ($ROOH$). Los hidroperóxidos pueden ser descompuestos en grupos alcoxi ($RO\cdot$) y radicales hidroxilos ($HO\cdot$), además pueden seguir reaccionando perdiendo propiedades físicas.

El proceso de foto-degradación está ilustrado en la *Figura 1.1* (M.Guo 2005)

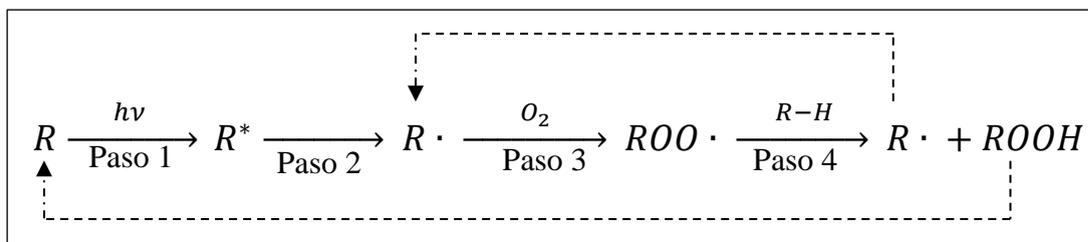


Figura 1.1 Proceso de fotooxidación

El proceso de foto-oxidación actúa fuertemente sobre las propiedades físicas de los filmes y debe ser frenado. Este proceso es interrumpido gracias a la acción de los ya anteriormente citados aditivos químicos.

1.2.2 Antioxidantes (AOs)

La estabilización del PE es esencial para prevenir la degradación por oxidación. Los antioxidantes frenan la reacción de propagación del radical libre que rompe las cadenas de polímeros.

Dentro de este grupo se distinguen dos tipos; antioxidantes primarios, que consumen los radicales libres, y antioxidantes secundarios, que reaccionan con las especies de hidroperóxido durante la oxidación previniendo la degradación del polímero (Tolinski 2015). A continuación, se aportan más detalles de cada uno de los tipos de antioxidantes.

1.2.2.1 Antioxidantes primarios

Los AOs primarios estabilizan los radicales libres donando un átomo de hidrógeno, es decir, emparejando al electrón del radical y provocando que este vuelva a ser estable. El AO se convierte en un radical pero, debido a su estructura, este es más estable que los demás radicales e impide a la cadena de la reacción que continúe su propagación. Los AOs primarios actúan de manera muy similar a los productos de auto-oxidación, incluyendo a otros radicales que se han combinado con átomos de oxígeno (radicales alcoxi o peróxido). Los tipos de antioxidantes primarios son:

- **Antioxidantes fenólicos:** son los antioxidantes primarios más populares. También denominados “obstaculizadores” porque cada molécula del grupo hidroxilo (OH) está unida a un anillo fenólico estabilizado estéricamente. Su estructura permite a la molécula donar su grupo OH a radicales libres, transformando estos en estables. Este radical fenóxido previene la iniciación de nuevos radicales en el polímero.

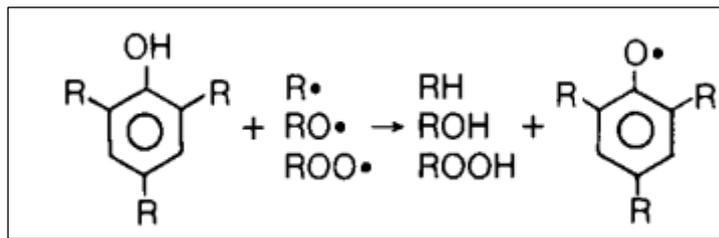


Figura 1.2 Reacción de estabilización de un AO primario

Los antioxidantes fenólicos presentan una gran volatilidad a altas temperaturas. Debido a esto, se utilizan únicamente aquellos con un alto peso molecular (entre 200 hasta 1000 g/mol) ya que así esta se reduce.

Por otra parte, y a causa de la notable susceptibilidad a la oxidación del PE, estos antioxidantes suelen añadirse al polímero hasta porcentajes de un 0,5 % en peso. Sin embargo, los AOs fenólicos pueden ser también oxidados si son expuestos a contaminantes de óxidos de nitrógeno o radiación gamma. A altas temperaturas reaccionan con el oxígeno creando radicales peroxi que causan degradación. También los catalizadores ácidos de soporte metálico pueden oxidar a los antioxidantes fenólicos, por ello estos van siempre acompañados de hidrotalcitas antiácidas o estearato de calcio y zinc.

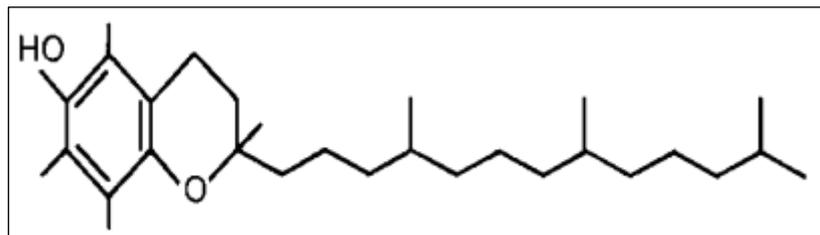


Figura 1.3 Estructura molecular de un AO primario fenólico

- **AOs alternativos:** Con el fin de proporcionar estabilidad al procesamiento de masa fundida se incluye la vitamina E natural o sintética (α -tocoferol en su forma activa). Son ampliamente utilizados como una alternativa segura para el envasado de productos de salud, alimentos y aplicaciones de contacto humano.

La vitamina E es un AO fenólico de acción rápida que se estabiliza a través de un mecanismo de reacción complicado. Es más caro que otros AO fenólicos, aunque puede ser utilizado en concentraciones más bajas (0.025% o menos).

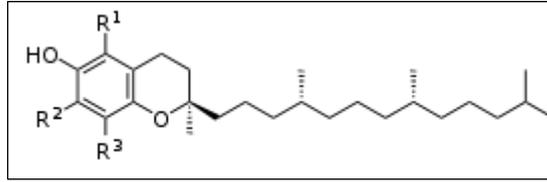


Figura 1.4 alfa-tocoferol

La vitamina E natural tiene una estructura química que es mucho más eficiente a la hora de atrapar el radical que la estructura fenólica. Por lo tanto, puede ser utilizado en aproximadamente un cuarto de la carga de fenólicos estándar, y resiste a las temperaturas típicas del proceso de fusión de PE y PP (por encima de 280 ° C). Sin embargo, su tendencia a la oxidación, que provoca que el material se decolore (color amarillo), hace necesaria la adición de un fosfito AO secundario que ayude a contrarrestar el efecto de este cambio de color.

- **Los estabilizantes libres de fenol:** la principal ventaja de este tipo de estabilizantes es que presentan los beneficios de AOs de base fenólica pero sin las amenazas de decoloración por el desvanecimiento del gas. Están basados en químicas de aminas impedidas que sirven como eliminadores de radicales libres y son conocidos como estabilizadores de luz de amina impedida (HALS). Los HALS actúan como un AO más efectivo a bajas temperaturas que los fenólicos. Sin embargo, durante el envejecimiento, estos provocan una disminución gradual en las propiedades mecánicas del material, particularmente en PP.
- **AO basados en lactonas (benzofuranonas) o hidroxilaminas:** Se encargan de eliminar radicales libres y utilizados en combinación con AO fenólicos reducen la decoloración del material plástico.

Las lactonas son menos sensibles a las variaciones de temperatura en el proceso de fundido. La estabilización de los AO de lactona es eficiente porque esta dona hidrógeno directamente al radical libre de carbono ($R \bullet$), como se muestra en la *Figura 1.1*. Esto reduce la cantidad total de AO primarios necesaria para

estabilizar los radicales peroxi ($\text{ROO}\cdot$), que de otro modo se formarían. Por lo tanto, ha quedado demostrado que las lactonas detienen la autooxidación antes de que esta tenga la oportunidad de comenzar. Otra característica de las lactonas es que pueden donar átomos de hidrógeno a los radicales fenoxi para "regenerar" el AO fenólico en el sistema, permitiendo que este AO continúe protegiendo el polímero a largo plazo. Lo cual puede tener importantes beneficios.

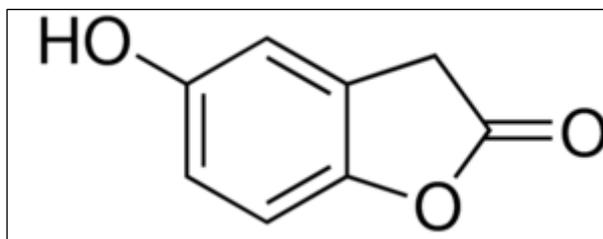


Figura 1.5 5-hidroxi-2-(3H)-benzofuranona

1.2.2.2 Antioxidantes secundarios

La reacción de propagación de la autooxidación crea hidroperóxidos (ROOH), especies relativamente inestables que deben ser estabilizadas por AOs en forma de alcoholes más estables (ROH). Los AOs secundarios descomponen estas especies permitiendo que se oxiden (tomando el oxígeno del ROOH). También son a menudo denominados "sinergistas" y la combinación de estos con los AO primarios mejora en gran medida la protección que recibe el polímero. Los AO secundarios ofrecen una rentabilidad mayor al permitir reducir la cantidad necesaria de AO primarios, que son más caros. Podemos distinguir varios tipos de antioxidantes secundarios:

- **Los AO basados en fosfito:** soportan el procesamiento de masa fundida al aceptar átomos de oxígeno de hidroperóxidos, convirtiéndose ellos mismos en fosfatos y dejando atrás especies estables de alcohol. Sin embargo, son susceptibles a las reacciones con el agua (hidrólisis) ya que forman ácidos, causando cambios en el flujo de fusión, manchas negras y corrosión. También existe el riesgo de que los AO basados en fosfito se descompongan en moléculas más pequeñas capaces de

migrar a través de la matriz, cosa que no es nada deseable en envases de alimentos, tuberías de agua y aplicaciones similares.

En consecuencia, diferentes tipos de fosfitos están disponibles con estructuras moleculares voluminosas que dificultan sus átomos de fósforo y resisten la hidrólisis. Los fosfitos con el mayor contenido en fósforo son más activos y proporcionan una mayor estabilidad al proceso que aquellos de bajo contenido en fósforo.

En combinación con AO primarios en poliolefinas, los fosfitos ayudan a retener las propiedades de flujo de fusión y estabilidad del color mediante repetidas pasadas de procesamiento. Es decir, combinándolos estos actúan mejor de lo que cada antioxidante lo haría de forma aislada. Esto ayuda a limitar drásticamente la cantidad de AO primario que se consume durante el procesamiento. Además, los fosfitos y los AO fenólicos impedidos se pueden combinar como mezclas para facilitar la procesabilidad y la alimentación del PE.

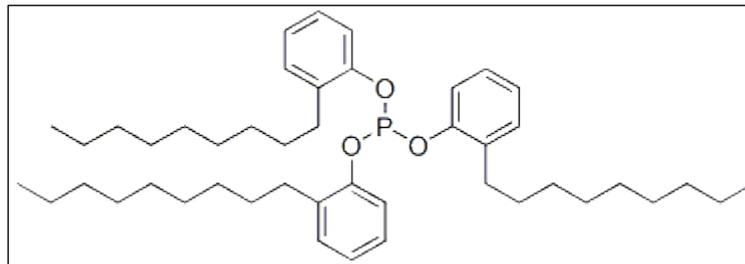


Figura 1.6 Tris(nonylphenyl)phosphite (TNPP)

El TNPP (Figura 1.6) es uno de los estabilizadores tipo fosfito más antiguo y utilizado para materiales poliméricos. Su forma líquida tiene un coste económico muy inferior a otros fosfitos sólidos y, además, facilita la tarea de la procesabilidad del plástico. Por ello es ampliamente utilizado en LLDPE en bolsas y plásticos de embalaje de comida.

- **Los AO basados en tioéster:** son AO secundarios a base de azufre. También pueden denominarse “tiosinergistas” cuando se combinan con AO primarios. Al igual que los fosfitos, los tiosinergistas transforman los grupos peróxido reactivos en alcoholes, apoyando la estabilización térmica a largo plazo. Por ejemplo, el Tiodipropionato de distearilo (DSTDP) combate el envejecimiento por calor a largo plazo, cuando se usa

en combinación con un AO primario fenólico impedido. Sin embargo, los AO a base de azufre suelen ser menos utilizados que los fosfitos debido a los fuertes olores que provocan.

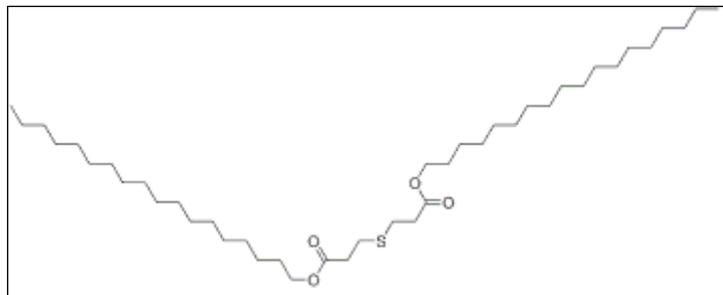


Figura 1.7 Tiodipropionato de distearilo (DSTDP)

1.2.3 Fotoestabilizadores UV

La fotoestabilidad se puede lograr mediante la adición de químicos especiales, estabilizadores UV o absorbentes UV que deben ser ajustados a la naturaleza de la matriz polimérica y a la aplicación específica considerada (Tolinski 2015).

1.2.3.1 Pigmentos UV

Junto con los estabilizantes UV y absorbentes en forma de relleno de la luz UV se encuentran los pigmentos cuya función es estabilizar y absorber los rayos UV y posteriormente convertirlos en calor. Sin embargo, estos son los menos eficaces de entre todos los aditivos UV. Sus principales ventajas son su bajo costo, su estabilidad y su simplicidad en aplicaciones opacas o semitranslúcidas.

Los pigmentos UV son pigmentos inorgánicos tales como el dióxido de titanio, óxido de zinc y cerio y óxidos de hierro que bloquean y dispersan la luz UV y / o convierten la energía UV en calor. Estas preparaciones de pigmento no emigran a través de la resina como si lo hacen muchos UV orgánicos. El TiO₂, en particular, se utiliza a menudo por sus cualidades reflectantes o dispersantes, que impiden a la luz UV llegar a los cromóforos muy por debajo de la superficie del producto de la resina. Dependiendo del tamaño de partícula y las características de absorción deseadas, se utilizan en una mayor o menor concentración en peso para la resistencia a los rayos UV.

Generalmente las partículas más pequeñas de relleno no aglomerado son las más efectivas para bloquear los rayos UV. Por ejemplo, según lo informado por el proveedor de pigmento *Croda*, el TiO₂ a 200 nm la barrera contra los rayos UV es casi inexistente y tiene una absorción deficiente, en comparación con los grados “ultrafinos” de 100 nm que proporcionan una mayor absorción de rayos UV y permiten una mayor visibilidad de la luz ser transmitido (aumentando la transparencia).

Una alternativa al TiO₂ es el óxido de zinc (ZnO), que proporciona menos absorción sobre el espectro UV pero no actúa como catalizador en las reacciones químicas como lo hace el TiO₂, por lo que es más recomendable en aplicaciones a largo plazo. Estos aditivos se suministran en forma de líquido, concentrado y masterbatch.

1.2.3.2 Negro de carbón

El negro de carbón es uno de los más eficientes absorbentes. Se compone de partículas muy finas fusionadas para formar agregados primarios y contiene diferentes grupos funcionales como carbonilo, hidroxilo, quinona, éter, etc. Este fotoestabilizador absorbe los rayos UV de manera más efectiva que los pigmentos convencionales. Su eficiencia en el proceso de estabilización UV aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye. La concentración óptima de negro de carbón es del 3 al 5%. Si la concentración supera el 5% el polímero pierde su resistencia a la tracción y otras propiedades mecánicas.

El negro de carbón absorbe todas las longitudes de onda de la luz UV y las convierte en calor, bloqueando al mismo tiempo de forma física la penetración UV.

Para la efectividad de estabilización UV existen varios grados de negro de carbón que puede ser clasificados según su pureza, según cómo afectan al gusto y olor, su tamaño de partícula, la facilidad de dispersión en el polímero y su absorción de humedad en el compuesto, que puede causar defectos en el producto final.

1.2.3.3 Filtros UV

Los filtros UV presentan ciertas ventajas y también algunos inconvenientes. Como aspecto negativo podemos señalar que estos pueden reflejar la luz dañina cerca de la superficie, concentrando la energía en la resina y causando la degradación de dicha superficie. Sin embargo, varios pigmentos o rellenos UV pueden ser combinados con

estabilizadores de luz orgánicos más eficientes ofreciendo una mayor protección y evitando el desvanecimiento del pigmento.

Por otro lado, algunos estudios han demostrado que estos rellenos son más efectivos para retener el brillo y el impacto que los absorbentes UV orgánicos. Lo complica su utilización es el hecho de que algunos rellenos pueden desactivar los estabilizadores orgánicos o interactuar negativamente con ellos.

1.2.3.4 Absorbentes orgánicos UV

Diversas moléculas orgánicas absorben longitudes de onda UV en distintos grados a través del espectro de la radiación UV que alcanza la superficie de la tierra. Los UVAs orgánicos son transformados por los rayos UV en especies excitadas que manejan la energía UV que absorben de los protones y del reordenamiento molecular. Durante el proceso, los electrones son desplazados por los rayos UV para crear un tautómero de la molécula absorbente, es decir, la energía se libera en forma de calor y los electrones vuelven a la forma original de absorción UV. Los absorbentes orgánicos son efectivos, pero se degradan con el tiempo perdiendo eficacia. Los UVAs utilizados en poliolefinas están basados en anillos de benceno y caben ser destacados los siguientes:

- **Benzofenonas** que absorben los rayos UV de longitudes de onda de 230 a 390 nm y en la industria son conocidos como UVA-1.

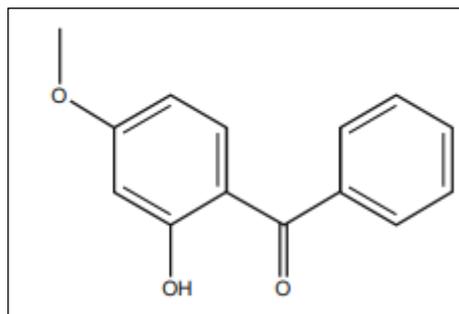


Figura 1.8 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona

- **benzotriazoles** (UVA-2 y UVA-3) son un tipo de UVA especialmente complicados de fabricar que absorben los rayos UV de forma más fuerte que las benzofenonas, especialmente en longitudes de onda que van de 280 a 390 nm.

- **triazinas** (UVA-4), que ofrecen estabilidad UV a largo plazo, especialmente cuando son combinadas con HALS (Estos están sustituyendo al uso de benzofenonas y benzotriazoles).

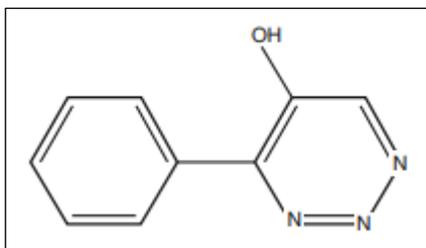


Figura 1.9 Hidroxifeniltriazina

La efectividad de estos UVAs puede ser medida con la ecuación de Lambert-Beer ($A = \epsilon bc$) en la que la absorbancia (A) es el producto de la capacidad de absorción de la molécula (ϵ), la longitud de la trayectoria de la luz (b), y la concentración de UVA (c).

Al igual que sucedía con otros aditivos orgánicos, los UVA de bajo peso molecular pueden ser absorbentes efectivos, pero tienen una alta volatilidad y pueden perderse durante el procesamiento o incluso también más adelante. Aunque los UVA de mayor peso molecular tienen una baja volatilidad a altas temperaturas y proporcionan un buen color, solo ofrecen un margen muy pequeño de absorción.

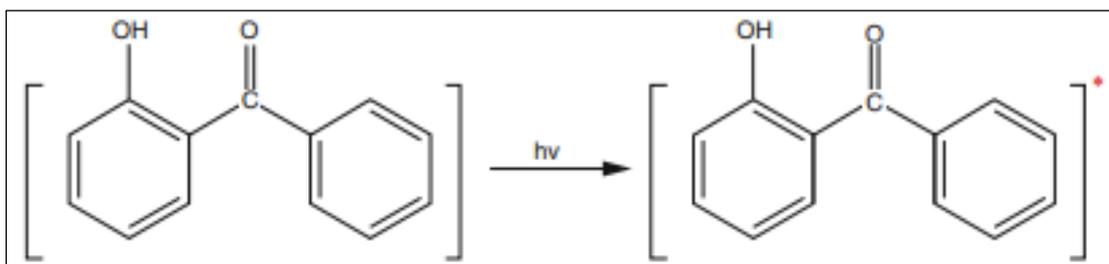


Figura 1.10 Excitación del *o*-hidroxibenzofenona con radiación UV

1.2.3.5 Quenchers y descomponedores de peróxido

Algunas moléculas pueden ayudar a absorber la energía UV indirectamente desactivando las moléculas que son vulnerables a la luz UV. Estos aditivos están basados en complejos de níquel orgánico y pueden producir un color indeseado.

Los quenchers de níquel son recientemente utilizados con menos frecuencia debido a la preocupación por el aumento de los metales pesados en el medio ambiente. No obstante, pueden potenciar los efectos de otros estabilizantes UV en el compuesto.

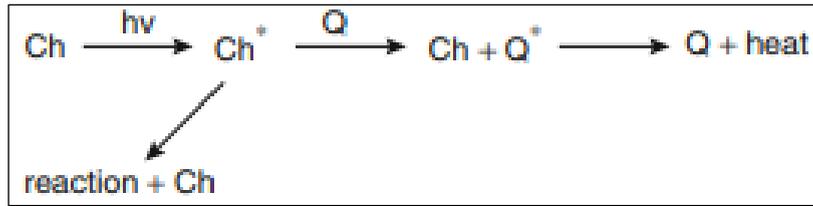


Figura 1.11 Mecanismo general de un quencher

Existen además otros aditivos secundarios que pueden usarse para reaccionar con los hidroperóxidos creados por los rayos UV durante ciclo de degradación. Los hidroperóxidos crean radicales libres cuando se exponen a la luz, provocando cambios indeseados en el esqueleto molecular de la poliolefina. Estos son desactivados por agentes como antioxidantes secundarios, compuestos organofosforados que descomponen los hidroperóxidos en inocuos alcoholes.

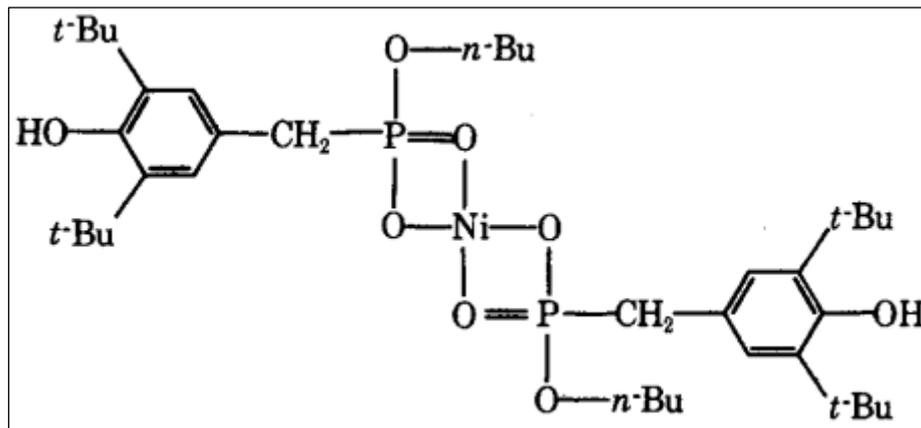


Figura 1.12 nickel(II) bis(butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate)

1.3 Hidróxidos dobles laminares (LDH)

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son una clase de arcillas aniónicas cuya estructura se basa en capas tipo brucita. La sustitución de algunos de los cationes divalentes M^{2+} en las capas de brucita por cationes trivalentes M^{3+} generan láminas de carga positiva. La carga positiva se equilibra por intercalación de aniones en capas hidratadas entre estas láminas. Los LDHs pueden ser representados por la fórmula general $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}] \cdot y H_2O$.

Tabla 1 Radio iónico de varios cationes

M^{2+}	Radio (nm)	M^{3+}	Radio (nm)
Fe	0.061	Al	0.054
Co	0.065	Co	0.055
Ni	0.069	Fe	0.055
Mg	0.072	Mn	0.058
Cu	0.073	Ga	0.062
Zn	0.074	Rh	0.067
Mn	0.083	Ru	0.068
Pd	0.086	Cr	0.069
Ti	0.086	V	0.074
Cd	0.095	In	0.08
Ca	0.1	Y	0.09
		La	0.103
V^{4+}	0.058		
Ti^{4+}	0.061	Li^+	0.076
Sn^{4+}	0.069	Na^+	0.102
Zr^{4+}	0.072		

Las identidades M^{2+} y M^{3+} representan a cualquier catión divalente o trivalente siempre y cuando no sea muy diferente al catión Mg^{2+} . Este hecho puede ser observado en mayor detalle en la *Tabla 1*.

El anión de capa intermedia (A^{n-}) puede ser tanto orgánico como inorgánico y el valor del coeficiente estequiométrico (x) puede variar a lo largo de un amplio rango, dando lugar a una gran clase de materiales isoestructurales. Muchos de estos minerales se encuentran nombrados en la *Tabla 2*.

Una de las características más atractivas de los LDHs es la flexibilidad en la composición química que permite tener una gran variedad de propiedades según el anión que queramos introducir entre sus láminas (Xiaoxiao Guo 2010).

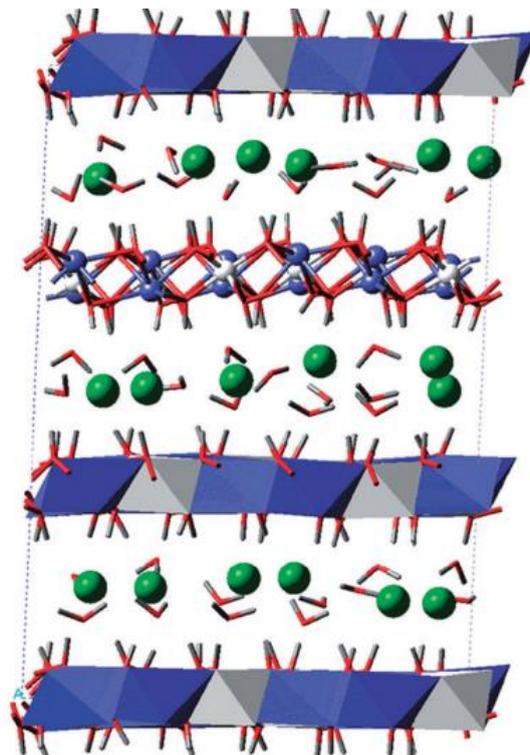


Figura 1.13 Estructura en 3D de la hidrotalcita clorada

En la *figura 1.13* tenemos representada la estructura en 3D de una hidrotalcita clorada. Las bolas verdes representan el anión cloruro (Cl^-), los palos verdes al O del agua o OH, los palos blancos son H del agua o OH, el octaedro gris es el Al y el octaedro azul el Mg.

Tabla 2 Minerales compuestos por LDHs

Nombre común	Composición Química	Sistema de cristalización	a*(Å)	c*(Å)
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	6.13	46.15
Manaseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal	6.12	15.32
Piroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Trigonal	6.19	46.54
Sjögrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Hexagonal	3.113	15.61
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	6.18	46.38
Barbetonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal	6.17	15.52
Takovita	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	3.028	22.45
Revesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	6.614	15.54
Desautelsita	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	6.23	46.78
Motukoreaita	$NaMg_{19}Al_{12}(OH)_{54}(CO_3)_{6.5}(SO_4)_4 \cdot 28H_2O$	Trigonal	9.172	33.51
Wermlandita	$Mg_7AlFe(OH)_{18}Ca(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Trigonal	9.303	22.57
Meixnerita	$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	Trigonal	3.046	22.93
Coalingita	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	Trigonal	3.12	37.4
Cloromagalumita	$Mg_{3.55}Fe_{0.27}Na_{0.05}Al_{1.93}Fe_{0.07}Ti_{0.01}(OH)_{12}Cl_{1.48}(0.5CO_3)_{0.24} \cdot 2H_2O$	Hexagonal	5.29	15.46
Honesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4H_2O$	Trigonal	3.083	26.71
Lowaita	$Mg_4Fe(OH)_{10}Cl \cdot 3H_2O$	Trigonal	3.118	24.11

1.3.1 Métodos de preparación.

Los LDHs pueden ser encontrados en la naturaleza en forma de minerales. Además, existe la posibilidad de que posteriormente sean sintetizados en laboratorio.

Los minerales naturales que contienen LDHs son el resultado de someter a la intemperie basaltos o debido a la precipitación en fuentes de aguas salina.

- **Síntesis directa por coprecipitación:**

Se trata del método más usado en la preparación de LDHs. Implica la nucleación y el crecimiento de la capa de hidróxido metálico mezclando una solución acuosa que contiene las sales de dos iones metálicos en presencia del anión deseado junto con una base. El hidróxido de sodio al 50% es particularmente útil para ello, puesto que mantiene el efecto del ion común evitando así la aparición de carbonatos.

Por otra parte, se ha demostrado que los LDHs forman preferiblemente una mezcla de hidróxidos metálicos individuales. Generalmente lo hacen a través de un intermedio de hidróxido de aluminio ya que el catión de este elemento es trivalente. Las variaciones de este método incluyen una valoración a pH constante o variado y la precipitación en una disolución amortiguadora.

Este tipo de técnicas solo pueden ser utilizadas si el anión de la capa intermedia deseado se mantiene al menos tan apretado como el contraión del metal de las sales utilizadas. Por ello, los cloruros metálicos y los nitratos son ampliamente utilizados mientras que los sulfatos se deben evitar para este uso. Además, se ha de comprobar que el anión, al ser incorporado en la hidrotalcita, no forme sales insolubles con los cationes constituyentes. Por ejemplo, los fosfatos de LDH no pueden ser preparados por este método.

- **Coprecipitación en soluciones no acuosas:**

La mayoría de las reacciones por precipitación tienen lugar en medios acuosos. Sin embargo, Gardner describió la formación de LDHs en soluciones de alcoholes para formar mezclas de alcóxidos (anión inorgánico) intercaladas en LDHs. La dispersión de este material en una solución acuosa durante todo un día conduce a la hidrólisis del anión alcóxido y a la formación de una suspensión transparente de LDH que, una vez seca, forma una fina película. Por lo tanto, este método de preparación se puede usar para formar arcillas aniónicas pilares que se pueden usar como precursores para la preparación de filmes transparentes de LDH (Gardner 2001).

- **Intercambio iónico de un LDH precursor**

Los aniones de las capas interlaminares de la hidrotalcita son intercambiables y presentan el siguiente orden de preferencia:



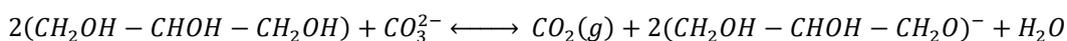
Esta ordenación se produce como consecuencia de la carga, la densidad de carga y los enlaces por puentes de hidrógeno. Generándose la particularidad de que el anión más débil puede ser sustituido por uno más fuerte, lo que hace mucho más simple el acople por agitación del LDH en una disolución que presente un exceso del anión que se desea introducir.

Las hidrotalcitas cloradas y nitradas son las más utilizadas para este proceso. Los aniones orgánicos e inorgánicos tienen diferentes tamaños, formas y cargas, pero también son intercalados en LDH usando este simple método.

Sin embargo, hay importantes restricciones en el uso de esta técnica. El área mínima por unidad de carga del anión incorporado no debe ser mayor que el área por unidad de carga de la lámina de LDH, en caso contrario la incorporación no tendrá lugar.

- **Intercambio con glicerol**

Este método es una variación de la reacción de intercambio iónico de un LDH precursor. Sin embargo, esta introduce glicerol a una solución de LDH carbonatado. El glicerol penetra en la capa intermedia decreciendo el efecto de los enlaces por puentes de hidrógeno que existen entre los aniones CO_3^{2-} y las láminas de hidróxido.



Estas reacciones han sido llevadas a cabo usando diferentes condiciones de temperatura. La reacción a temperatura ambiente muestra solo un ligero incremento del espacio basal, en cambio a una elevada temperatura se consigue un gran incremento del espacio basal. (Hansen 1991)

- **Preparación de LDH desde Óxidos e Hidróxidos**

Hay dos métodos principales para la preparación de LDHs desde óxidos e hidróxidos. El primero se realiza mediante neutralizadores de acidez: la reacción comienza con la hidratación de los óxidos del metal o hidróxidos del metal en presencia de un anión. El segundo método utiliza el “efecto memoria” característico de las hidrotalcitas. Este

método está basado en la calcinación de la hidrotalcita para posteriormente volverla a hidratar obteniendo óxidos amorfos en presencia del anión deseado (Morioka 1995).

- **Preparación de LDHs por el método Sol-Gel**

Este proceso implica la formación de una suspensión coloidal móvil (sol) que luego gelifica (se forma un gel) debido a la reticulación interna. Los materiales preparados por este método exhiben buena homogeneidad, buen control de la estequiometría y una alta porosidad.

La preparación del LDH es el resultado de la hidrólisis y la polimerización de una solución de metales alcóxido. Los alcóxidos son disueltos en primer lugar en un disolvente orgánico y posteriormente se les va añadiendo agua de forma progresiva causando la unión. Mg/Al LDH. El más conocido de entre los que se pueden obtener mediante esta técnica presenta unas relaciones de Mg/ Al cercanas a 6, comparadas a las relaciones de 2 o 3 de los LDHs obtenidos por otros métodos. (Lopez 1996)

1.3.1 Aplicaciones

Los LDHs tienen numerosas aplicaciones. Pueden ser utilizados como aditivos en polímeros, como precursores de materiales magnéticos en biología y medicina y en catálisis y en remediación ambiental. Así mismo también pueden ser empleados en células solares y sensores de gas.

La fabricación de filmes ha sido uno de las áreas químicas en las que más ha crecido el uso de los LDHs. Varios estudios han perseguido la introducción de cristales de LDH en matrices poliméricas o filmes sobre diversos sustratos con el fin de desarrollar aplicaciones novedosas como catalizadores heterogéneos, recubrimientos anticorrosivos para metales, electrodos modificados con arcilla., componentes en dispositivos ópticos o magnéticos y sensores (D. G. Evans 2005).



Figura 1.14 Aplicaciones LDHs

1.4 Blanqueante óptico

Los blanqueantes ópticos (FWAs) son compuestos orgánicos fluorescentes capaces de alterar las propiedades visuales de los polímeros. Estos agentes son utilizados desde hace décadas para mejorar el color de varios tipos de plástico debido a que son capaces de aumentar la cantidad de luz azul reflejada, enmascarando el color amarillento y proporcionando un color blanco brillante. (Schmitt 2003)

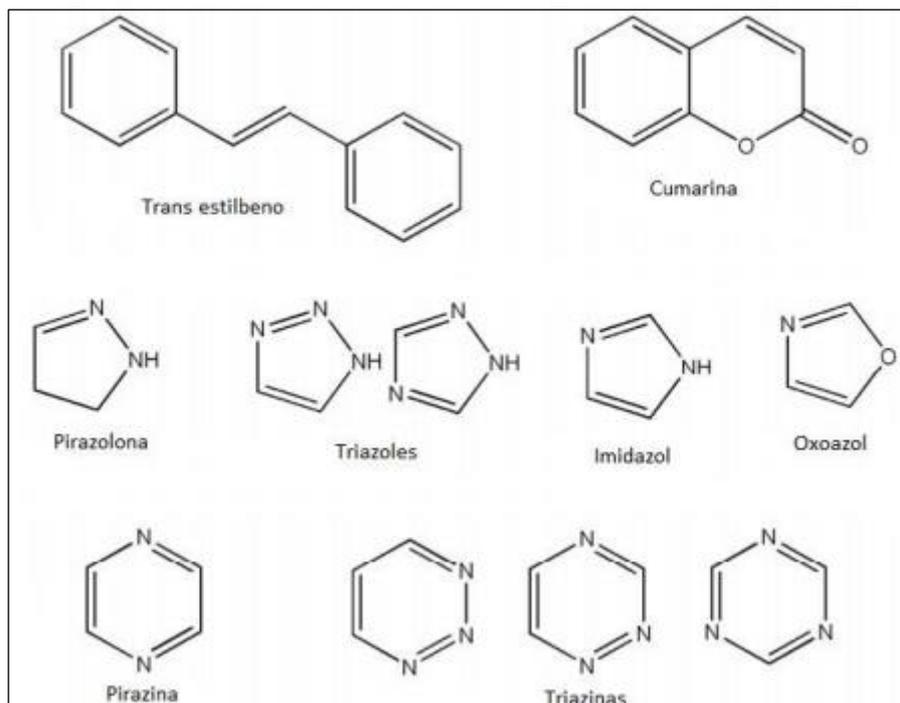


Figura 1.15 Agentes blanqueantes

En cuanto a sus propiedades ópticas, cabe destacar su buena absorción de la luz en el espectro ultravioleta (320-400 nm) y su emisión de luz azul en el espectro visible (400-480 nm). Este mecanismo implica la excitación de la molécula del blanqueante por la acción de la luz UV aumentando así su nivel energético hacia uno superior (excitado). Al volver esta molécula a su estado electrónico original más bajo, libera energía en forma de fluorescencia.

Cuando un blanqueante óptico es añadido al plástico se produce un aumento significativo de la refracción de la luz.

1.4.1 Requisitos físicos

Aquellos requisitos físicos que deben tener los blanqueantes ópticos para ser efectivos deben ser:

1. Los blanqueantes deben absorber el máximo de luz UV posible y ser de un color inherente. Esto significa que la absorción máxima debe estar entre 350-375 nm y la banda de absorción debe decrecer gradualmente hasta cerca de los 400 nm.
2. La fluorescencia debe ser tan intensa como sea posible y producir el máximo de blancura. La fluorescencia máxima debe estar entre 415 y 445 nm dependiendo de la escala (violeta-azul a verde-azul) y la banda de fluorescencia debe decrecer lo más rápido posible.
3. La distribución del blanqueante en el sustrato debe ser monomolecular, incluso a grandes concentraciones.

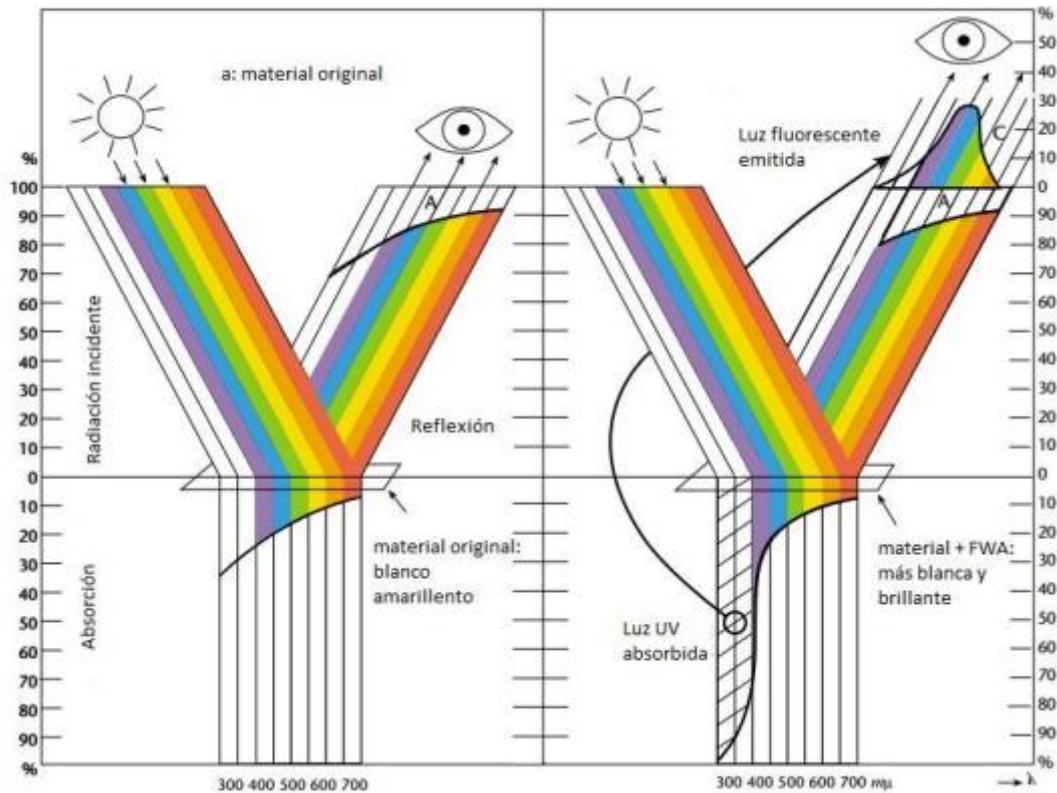


Figura 1.16 Diferencias del espectro de luz emitida entre un material con y sin blanqueante óptico

1.4.2 Incorporación y porcentajes en polímeros

La principal desventaja que presentan los blanqueantes ópticos es su elevado precio. Por este motivo son utilizados en cantidades muy pequeñas que garanticen su viabilidad económica. Las concentraciones varían desde las 5 a las 400 partes por millón (ppm). Sin embargo, los polímeros naturales requieren de una cantidad menor, de entre 5 y 10 ppm, mientras que los polímeros tintados requieren de aproximadamente 250 ppm. Este tipo de polímeros tintados necesitan de una cantidad más elevada debido a los colorantes, como por ejemplo el óxido de titanio, que también compiten por la luz UV. Los polímeros reciclados al ser descoloridos requieren una alta concentración (400 ppm) de blanqueante. (Anliker 1973)

Para controlar el gasto en blanqueantes se utilizan porcentajes desde un 0,5 al 10 % en peso y vienen adicionados en masterbatch . El masterbatch es una mezcla de aditivos (normalmente en forma de polvo) que quedan dispersados dentro de una matriz polimérica como la granza. Su utilidad radica en que facilitan la manipulación del material, no manchan y no presentan volatilidad.

Así mismo, cabe señalar que a menor tamaño de partícula, mayor será la rapidez con la que se produzca la disolución del absorbente en la matriz polimérica. Si el blanqueante no es capaz de disolverse debido al tamaño de partícula o al tiempo de residencia en la extrusora, el ciclo de vida del material se reducirá drásticamente.

1.4.3 Usos de los blanqueantes ópticos

En un principio, los blanqueantes ópticos fueron únicamente utilizados en acabados textiles. Su aplicación en detergentes y distintos tipos de papel se produjo más tarde. Hoy en día también son empleados en plásticos, pinturas y masas de hilado de fibras.

Se calcula que el 40% de estos blanqueantes ópticos va destinado a la industria del detergente. Otras industrias como la del papel, la del textil y la de las fibras sintéticas tienen una cuota de uso del 30%, 25% y 5% respectivamente. (Hunger 2003)



Figura 1.17 Aplicaciones del plástico

La función principal de los FWAs en el proceso de lavado consiste en blanquear la carga de la tela y preservar el aspecto original de los artículos, manteniéndolos blancos y lavados. Esto es conseguido a través de una aplicación repetida.

Los blanqueadores fluorescentes utilizados en este proceso compensan la reducción de la blancura y además contribuyen a la prolongación de la vida útil del material textil.

En el caso del blanqueamiento textil existe total libertad a la hora de aplicarlo y el método de procesamiento se adapta al comportamiento óptimo del color del sustrato en el lavado.

Aunque la condición del baño de aplicación está predeterminada por la composición del detergente y la carga de suciedad de la ropa, que naturalmente varía de un lote a otro. El pH del baño de lavado es siempre neutro o básico y la temperatura del mismo no corresponde a una temperatura de teñido óptima.

Los tipos de FWAs utilizados en la industria de los detergentes se basan en cuatro estructuras: distirilbifenilo, estilbeno, cumarina y bis (benzoxazol).

- **Industria del papel**

Los blanqueantes más utilizados en la industria del papel son aquellos derivados del ácido diaminostilbeno disulfónico debido a su gran solidez.

La industria del papel requiere de FWAs para obtener un alto grado de blanqueamiento a un coste razonable, y este ahorro se maximiza si dichos FWAs son combinados con colorantes. Por último, cabe resaltar que los papeles se blanquean mediante la adición de FWAs a la pulpa y a la superficie revestimiento.

- **Industria Textil**

Los sustratos textiles de fibras naturales o sintéticas se encuentran contaminados en su estado natural por sustancias de diversos tipos que tienen un color amarillo. Este color es consecuencia del yeso y para destruir esta materia colorante amarilla de las fibras es necesario el uso de agentes de blanqueo químicos. (Gold 1971)

Para otorgar el color blanco es necesario teñirlo con un blanqueador fluorescente. Los FWAs utilizados en textiles pueden dividirse en tres grupos:

- Aquellos que contienen grupos de ácido sulfónico correspondientes a los tintes ácidos. Utilizados para algodón, lana y poliamidas.
- Blanqueadores catiónicos que se comportan de la misma manera que los colorantes básicos utilizados en las fibras de poliacrilonitrilo.
- Blanqueadores que no contienen grupos solubilizantes correspondientes a colorantes dispersos. Utilizados para fibras de poliéster y acetato secundario.

Cabe matizar que esta no es una división estricta, ya que los FWAs no iónicos también pueden blanquear el poliacrilonitrilo y la poliamida y ciertos FWAs catiónicos producen efectos sobre el poliéster.

- **Fibras sintéticas y plásticos**

En la industria dedicada a la fabricación de fibras sintéticas y plásticos no es posible utilizar el sustrato como disolvente, y por este motivo el blanqueador no puede ser aplicado en disolución como si sucede en la industria textil. En el caso de las fibras sintéticas, como la poliamida o el poliéster, producidas por el proceso de hilado por fusión, se pueden agregar los FWAs al inicio o durante el curso de polimerización o policondensación.

1.5 Métodos para la preparación de nanocompuestos.

Para el proceso de fabricación de nanocompuestos se emplean dos métodos distintos según el proceso de formación del compuesto: intercalación directa del polímero y polimerización in situ.

1.5.1 Intercalación directa

Este es el método más utilizado debido a su bajo coste y la enorme facilidad que ofrece para su producción a gran escala.

No obstante, también se presentan algunos inconvenientes derivados del comportamiento de las nanopartículas. Aquellas nanopartículas, que tienen alta tendencia a formar agregados, impiden realizar una dispersión homogénea sobre la matriz polimérica. A fin de contrarrestar estas limitaciones, es posible llevar a cabo varias acciones;

1. Realizar modificaciones superficiales o tratamiento químicos a los nanomateriales o polímeros para que puedan ser utilizados.
2. Modificar parámetros de síntesis como la temperatura, el tiempo, la velocidad de mezcla...etc.
3. Añadir dispersantes o tensioactivos.

En el método de intercalación directa los nanomateriales y polímeros son sintetizados antes de ser mezclados utilizando diferentes métodos, que vienen descrito a continuación:

- **Mezclado en disolución**

Este método se basa en la utilización de un disolvente que pueda disolver el polímero para ser dispersado en el nanomaterial. El disolvente puede ayudar a la movilidad de las cadenas del polímero que proveen la intercalación del polímero en las láminas del nanomaterial.

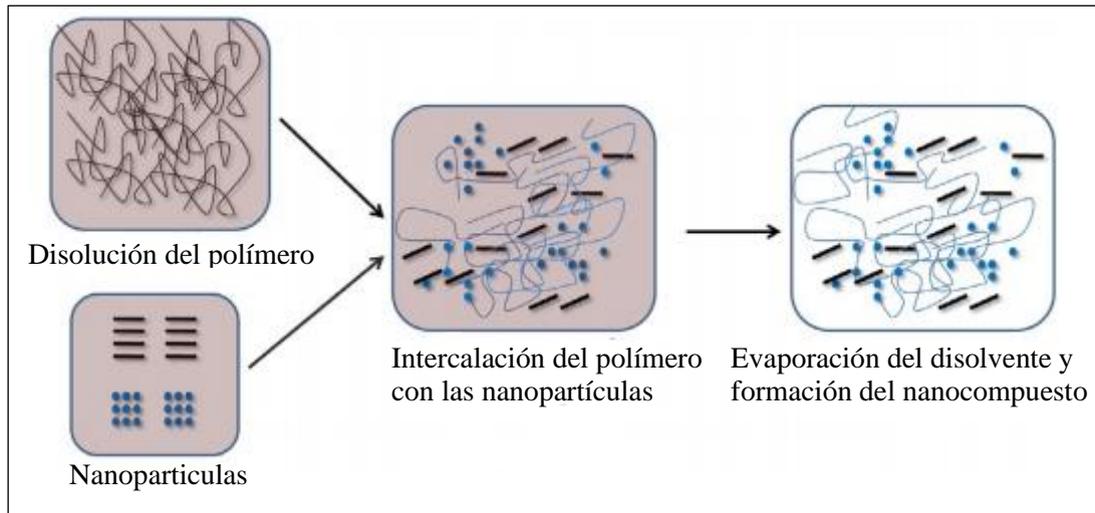


Figura 1.18 Proceso del mezclado en disolución

Cuando el polímero, el disolvente y el nanomaterial son fundidos entre las láminas del polímero mediante evaporación el disolvente es eliminado mientras que el polímero y el nanomaterial quedan intactos en la lámina, originando el nanocompuesto.

Este método puede ser utilizado en polímeros solubles en agua. Sin embargo, su principal desventaja es que requiere del uso de gran cantidad de disolventes orgánicos, que son caros y tóxicos.

- **Mezclado en fundido**

Con este método no se necesario usar ningún tipo de disolvente y el polímero y los nanomateriales son mezclados en estado fundido, por extrusión o inyección. El tratamiento térmico es el causante del movimiento de las cadenas del polímero y la formación de una masa fundida en las capas del nanomaterial. Este proceso acaba dando lugar a nanocompuestos de polímero intercalados.

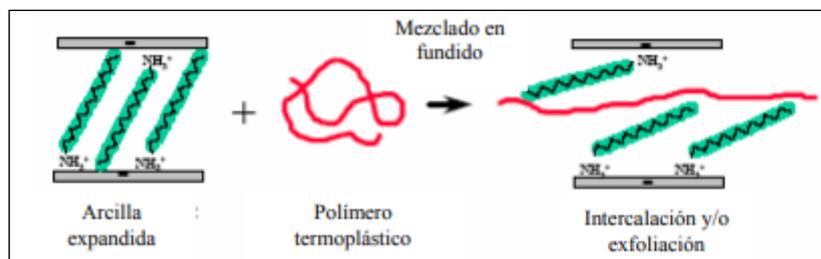


Figura 1.19 Proceso de mezclado en fundido

Este método es frecuentemente aplicado en nanocompuestos preparados a partir de polímeros termoplásticos que no pueden ser procesados ni por el método de

polimerización in situ ni por el método de mezclado en disolución. La desventaja de este proceso es que el uso de altas temperatura implica un cierto riesgo de dañar los materiales.

- **Tecnologías Sol-Gel**

En el método de Sol-Gel, la carga inorgánica se forma en solución acuosa o gel. El polímero se comporta como un agente de nucleación y puede propiciar el crecimiento de los cristales de la carga inorgánica. Después del crecimiento de los cristales, el polímero se intercala entre el nanomaterial y se produce la formación del nanocompuesto.

Es especialmente utilizado en la preparación de nanocompuestos dobles laminares. En cambio, no es aconsejable emplearlo en la síntesis de PNC debido a que la alta temperatura puede degradar los polímeros y causar la agregación de los nanomateriales.

- **Electrospinning**

Este método es el más utilizado para la producción de nanofibras. Entre sus ventajas se incluyen la sencillez, rapidez, versatilidad y su bajo coste. Además, permite el control del diámetro de la fibra.

El electrospinning se compone de tres partes; fuente de alto voltaje, tubo capilar con la disolución polímero/composite y un colector. Para ver las distintas partes de forma más detallada ver la *Figura 1.20* (Hari. K 2011).

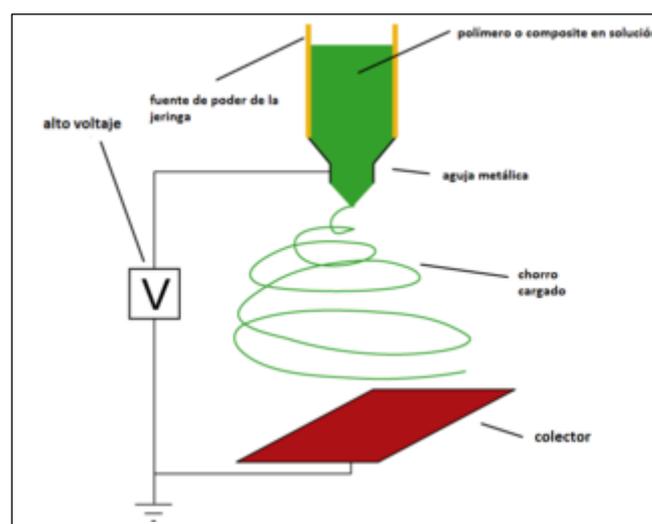


Figura 1.20 Esquema del proceso de electrospinning

Los parámetros que hay que tener en cuenta para obtener una buena efectividad en la producción de nanofibras son:

1. Las propiedades de la disolución (viscosidad, polaridad, tensión superficial...etc.)
2. Propiedades del polímero como la conformación de cadenas poliméricas.
3. La fuerza del campo eléctrico.
4. La distancia entre el spinneret y el colector.

- **Proceso de autoensamblaje**

El autoensamblaje es un proceso en el cual se produce la organización espontánea de las nanopartículas como unidades discretas. Los componentes son organizados ellos mismos dependiendo de la forma y función deseada. Este método es el más conocido y utilizado para la construcción de films de nanocompuestos.

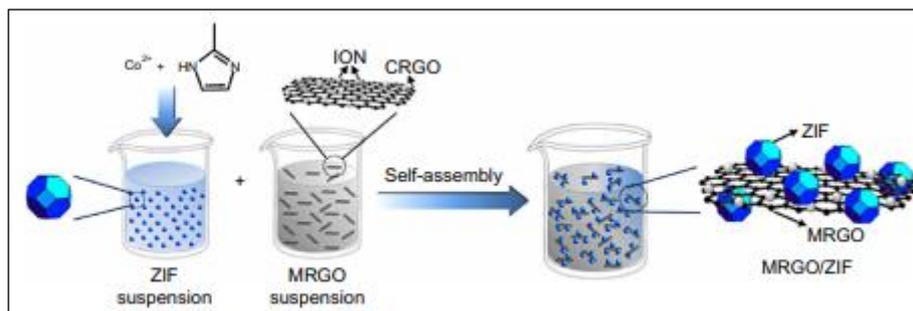


Figura 1.21 Esquema de la preparación de ZIF/MRGO (Lin, 2016)

1.5.2 Síntesis In situ

Mediante este método se combinan los precursores de los polímeros de nanocompuestos, iones metálicos para nanomateriales o monómeros para polímeros, con el fin de que se produzca la polimerización del monómero o la formación del nanomaterial. Las reacciones de polimerización o formación pueden ser catalizadas con calor, radiación o agentes precursores (Gizem. U 2011).

Se distinguen tres formas de llevar a cabo la síntesis in situ dependiendo del proceso y el material de fabricación:

1. El polímero y los precursores de los nanomateriales son utilizados como materiales de partida. Los iones metálicos como nanopartículas precursoras se mezclan con el polímero, posteriormente se aplica un líquido o gas que contiene S^{2-} , OH^- , Se^{2-} proveyendo a la síntesis in situ de las nanopartículas deseadas.

2. Se utilizan como material de partida solo agentes precursores de polímeros y nanomateriales. Generalmente las nanopartículas se dispersan en monómeros para evitar la aglomeración y mejorar la interacción entre el nanomaterial y el polímero. Acto seguido la mezcla total es polimerizada con el objetivo de facilitar la intercalación del polímero entre las láminas de los nanomateriales. Este método es de gran utilidad puesto que permite un exhaustivo control del tamaño del nanocompuesto.

3. Ambos precursores son utilizados como materiales de partida, produciéndose de manera simultánea las nanopartículas y el polímero.

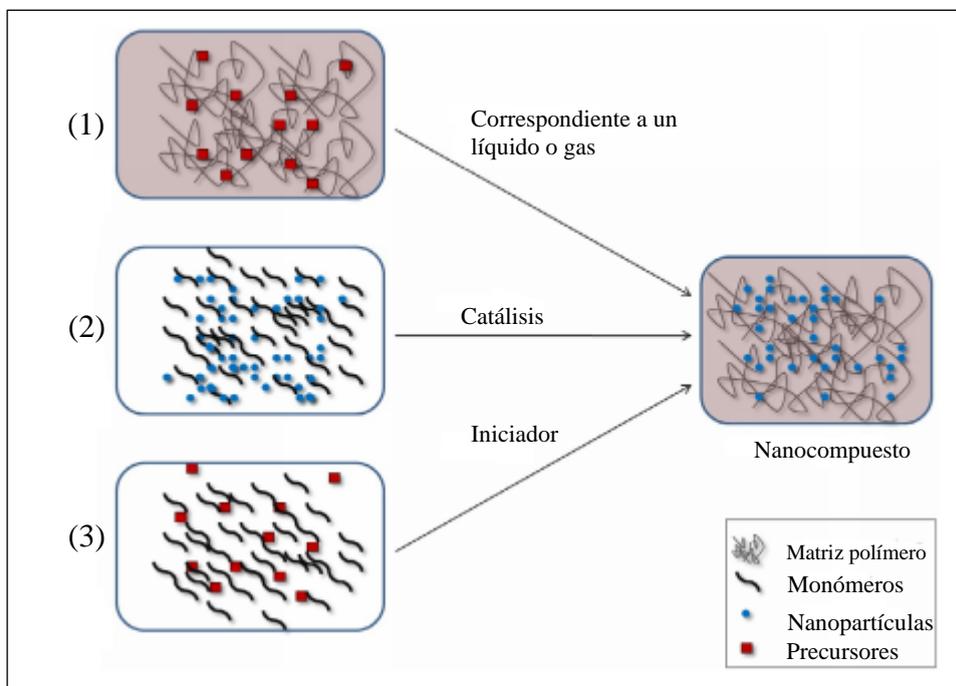


Figura 1.22 Métodos para la síntesis in situ. (1) Iones metálicos son mezclados con polímero (2) Monómeros de polímero como materiales de partida (3) Las nanopartículas y el polímero son preparados simultáneamente.

2 Objetivos

Los objetivos principales de este trabajo son:

1. Realizar la modificación química de hidróxidos dobles laminares.
2. Incorporar las hidrotalcitas modificadas en matrices termoplásticas.
3. Evaluar el efecto de la incorporación de las hidrotalcitas en el plástico.

3 Materiales y Métodos

3.1 Materiales

3.1.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno de baja densidad fue por primera vez producido en 1933 en Inglaterra por la empresa Imperial Chemical Industries (ICI) como resultado de aplicar una presión extrema durante la polimerización del etileno.

La clave para alcanzar este descubrimiento fue la contaminación del etileno con trazas de oxígeno. El oxígeno reacciona con el etileno produciendo peróxidos que, a consecuencia de las altas presiones, se descomponen en radicales libres que inician la polimerización del etileno. El polietileno fabricado era un material dúctil que fundía a 115 °C, lo que es conocido hoy como polietileno de baja densidad. (Brandrup 1999)

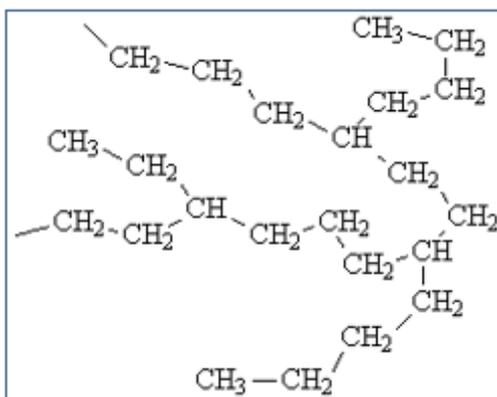


Figura 3.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)

3.1.1.1 Polimerización

El polietileno puede ser polimerizado de cuatro formas distintas según el tipo de mecanismo de poliadicción de cadenas: catiónica, aniónica, radical y catalítica. La mayor complejidad que presentan estos mecanismos radica en que las especies activas (radical, catión, anión y enlace carbono-metal) se encuentran inestabilizadas y son altamente reactivas. De hecho, cualquier inhibidor tiene un dramático efecto en la polimerización del etileno. (Peacock 2000)

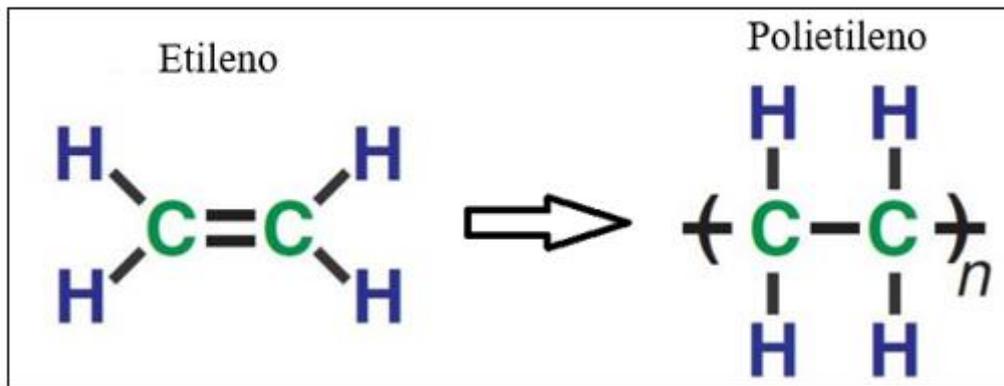


Figura 3.2 Polimerización del etileno

- **Polimerización catiónica**

Varios estudios han demostrado que la polimerización catiónica del etileno se produce gracias a ácidos fuertes de Lewis ([ej; BF_3], AlCl_3). Sin embargo, ninguno de ellos describe este tipo de polimerización y, por lo tanto, estos resultados pueden llegar a ser mal interpretados. Por un lado, puede producirse como una polimerización radical activada por el ácido de Lewis o bien como una polimerización catalítica.

Por otra parte, cabe señalar que el carbocatión primario da lugar a múltiples reacciones de reordenamiento y de eliminación. Debido a este hecho, la polimerización catiónica del etileno es altamente improbable. (Grau, 2010)

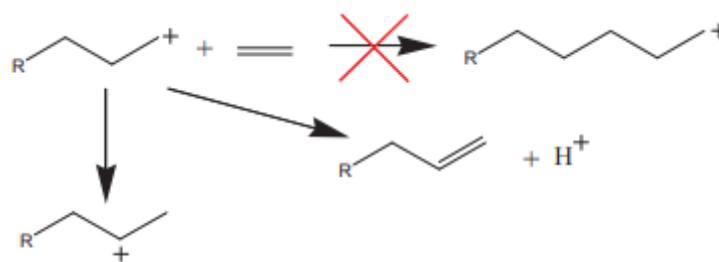


Figura 3.3 Reacción catiónica con el carbocatión 1-alkilo

- **Polimerización aniónica**

La polimerización aniónica del etileno es propuesta en “la reacción de Aufbau” como un mecanismo de oligomerización del etileno. Esta reacción fue descubierta por el científico alemán Karl Ziegler.



Figura 3.4 Reacción de propagación en una polimerización aniónica del etileno.

- **Polimerización de radical**

La polimerización de radicales es uno de los mecanismos más comunes de polimerización del etileno. Industrialmente este proceso requiere altas temperaturas (mayores de 100 °C) y altas presiones (mayores de 1000 bar).



Figura 3.5 Reacción de propagación de un radical de la polimerización de etileno.

- **Polimerización catalítica**

Con la polimerización catalítica del etileno se puede obtener diversos tipos de PE desde el polietileno de alta densidad hasta el de baja densidad. Normalmente las condiciones de reacción son a baja temperatura (menos de 100 °C) y a baja presión (menos de 50 bar).

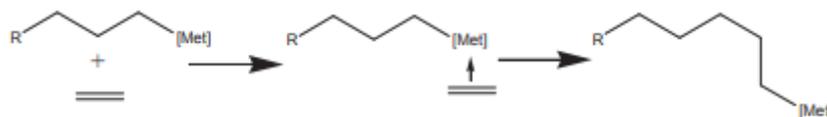


Figura 3.6 Polimerización catalítica

3.1.2 Hidrotalcita DHT-4A

La hidrotalcita utilizada en este trabajo está producida por la empresa Kisuma Chemicals. Esta empresa está especializada en la producción de hidrotalcita sintética, así como de magnesio sintético de la más alta pureza.

La hidrotalcita carbonatada utilizada (DHT-4A) con CAS: 11097-59-9 es capaz de absorber aniones equivalentes al 10% de su propio peso. Esto le permite minimizar las pérdidas de las propiedades en los polímeros. Además, al tener un tamaño de partícula muy pequeño permite la buena dispersión del polvo en la matriz polimérica.

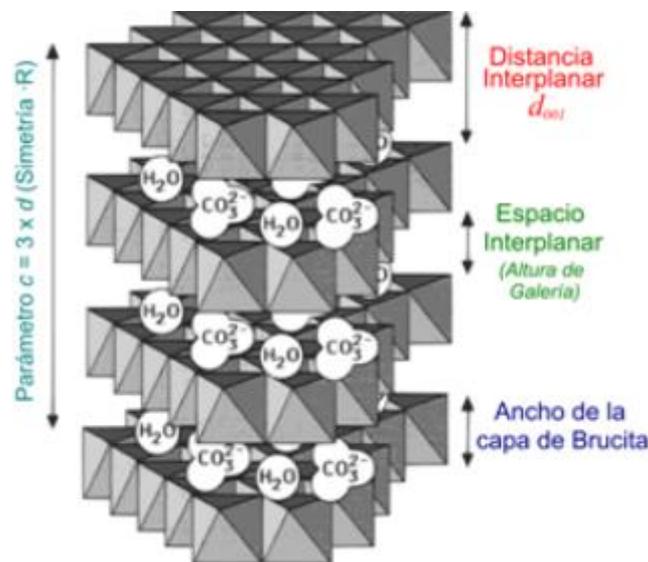


Figura 3.7 Estructura de una hidrotalcita carbonatada

Como se puede observar en la *Figura 3.7* existe un espacio interplanar o basal entre las capas de brucita del hidróxido doble laminar. Mediante intercambio iónico introduciremos los iones del surfactante y del absorbente UV entre las capas de brucita. De esta forma se mejoran las propiedades del material y se alarga la vida útil tanto del surfactante como del absorbente UV.

3.1.3 Blanqueante óptico FWA-5

El blanqueante óptico utilizado con CAS: 27344-41-8 y peso molecular 562.56 g/mol viene comercializado por BASF con el nombre FWA-5 en forma de polvo de color amarillento. Este compuesto es formulado por la IUPAC de la siguiente forma:

2,2'-([1,1'-difenil]-4,4'-bis(dietilenil-2,1)) dibenceosulfonato de sodio (DSBP)

En la *Figura 3.8* podemos observar la estructura molecular en 3D cuya fórmula molecular es $C_{28}H_{20}O_6S_2Na_2$

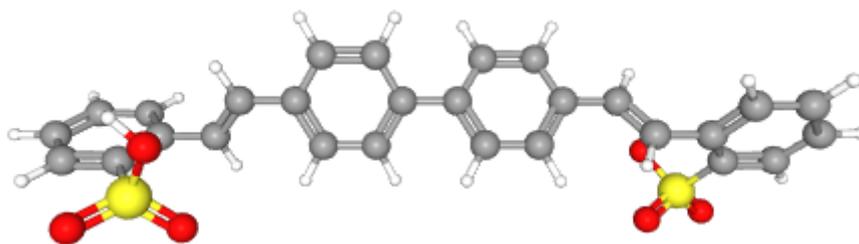


Figura 3.8 Estructura en 3D del DSBP

Este blanqueante óptico es utilizado en detergentes domésticos en el 90% de los casos, en concentraciones que varían del 0,02 al 0,1%. El resto suele ir destino a textiles y papel. Se utiliza también en combinación con el ácido flavónico (Vitamina C).

En general, los agentes blanqueadores fluorescentes (FWA) no se consideran fácilmente biodegradables. Como los FWAs son ampliamente utilizados en detergentes, en el papel, en el cartón y en materiales textiles, la legislación europea exige un control de la descarga de estos productos al medio ambiente. Para un detallado análisis y evaluación del destino ambiental, se han realizado diversos estudios de derivados del DSBP (Plautz 2003)

3.1.4 Laurilsulfato sódico (SLS)

El laurilsulfato sódico también conocido como dodecilsulfato sódico es un tensioactivo aniónico muy utilizado en productos como champú, jabones, pasta de dientes. Este surfactante con número CAS: 151-21-3, fórmula $C_{12}H_{25}O_4SNa$ y masa molar 288,378 g/mol presenta una cola carbonada hidrofóbica y apolar; y a la vez una cabeza polar gracias a la presencia del grupo SO_4^- . Esta propiedad hace que sea uno de los surfactantes más estudiados y utilizados en la actualidad.

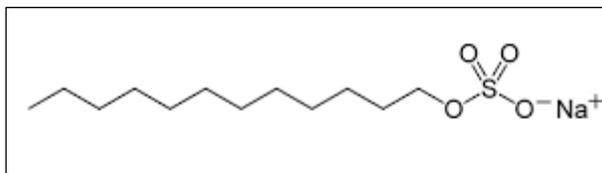


Figura 3.9 Estructura molecular del Laurilsulfato sódico

3.1.5 Absorbente UV (EUS)

El ácido fenilbenzimidazol sulfónico (EUS), conocido comercialmente como Eusolex 232, viene comercializado por la empresa Chemspec Chemicals en forma de polvo blanco.

Este absorbente con número CAS: 27503-81-7 y peso molecular 274,3 g/mol actúa como un filtro UV-B de gran efectividad debido a que es capaz de absorber la peligrosa luz UV entre 280 y 320 nm.

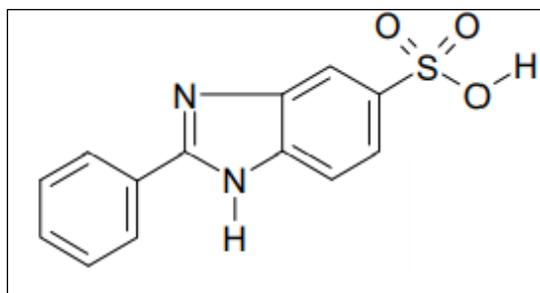


Figura 3.10 Estructura molecular del chemsol HS.

Además, puede ser utilizado para todo tipo de aplicaciones cosméticas como el cuidado solar y el cuidado diario de la piel. Debido a su solubilidad en agua, se ajusta perfectamente para el cuidado del sol sin aceite o excediendo el contenido de aceite. Esto brinda la oportunidad de desarrollar un protector solar o un cuidado de la piel con protección UV y una sensación de luz en la piel.

En el ámbito de estudio de este trabajo el absorbente se ha utilizado con el objetivo de conferir al film destinado al uso en la agricultura una protección superior a los rayos solares. Es conveniente resaltar que dicho absorbente debe ser previamente introducido en la hidrotalcita para su incorporación a la matriz termoplástica.

Los tensioactivos no iónicos se componen de una parte polar y otra apolar, a estas sustancias se les denomina anfifílicas ya que una parte es soluble en agua mientras que el otro extremo es hidrófobo.

El Span 60 con fórmula molecular $C_{24}H_{46}O_6$, cuya estructura molecular se observa en la *Figura 3.12*, es un polvo de color beige y tiene un peso molecular de 430,63 g/mol.

En cuanto a su toxicidad aclarar que ha sido aprobado por la Unión Europea para su uso como aditivo alimentario (número E-491)

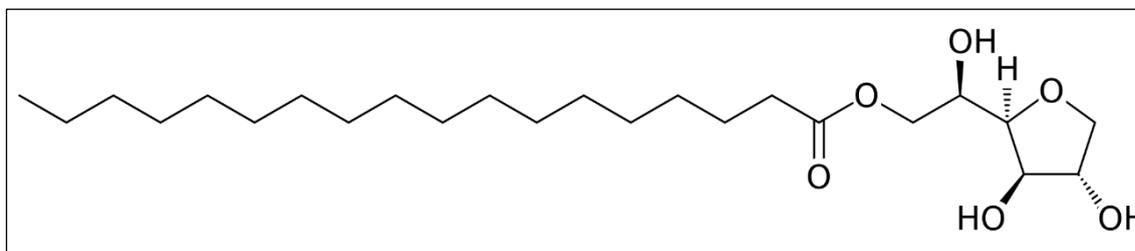


Figura 3.12 Estructura molecular Span 60

3.2 Métodos

3.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja es una técnica analítica utilizada para identificar materiales orgánicos (en algunos casos también inorgánicos). Esta técnica se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Cuando un material es irradiado con radiación infrarroja, las moléculas que lo componen son excitadas en un mayor estado vibracional. La longitud de la onda de la luz absorbida por una molécula es función de la diferencia de energía entre los estados vibracionales excitados y no excitados.

El espectro FTIR normalmente se representa como una gráfica de la intensidad respecto a la longitud de onda (cm^{-1}). La intensidad puede ser representado como porcentaje de la luz transmitida o absorbida por cada longitud de onda.

La radiación infrarroja se encuentra en el intervalo de 13000 y 10 cm^{-1} como se puede observar en la *Figura 3.13*.

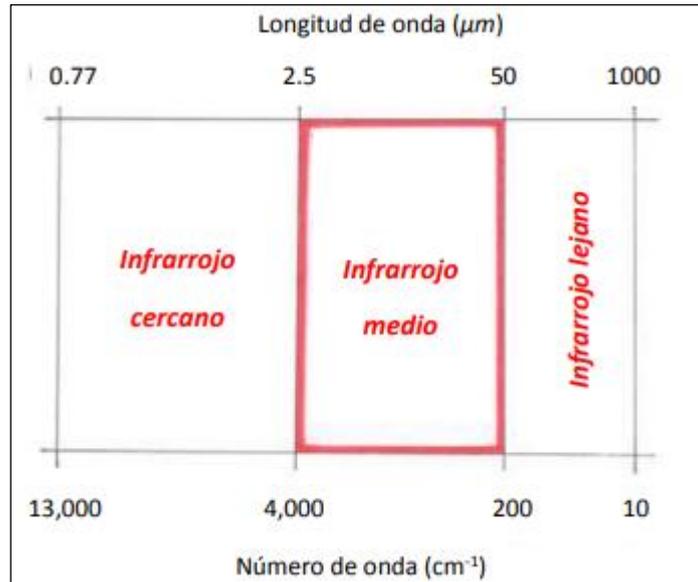


Figura 3.13 Espectro infrarrojo

Dependiendo de la aplicación, pueden utilizarse tres intervalos de infrarrojo distintos: Infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. Aunque la región más utilizada es la de infrarrojo medio que va desde los 4000 a los 200 cm^{-1} . Este intervalo ha sido el que se ha empleado para llevar a cabo la caracterización de las muestras de este proyecto.

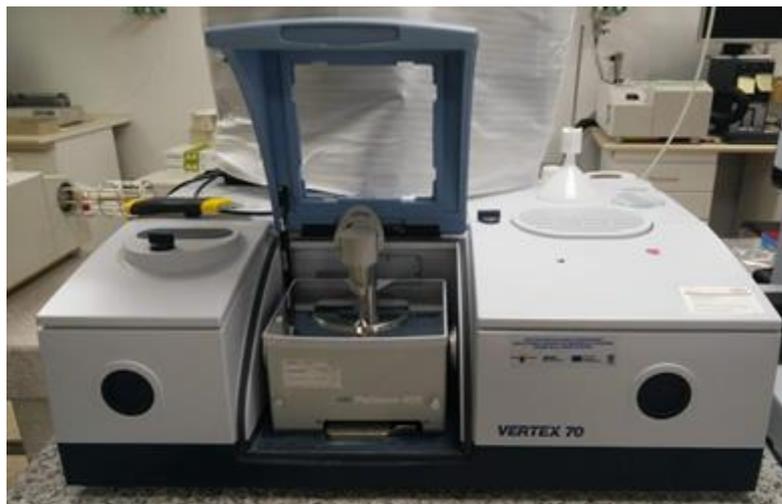


Figura 3.14 Espectrómetro FTIR

El equipo que dispone el Centro Tecnológico del Calzado y el Plástico (CETEC) es un espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier Vertex 70 de la marca Bruker.

El espectrómetro FTIR cuenta con un:

- Accesorio de modulación de polarización PMA 50
- Módulo de fotoluminiscencia
- Unidad de acoplamiento para sólidos y líquidos
- Detector DLaTGS-KBr de banda ancha



Figura 3.15 Accesorio para el análisis de sólido y líquidos

3.2.2 Espectrofotometría UV-vis

La espectrofotometría UV – Visible se basa en la medición de propiedades ópticas que derivan de la interacción de la radiación electromagnética con la materia como la absorción y emisión de luz (así como la luminiscencia), entendiéndose como luz aquella porción del espectro electromagnético que se maneja con espejos y lentes, es decir las regiones ultravioleta y visible.

Todas las técnicas basadas en la absorción suponen que cuando la radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de dicha radiación y provoca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia.

De esta forma podremos calcular la cantidad de especie presente en la muestra. La ley de Lambert y Beer ($A = \epsilon bc$), establece que, bajo ciertas condiciones experimentales fijas como longitud de onda de la radiación, camino óptico, temperatura entre otras, la absorbancia de la especie química varía directamente con la concentración.

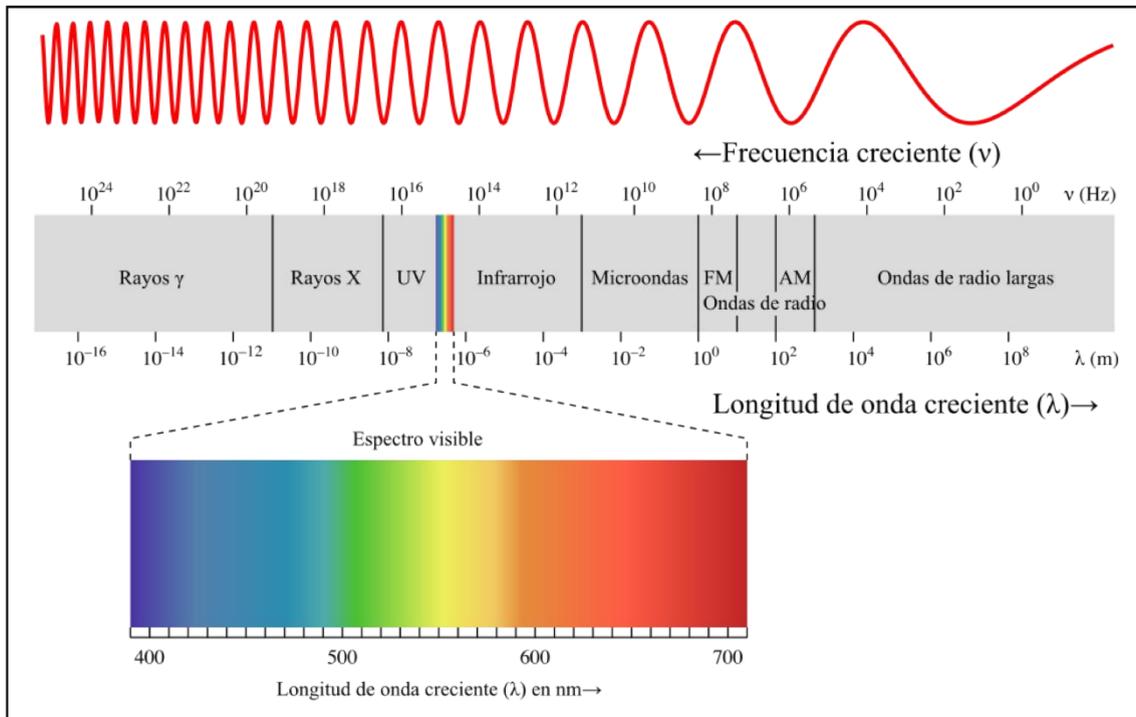


Figura 3.16 Espectro electromagnético

La espectroscopía Ultravioleta-visible consiste en dos regiones de longitud de onda. Una va de 200-400 nm (UV) y la otra de 400-700 nm (visible). Este método está basado en el principio de que cuando las muestras son expuestas a luz UV-visible ocurre la excitación desde niveles de menor energía a mayor energía correspondiendo al orbital molecular con el cual está energéticamente ligado. El UV-vis es de gran utilidad para investigar la presencia de metales, especies catiónicas, especies aniónicas, complejo, y cromóforos orgánicos tanto en estado líquido como sólido.

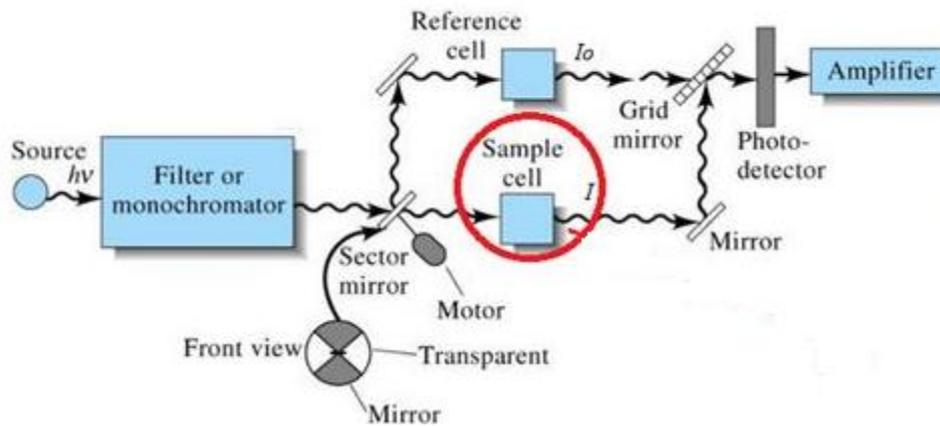


Figura 3.17 Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro de doble haz

El equipo que posee el laboratorio de CETEC es el espectrofotómetro LAMBDA 750 UV/Vis/NIR de la marca Perkin Elmer.



Figura 3.18 Espectrofotómetro UV-vis

Entre los componentes el equipo consta de:

- Unos motores capaces de cambiar el ángulo automáticamente
- Compartimento para el blanco de muestra.
- Esferas integradoras de 150 mm
- Una serie de lentes de aumento y lentes telescopio
- Una lámpara de tungsteno

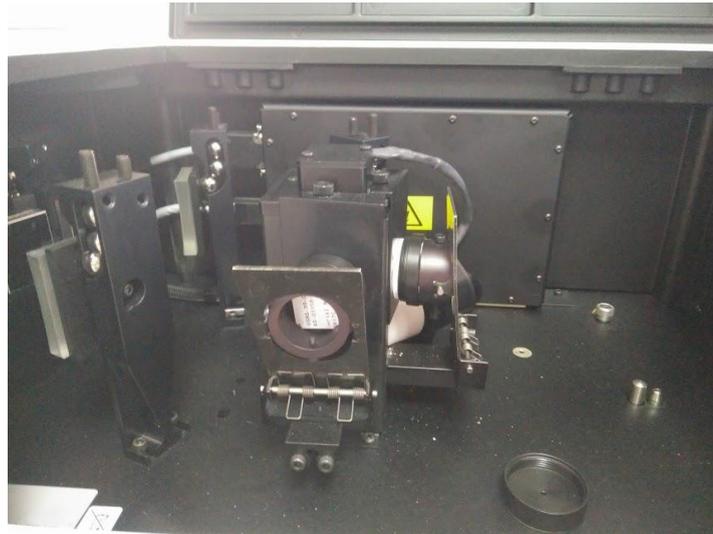


Figura 3.19 Compartimento de muestras, blanco o trampa y esfera integradora del espectrofotómetro

3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica del material y monitorizar la pérdida de masa de una sustancia cuando es calentada. Cuando una sustancia viene sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento, esta normalmente sufre cambios de propiedades físicas, químicas y mecánicas. La pérdida o ganancia de masa de la muestra en función de la temperatura es medida por el termogravímetro. Es una técnica muy útil para el estudio de sistemas sólido-gas. La mayoría de los fenómenos físicos, químicos y fisicoquímicos son caracterizados por variaciones de masa cuando estos son sometidos a diferentes ambientes, como es temperatura, atmosfera, vacío y presión.

El instrumento de medida consta de una balanza ultrasensible capaz de ir monitorizando la pérdida de masa. Los cambios de masa en la muestra implican la transformación o el consumo de materia de la muestra.

El ensayo termogravimétrico suele ser llevado a cabo en atmosfera inerte, principalmente un flujo continuo de nitrógeno y el peso es medido como función continua del incremento de temperatura. A veces, dependiendo del método este se puede realizar en una atmósfera oxidante (1 a 5% de O_2 en N_2 o He). Con esta técnica somos capaces de estimar la cantidad de agua en la muestra, el grado de hidratación y la estabilidad térmica de la muestra.



Figura 3.20 Equipo de análisis termogravimétrico

En este caso CETEC posee una termobalanza de la compañía Mettler Toledo con un software que nos permite realizar diversos programas de calentamiento y enfriamiento dependiendo del método que se desea realizar. El máximo de temperatura que consigue alcanzar son los 1100 °C con una velocidad de calentamiento de 0.02 hasta los 250 K /min.

3.2.4 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X es un ensayo no destructivo, en el que se bombardea una muestra con rayos X y se analiza un espectro de rayos X emitido por la muestra, conocido como la fluorescencia.

La fluorescencia de rayos X es un método para determina la composición química de todo tipo de materiales. Los materiales pueden estar en estado sólido, líquido, en polvo o en otras formas. La XRF puede también a veces ser utilizada para determinar el espesor y composición de las capas y películas.

El método es rápido, preciso y no destructivo, y generalmente requiere solo una pequeña cantidad de muestra. Son muchas las aplicaciones que incluyen metales, cementos, aceites, polímeros, plásticos, minerales y análisis ambientales del agua y el desgaste de materiales. Además, se utiliza como una técnica de análisis de investigación y en farmacia.

La precisión y reproducibilidad de los análisis de XRF es muy alta. Se obtienen resultados muy precisos cuando se disponen de buenas muestras estándar, pero también en aplicaciones donde no se existen mestas muestras estándar.

El tiempo del ensayo depende del número de elementos que se desee determinar y de la precisión, pero normalmente este varía desde segundos hasta 30 minutos.

El equipo con el que cuenta SAIT para hacer el ensayo de fluorescencia de rayos X es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X S4 pioneer de la marca Bruker.

Este equipo cuenta con los siguientes componentes:

- Goniómetro con dos motores de alta precisión
- Generador de rayos X
- Tubo de rayos X
- Detector de centelleo y contador proporcional de flujo de gas



Figura 3.21 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X

3.2.5 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las herramientas no destructivas más importantes para el análisis de una gran variedad de compuestos, desde fluidos a polvos y cristales. La

XRD es un método indispensable para la caracterización estructural y para el control de calidad. Esta técnica utiliza la difracción de rayos X (o neutrones) en muestras cristalinas y en polvo, donde idealmente se conoce que cada posible orientación cristalina está representada de igual forma.

3.2.5.1 Principios teóricos

Un electrón en un campo magnético que va alternado oscilará con la misma frecuencia del campo. Cuando el haz de rayos X golpea el átomo, los electrones de alrededor del átomo comienzan a oscilar con la misma frecuencia que el haz. En casi todas las direcciones tendremos interferencias constructivas, es decir, se produce la superposición de dos o más ondas de igual frecuencia. Sin embargo, los átomos de cristal siguen un patrón regular y en muy pocas ocasiones tendremos interferencia constructiva. Por lo que, las ondas estarán en fase y habrá haces de rayos X que abandonaran la muestra en distintas direcciones.

Este fenómeno viene definido por la ley de Bragg, el cual llegó a la conclusión que la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados era $2d\text{sen}(\theta)$ y para tener una interferencia constructiva, debíamos exigir que la diferencia de camino fuese igual a un número entero de veces de la longitud de onda de haz ($n\lambda$).

Llegando a la ecuación para la difracción de Bragg:

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad \text{siendo } n = 1,2,3 \dots$$

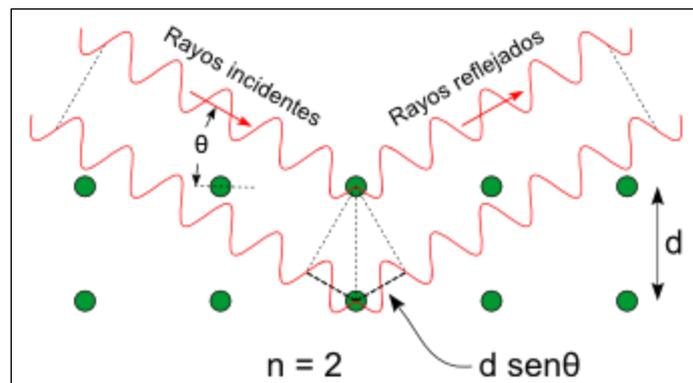


Figura 3.22 Ley de Bragg

3.2.5.2 DRX en hidróxidos dobles laminares

La difracción de Rayos X es la principal herramienta para identificar la estructura de los hidróxidos dobles laminares, aunque normalmente las reflexiones no son suficientes para determinar el índice con certeza.

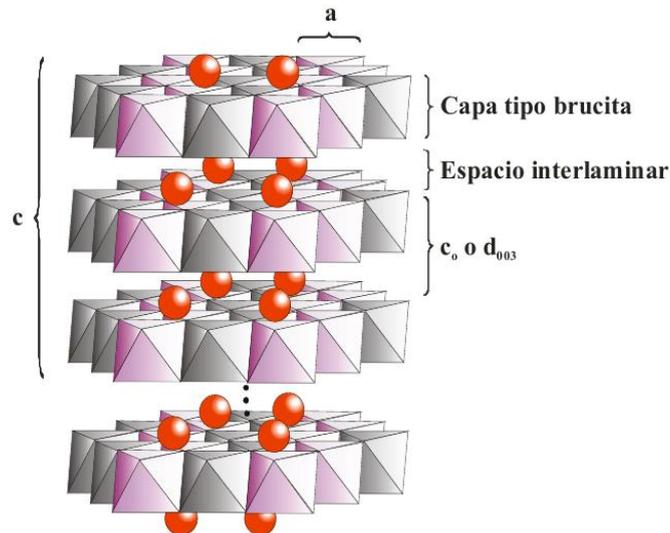


Figura 3.23 Vista esquemática de la estructura del LDH y los parámetros de celda unidad para una simetría romboédrica 3R

Para los hidróxidos dobles laminares normalmente hay una serie de reflexiones basales que nos permiten determinar el índice, asumiendo una estructura romboédrica. Estas reflexiones basales corresponden sucesivamente al orden de los espacios basales denotado como c_0 . El espacio interlaminar c_0 es igual:

$$c_0 = \frac{d_{003} + 2 \cdot d_{006} + \dots + n \cdot d_{00(3n)}}{n}$$

El parámetro de la celda c es un múltiplo del espacio interlaminar c_0 , dependiendo de la estructura, $c=3c_0$ para estructuras romboédricas (3R) y $c=2c_0$ para estructura hexagonales (2H). Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocara que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción.

3.2.5.3 Equipo utilizado para el DRX

El equipo que cuenta el SAIT es un difractómetro de rayos X de Polvo Bruker D8 advance como podemos ver en la Figura 3.24, que consta de las siguientes partes:

- Goniómetro theta/theta

- Generador de rayos X Kristallofex K 760-80F
- Programa denominado DIFFRACPLUS



Figura 3.24 Difractómetro de rayos X de Polvo Bruker D8 advance

3.2.6 Análisis elemental

Los métodos disponibles para el análisis elemental son numerosos, aunque estos deben realizarse de forma precisa para evitar interferencias. La espectrometría de absorción atómica (AA) es particularmente conveniente y ampliamente utilizada para este propósito, proporcionando el porcentaje en peso de cada elemento. Por lo tanto, se obtiene la relación atómica del metal en el LDH, que bien puede ser diferente de la disolución preparada inicialmente.

En un análisis de CHN comercial habitual, una muestra se quema para convertir elementos de carbono, hidrógeno y nitrógeno en CO₂, N₂ y H₂O, que luego son separados en una columna y cuantificados por cambios de conductividad térmica con helio como gas portador.

La combinación de los resultados de los análisis de CHN y del metal nos proporciona la información de la fórmula del LDH; una indicación del grado CO_3^{2-} , el grado de intercalación en iones orgánicos y la absorción de moléculas de ácido no disociadas en la capa intermedia.

El ensayo ha sido realizado en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) ya que cuentan con un analizador de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (CHNS).

El analizador CHNS es realmente útil para determinar los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de compuestos orgánicos basados en el principio del método Dumas. Este lleva a cabo la completa e instantánea oxidación de la muestra por combustión flash. Los productos de combustión son separados por una columna cromatográfica y detectados por un detector de conductividad térmica, que da una señal de salida proporcional a la concentración individual de la mezcla de componentes.

Hay diferentes técnicas para determinar el CHNS. El proceso en una columna cromatográfica convierte el compuesto y lo presenta en forma de NO_2 , CO_2 , SO_2 y H_2O que son detectados por el detector de conductividad térmica. El instrumento es calibrado con el análisis estándar de los compuestos usando los cálculos de los factores K. Este método es de gran utilidad para conocer los porcentajes de C, H, N y S en compuesto orgánicos que son quemados a 1800 °C.

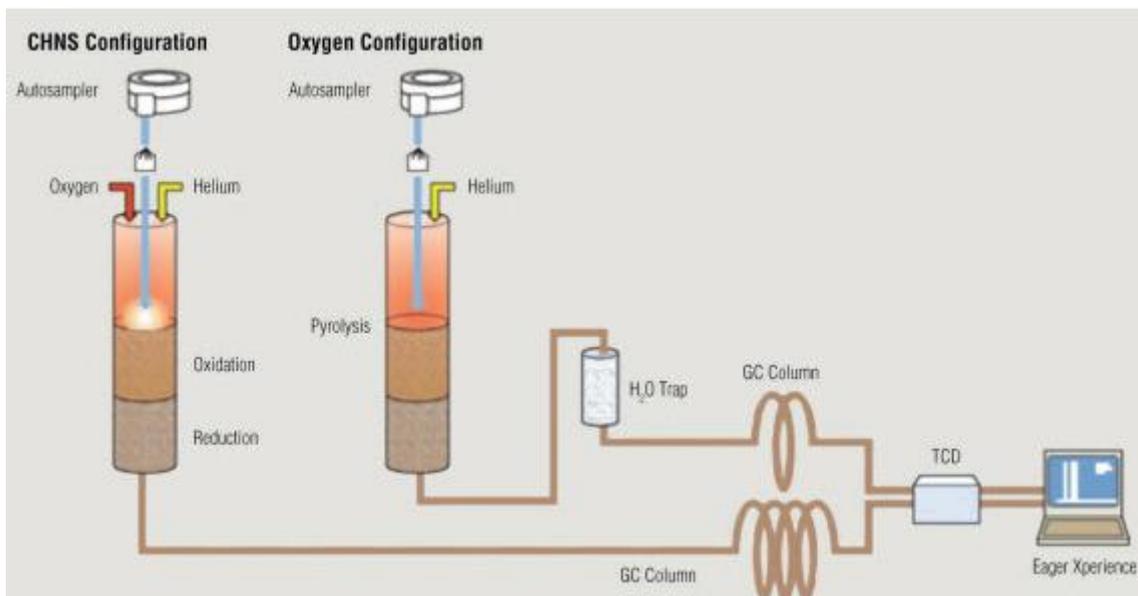


Figura 3.25 Esquema del análisis elemental

3.2.7 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción permite conocer el comportamiento mecánico de los materiales a medida que son sometidos a deformaciones hasta que se produce la fractura del material.

Este tipo de ensayo se suele realizar en una máquina de ensayos mecánicos que está compuesta por una prensa hidráulica que es capaz de producir la fractura de la probeta, variar la velocidad de la fuerza aplicada de forma controlada e ir midiendo los distintos valores de la fuerza en función del alargamiento de la probeta.

Este ensayo nos permite obtener la curva de esfuerzo-deformación que principalmente presenta tres zonas diferenciadas:

- **Zona elástica (0-B)**

Cuando al material se le somete a una tensión menor o igual a la correspondiente a dicho punto, al liberar al material de la carga no se presenta deformación permanente (el material retorna a su tamaño original).

Esta zona viene descrita por la ley de Hooke y nos permite obtener el módulo de Young (E) que viene definido como la pendiente del segmento lineal de la curva de tensión.

$$E = \frac{\sigma_e}{\varepsilon_{el}} = \tan \theta \quad \left[\frac{N}{mm^2} \right], [MPa]$$

siendo σ_e el límite elástico y ε_{el} la tensión.

- **Zona de fluencia (B-C)**

Esta es una zona en la que el material tiene un comportamiento viscoelástico y se deforma sin necesidad de aumentar el esfuerzo. Esta zona nos permite conocer el comportamiento viscoelástico característico de materiales plásticos a temperatura ambiente. La fluencia tiene lugar en la zona de transición entre las deformaciones elásticas y plásticas y se caracteriza por un rápido incremento de la deformación si aumento apreciable de la carga aplicada

- **Zona de deformación plástica (C-E)**

Se consiguen grandes alargamientos con un pequeño incremento de la tensión. Aunque se deje de aplicar la tensión, en esta zona la probeta presenta ya un cambio permanente respecto a su estado original. La curva presenta un máximo que corresponde a la máxima tensión soportada por la pieza (σ_{max}). Sin embargo, la rotura se produce en el punto e.

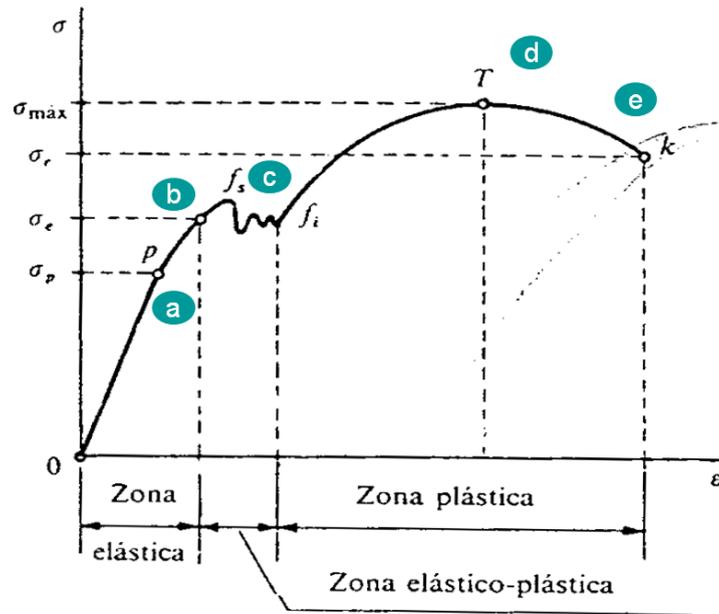


Figura 3.26 Diagrama tensión-deformación

La máquina utilizada para el ensayo de tracción es de la marca Zwick/Roell modelo Z010 capaz de generar una fuerza máxima de 10 kN. Sus dimensiones son de 1050 x 440 mm con una velocidad máxima de 1000 mm/min y una precisión de 0,038 μm .



Figura 3.27 Máquina de ensayos de tracción Zwick Roell Z010

3.2.8 Extrusión de granza y de filmes

- **Extrusión de granza**

La extrusión de granza es un proceso en el cual se introducen gránulos sólidos de plástico (granza) a través de un embudo en el cilindro del extrusor. La granza se va fundiendo gradualmente debido a la energía proporcionada por uno o varios tornillos giratorios que empujan a los gránulos por las distintas zonas de la extrusora. El polímero fundido se hace pasar a través de una boquilla que da forma cilíndrica al material.

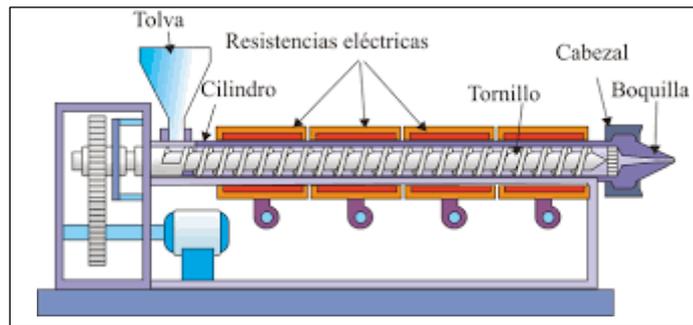


Figura 3.28 Esquema extrusora de un solo husillo

El tornillo realiza tres funciones básicas: (1) la función de transporte del material sólido, (2) la función de fusión del material sólido, y (3) la función de medición o bombeo. Se producen las tres funciones simultáneamente sobre la mayor parte de la longitud del tornillo y son fuertemente dependientes la una de la otra. Por ejemplo, la sección de alimentación no solo realiza una función de transporte sólida, sino que también funde y mide otras funciones. (Tadmor 2006)

La extrusora (Figura 3.29) utilizada es de la marca Lestritz, modelo ZSE 18HP de doble husillo corrotante. Los elementos de tornillo son intercambiables proporcionando diferentes configuraciones de transporte, cizalla o mezcla. El material, una vez extruido, se enfría en un baño de agua y se corta en gránulos en una granuladora. Además, esta extrusora dispone de una alimentación lateral para el uso de aditivos en polvo (absorbentes UV, antioxidantes, retardantes de llama, blanqueantes, pigmentos...etc.)



Figura 3.29 Extrusora Leistrizt ZSE 18HP de doble tornillo corrotante

- **Extrusión de filmes**

Se distinguen principalmente dos tipos: extrusión por soplado y por calandrado. En el moldeo por calandrado, el plástico caliente se extruye a través de un troquel plano y es cortado en un rodillo pulido donde el plástico se enfría para posteriormente, pasar por un segundo conjunto de rodillos que enfría la otra parte y la enrolla. Sin embargo, en el moldeo por soplado el plástico es extruido en una matriz cilíndrica para ser inflado formando una burbuja, y por último se enfría manteniendo la forma.

La máquina de soplado de película que posee la planta piloto de CETEC es una collin ZK-35 con un cabezal monocapa de 60 mm de diámetro con una separación de 0,8 mm. Principalmente, esta máquina es utilizada para la fabricación de bolsas.

Las extrusoras que alimentan la máquina de soplado son del tipo E30P con una relación $L/D = 25$, con una potencia de 8,8 kW.



Figura 3.30 Máquina extrusora de filmes por soplado

El calandrado es un proceso por el cual el material es aplastado por dos o más rodillos contrarrotantes. Este proceso se utiliza generalmente para la fabricación de películas o láminas de bajo espesor ya que se pasa de una lámina gruesa a una más delgada. Sin embargo, este proceso precisa de un control de las variables de la velocidad de rotación, temperatura de los rodillos y de la presión. Dependiendo de estos parámetros conseguiremos un acabado u otro.

Una línea de calandrado consta típicamente de las siguientes etapas:

- Manejo y mezclado a granel de materias primas
- Plastificación y alimentación de calandra
- Calandrado y post-tratamiento
- Rodillos de templado y enfriamiento
- Enrollado automático de doble o triple torreta (incluyendo cambios y corte)

La máquina de calandrado que posee la planta piloto de CETEC posee un cabezal plano de 120 mm, que puede variar en grosor de 0,2 a 2,0 mm. La lámina se alimenta con una

extrusora tipo TH20 con un $L/D= 24$. La fabricación de nuestros filmes tiene un espesor de 200 micras.



Figura 3.31 Máquina de extrusión de filmes por calandrado

4 Resultados

4.1 Caracterización de los materiales base

4.1.1 Espectroscopia FTIR

Esta técnica es una de las formas más utilizadas para determinar los distintos grupos funcionales presentes en cada compuesto debido a su sencillez y fiabilidad. Además, el hecho de escoger esta técnica radica en que podemos confirmar si se ha producido el intercambio correctamente, es decir, si se han incorporado los aniones del laurilsulfato y del EUS entre las láminas de hidrotalcita.

A continuación, se muestran y se explican todos aquellos espectros infrarrojos de los materiales base que han sido utilizados durante todo el proceso experimental del presente trabajo fin de estudios:

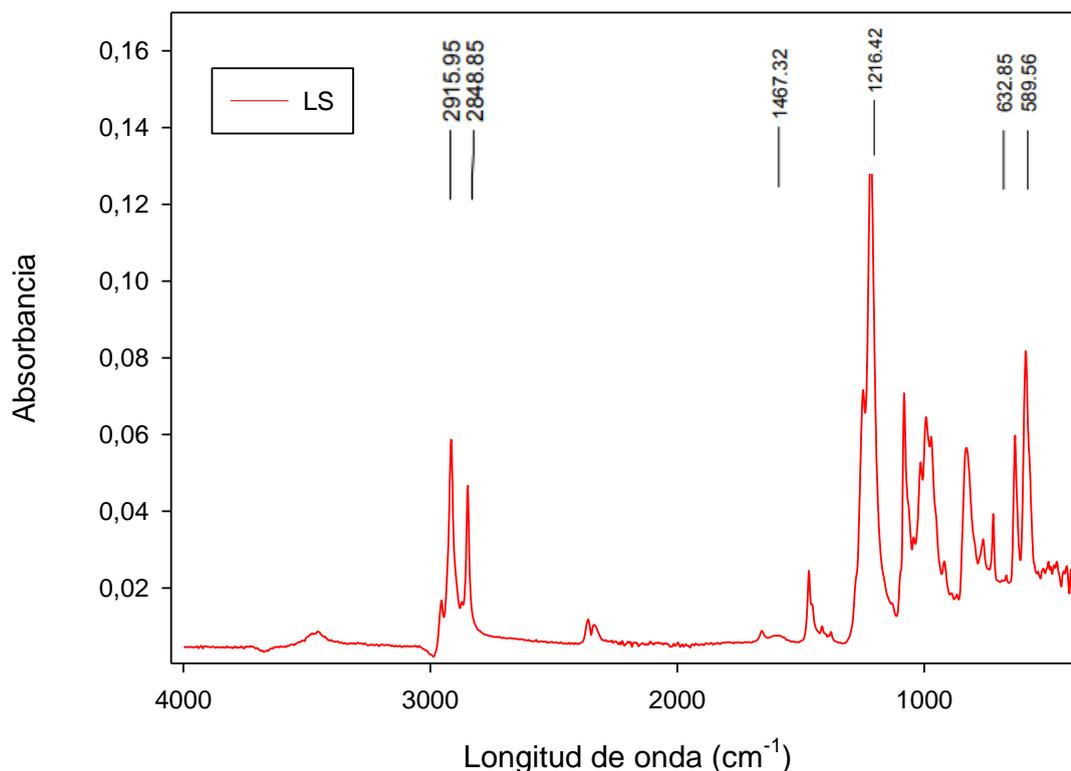


Figura 4.1 Espectro infrarrojo del Laurilsulfato de sodio

A cada grupo de moléculas orgánicas le corresponde una determinada longitud de onda teórica. En el caso del surfactante, este posee una cadena de grupos alcanos y termina con un grupo sulfato.

Tabla 3 Frecuencias teóricas de los grupos funcionales del surfactante

	λ (cm^{-1})
ν_{C-H}	2850 - 3000
ν_{H-H}	800 - 1000
$\nu_{S=O}$	1350 - 1450

Como se observa en la *Figura 4.1* se presentan dos picos de 1467 cm^{-1} y 1216 que pertenecen a las bandas de vibración del enlace azufre y oxígeno, dos picos de 2915 y 2848 cm^{-1} pertenecientes a las bandas del enlace carbono e hidrógeno y por último, los picos de 632 y 589 cm^{-1} que se corresponden con los enlaces hidrógeno-hidrógeno.

En la *tabla 3* se muestran las frecuencias teóricas características de las moléculas orgánicas presentes en el laurilsulfato de sodio. Comparando ambos resultados vemos como no hay grandes diferencias entre los presentados en la *Figura 4.1* y los presentados en la *tabla 3*. En definitiva, podemos afirmar que el compuesto se corresponde al esperado y el espectro FTIR será de gran utilidad para determinar si se ha producido una correcta dispersión del surfactante en la matriz polimérica.

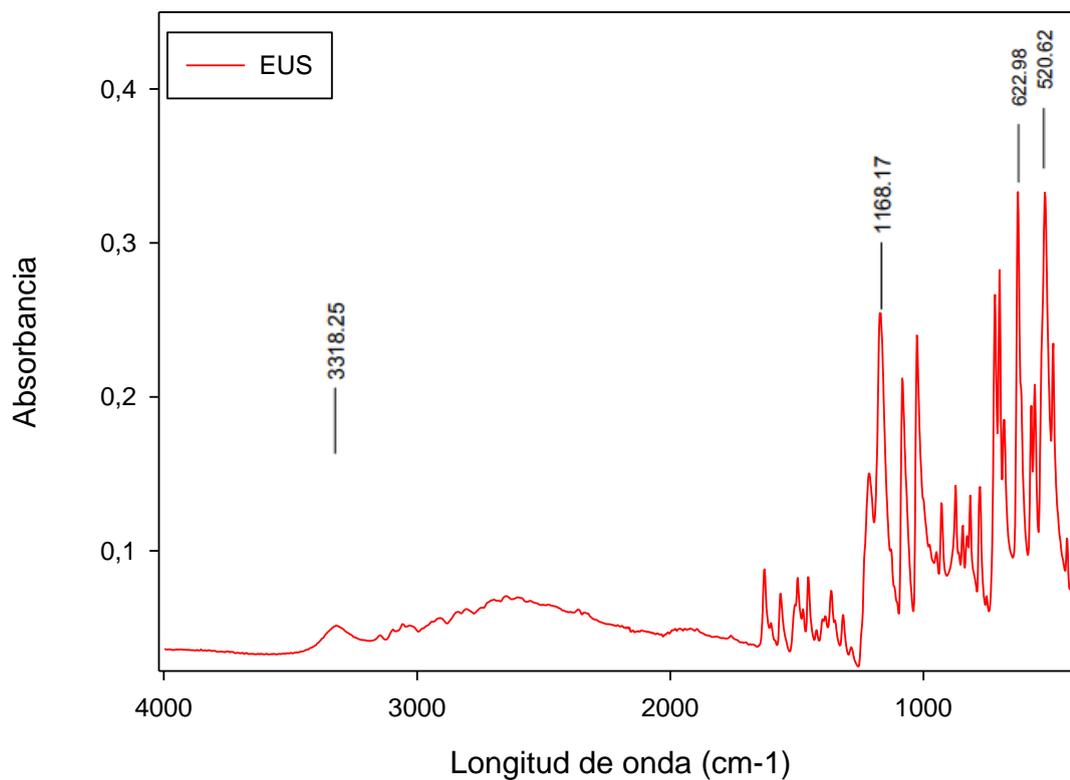


Figura 4.2 Espectro infrarrojo del ácido fenilbenzimidazol sulfónico (EUS)

El absorbente UV posee una estructura molecular más compleja compuesta por anillos aromáticos, amidas cíclicas y el ácido sulfónico. Por ello, en el espectro de la *Figura 4.2* podemos observar una gran cantidad de picos entre la región de 500 a 1700 cm^{-1} que difícilmente podremos ser capaces de identificar exactamente a que grupo funcional se corresponde.

Tabla 4 Frecuencias teóricas de los grupos funcionales del absorbente UV

	λ (cm^{-1})
$\nu_{\text{C-H}}$	3000 - 3100
$\nu_{\text{H-H}}$	800 - 1000
$\nu_{\text{S=O}}$	1350 - 1450
$\nu_{\text{N-H}}$	1500 - 1560
$\nu_{\text{C-N}}$	1000 - 1250
$\nu_{\text{C=C}}$	1450 - 1600
$\nu_{\text{C=O}}$	1630 - 1695

En la *tabla 4* los valores de frecuencias para el enlace C-H son diferentes a los de la *tabla 3*. Se debe a que estos últimos son característicos de los hidrocarburos aromáticos presentes en el absorbente UV mientras que los otros son enlaces característicos de los grupos alcanos ya que el surfactante no presenta ningún hidrocarburo aromático.

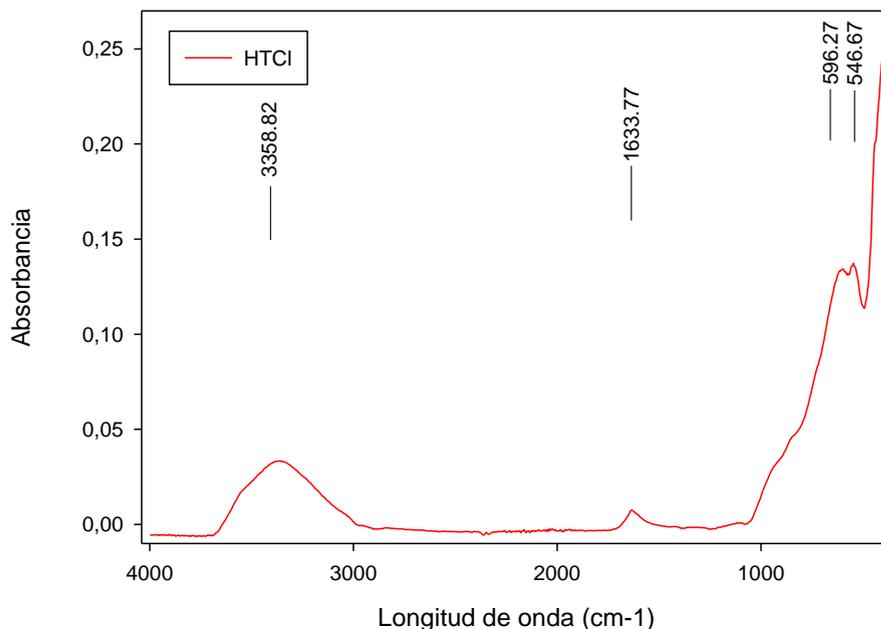


Figura 4.3 Espectro infrarrojo de la hidrotalcita clorada

Teóricamente las hidrotalcitas presentan una banda intensa y ancha entre 3300 – 3500 correspondiente al estrechamiento de los grupos hidroxilo (OH) de las láminas y de las moléculas de agua. Al contrario que la vibración debida al hidróxido, encontramos una vibración debida a la deformación de las moléculas de agua entre 1600 – 1650 cm^{-1} dando un pico raramente solapado por otros grupos. Por último, aquellas bandas que encontramos entre 500-600 cm^{-1} son características de enlaces metal-oxígeno o de metal-OH.

En la *Figura 4.3* se observa el pico característico de los hidróxidos a 3358 cm^{-1} , a 1633 cm^{-1} la deformación de las moléculas de agua y dos picos 546 y 596 característicos del metal-oxígeno y del metal-OH.

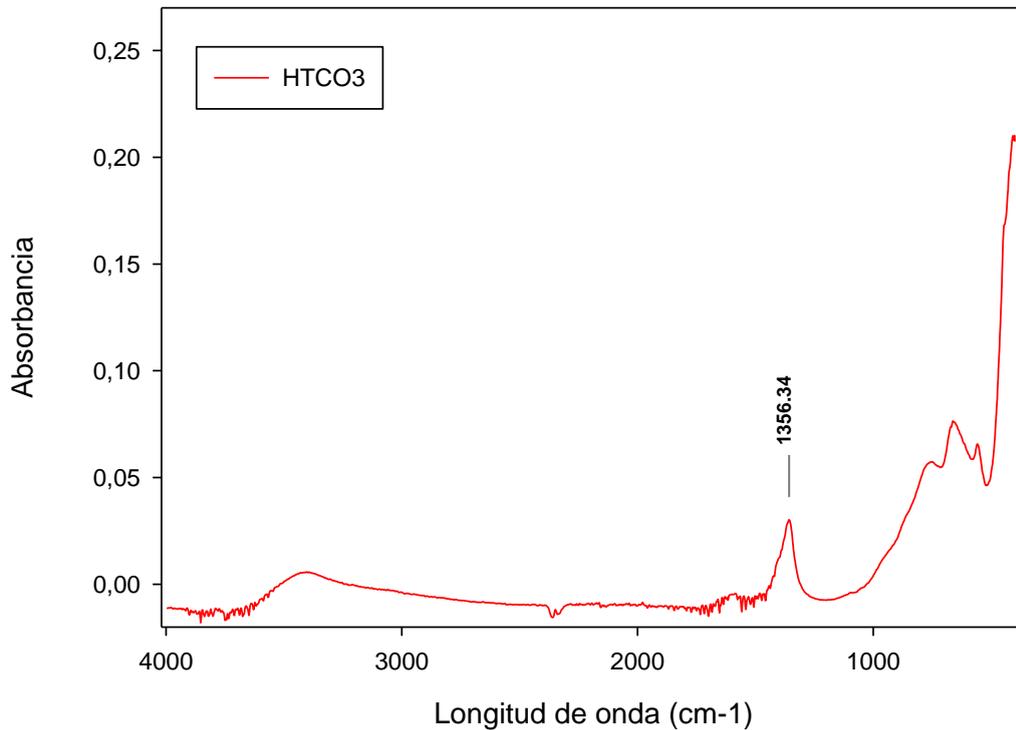


Figura 4.4 Espectro infrarrojo hidrotalcita carbonatada

En el caso de la hidrotalcita carbonatada observamos el pico característico del carbonato a una longitud de onda de 1356 cm^{-1} que nos servirá de guía para determinar si durante el proceso de obtención de nuestras hidrotalcitas modificadas se ha introducido CO_2 o no.

4.2 Modificación de las hidrotalcitas

4.2.1 Intercalación por intercambio iónico de un LDH precursor

El hidróxido doble laminar utilizado para la intercalación es una hidrotalcita clorada, es decir, el anión interlaminar principal del LDH es el ion cloruro (Cl^-). Normalmente, en esta técnica se utilizan LDH con iones cloruro o nitratos ya que poseen poca afinidad entre las láminas y permiten el intercambio fácilmente.

El objetivo de esta técnica es sustituir mediante intercambio iónico el anión interlaminar e introducir el anión proveniente del surfactante y del absorbente UV.

Sin embargo, esta técnica tiene sus inconvenientes:

- El área mínima por unidad de carga del anión incorporado no puede ser más grande que el área por unidad de carga de la lámina de hidrotalcita.
- La afinidad del LDH por el ion carbonato obliga a controlar el pH, desionizar el agua y a utilizar una atmósfera inerte durante todo el intercambio.

Los LDH precursores utilizados para el intercambio contienen un surfactante iónico (en este trabajo fue utilizado el Lauril Sulfato sódico) y un absorbente iónico (el ácido 2-fenil-1H-benzimidazole-5-sulfónico, también conocido comercialmente como Eusolex 232) (EUS).

1. HTLS

Se procedió a calentar el agua para eliminar cualquier ion carbonato que pudiese afectar al intercambio entre el precursor y la hidrotalcita. Posteriormente, se preparó una disolución acuosa de aniones lauril sulfato con una concentración dos veces superior a la capacidad de intercambio iónico (AEC) del precursor para asegurar que el intercambio fuese efectivo y que se hubiese remplazado totalmente el ion cloruro de las láminas ocupando su lugar el anión del surfactante. Además, se hizo pasar una corriente de N₂ gaseoso con el fin de crear una atmósfera inerte durante el proceso de mezclado del lauril sulfato con el agua y la hidrotalcita clorada. Tras 24 horas de agitación continua el precipitado fue llevado a una empresa dotada con un equipo capaz de filtrar con agua destilada el precipitado para finalmente secarlo en una estufa a 100 °C.

Como la capacidad de intercambio de la hidrotalcita es de $4,2 \frac{mmol}{g}$ para iones monovalentes y de $2,1 \frac{mmol}{g}$ para divalentes. Como el lauril sulfato es divalente y queremos utilizar una concentración dos veces superior su AEC para asegurar la efectividad del intercambio.

Sabiendo que la masa molecular del LS es de $265 \frac{mol}{g}$ podemos calcular cuántos gramos de surfactante serán necesarios para obtener 1 gramo de HTLS:

$$AEC \text{ lauril sulfato} = 4,2 \frac{mmol}{g} \cdot 10^{-3} \frac{mol}{mmol} \cdot 265 \frac{mol}{g} = 1,11 \frac{g \text{ LS}}{g \text{ LDH}}$$

Las cantidades necesarias para obtener 100 g de HTCl se presentan en la *Tabla 5*.

Tabla 5 Cantidades de hidrotalcita, surfactante y agua

	HTCI	LS	Agua
Cantidad (g)	50	111	500



Figura 4.5 Mezcla en continua agitación de la hidrotalcita y el surfactante en un matraz de fondo redondo con 3 bocas.

2. HTEUS

De forma análoga se procedió a realizar la mezcla, pero esta vez se utilizó como LDH precursor el absorbente UV (EUS) en lugar del surfactante.

Como el absorbente UV es divalente y queremos utilizar una concentración dos veces superior su AEC para asegurar la efectividad del intercambio.

Sabiendo que la masa molecular del LS es de $274,3 \frac{mol}{g}$ podemos calcular cuántos gramos de absorbente serán necesarios para obtener 1 gramo de HTEUS:

$$AEC \text{ absorbente UV} = 4,2 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mmol}} \cdot 274,3 \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 1,15 \frac{\text{g LS}}{\text{g LDH}}$$

Las cantidades necesarias para obtener 100 g de HTEUS se presentan en la *tabla 6*.

Tabla 6 Cantidades de hidrotalcita, absorbente y agua

	HTEUS	EUS	Agua
Cantidad (g)	50	115	500

4.3 Caracterización de las hidrotalcitas modificadas

4.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se ha realizado el análisis termogravimétrico tanto a la hidrotalcita con el surfactante como a la del absorbente UV. El objetivo es conocer la variación de masa cuando las muestras son sometidas a diferentes temperaturas en una atmósfera controlada.

El método utilizado para el análisis TGA es el del negro de carbono que viene definido según la norma UNE53375-3:2011.

Este método consiste en 4 etapas diferentes en las que se modifica la velocidad de calentamiento o enfriamiento y la atmósfera:

1. Calentamiento desde 25°C a 800 °C con una velocidad de 20 °C/min en una atmósfera inerte de nitrógeno de 50 ml/min.
2. Mantener la temperatura a 800 °C durante 15 minutos en una atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min.
3. Enfriamiento desde 800°C a 300°C con una velocidad de enfriamiento de 30 °C/min en una atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min.
4. Calentamiento desde 300 °C a 900 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera oxidante de oxígeno de 50 ml/min.

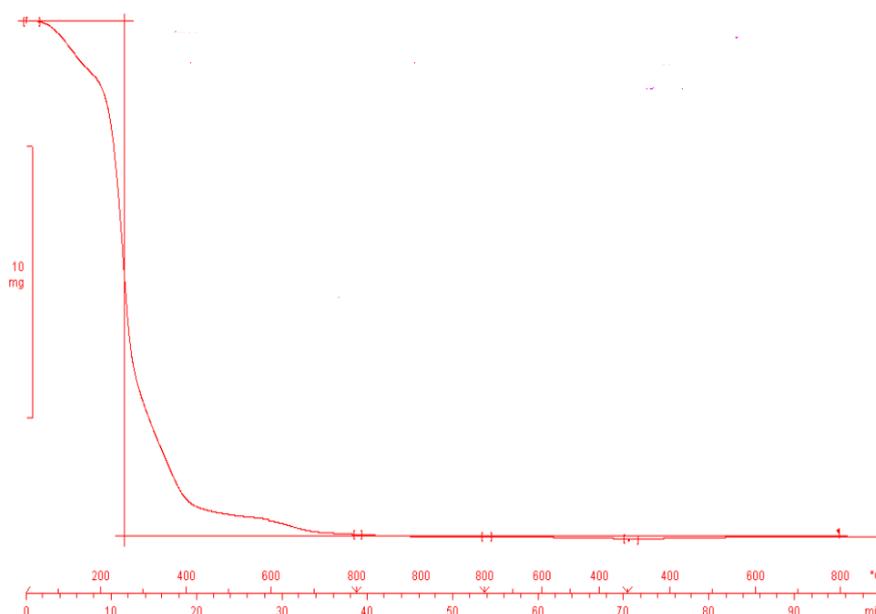


Figura 4.6 Curva termogravimétrica de la muestra de HTLS

En la *Figura 4.6* se observa como la degradación de la muestra de HTLS tiene lugar en 3 etapas principales:

1. Una primera etapa hasta 200 °C en la que se muestra la pérdida del contenido de agua presente en las láminas de la hidrotalcita.
2. Una segunda etapa desde 200°C hasta 600 °C en la que se produce la descomposición de los grupos hidróxido de la hidrotalcita y del anión interlaminar (laurilsulfato), formando una mezcla compleja de óxidos de aluminio, magnesio y azufre.
3. Por último, una tercera etapa en la que se produce la cristalización de los óxidos permaneciendo ya constante la masa de la muestra.

El análisis TGA realizado a 32,39 mg de HTLS nos deja un residuo de óxidos de 13,46 mg, es decir, se ha producido la pérdida del 58,45 % de su masa inicial (18,93 mg).

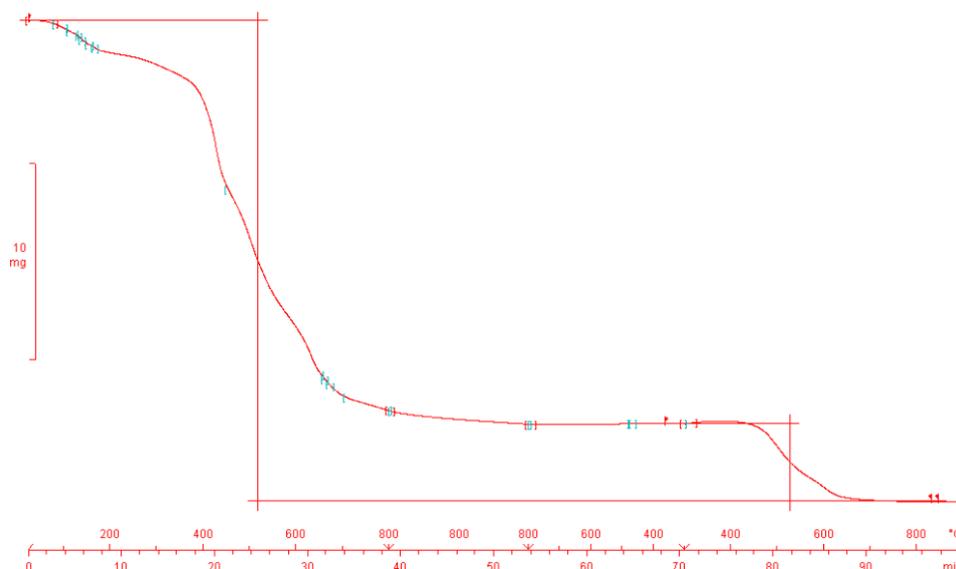


Figura 4.7 Curva termogravimétrica de la muestra de HTEUS

En el caso de la muestra de HTEUS se observa en la *Figura 4.7* como en este caso aparecen 4 etapas. Las tres primeras son idénticas a las comentadas anteriormente, sin embargo, se observa como en la 4 etapa se produce una pérdida al superar los 500 °C en presencia de una atmósfera oxidante. Esto se debe a que durante la etapa 3 se ha formado carbono elemental y en presencia de oxígeno a gran temperatura (etapa 4) se produce la pirólisis del carbono aumentando la pérdida de masa de la muestra.

En este caso la curva termogravimétrica obtenida es de una muestra de 30,29 mg de HTEUS. El resultado es un residuo de 5,70 mg, es decir, se ha producido una pérdida del 81,19% de la masa (24,59 mg).

4.3.2 Análisis químico

Los datos del análisis químico presentados en la *tabla 7* son de gran utilidad ya que permiten conocer la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre contenidos en las hidrotalcitas modificadas. Una vez obtenidos los resultados se realizan unos cálculos de química general para determinar la cantidad necesaria de hidrotalcita que habrá que introducir en el masterbatch con el fin de respetar las concentraciones requeridas.

Tabla 7 Contenido de C,H,N y S de HTLS y HTEUS

Muestras	Masa (mg)	C (%)	mg	H (%)	mg	N (%)	mg	S (%)	mg
HTLS	150,16	32,06	47,66	6,36	9,37	0	0	7,11	10,68
HTEUS	150,75	40,32	60,17	4,24	6,27	7,22	10,7	9,04	13,63

Además, a raíz de los resultados somos capaces de realizar una segunda hipótesis de la efectividad del intercambio realizado. Teóricamente se conoce la cantidad de azufre presente en el surfactante y en el absorbente UV, así como también la cantidad de azufre que hemos añadido al realizar las mezclas con la hidrotalcita clorada. De tal forma que se comparan los datos teóricos con los obtenidos en el análisis químico llegando a la conclusión de que se ha obtenido el resultado esperado.

4.3.3 Fluorescencia de rayos X (XFR)

La fluorescencia de rayos X es otra forma de poder determinar si se ha producido el intercambio del ión cloruro en los LDHs modificados.

Tabla 8 Resultado XRF HTLS y HTEUS

Elementos	Concentración (%)	
	HTLS	HTEUS
PF	58,45	81,19
Na ₂ O	3,95	n.d.
MgO	10,25	2,95
Al ₂ O ₃	10,64	3,14
SiO ₂	0,05	0,03
SO ₃	15,90	12,06
Cl	0,85	0,78
K ₂ O	0,05	n.d.
CaO	0,00	n.d.
Fe ₂ O ₃	0,01	n.d.
CuO	0,00	n.d.
ZnO	0,02	0,01
Ga ₂ O ₃	0,00	n.d.
Br	n.d.	0,00

En la *Tabla 8* se observa como el contenido de Cl es prácticamente insignificante respecto al contenido de azufre proporcionado por el surfactante y el absorbente UV.

4.3.4 Difracción de rayos X (XDR)

La técnica de difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura geométrica de la hidrotalcita. Normalmente, la señal de difracción utilizada para determinar la estructura de los compuestos laminares es la correspondiente al primer plano de difracción, el (003). Mediante la Ley de Bragg, explicada en el apartado 3.2.5.2, y con el ángulo de difracción (2θ) se puede calcular la distancia interplanar de los compuestos (d_{003}). Como se puede observar en la *Figura 3.22*, la distancia interplanar es la suma de la altura de las láminas y del espacio interlaminar, por lo que esta distancia aumentará conforme disminuya el ángulo de difracción.

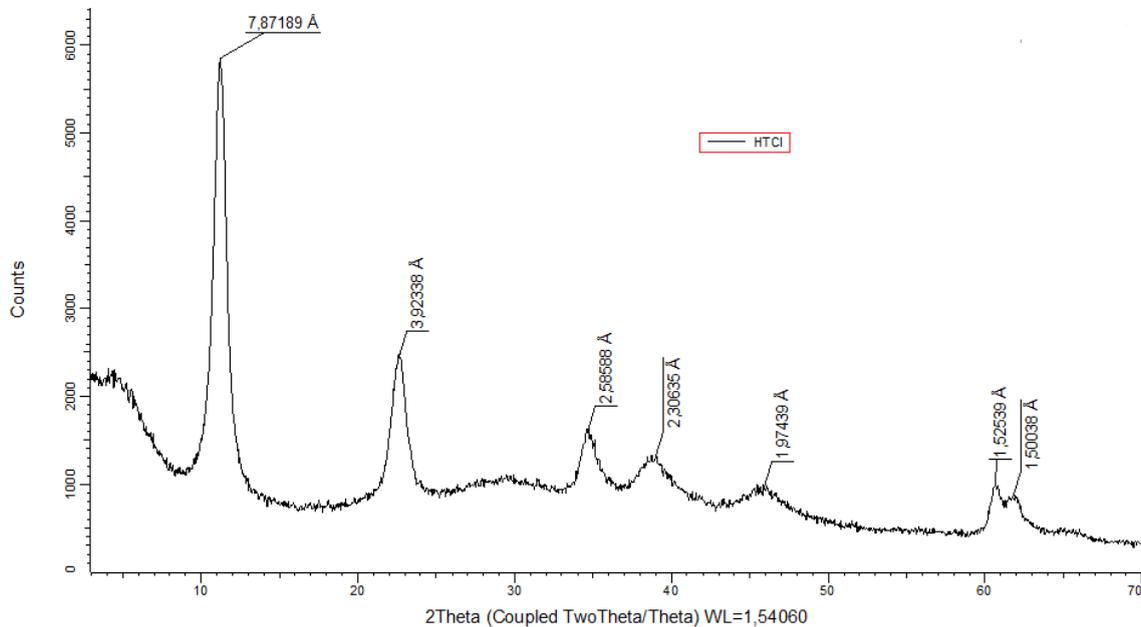


Figura 4.8 Diffractograma XDR de la muestra de HTCl

En primer lugar, se presenta en la *Figura 4.8* el difractograma del precursor, es decir, de la hidrotalcita clorada. En este se observa como el espacio interlaminar generado por el ión cloruro es de 7,87 Å muy similar al de la hidrotalcita carbonatada como cabía de esperar ya que el tamaño de ambos iones es muy similar.

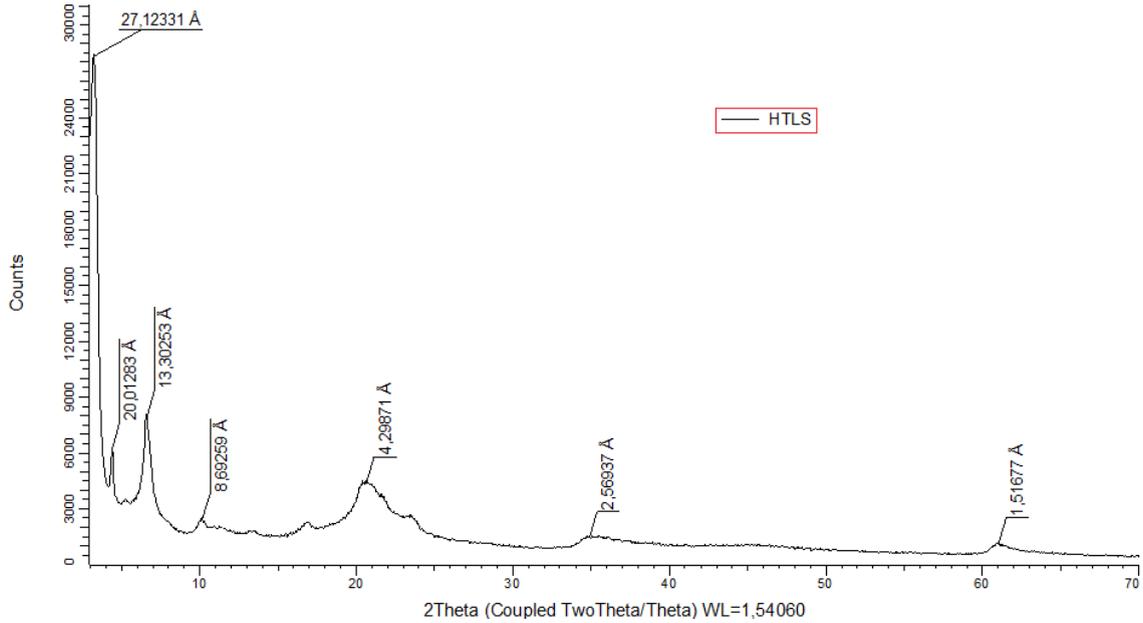


Figura 4.9 Difractograma de XDR de la muestra de HTLS

En el difractograma de la *Figura 4.9* se puede observar como el anión LS posee un mayor volumen en comparación al ión cloruro o al EUS. La primera señal de difracción se da entorno a $2\theta = 3^\circ$ con una distancia interplanar $d_{003} = 27,12 \text{ \AA}$. Estos datos indican que al presentar el anión LS un mayor tamaño se produce un incremento del parámetro de celda c y en consecuencia incrementa también el espacio laminar.

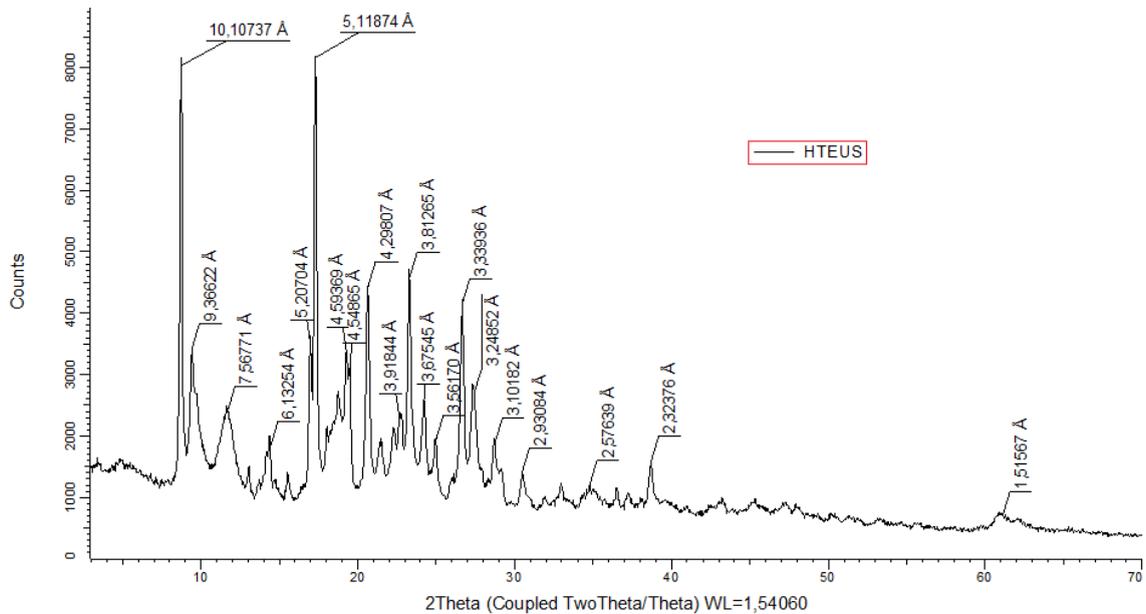


Figura 4.10 Difractograma de XDR de la muestra de HTEUS

Debido a la cantidad de señal obtenida en el difractograma de la *Figura 4.10* no se es capaz de determinar si el primer pico corresponde al espacio interlamilar de la hidrotalcita

modifica. Por ello, en la *Figura 4.11* se presenta el resultado de DRX al EUS sin la hidrotalcita.

De tal forma que se observa como la primera señal perteneciente a $10,29 \text{ \AA}$ no corresponde con la distancia interplanar de la hidrotalcita, sino que es la segunda señal obtenida a $2\theta = 9^\circ$ y $d_{003} = 9,36 \text{ \AA}$.

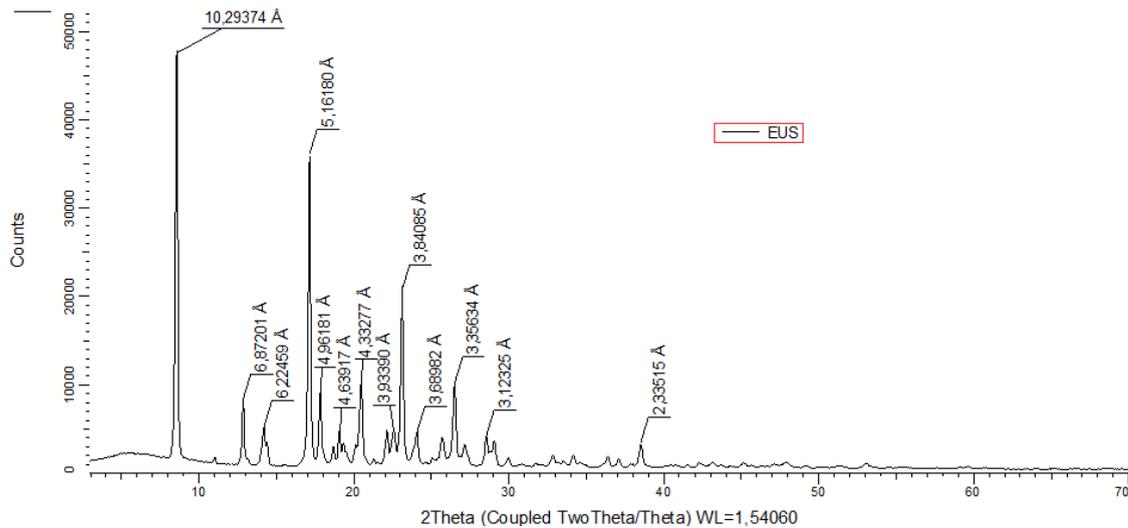


Figura 4.11 Difractograma de XDR del EUS

En definitiva, se ha comprobado lo que ya se sabía teóricamente; el orden de tamaño de los iones introducidos es el esperado debido a que el LS posee un mayor peso molecular que el EUS y este a su vez mayor que el del cloruro.

4.3.5 Espectroscopía FTIR

Previamente en el *apartado 4.1.1* se han expuesto los espectros de infrarrojo del surfactante, absorbente UV, hidrotalcita clorada y carbonatada. En este apartado, se ha hecho uso de los espectros anteriores y se han comparado con los de las hidrotalcita modificadas.

Dicha comparación permite determinar si los picos característicos de ambos materiales base se encuentran en las hidrotalcitas obtenidas mediante intercambio iónico. De tal forma que mediante esta técnica se es capaz de afirmar si el intercambio iónico se ha realizado correctamente o por el contrario, se ha introducido algún elemento indeseado entre las láminas de la hidrotalcita.

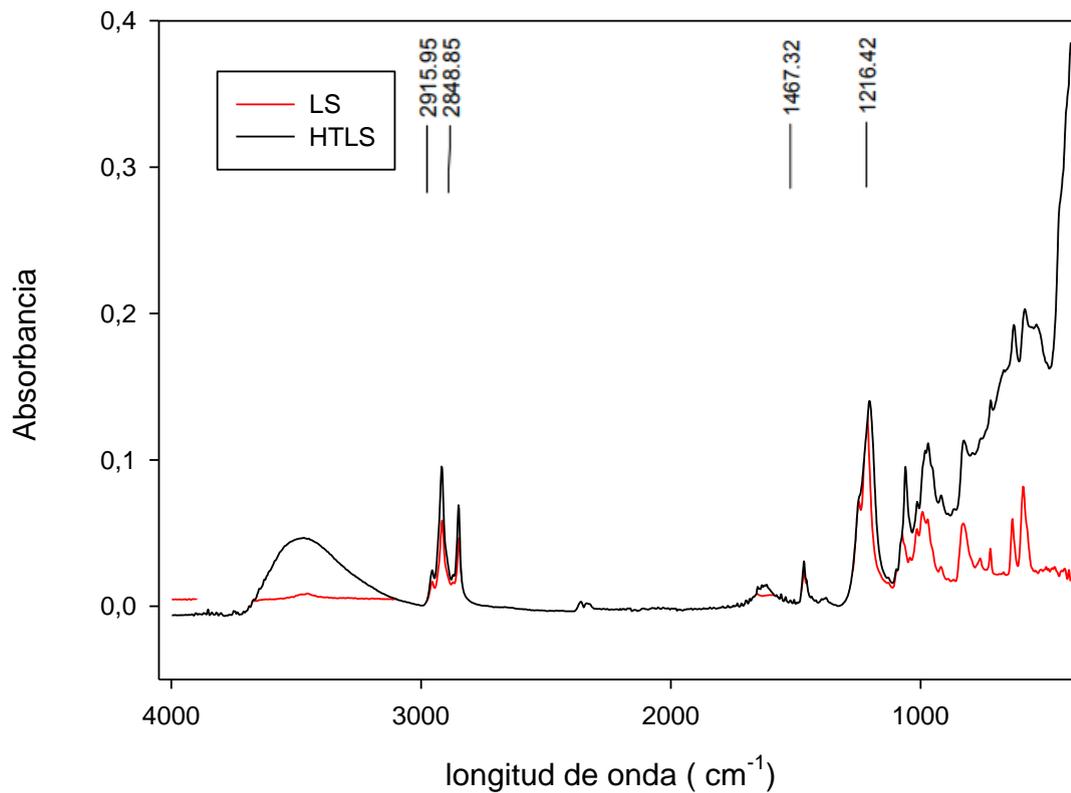


Figura 4.12 Comparación espectro infrarrojo del surfactante con la muestra de HTLS

La Figura 4.12 muestra tanto el espectro infrarrojo del laurilsulfato de sodio como el de la hidrotalcita modificada con el surfactante. En ella se observa como la muestra de HTLS contiene la banda ancha característica a una longitud de onda de $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ del grupo hidroxilo de la hidrotalcita, dos picos de 2915 y 2848 cm^{-1} pertenecientes a las bandas del enlace carbono e hidrógeno característicos del surfactante y el pico del sulfato a 1400 cm^{-1} . Por ello, se llega a la conclusión de que el proceso de intercambio iónico ha sido satisfactorio quedando únicamente por comprobar si se ha introducido CO_2 durante este proceso.

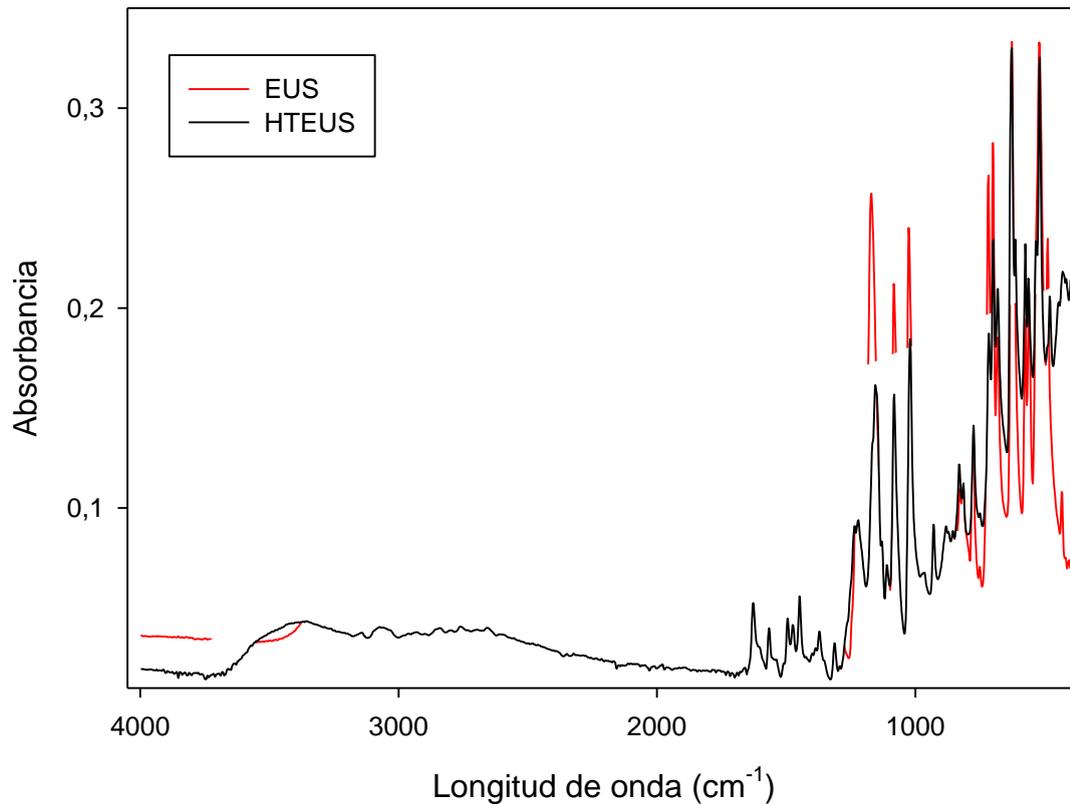


Figura 4.13 Comparación espectro infrarrojo del absorbente UV con la muestra de HTEUS

De igual manera se ha comparado en la *Figura 4.13* el espectro infrarrojo del absorbente UV con la muestra de hidrotalcita modificada con dicho compuesto. Pese a la cantidad de picos que se perciben en el absorbente UV, se sigue observando la banda ancha del grupo hidroxilo de la hidrotalcita y todos esos picos solapados en ambos espectros que evidencian que la muestra obtenida es la esperada.

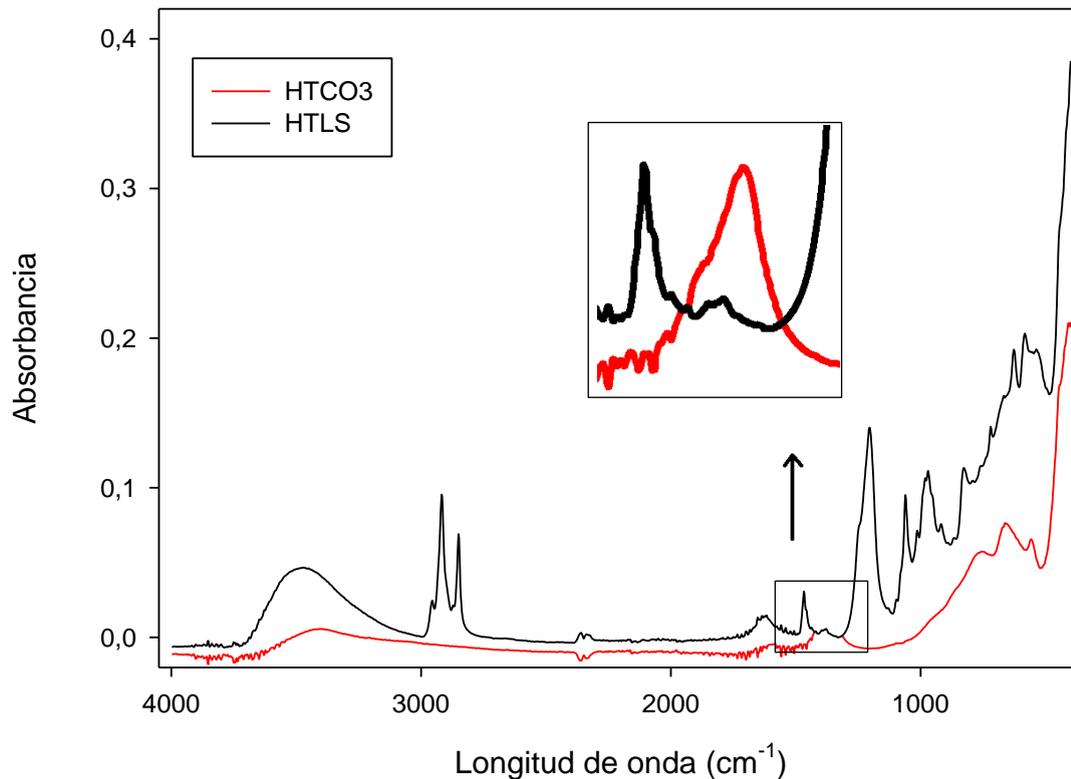


Figura 4.14 Comparación espectro infrarrojo de la muestra de HTLS con la hidrotalcita carbonatada

Por último, en la *Figura 4.14* y *4.15* se han comparado los espectros de las muestras de hidrotalcita modificadas con la hidrotalcita carbonada para determinar si durante el intercambio se ha introducido CO₂ en alguna de las mezclas.

En ambas figuras se ha ampliado la región donde la longitud de onda tiene un valor de 1365 cm^{-1} , que es el pico característico del carbonato. Como se puede observar en ambos espectros ninguna de las dos muestras modificadas por intercambio iónico presenta este pico.

De este modo, se ha llegado a la conclusión de que las modificaciones realizadas han sido las esperadas y de que el procedimiento de descarbonación del agua y el uso del nitrógeno como atmósfera han dado un buen resultado evitando la inclusión de partículas gaseosas de CO₂ en las láminas internas de la hidrotalcita.

Figura 4.15 Comparación espectro infrarrojo de la muestra de HTEUS con la hidrotalcita carbonatada

4.4 Preparación masterbatch.

El análisis elemental realizado a las muestras de hidrotalcita intercambiadas iónicamente proporciona el contenido de azufre presente en cada una. Conocido el contenido de azufre se puede saber la cantidad de muestra que se necesita para preparar los distintos masterbatch al 0,5% y al 1% en peso de surfactante y de absorbente ultravioleta.

- Cálculos HTLS

Si se quiere preparar mezclas de 250 g al 0,5% y al 1% en peso del surfactante, para el caso del 1% se necesita que al menos haya 2,5 g de laurilsulfato.

Sabiendo el PM del lauril ($C_{12}H_{25}SO_4$) = 265 g/mol, se procede a calcular el contenido de azufre en el lauril:

$$\% \text{ azufre} = \frac{32 \frac{\text{g azufre}}{\text{mol}} \cdot 100 \%}{265 \frac{\text{g lauril}}{\text{mol}}} = 12,07 \% \text{ de azufre en el lauril sulfato}$$

Cálculo del contenido de azufre necesario:

$$M_{\text{azufre}} = \frac{12,07 \text{ g de S} \cdot 2,5 \text{ g Lauril}}{100 \text{ g lauril}} = 0,3 \text{ g de azufre}$$

Una vez conocido mediante el análisis elemental que la muestra de HTLS posee un 7,11 % de Azufre, se procede a calcular cuántos gramos de HTLS contienen 0,3 de Azufre:

$$M_{\text{HTLS}} = \frac{0,3 \text{ g de S} \cdot 100 \text{ g HTLS}}{7,11 \text{ g S}} = 4,24 \text{ g de HTLS}$$

Por ello, es necesario introducir 4,24 g de HTLS para obtener una composición en peso del 1% del surfactante.

- Cálculos HTEUS

De igual manera se quiere preparar 250 g al 0,5% y al 1% en peso, pero en este caso del absorbente UV.

Como se sabe que el PM del UVabsorber= 274,3 g/mol, se realiza los cálculos pertinente para determinar el contenido de azufre en el absorbente.

$$\% \text{ azufre} = \frac{32 \frac{\text{g azufre}}{\text{mol}} \cdot 100 \%}{274,3 \frac{\text{g UV}}{\text{mol}}} = 11,66 \% \text{ de azufre en el absorbente UV}$$

Con el fin de determinar cuántos gramos de azufre necesito, se realiza dicha operación:

$$M_{\text{azufre}} = \frac{11,66 \text{ g de S} \cdot 2,5 \text{ g UVabsorber}}{100 \text{ g UV absorber}} = 0,29 \text{ g de azufre}$$

Se sabe que la muestra de HTEUS posee un 9,04 % de Azufre (análisis elemental) y se calcula cuántos gramos de HTEUS contienen 0,29 de Azufre:

$$M_{\text{HTEUS}} = \frac{0,29 \text{ g de S} \cdot 100 \text{ g M1}}{9,04 \text{ g S}} = 3,22 \text{ g de HTEUS}$$

Por ello, se necesita introducir 3,22 g de HTEUS para obtener una composición en peso del 1% del absorbente UV.

Una vez conocida la efectividad del intercambio realizado y las cantidades necesarias, se procedió a preparar diferentes masterbatch en la extrusora.

En las *Tablas 9, 10 y 11* se presentan las cantidades de los materiales utilizados para la preparación de todos los masterbatches realizados durante este trabajo.

Tabla 9 Cantidades utilizadas para la preparación del masterbatch con el blanqueante óptico y el estabilizador UV

Mezcla	LDPE (g)	HT+BO (g)	Span (g)	Kafrit (g)
LDPE al 0,5 % de BO	291,55	3,29	1,56	15,6

Tabla 10 Cantidades utilizadas para la preparación de los masterbatches con el absorbente UV al 0,5% y 1% con y sin Span

Mezcla	LDPE (g)	EUS (g)	Span (g)
LDPE al 1% de EUS	495	5	-
LDPE al 0,5 % de EUS	497,5	2,5	-
LDPE al 1% de EUS y Span	490	5	5
LDPE al 0,5% de EUS y Span	495	2,5	2,5

Tabla 11 Cantidades utilizadas para la preparación de los masterbatches con el absorbente UV introducido en la hidrotalcita al 0,5% y 1% con y sin Span

Mezcla	LDPE (g)	HTLS (g)	HTEUS (g)	Span (g)
LDPE al 1% de HTLS	245,76	4,24	-	-
LDPE al 0,5% de HTLS	247,88	2,12	-	-

LDPE al 1% de HTEUS y Span	244,28	-	3,22	2,5
LDPE al 1% de HTEUS	246,78	-	3,22	-
LDPE al 0,5% de HTEUS y Span	247,14	-	1,61	1,25
LDPE al 0,5% de HTEUS	248,39	-	1,61	-

4.5 Caracterización de los filmes extruidos

En el *apartado 4.4* se muestra cómo se han realizado los distintos masterbatch en la extrusora. Sin embargo, a partir de estos masterbatch se han fabricado los filmes con el objetivo de evaluar las propiedades mecánicas y ópticas de estos mismos.

4.5.1 Ensayos de tracción

Con el fin de determinar las propiedades mecánicas de los filmes, se han realizado ensayos de tracción a las probetas obtenidas mediante el empleo de una troqueladora a partir de los filmes según la norma ISO 527- 3/1995. En este caso, es necesario el uso de un extensómetro de contacto, el cual es capaz de medir la elongación de la probeta.

Los parámetros obtenidos han sido la deformación nominal a la tracción y la resistencia a la tracción. Como se han utilizado probetas en forma de bandas o tiras, los resultados de la deformación nominal dependen tanto de la probeta como de su fijación. Esta deformación nominal se ha calculado:

$$\varepsilon_{tM} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 (\%)$$

Siendo l_0 la longitud inicial del extensómetro y l la final.

Las propiedades del ensayo son presentadas en la *Tabla 12*:

Tabla 12 Propiedades del ensayo de tracción

Precarga (N)	0,3
Velocidad de ensayo (mm/min)	500
Longitud de sujeción en posición de inicio (mm)	50
Longitud inicial recorrido estándar (mm)	25

Aunque ninguno de los aditivos introducidos al plástico tiene como objetivo mejorar las propiedades mecánicas, si es necesario conocer si al añadirlos se pierden la buena resistencia a la tracción que tiene el polietileno.



Figura 4.16 Comparación de la deformación nominal de los filmes obtenidos

En la *Figura 4.16* se tiene que el patrón de polietileno virgen posee una deformación nominal del 524 %. Se observa como ha medida que aumenta la concentración el dispersante mejora la deformación. Sin embargo, el que posee menor cantidad de surfactante es el que obtiene un mejor comportamiento.

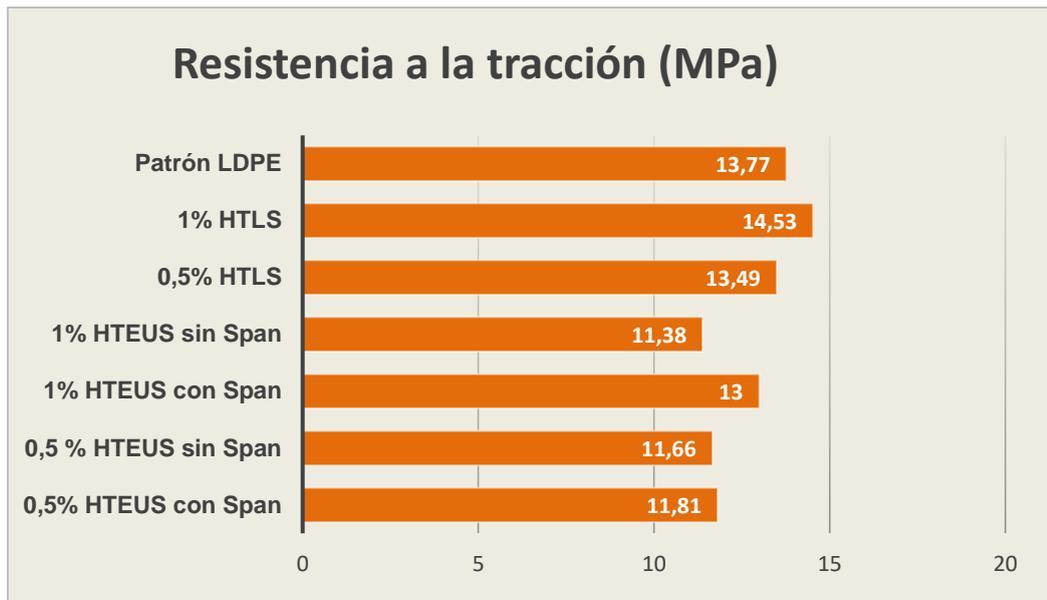


Figura 4.17 Comparación de la resistencia a la tracción de los filmes obtenidos

En cuanto a la resistencia a la tracción se tiene que al introducir la hidrotalcita con el absorbente UV disminuye esta resistencia, en cambio la hidrotalcita con el surfactante la mejora ligeramente.

4.5.2 Espectrofotometría UV-vis

En el presente apartado se procede a estudiar el comportamiento de los filmes al paso de la luz. Las propiedades de estudio que resultan de mayor utilidad son la absorbancia y la transmitancia, ambas han sido medidas registrando la luz total que es reflejada por una esfera integradora con el uso de una trampa que permite detectar toda la luz transmitida por el film.

Como las películas van destinadas al uso como plásticos de invernadero, el estudio se ha centrado en determinar la protección de la luz ultravioleta ya que una mayor absorción de esta permitirá el mejor aprovechamiento de luz para las plantas, mejorando el proceso de fotosíntesis y en consecuencia un aumento de la producción.

El espectro perteneciente a los rayos UV puede ser dividido en tres partes dependiendo de la longitud de onda:

1. UV-A (320-400 nm)
2. UV-B (280-320 nm)
3. UV-C (200-280 nm)

Los rayos UV del sol capaces de alcanzar la tierra son principalmente los pertenecientes a la zona UV-A (90-99%) aunque también lo consiguen aquellos de la zona UV-B, pero en menor medida (1-10%). Esto se debe a que la mayoría de los rayos UV de las regiones B y C son absorbidos por la capa de ozono en la atmósfera.

El principal objetivo es que los filmes preparados tengan una excelente absorción en el espectro UV y una alta transparencia en la región de luz visible para determinar las propiedades ópticas se han realizados ensayos de espectroscopía UV-visible siguiendo la norma americana ASTM D1003.

4.5.2.1 Transmitancia

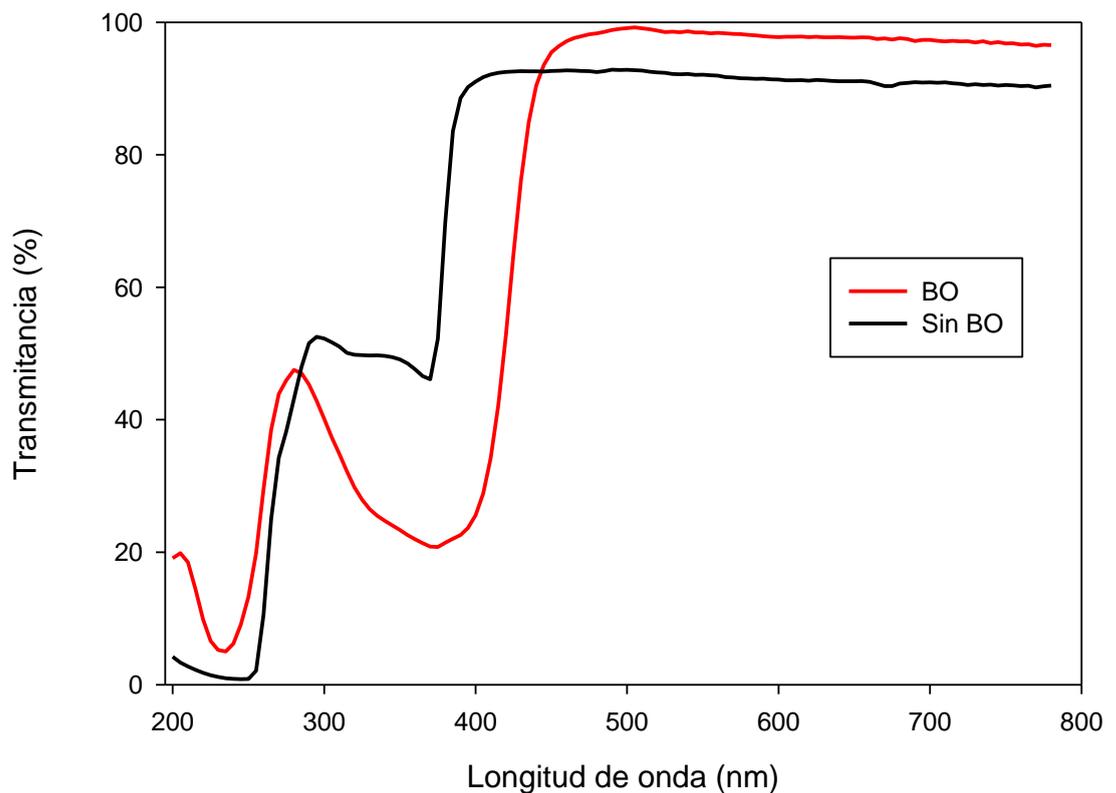


Figura 4.18 Comparación del espectro de luz transmitida del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el film sin el BO

En la Figura 4.18 se puede observar el efecto del blanqueante óptico como aditivo en el plástico. Como se puede ver en el espectro, el blanqueante óptico proporciona una mayor absorción (casi un 80%) de la luz UV en la zona UV-A (320-420 nm) y permite el paso

de casi el 100% de la luz visible. Sin embargo, el film que no posee el blanqueante óptico sólo es capaz de absorber un 50% en la zona UV-A y permite el paso del 90 % de la luz visible.

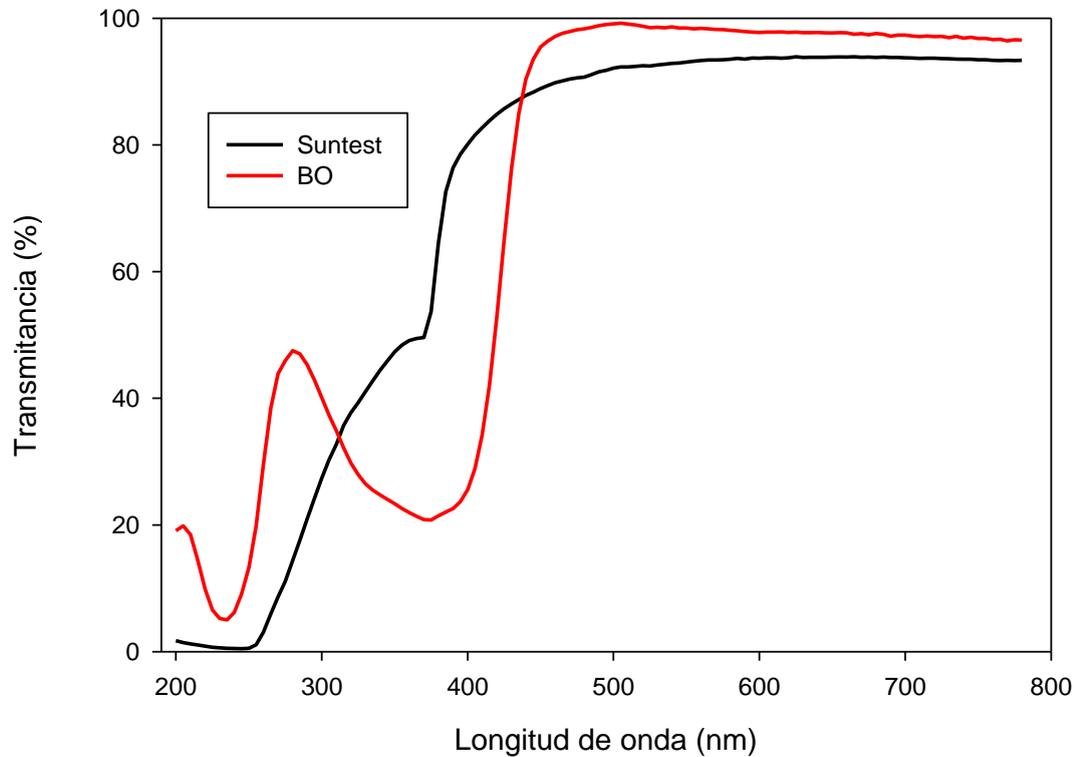


Figura 4.19 Comparación del espectro de luz transmitida del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el mismo film realizado el ensayo de envejecimiento

Al film de polietileno con el blanqueante óptico, el Span y el Kafrit se le ha realizado un ensayo de envejecimiento simulando una exposición a luz solar con una longitud de onda de 340 nm. El tiempo del ensayo han sido un total de 500 horas con una irradiancia de $0,35 \text{ W/m}^2$

Como se observa en la *Figura 4.19* el film no ha resistido al proceso de foto-degradación, es decir se ha producido un envejecimiento prematuro del material como consecuencia se ha producido la pérdida de las propiedades ópticas conferidas por el blanqueante óptico al inicio. Por ello, se ha decidido dejar de seguir experimentando con el BO ya que, pese a las buenas propiedades ópticas, la vida útil del material es muy baja.

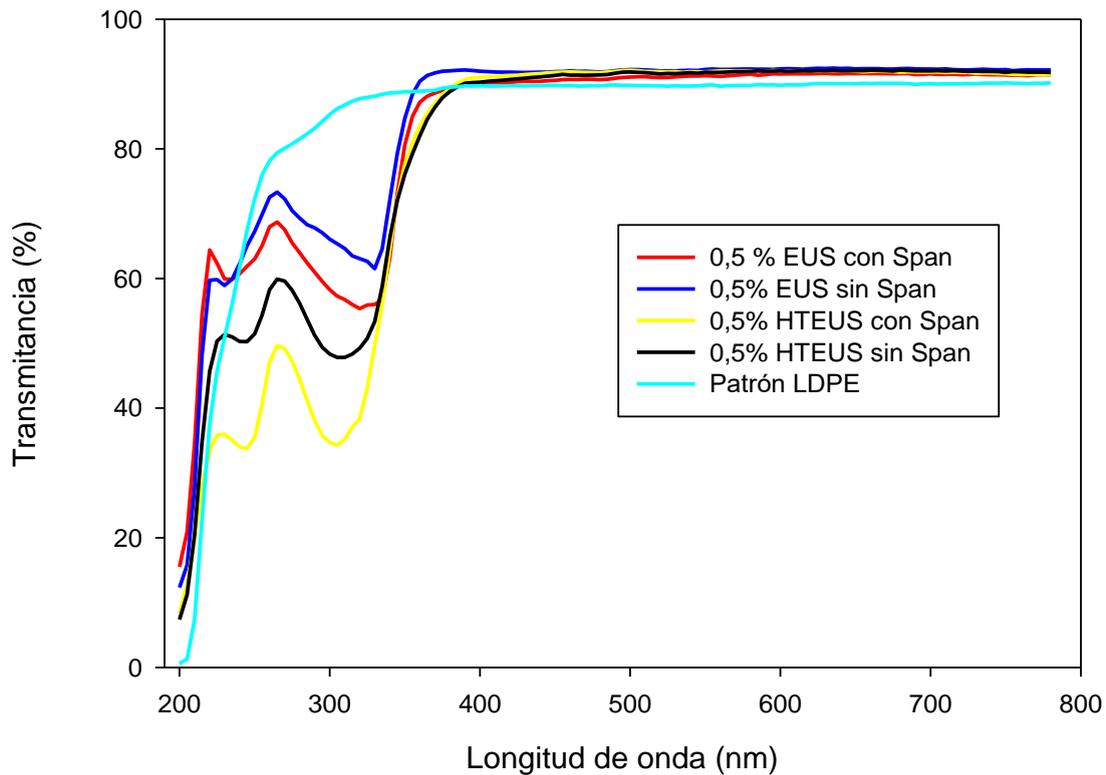


Figura 4.20 Comparación de la transmittancia al 0,5% de los filmes preparados

Se quiere que el film tenga una absorción en una longitud de onda de 300-400 nm y que tenga total transparencia en la zona de luz visible (400-800 nm).

En la *Figura 4.20* se ha realizado la comparación de los filmes al 0,5% con el objetivo de evaluar tanto el efecto producido por la hidrotalcita y el Span. En el espectro se observa cómo tanto la hidrotalcita como el Span facilitan la dispersión de los aditivos en la matriz termoplástica obteniendo mejores resultados.

El film al 0,5% de la hidrotalcita con el absorbente UV y el Span es el que mejor comportamiento tiene porque absorbe un 65% de los rayos UVA y deja pasar un 90% de la luz visible. De hecho, si se compara con el patrón de polietileno virgen vemos como incluso mejora la transparencia en la zona visible.

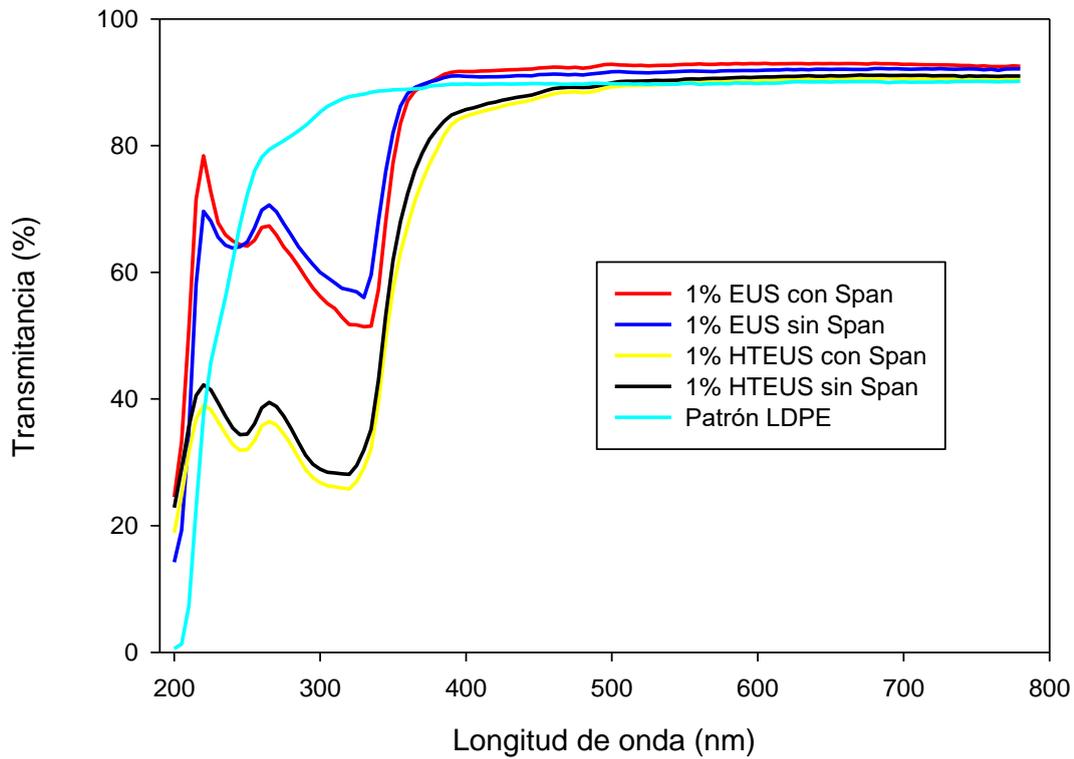


Figura 4.21 Comparación de la transmittancia al 1% de los filmes preparados

En este caso, en la *Figura 4.21* se observa aún más el efecto de la hidrotalcita conforme aumenta la concentración de esta. Con la misma cantidad de absorbente UV los filmes que poseen la hidrotalcita absorbe un 30% más de luz UV que aquellos que van añadidos directamente al plástico.

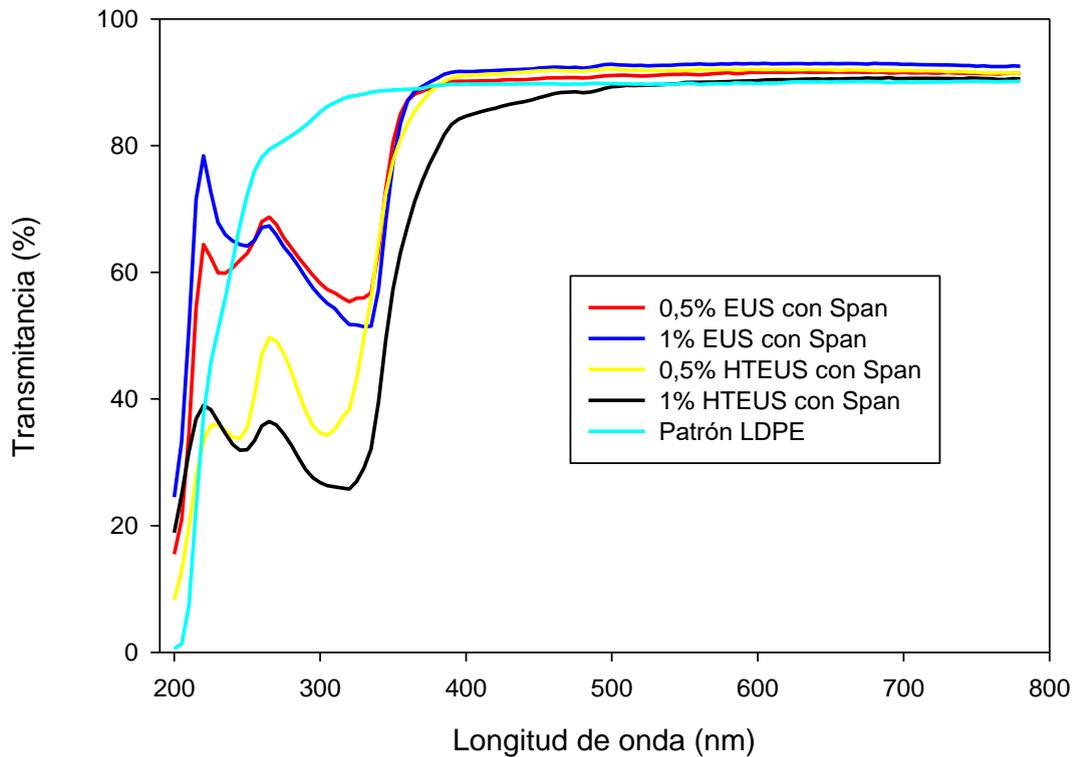


Figura 4.22 Comparación de la transmittancia de los filmes con Span dependiendo de la concentración

En la *Figura 4.22* y *4.23* se quiere mostrar el efecto que tiene la concentración en las propiedades ópticas del film. En ambos espectros se observa como un aumento de un 0,5% de la concentración supone entre un 10-15% más de absorción de los rayos UVA.

En definitiva, aún podríamos seguir aumentando la concentración de absorbente UV hasta un 2-3% en peso si queremos obtener una absorción del 90%. Aunque en la industria no se suelen agregar más de un 2 o 3 % debido al alto coste de estos aditivos que supondría un encarecimiento del producto final que haría inviable su uso como plásticos de invernaderos.

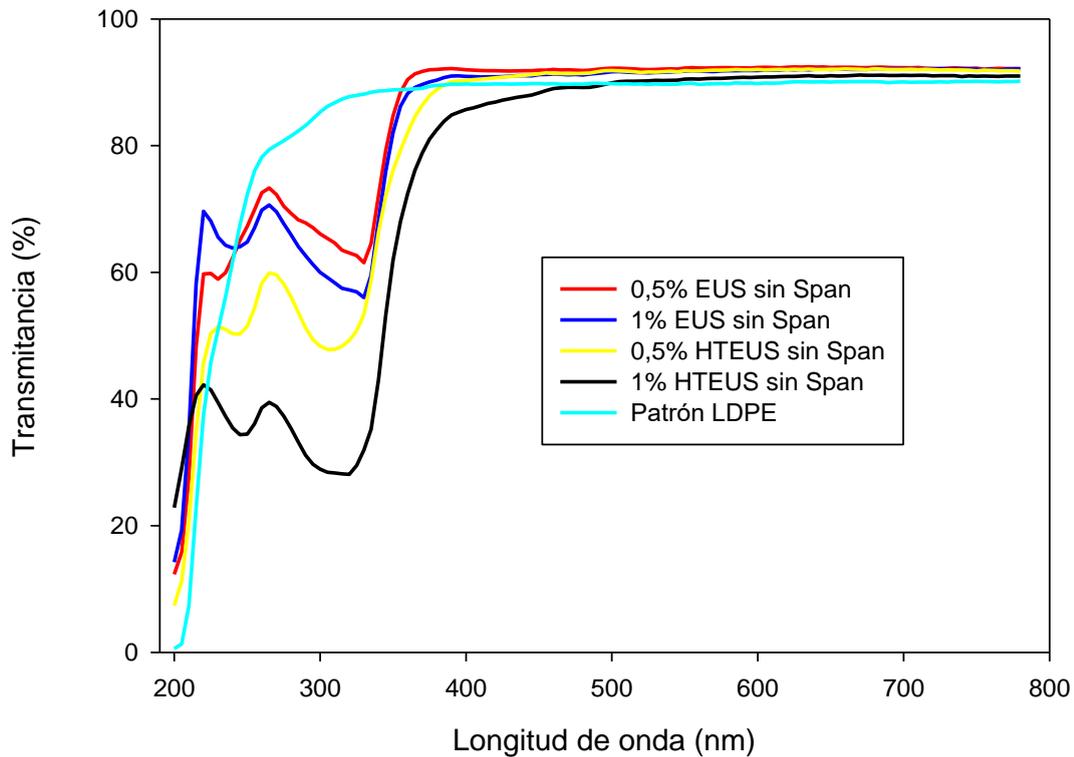


Figura 4.23 Comparación de la transmittancia de los filmes sin Span dependiendo de la concentración

4.5.2.2 Refracción

Determinar la refracción en nuestros filmes es de gran interés ya que la refracción de la luz permite evitar que se formen sombras dentro del invernadero, homogeneizando la cantidad de luz en toda la planta y favoreciendo el proceso de fotosíntesis. Por otra parte, si la luz incidiese directamente sobre la planta produciría daños en las hojas y por lo tanto reduciría la vida de la planta.

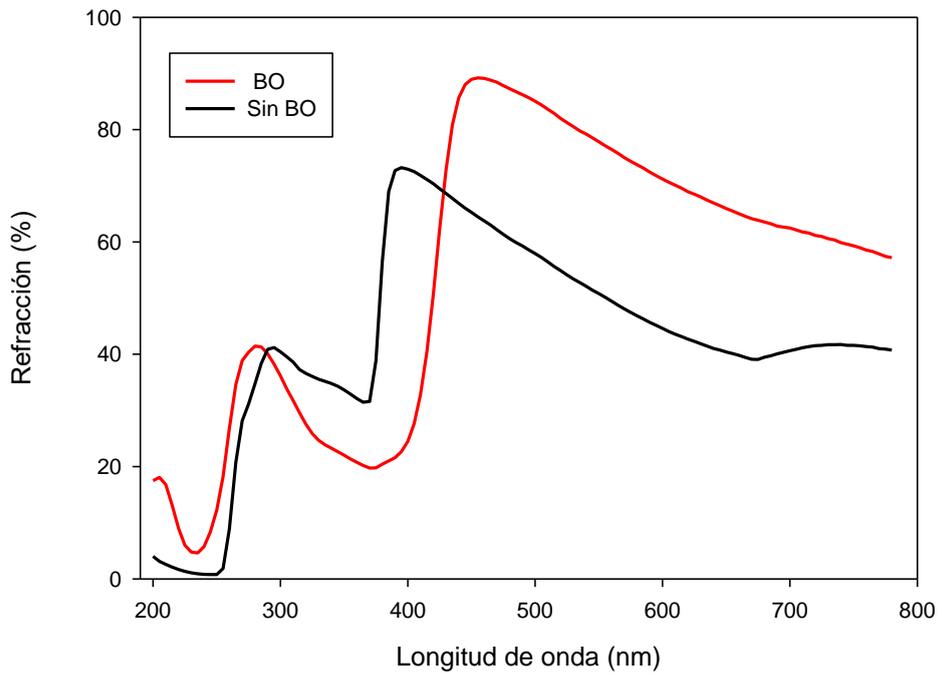


Figura 4.24 Comparación del espectro de luz refractada del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el film sin el BO

En la Figura 4.24 se observa como la adición del blanqueante óptico al polietileno provoca un aumento significativo (un 20%) de la refracción de la luz en la zona visible. En cambio, disminuye en torno a un 10% en la zona UV

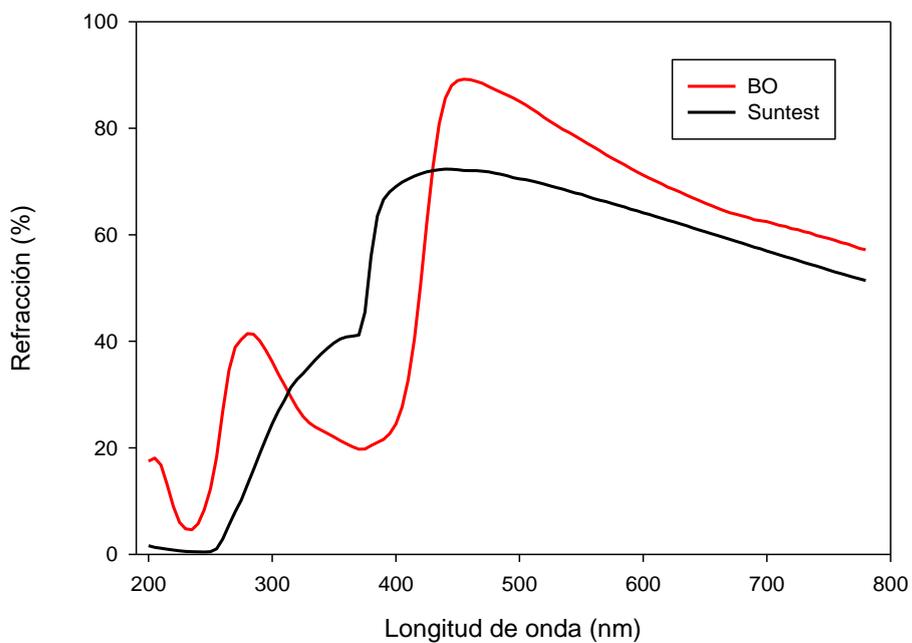


Figura 4.25 Comparación del espectro de luz refractada del film de LDPE con el BO, Span y Kafrit con el mismo film realizado el ensayo de envejecimiento

Al realizar el ensayo de envejecimiento se observa en el espectro de la *Figura 4.25* como se produce un aumento de la refracción en la zona UV pero se observa como disminuye en la zona visible que es aquella que resulta de mayor interés.

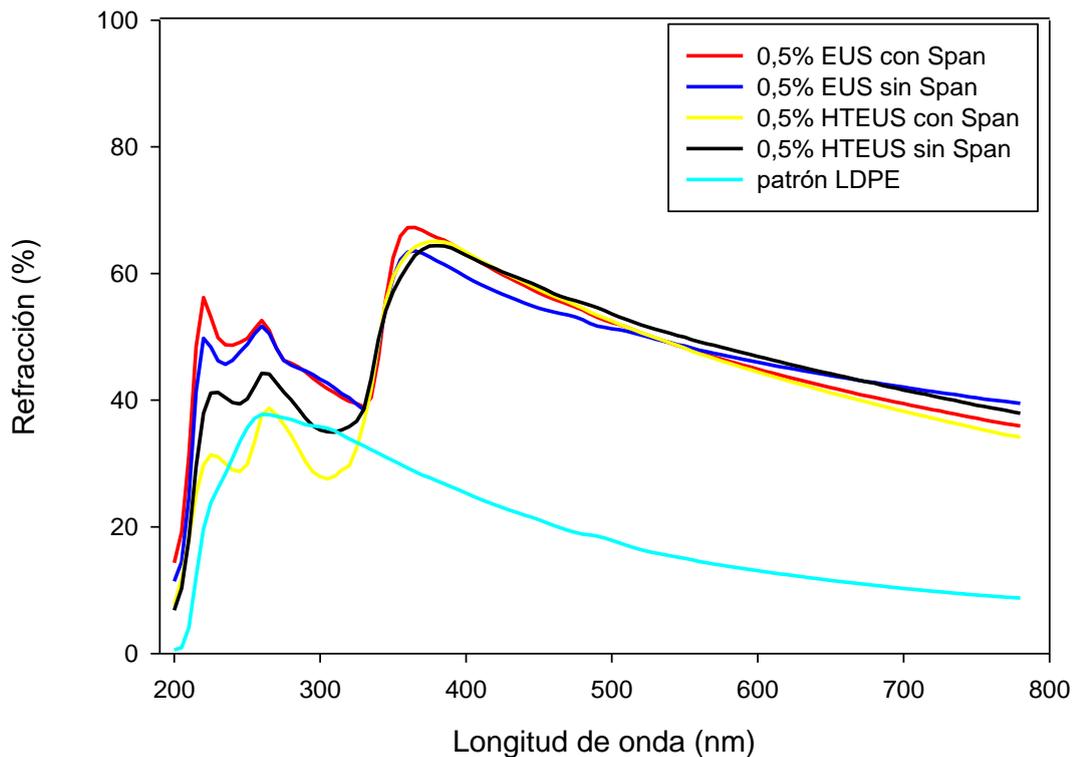


Figura 4.26 Comparación de la refracción al 0,5% de los filmes preparados

Tanto en la *Figura 4.26* como en la *4.27* el espectro muestra un aumento significativo de la difracción al añadir el absorbente UV. Entre un 40% y un 50% respecto al patrón de polietileno virgen lo cual supone una gran mejoría de las propiedades ópticas.

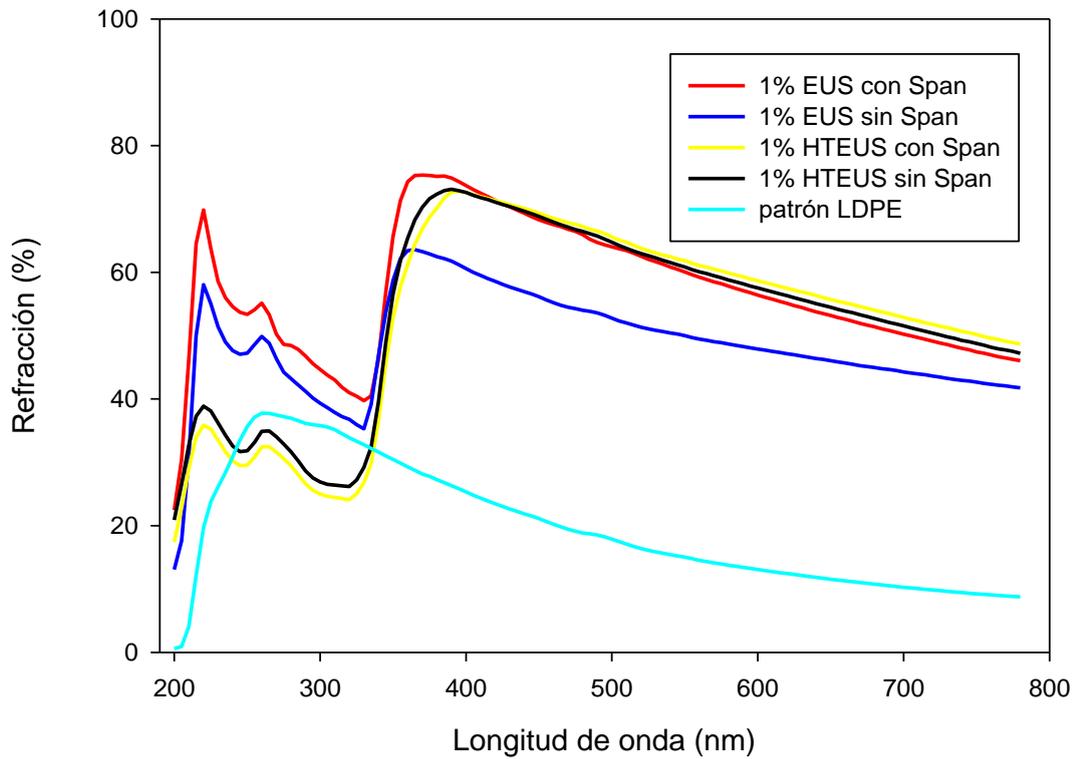


Figura 4.27 Comparación de la refracción al 1% de los filmes preparados

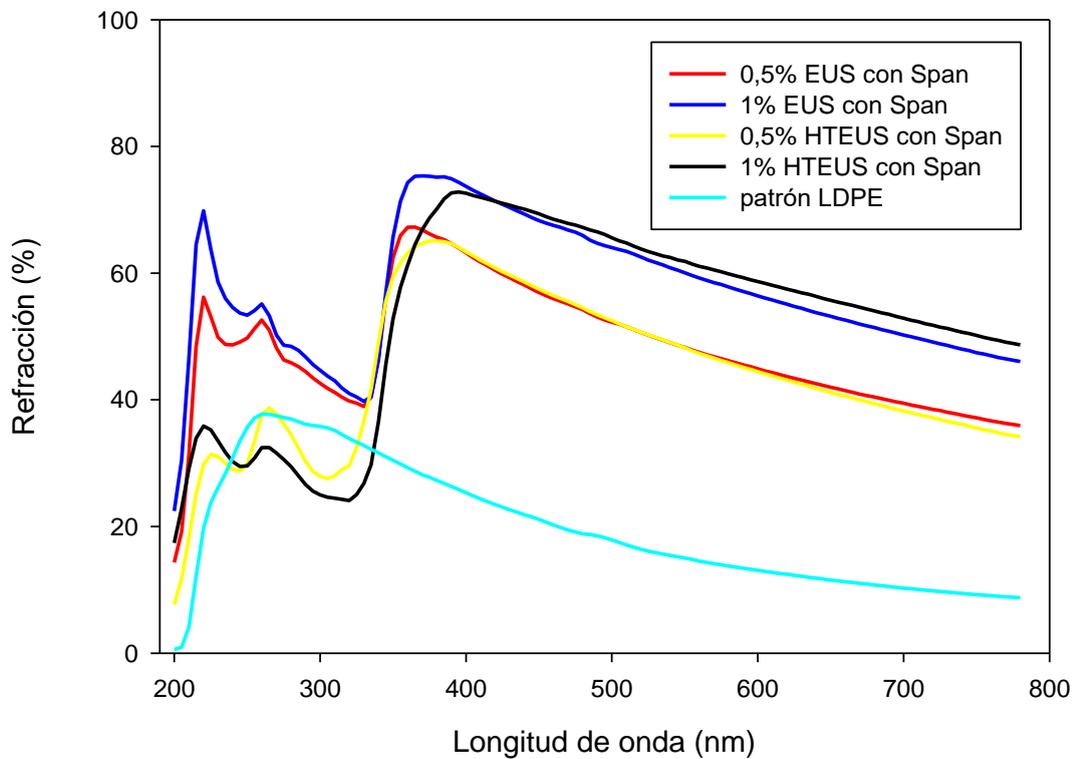


Figura 4.28 Comparación de la refracción de los filmes con Span dependiendo de la concentración

En las *Figuras 4.28 y 4.29* se ve como el aumento de la concentración del absorbente supone un incremento de la refracción del film. De igual manera, se observa como tanto la hidrotalcita como el dispersante Span 60 no afectan de manera significativa a la refracción.

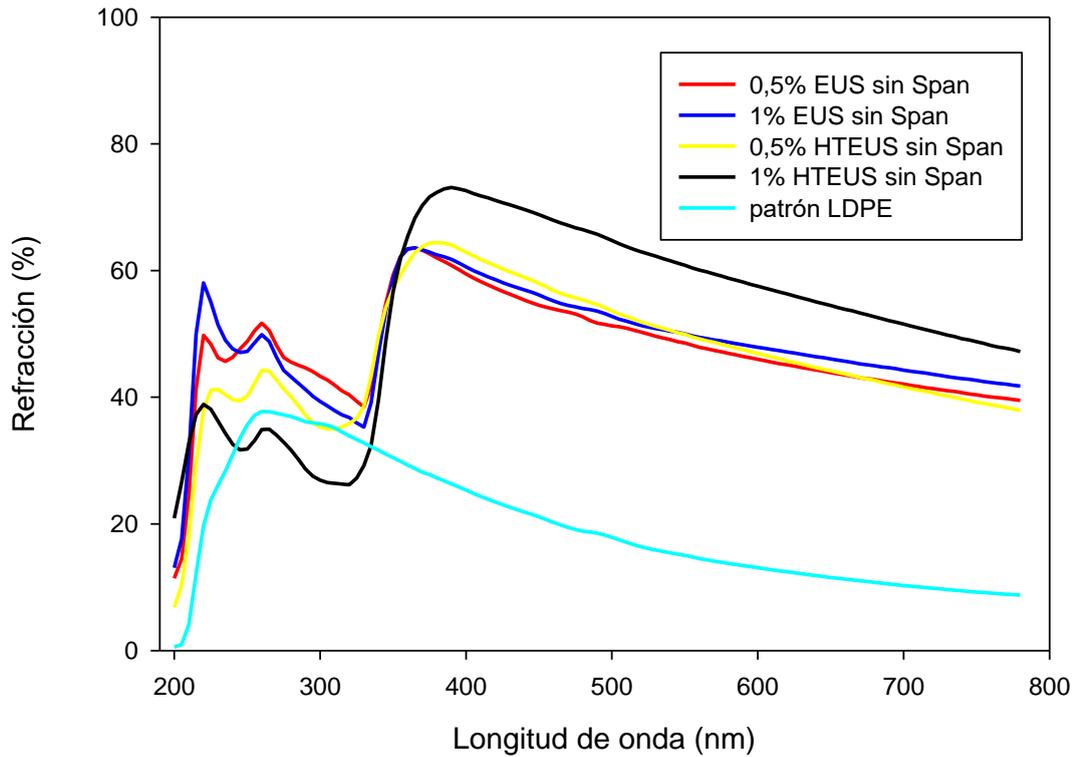


Figura 4.29 Comparación de la refracción de los filmes sin Span dependiendo de la concentración

5 Conclusiones

Se ha modificado por intercambio iónico una hidrotalcita (LDH) clorada utilizando un surfactante y un absorbente ultravioleta. Se han preparado sus nanocompuestos con polietileno por el método de mezclado en fundido gracias a una extrusora.

En primer lugar, el intercambio iónico se realizó correctamente lo que logró el intercambio del anión cloruro por el LS y el EUS. Por medio de la técnica XRD se vio como la formación del híbrido conlleva un incremento del espacio basal, que pasa de 7.8Å a $27,12\text{Å}$ y a $9,36\text{Å}$ para el HTLS y el HTEUS respectivamente. Dicha expansión conduce, en consecuencia, a un aumento de la dispersión del aditivo en la matriz termoplástica de polietileno.

La espectrometría UV-visible condujo a resultados significativo en cuánto a las propiedades ópticas. El uso de la hidrotalcita, el aumento de la concentración del absorbente UV y del dispersante Span mejoran la luminiscencia del film, absorbiendo los rayos UVA y dejando pasar la luz visible. De hecho, también producen un aumento significativo de la refracción evitando la formación de sombras y mejorando la productividad de las plantas del invernadero.

En cuanto a las propiedades mecánicas no se aprecia una disminución de la resistencia a la tracción ni de la deformación nominal a la tracción respecto al film patrón de PE. Por lo tanto, el uso de la hidrotalcita con el absorbente UV no afecta significativamente a las propiedades mecánicas y permite su utilización como cubierta de invernadero.

6 Futuras líneas de trabajo

Respecto a los filmes obtenidos, se podrían realizar ensayos de reología con el fin de determinar el efecto de los aditivos en cuanto a la procesabilidad, fluidez y viscosidad.

Por falta de tiempo no se ha podido realizar el ensayo de permeabilidad. El objetivo sería reducir la permeabilidad sin perder las propiedades de transparencia características del polietileno.

Otra posible línea de investigación es realizar un ensayo de envejecimiento a los filmes para determinar la vida útil del material y posteriormente, analizar de nuevo las propiedades ópticas.

Por último, sería interesante llevar los filmes al SAIT para analizarlos con el microscopio electrónico de barrido (SEM) y observar la dispersión de la hidrotalcita por toda la matriz de polietileno.

7 Bibliografía

- Anliker, R. «Fluorescent Whitening Agents.» *Proceedings of a Symposium Held at the Royal Institute of Technology*, 1973.
- Barnes, HA. *Handbook of elementary rheology*. 2000.
- Brandrup, J., Immergut, H., Grulke, E. *Polymere Handbook*. 1999.
- Brown, R. P. «Polymers in Agriculture and Horticulture.» (Rapra review Reports) 15, n° 2 (2004).
- D. G. Evans, X. Duan. «Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers.» *Chem. Commun*, 2005.
- E.Espí, A. Salmerón, A. Fontecha, Y. García and A. I. Real. «Plastic Films for Agricultural Applications.» *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2006: 93-99.
- Gardner, E ., K.M Huntoon and T.J Pinnavaia. *Advanced Materials*. Springer, 2001.
- Gizem. U, Merce. E, Deniz. U, Mustafa. C. *Methods for preparation of nanocomposites in environmental remediation*. 2011.
- Gold, H. «Fluorescent Brightening Agents.» *The chemistry of synthetic Dyes*, 1971: 535-679.
- Grau, E. *Polymerization of ethylene: from free radical homopolymerization to hybrid radical/ catalytic copolymerization*. 2010.
- Hansen, H. C. B and Taylor, R. M. *Clay Minerals*. 1991.
- Hari. K, Mehala. B, Chandra. S, Nishith. V, Ashutosh. S. «Synthesis of hierarchical fabrics by electrospinning of PAN nanofibers on activated carbon microfibers.» *Chemical Engineering Journal*, 2011: 1194-1200.
- Hunger, K. *Optical Brighteners*. 2003.
- Lin, K. and Lee, W. «Highly efficient removal of malachite green from water by magnetic reduced graphene oxide/xeolitic imazolate framework.» *Applied Surface Science*, 2016: 114-121.

- Lopez, T., Bosch, P., Ramos, E., Gomez, R., Novaro, O., Acosta, D., & Figueras, F. «Synthesis and Characterization of Gel Hydrotalcites. Structure and Texture.» *Lamgmuir*, 1996: 189-192.
- M.Guo, D. Horsey. «Stabilization of Agricultural Films: Basics and New Development.» (Ciba Speciality Chemicals Corporation) 2005.
- Morioka, H. , Tagaya, H., Karasu, M., Kadokawa, J and Chiba, K. «Preparation of New useful material by surface modification of inorganic layered compound.» *Journal of Solid State Chemistry*, 1995: 337-342.
- Muasher, M. «The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites.» En *Polymer Degradation and Stability*, de M. Sain, 1156-1165. 2006.
- Peacock, J. *Hnadbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. 2000.
- Plautz, J., Richner,P. «Fluorescent Brightener FWA-5.» *Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European house hold cleaning product*, 2003: 20-35.
- Schmitt, E. «Optical brighteners: Improving the colour of plastics.» *Plastics, additives and compounding*, 2003.
- Tadmor, Z. and Gogos, C.G. *Principles of Polymer Processing*. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- Tolinski, Michael. *Additives for Polyolefins*. Elsevier Inc, 2015.
- Xiaoxiao Guo, Fazhi Zhang, David G and Xue Duan. «Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications.» *The royal Society of Chemistry*, 2010.