



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Obtención y caracterización de nuevos nanocomposites
basados en hidróxidos laminares.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Mari Carmen Cánovas Ortega

Director: Ramón Francisco Pamies Porras

Codirectoras: Ana Vanessa Caparrós Ríos

Fuensanta Monzó Sánchez

Cartagena, febrero 2020



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Contenido

1	INTRODUCCION.....	4
1.1	PLASTICULTURA.....	4
1.1.1	Cloruro de polivinilo (PVC):.....	6
1.1.2	Etilvinilacetato (EVA):	6
1.1.3	Polietileno (PE):.....	7
1.2	NANOCOMPOSITES.....	9
1.2.1	Blanqueante Óptico	11
1.2.2	Span 60.....	13
1.2.3	Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs)	14
1.2.4	Hidrotalcita Clorada	16
1.3	REOLOGÍA.....	17
2	OBJETIVOS	20
3	MATERIALES Y MÉTODOS	21
3.1	MATERIALES	21
3.1.1	POLIETILENO	21
3.1.2	BLANQUEANTE ÓPTICO.....	22
3.1.3	HIDROTALCITA	23
3.1.4	SPAN 60.....	24
3.2	MÉTODOS.....	25
3.2.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	25
3.2.2	Espectrofotometría UV-vis	25
3.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA).....	26
	27
3.2.4	Fluorescencia de rayos X (XRF)	27
3.2.5	Análisis elemental	28
3.2.6	Ensayo de reología.....	28
3.2.7	Extrusión de granza y de films	30
4	RESULTADOS.....	32
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO Y SINTESIS DEL FILM.	32
4.1.1	ACTIVIDADES GENERALES REALIZADAS PARA LA SINTESIS DE DEL FILM Y SUS RESPECTIVAS CARACTERIZACIONES.	32
4.1.2	METODOLOGÍA APLICADA PARA EL DESARROLLO DE LAS DISTINTAS ACTIVIDADES.	33
4.2	CARACTERIZACION OPTICA.....	39
4.2.1	TRANSMITANCIA.....	39
4.2.2	REFRACCIÓN	40
4.3	CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA	41
4.3.1	BARRIDO DE AMPLITUD	42

4.3.2	BARRIDO DE FRECUENCIA	46
4.3.3	MÉTODO SUPERPOSICIÓN TIMEPO-TEMPERATURA (TTS).....	50
5	CONCLUSIONES.....	55
6	FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO.....	57
7	BIBLIOGRAFÍA.....	58
8	ÍNDICE DE IMÁGENES, TABLAS, GRÁFICAS Y FIGURAS.....	61
9	Anexos	63

1 INTRODUCCION

1.1 PLASTICULTURA

Con el fin de poder incrementar la calidad de los productos agrícolas, surgió el uso del plástico en la agricultura, dando lugar a invernaderos, macrotúneles, microtúneles, acolchados, mallas de protección de cultivo, mantas térmicas, en el control de plagas (plásticos fotoselectivos), filmes con elevada capacidad de deformación para balas, sistemas de riego y regadío; como son las tuberías y semilleros, entre muchas otras aplicaciones. El empleo del plástico en la agricultura se denomina *plasticultura*, la cual ha supuesto una auténtica revolución en el mundo agrario contribuyendo así al progreso económico y social, ya que permite un nuevo modelo de negocio, mejorando la productividad agraria en cantidad y calidad, convirtiendo tierras que carecían de potencial agrícola en fructuosas explotaciones. Así como, protegiendo a las especies frutales y hortalizas de los rayos solares, las heladas y las lluvias. [1]–[3]

Un ejemplo de ellos es el famoso “Mar de plástico”, en Almería. Una importante concentración de invernaderos que ha permitido pasar de una producción agraria de subsistencia a ser modelo de desarrollo agrícola en muchas partes del mundo.[1]–[3]

Los invernaderos son un pilar fundamental de la llamada *plasticultura*. Y es que la mayor parte de la materia prima obtenida en la agricultura bajo invernadero es fabricados con este material, y, por este mismo motivo, los invernaderos abarcan el mayor porcentaje de uso de plástico dentro del sector agrario. El plástico ha sobresalido por encima de otros materiales por su amplia gama de aplicaciones.

En *plasticultura* se utilizan plásticos flexibles, con alto peso molecular, lo que permite una sencilla manipulación. Así mismos, los materiales plásticos son de bajo coste y de fácil transporte, generalmente. Esto beneficia la uniformidad de luz en el interior del invernadero, ya que no se necesita de estructuras pesadas ni soportes para aguantar el peso de la cubierta, asimismo, facilita también la montura. Además de lo anteriormente citado, la transparencia de los plásticos es otra de las propiedades a destacar, puesto que permite el paso de energía luminosa (transmisión de luz), uno de los varios elementos necesarios e importantes que debe de tener un invernadero para llevar a

cabo su función. La transmisión de luz de lo materiales plásticos utilizados tiene una media de 90%. [3]

Por otra parte, la capacidad de retener el calor y optimizar el clima del invernadero hace de los plásticos un virtuoso material para cumplir con el principal objetivo de éste. En resumen, el fundamento en el que se basa una cubierta de invernadero consiste en dejar pasar la cantidad ideal de luz necesaria para el cultivo y, además, dejar salir parte de ella, evitando una excesiva temperatura en su interior. Otro aspecto importante es la difusión de la luz transmitida al interior de éste. Una radiación que incide en un cultivo con demasiada intensidad es tan perjudicial como las zonas sombreadas. [3]

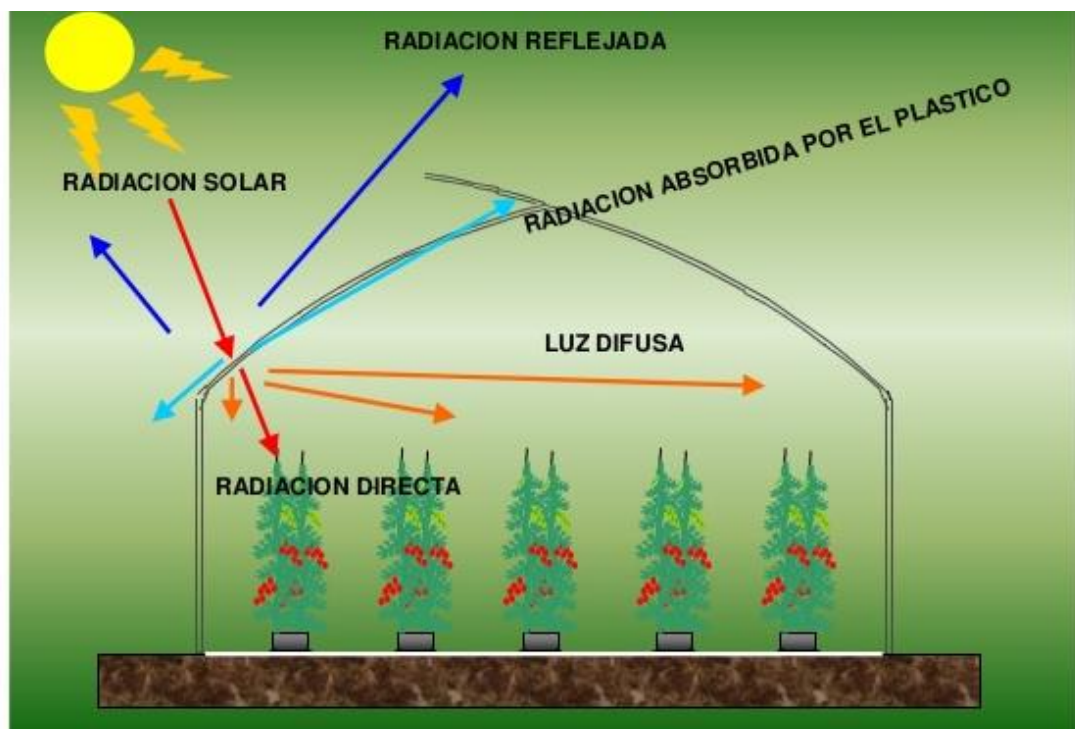


Imagen 1: Funcionamiento óptico de un invernadero.

Los materiales plásticos empleados con mayor frecuencia como cubierta de invernadero suelen ser plásticos flexibles, que permiten ser sometidos a diferentes ciclos térmicos y se manejan con facilidad. Son los siguientes: [3]

1.1.1 Cloruro de polivinilo (PVC):

Es un material rígido que mediante plastificantes se consigue transformar en flexible. Esto, en parte, acelera su degradación, puesto que ciertos microorganismos viven a expensas de los carbonos de los plastificantes. El envejecimiento o degradación también se debe a los cambios químicos originados por el calor y la luz en presencia del oxígeno. Se entiende como degradación o envejecimiento del PVC a las pérdidas de coloración o transparencia de la lámina y a la fragilidad a la rotura.

La durabilidad de estos materiales depende de la clase de PVC y del tipo de plastificante empleado en su fabricación. Se estima una vida útil de entre 2 y 3 años para láminas flexibles.

Tiene una refracción baja pero destaca la transmisión de luz visible, afectada negativamente por su elevada electricidad, puesto que causa la conglomeración de partículas de polvo, disminuyendo dicha transmisión. Frente a la radiación infrarroja, el cloro presente en el PVC, voluminoso y electronegativo, actúa como obstáculo, dificultando su paso al interior del invernadero. Además, añadir que el cloro convierte a este material polimérico en amorfo, lo que lo hace transparente.

1.1.2 Etilvinilacetato (EVA):

La síntesis del etilvinilacetato se produce mediante el calentamiento moderado del etileno y acetato de vinilo en presencia de peróxido. Actualmente la cantidad de acetato de vinilo que se añade para sintetizar etilvinilacetato oscila entre 6%-18%, ya que un aumento de éste provocaría una disminución de su resistencia mecánica, aunque aumentaría su opacidad al IR.

Los copolímeros EVA con un menor porcentaje de acetato de vinilo se utilizan en los lugares geométricos con climas más desfavorables, temperaturas muy elevadas, excesiva luminosidad. Esto es debido a que a mayor acetato de vinilo mayor dilatación frente al calor, además de la excesiva plasticidad que presenta este copolímero (cuando se estira no se recupera), lo que provoca bolsas de agua cuando llueve y a roturas cuando el viento es significativo.

De entre los films plásticos es el que presenta una más gran resistencia a los UV. Aunque debido a su alta carga electrostática atrae polvo a su superficie disminuyendo la transmitancia. Respecto a la duración del etilvinilacetato, EVA, como cubierta de invernadero, teniendo en cuenta los espesores utilizados, 100 y 200 micras, esta durabilidad oscila entre 1 y 2 años.

1.1.3 Polietileno (PE):

Es el plástico flexible más empleado actualmente para cubiertas de invernadero. Esto es debido a su bajo precio, su fácil fabricación, sus extraordinarias propiedades mecánicas y químicas, anti-polvo y además, posee mayor facilidad frente al resto para incorporar ciertos aditivos que mejoran dichas propiedades.

La estructura química del polietileno se basa en la repetición del monómero ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) esta unidad se repite indefinidamente y se unen mediante enlace covalente. En definitiva, se trata de un polímero lineal o con ramificaciones donde cada una de las cadenas se encuentra de forma enmarañada y por eso se denomina como material termoplástico, lo cual le proporciona una cualidad muy importante, ser un material capaz de reciclar. Además de, poder fundirse y procesarlo con mayor facilidad.[4]

Se pueden distinguir dos tipos de polímeros según su densidad, el polietileno de alta densidad y el polietileno de baja densidad (LDPE). Las ramificaciones mantienen las cadenas principales del polímero más separadas, lo que reduce su densidad, de ahí que se diferencie entre polímero de alta y baja densidad. A mayor densidad el material es más fuerte y rígido. [4]

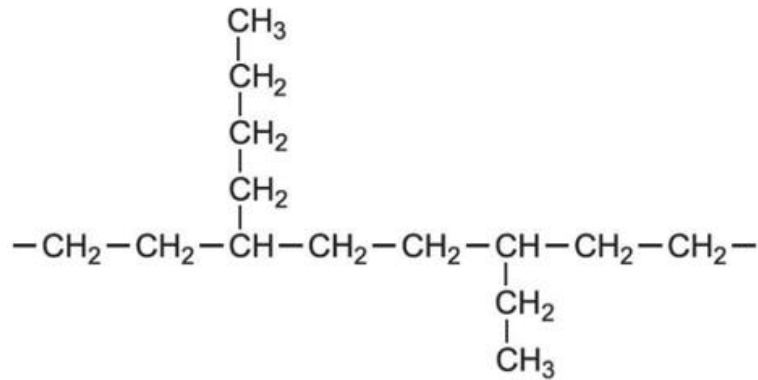


Imagen 2: Polietileno de muy baja densidad.

Destacando sus propiedades ópticas, podemos hablar de una buena transmitancia, relación entre la radiación solar que pasa al interior del invernadero y la que incide sobre la cubierta de LDPE. La dispersión de luz es baja. Estas propiedades ópticas se quieren mejorar incorporando ciertos aditivos, como son el Blanqueante Óptico y el Span 60.

Mencionar también su elevada resistencia a la elongación e impacto. Una de las características del PE es que su deformación en el punto de rotura es cercano al 500 %. Dichas propiedades mecánicas se degradan al estar expuesto a oxígeno y radiación UV.

La duración de estos compuestos poliméricos es muy desfavorable, ya que si no se le añade algún aditivo antioxidante, la cubierta no resistiría en buenas condiciones más de un año. Con aditivos antioxidantes la duración oscila entre 2 a 3 años.

El polietileno de baja densidad es la mejor opción para este proyecto, debido a que, como se ha mencionado antes, posee buenas propiedades químicas, mecánicas, no pierde transmisividad por acumulación de polvo, y por último, se le añaden aditivos con mayor facilidad que al resto de materiales polímeros que presentan propiedades similares y beneficiosas para una cubierta de invernadero.

Sin embargo, a pesar de lo citado anteriormente, una preocupación que ha empezado a surgir con la masificación del uso de plásticos, es el impacto negativo que pueda tener en los ecosistemas.

Debido a la creciente problemática medioambiental generada por el uso de plásticos como cubiertas de invernadero, en este trabajo fin de grado se plantea mejorar las propiedades de estos plásticos para aumentar su eficiencia y durabilidad.

1.2 NANOCOMPOSITES

Los plásticos envejecen, dando lugar a alteraciones en las propiedades del material, obteniendo una degradación, por lo general, irreversible. En este caso se habla de un envejecimiento fotoquímico o fototérmico, ya que se trata de un proceso de degradación causado por el efecto de la radiación ultravioleta en presencia del oxígeno. Consiste en una reacción en cadena, dónde se producen interacciones de fotones con la matriz polimérica en la superficie del plástico, propagándose hacia el interior dependiendo del grado de difusión que presente el polímero. El polietileno, por ejemplo, tiene una oxidación restringida, limitada a una zona cercana a la superficie expuesta al oxígeno.

La superficie de los polímeros cristalinos es menos permeable al oxígeno que en los polímeros amorfos, los cuales se utilizan como cubiertas de invernadero. La oxidación aumenta el grado de cristalinidad, disminuyendo cierto porcentaje de transmisión de luz al interior del invernadero. Un mayor grado de cristalinidad también se traduce a una disminución de la dureza, lo cual no resulta conveniente, puesto que, una cubierta de invernadero está sometida a cierta tensión para conseguir que quede lo menos curvada posible, evitando así la acumulación de cualquier material que pueda aumentar dicha tensión, a lo que, además, se le añaden los efectos de los cambios climáticos (lluvias torrenciales, viento, granizo y cambios de temperatura entre otros).

Teniendo en cuenta lo anterior y que las propiedades de algunos polímeros no sean suficientes para alcanzar la función a desempeñar, se podría decir que, la aplicación de plásticos en la agricultura sería muy limitada si no se le añadieran ciertos aditivos. Los

aditivos no solo alargan la duración del polímero, sino que también le aporta nuevas propiedades benefactoras para su aplicación en el sector agrario.

Un material polimérico compuesto consiste en la unión entre dos materiales de distinta naturaleza con el fin de combinar sus propiedades, para mejorarlas o simplemente obtener otras que sean más apropiadas para su uso. Uno de los materiales recibe el nombre de matriz, e este caso hablamos del polímero, y el otro, el de refuerzo, refiriéndose al aditivo.

Algunas de las características que se buscan cuando se añade un aditivo a una cubierta de invernadero son: antioxidantes; protección durante la fabricación del film, deslizante y antibloqueo; evitan que el film se pegue, absorbentes y estabilizantes UV; aumentando la duración, anti goteo; evitando la formación de gotas en la cubierta, y, por último, térmicos; evitando pérdidas de temperatura durante la noche.[5]

En este proyecto fin de grado se ha utilizado el Blanqueante Óptico (absorbedor de UV) y Span 60 (surfactante).

Pero a veces este aditivo apenas reacciona con el polímero, por la inexistente diferencia de tamaño entre ambos, quedando un film no uniformes, donde se tienen secciones con aditivo o polímero solamente, y por lo tanto, unas propiedades incompatibles. Como solución a este problema se habla de nano-compuestos, donde el aditivo presenta un tamaño nano-métrico. Esto permite que la superficie de contacto sea mayor, lo que provoca un aumento significativo en la interacción entre este y la matriz, es decir, una dispersión bastante homogénea en el interior de esta. Destacar también, el bajo coste que supone el empleo de estas nano-partículas puesto que cantidades minúsculas de nano-compuestos pueden ejecutar el papel de grandes cantidades de cargas de los refuerzos convencionales.[6], [7]

Como aditivos, de un nano-compuesto polimérico, se usan por lo general nano-partículas de silicato, sílice, sulfatos, los basados en el carbono y, por último, los hidróxidos dobles laminales.[6][7]

Este proyecto fin de grado se centra en la mejora de las propiedades ópticas y reológicas del material incorporando aditivos, lo que podría conllevar a alargar la duración o vida útil de esta cubierta de invernadero, ya que como se ha comentado anteriormente, los plásticos están suponiendo un grave problema medioambiental y es conveniente reducir su uso. Dentro de la plasticultura los invernaderos forman el mayor

porcentaje de plástico empleado. A mayor duración y/o propiedades menos cantidad de cubiertas empleadas.

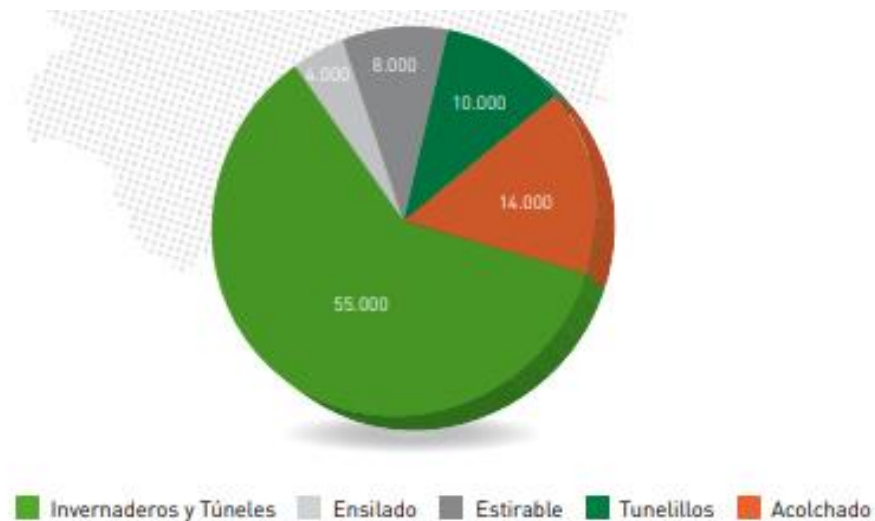


Imagen 3: Filmes plásticos utilizados en España en plasticultura. Año 2015

1.2.1 Blanqueante Óptico

El blanqueante óptico es un compuesto químico orgánico, también llamado pigmento orgánico incoloro o ligeramente colorido. Posee la propiedad de absorber radiación a una cierta longitud de onda y emitirla en otra mayor.

Dentro de su gama de productos se encuentran los:

- Blanqueador óptico para jabones
- Blanqueador óptico para detergentes
- Blanqueadores óptico para Papel
- Blanqueadores óptico para Ropa
- Blanqueadores óptico para Textiles
- Blanqueadores óptico para Recubrimientos
- Blanqueadores óptico para Semillas
- Blanqueadores óptico para Plásticos



Imagen 4: Aspecto físico del blanqueante óptico

Los blanqueantes ópticos para plásticos suelen ser de color amarillo y su capacidad de fluorescencia, fenómeno propio de la luminiscencia, se da en el rango ultravioleta-visible, pues absorben luz ultravioleta del espectro electromagnético y la remiten en la región visible. Dicho de otra manera, absorben fotones con una determinada energía, y liberan fotones con menor energía. Este proceso es casi inmediato, la luz es recibida y vuelta a emitir en millonésimas de segundo, por lo tanto podemos decir que la fluorescencia dura tanto como el estímulo, ya que cuando éste cesa, también cesa el fenómeno de fluorescencia.[8]

Este fenómeno tiene el siguiente mecanismo de acción. La molécula de blanqueante absorbe radiación (ultravioleta) y mediante transición electrónica pasa a un estado excitado, un estado de mayor energía. Durante el tiempo (extremadamente corto, del orden de 10^{-10} segundos) que la molécula excitada se encuentra en niveles más altos, va perdiendo energía. Cuando la molécula vuelve a su estado de equilibrio, remite la radiación en una longitud de onda superior a la absorbida (como luz visible), debido a la pérdida de energía.[8], [9]

Se debe tener cuidado al elegir la concentración de uso, ya que, la compatibilidad del blanqueante óptico varía significativamente dependiendo del material plástico. Una dosificación excesiva puede conducir a migración o a la supresión del efecto blanqueante. Los blanqueantes ópticos pueden ser incorporados directamente en su

forma de suministro o bien en una variedad de mezclas y combinaciones con otros agentes de proceso, como son los estabilizantes al calor y a la luz.[8]

1.2.2 Span 60

Un surfactante es un compuesto químico capaz de reducir la tensión superficial de una sustancia líquida, actuando en una interfase o superficie de contacto entre dos fases, por ejemplo agua-aire o agua-aceite.

En español se usa la palabra “tensoactivo” referida a la capacidad de acción de un compuesto químico sobre la tensión superficial o interfacial. La tensión superficial puede definirse como una resistencia que poseen los líquidos al aumentar su superficie.[10]

El agua tiene una alta tensión superficial porque sus moléculas están unidas muy fuertemente y se resisten a separarse cuando se ejerce presión sobre su superficie.

Todos los agentes químicos surfactantes o tensoactivos son de naturaleza *anfifílica*, es decir, tienen un comportamiento dual, debido a que pueden disolver compuestos polares y no polares. Los surfactantes poseen en su estructura dos partes principales:

- Una cabeza polar hidrofílica, afín al agua y a compuestos polares.
- Una cola no polar hidrofóbica, afín a compuestos no polares.

La cabeza polar puede ser no iónica o iónica. La cola del surfactante o parte apolar, puede ser una cadena de carbono e hidrógeno alquil o alquilbenceno.

Esta estructura tan particular le confiere a los compuestos químicos surfactantes un comportamiento dual, como se ha comentado anteriormente: afinidad por compuestos o fases polares, solubles en agua y también afinidad por compuestos no polares, insolubles en agua. [10]

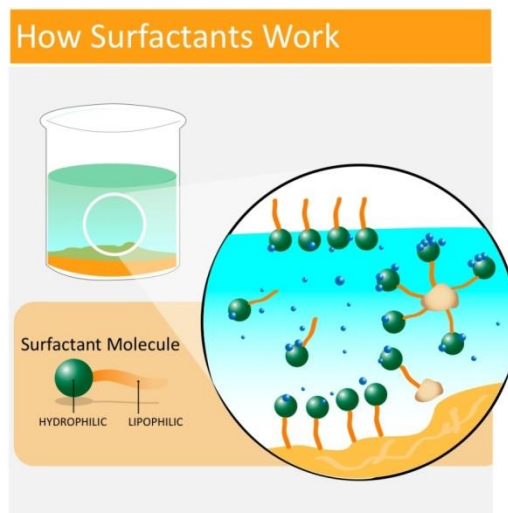


Imagen 5: Comportamiento de un surfactante.

1.2.3 Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs)

Los Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) constituyen una familia de compuestos orgánicos de gran variabilidad en cuanto a su composición y sus aplicaciones. Están formados por láminas que contienen hidróxidos de cationes metálicos divalentes y trivalentes y las superficies de dichas láminas quedan cubiertas por grupos hidroxilo. La gran cantidad de hidroxilos presente en su estructura hace de la hidrotalcita un aditivo ignífugo interesante. Dado que el catión trivalente genera un residuo de carga positiva en el interior de las láminas, respecto a estructuras con iones divalentes únicamente, es necesaria la presencia de contraniones para conseguir la neutralidad electrostática del material. Esto provoca que al generarse un apilamiento de láminas quedan retenidos aniones interlaminares hidratadas entre ellas. Debido a que dichos aniones se encuentran unidos electrostáticamente a las láminas hidroxiladas, resultan ser fácilmente intercambiables por otros aniones presentes en solución formando así HDL con nuevas composiciones y consecuentemente, con diferentes propiedades.[11], [12]

Por su similitud con las arcillas en cuanto a la composición y propiedades entre otros, estos materiales también se denominan arcillas aniónicas. Igualmente se conocen como compuestos de tipo hidrotalcita por ser compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, mineral más representativo del grupo de este tipo de arcillas.

Estos Hidróxidos Dobles Laminares se caracterizan por su alta capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ellos, con una gran gama de aplicaciones posibles.[11], [12]

Los hidróxidos dobles laminares presentan una estructura (imagen 6) basada en la brucita $Mg(OH)_2$. Los cationes metálicos, Mg^{+2} y Al^{+3} con radio similar, se encuentran dispersados en los huecos octaédricos de manera que comparten aristas y componen láminas que se apilan de forma ordenada. De esta forma el catión presente en una lámina se encuentra debajo de la lámina superior. Las láminas se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals. [11], [12]

Los cationes metálicos generan un exceso de carga positiva laminar que debe ser compensada, para ello, se depositan en la región interlaminar aniones junto con moléculas de agua, enlazadas por puentes de hidrógeno con los grupos OH^- de las láminas o con los propios aniones interlaminares, estabilizando así la estructura. Los aniones y moléculas de agua son libres de moverse en el espacio interlaminar, rompiendo puentes de hidrógeno y formando otros nuevos.

El agua esta enlazada débilmente, por lo que se puede eliminar sin destruir la estructura reversiblemente. [11], [12]

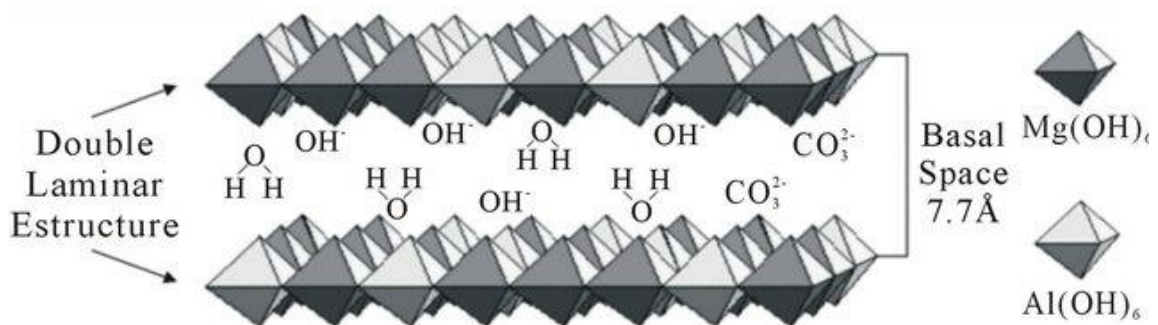


Imagen 6: Estructura de una Hidrotalcita.

La hidrotalcita es una arcilla aniónica natural, uno de los hidróxidos dobles laminares más comunes, los cuales han recibido considerable atención en los últimos años.

Por lo general, la hidrotalcita está representada por la fórmula $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, donde Mg y Al se encuentra coordinado octaédricamente con los grupos

hidroxilo como se ha comentado anteriormente. El CO_3^{2-} es el anión de compensación, acompañado de cierta cantidad de agua presente en la región interlaminar. [11], [12]

1.2.4 Hidrotalcita Clorada

Se puede incrementar la variedad de composición modificando los HDLs, como bien se ha comentado anteriormente, obteniendo, las llamadas hidrotalcitas modificadas, en concreto la hidrotalcita clorada, empleada en este proyecto (Mg-Al-Cl-LDH), la cual se formula como $[\text{Mg}_{0.65}\text{Al}_{0.35}(\text{OH})_2](\text{A})_{0.35} \cdot 0,68\text{H}_2\text{O}$. El Cl^- es mejor precursor para la reacción de intercambio iónico. Su tamaño facilita el intercambio por el ion del Blanqueante Óptico, que al ser una molécula orgánica, es de tamaño significativo y el cloro aniónico presenta una considerable distancia desde su núcleo hasta sus electrones más externos (radio).[11]

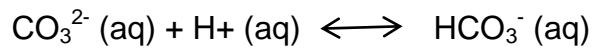
Los iones CO_3^{2-} una vez en la estructura de los HDLs son altamente estables debido a la formación de enlaces de hidrógeno muy fuertes. Por esta razón, casi todos los HDLs naturales contienen CO_3^{2-} en la región interlaminar y la mayoría de los HDLs preparados sintéticamente también contienen CO_3^{2-} hasta cierto grado. Es por eso que para preparar HDLs con aniones distintos del CO_3^{2-} es necesario trabajar bajo atmósferas inertes y emplear agua desgasificada y desionizada en todos los pasos de la síntesis.[11], [13]

A pesar de la estabilidad del anión carbonato en los HDLs, este puede ser intercambiado a valores de pH bajos, donde es eliminado en forma de CO_2 permitiendo así el intercalamiento de otros aniones.

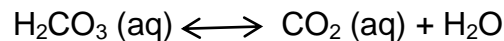
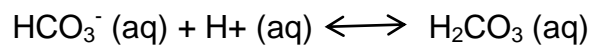
En un matríz con atmósfera inerte, se eliminan los iones carbonato interlaminares añadiendo ácido clorhídrico a la hidrotalcita de partida en medio acuoso, hasta que se observe la formación de burbujas por la eliminación de CO_2 . Posteriormente se añade cloruro sódico (75 g/100 g hidrotalcita), con el fin de introducir los aniones cloruro en el espacio interlaminar. La hidrotalcita resultante se ha filtrado y lavado con agua descarbonatada bajo atmósfera de nitrógeno. La hidrotalcita resultante es el Mg-Al-Cl-LDH.[13]

Este proceso de eliminación del CO_3^{2-} se puede entender por medio del equilibrio químico del gas carbónico-ácido carbónico, que consiste en las siguientes reacciones:[11]

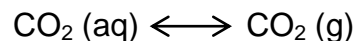
Equilibrio del ácido carbónico:



Formación-descomposición del ácido carbónico:



Eliminación del gas carbónico:



Para la compensación de la carga, los iones Cl^- en la solución se incorporarían en el espacio interlaminar. Quedando libre Na^+ que posteriormente se retirará con el lavado del producto obtenido en la filtración con agua descarbonatada. [13]

1.3 REOLOGÍA.

Cuando los polímeros son procesados en extrusoras, inyectoras, sopladoras y otros equipos, están sometidos a una combinación de dos tipos de flujos: elongaciones y de cizallamiento. Es importante conocer el comportamiento mecánico de los materiales plásticos, para optimizar el diseño-cálculo de los productos a obtener con dicho material. Para optimizar el diseño-cálculo, debe tenerse en cuenta, en este caso, el comportamiento viscoelástico de algunos polímeros.

Estamos hablando de materiales termoplásticos, en los cuales sus macromoléculas están dispuestas libremente sin entrelazarse. Esta disposición le proporciona la

característica de ablandarse con la adición de calor, lo que permite proporcionarles la forma deseada en estado de fluidez.

El término viscoelasticidad se refiere al comportamiento de un material, cuando éste tiene propiedades de un líquido viscoso y de un sólido elástico a la vez. También implica la dependencia de las propiedades mecánicas en función del tiempo. Hablamos de una propiedad favorable en procesos que requieren una alta resistencia mecánica, en el estado semilíquido o líquido, tales como: Soplado de film o botellas, estirado de fibras, etc. Este exceso de resistencia del fluido con respecto a un líquido newtoniano, como el agua por ejemplo, la cual no puede estirarse, se debe a la componente elástica del material. Aunque la viscoelasticidad es explicada por complicadas teorías, ésta sirve para explicar asuntos sumamente prácticos y cotidianos en el procesado de materiales plásticos. [14], [15]

En resumen, la viscosidad se caracteriza por sus propiedades elásticas, y a la vez, viscosas. La respuesta de las propiedades elásticas son inmediatas y dependientes de la variable tiempo, lo que en las propiedades viscosas sucede todo lo contrario, se tiene una respuesta retardada e independientes del tiempo. Por este motivo los polímeros muestran un comportamiento reológico complejo, que debe considerarse al procesar este tipo de material.[14]

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de un material bajo condiciones controladas (reómetros). La Reología permite identificar fluidez, procesabilidad, desempeño del producto, estructura, región viscoelástica y peso molecular, entre otros. Algunas de las variables más destacadas que afectan a la viscoelasticidad son, la velocidad de deformación, el tiempo, temperatura y presión.

Podemos destacar el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad compleja como las propiedades viscoelásticas en las que nos vamos a centrar en este proyecto, medidas mediante pruebas de oscilación, que se definen como deformaciones o esfuerzos aplicados de manera sinusoidal.

El módulo elástico o de almacenamiento (G') hace referencia a la elasticidad del material. Es la habilidad del material para almacenar energía.

El módulo viscoso o de pérdida (G'') hace referencia a la viscosidad del material y corresponde a la habilidad del este para disipar energía. Se libera energía en forma de calor.[15][16]

La relación entre ambos módulos es lo que se define como viscosidad compleja (η^*):

$$\eta^* = \eta' + i \eta''$$

donde

$$\eta' = G'/\omega \text{ y } \eta'' = G''/\omega.$$

En este proyecto se someterán las muestras a barridos de amplitud y frecuencia. Los barridos de amplitud se realizan a temperatura y frecuencia constante, permitiendo así, la identificación de la región lineal viscoelástica, donde la estructura de material permanece inalterado frente a las deformaciones aplicadas en un rango de amplitud determinado. El barrido de frecuencia se realiza a amplitud (determinada en los ensayos de deformación) y temperatura constante, proporcionando información de la viscosidad y elasticidad del material.

Los resultados obtenidos se reflejan, en este caso, en la eficiencia del moldeo por inyección y/o variabilidad en procesos de extrusión. Las pruebas reológicas son útiles para llevar a cabo el control de calidad de los polímeros

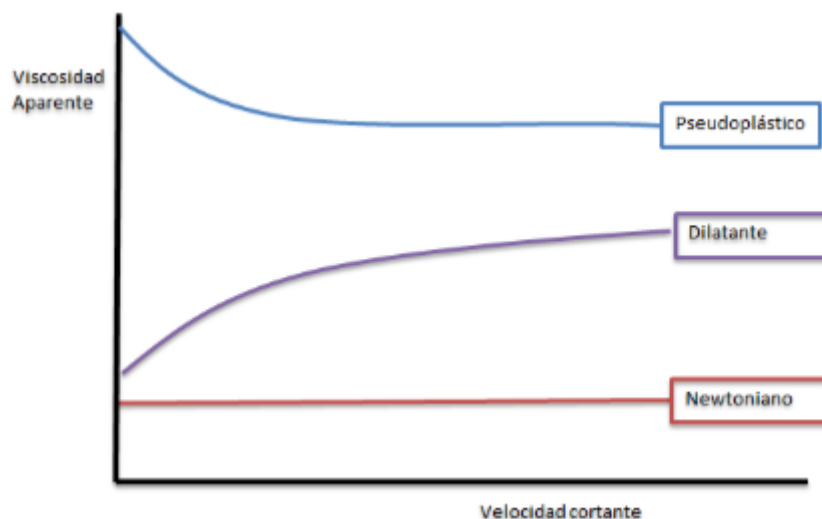


Imagen 7: Modelos reológicos.

2 OBJETIVOS

1. Obtener plásticos mejorados con posible uso como plástico de invernadero.

Un plástico de invernadero debe tener propiedades importantes para la conservación de la vegetación. Las propiedades ópticas, entre otras, son algunas de las más importantes, en concreto, la luminiscencia.

2. Evaluar la compatibilidad de los distintos aditivos en termoplásticos.

Puede ser que el aditivo no influya en las propiedades viscoelásticas del material base (no es compatible), o puede ser que sí. En este caso el nuevo material tendrá otras propiedades las cuales son interesantes de conocer.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

Para la síntesis del termoplástico mejorado han sido necesarios los siguientes materiales.

3.1.1 POLIETILENO

La estructura química del polietileno se basa en la repetición del monómero (-CH₂-CH₂) esta unidad se repite indefinidamente y se unen mediante enlace covalente. Los átomos de carbono forman ángulos de 109°, dando lugar a estructuras en zigzag.

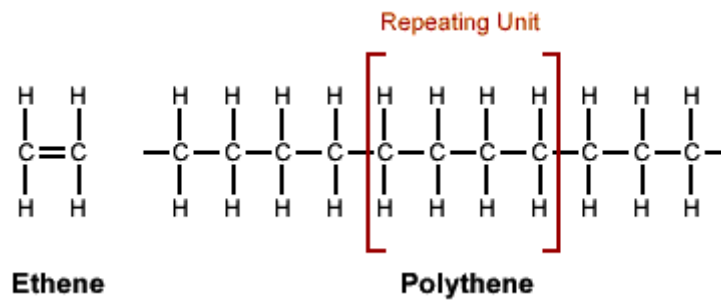


Imagen 8: Estructura del polietileno.

La forma en la que está configurada su estructura le proporciona a este material termoplástico una serie de propiedades que se resumen a continuación:

Tabla 1: Propiedades polietileno de baja densidad

Propiedad	Valor	Unidad
Densidad	0,922	g/cm ³
Índice de fluidez	0,27	g/10 min

Tensión de rotura	20/20	MPa
Elongación en el punto de rotura	380/910	%
Resistencia al impacto	230	g/f50
Opacidad	20	%
Brillo a 45°	41	
Brillo a 60°	54	
Temperatura de fusión	80-120	°C

El polietileno presenta una temperatura de fusión entre 80-120°C. La temperatura de fusión es propia de materiales plástico semi-cristalinos, donde el material a esta temperatura experimenta una transformación, pasa de ser un material rígido a comportarse como un fluido.

En este trabajo fin de grado se trabaja con Polietileno de Baja Densidad (LDPE) a temperaturas mayores de su punto de fusión. El Polietileno de Baja Densidad (LDPE) sin aditivos, fue adquirido por el Centro de Tecnología de Repsol con referencia "LPDE Alcudia PE003" producido por la técnica de autoclave de alta presión.

3.1.2 BLANQUEANTE ÓPTICO

El Blanqueante Óptico utilizado en este proyecto está suministrado por la empresa Industria Jabonera Lina S.A.U. y corresponde al 2,2'-([1,1'-difenil]-4,4'-bis(dietilenil-2,1)) dibenceosulfonato de sodio. Con número CAS 27344-41-8.

Su fórmula molecular es $C_{28}H_{20}Na_2O_6S_2$ con un peso molecular de 562,56 g/mol.

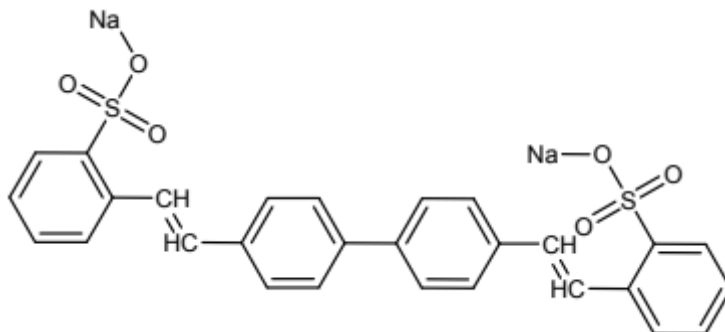


Imagen 9: Estructura 2,2'-([1,1'-difenil]-4,4'-bis(dietilenil-2,1)) dibenceosulfonato de sodio

La solubilidad acuosa de esta sustancia es de 1,76 104 mg/L, el coeficiente de reparto (1 a octanol/agua) es de -2,32 (pH=6,8, 25 °C), y la presión es inferior a $5 \cdot 10^{-18}$ mmHg (25°C). Los blanqueantes ópticos no se degradan con facilidad.

3.1.3 HIDROTALCITA

La hidrotalcita utilizada en este trabajo se ha modificado a partir de la hidrotalcita común, facilitada 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 clorada se ha obtenido en el Centro Tecnológico del plástico y el Calzado (CTEC).

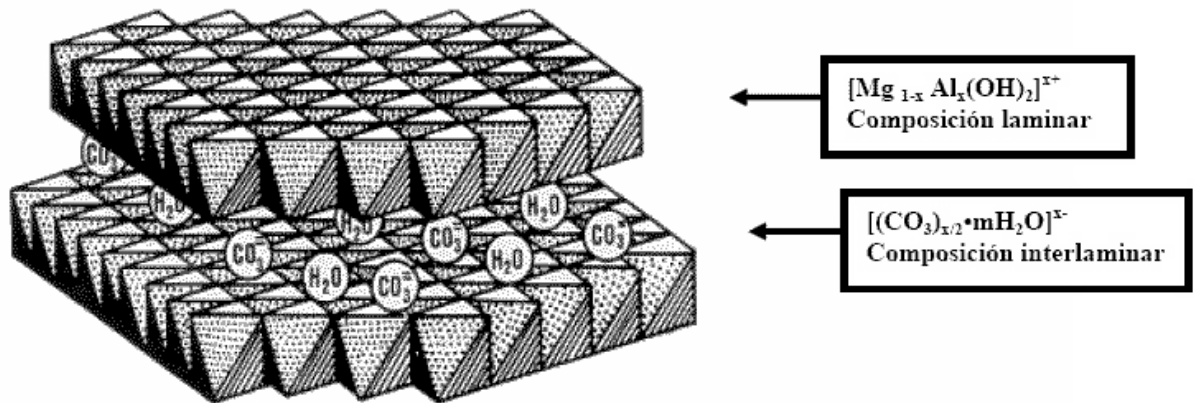


Imagen 10: Estructura de una hidrotalcita común.

La hidrotalcita utilizada tiene referencia HT-4AU. Número CAS de los ingredientes activos principales 943-434-4(aluminio) y 11097-59-9 (Hidróxido de carbonato de magnesio hidratado). Se utiliza como estabilizador en industrias poliméricas.

La capacidad de intercambio iónico por un gramo de hidrotalcita común es de 2.1 mmol/g para aniones divalentes y 4,2 mmol/g para aniones monovalentes.

3.1.4 SPAN 60

Los ésteres de sorbitano, también conocidos como Span, son tensioactivos no iónicos lipófilos que se utilizan como agentes emulsionantes. El Span utilizado en este proyecto ha sido El monoestearato de sorbitano o Span 60. Es un éster de sorbitano (un derivado del sorbitol) y ácido esteárico.

Número CAS CAS 1338-43-8.

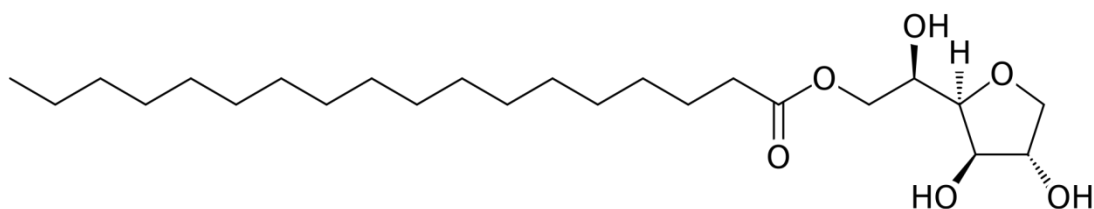


Imagen 11: Estructura del monoestearato de sorbitano (SPAN 60)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

El principio básico en el que se asienta la espectrometría molecular es, la absorción de energía de la luz en longitudes de ondas específicas, la cual genera vibraciones en los enlaces moleculares, dichas vibraciones son específicas para cada grupo funcional.

El funcionamiento de este equipo se basa en someter a una muestra pequeña a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido.

Para calcular la intensidad de luz que la muestra ha absorbido, el equipo mide la energía de luz transmitida por la muestra, de esta forma, conociendo el valor de incidencia y el de salida se conoce la absorción de la muestra.

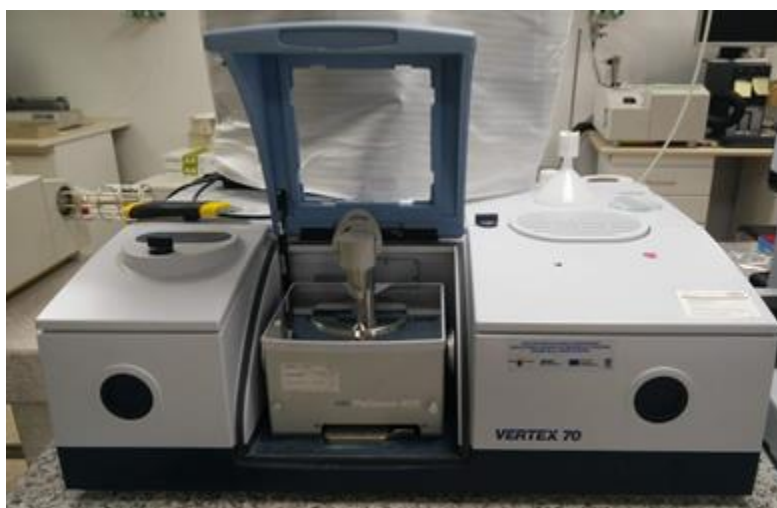


Imagen 12: Espectrofotómetro MIR-FT-IR Bruker 20 Vertex 70-80.

3.2.2 Espectrofotometría UV-vis

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Su funcionamiento se basa en medir la intensidad de luz que incide sobre una muestra (I_0) y la intensidad de luz que atraviesa la muestra (I). Estas intensidades son comparadas y tienen la relación de I/I_0 , lo que se define como transmitancia, expresado normalmente como un porcentaje.

Las partes básicas que forma un espectrómetro UV-Vis son la fuente de luz; un monocromador, dispositivo óptico que separa y selecciona la longitud de onda de la luz emitida, con el fin de medir su composición; un soporte para la muestra y un detector.

El análisis se ha realizado con un solo haz o haz sencillo de luz, donde ésta sigue una única trayectoria entre la fuente y el detector.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible.



Imagen 13: Espectrómetro UV-VIS-NIR con esfera integrada

3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA se define como análisis termogravimétrico. Técnica capaz de medir la masa de una muestra mientras se calienta, enfría o se mantiene isotérmicamente en una atmósfera definida. El fundamento del TGA reside en estudiar la descomposición de productos y materiales y sacar conclusiones sobre sus componentes individuales.

Una curva TGA típica muestra los pasos de pérdida de masa relacionados con la pérdida de componentes volátiles, descomposición del polímero, combustión de negro de carbón y residuos finales, denominadas cenizas.

Las mediciones termogravimétricas se registran en forma de una curva, en la que la masa se traza en la ordenada y la temperatura o el tiempo en la abscisa. La TGA es muy útil en especial si de antemano tenemos una idea de la química del material. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida,



Imagen 14: Equipo Termogavimétrico

3.2.4 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas porque permite hacerlos sin preparación de la muestra. El único requisito es que ésta tenga un tamaño inferior al del portamuestras.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X.



Imagen 15: Equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda

3.2.5 Análisis elemental

El analizador CHNS(O) determina los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de los compuestos orgánicos, basado en el principio del "método Dumas", que implica la oxidación completa e instantánea de la muestra por "combustión por chispa". Los productos de combustión están separados por una columna cromatográfica y son detectados por el detector de conductividad térmica (T.C.D.), como es el caso del nitrógeno, y un detector de infrarrojos para el carbono, hidrógeno y azufre. Se obtiene una señal de salida que nos indica el porcentaje de cada elemento presente en la muestra.

La columna cromatografía, incorporada en el equipo, convierte y emite el compuesto en forma de NO₂, CO₂, SO₂ y H₂O, de ahí que también identifique cierto porcentaje de oxígeno, que luego se detectan con la ayuda de los detectores. Se obtienen los porcentajes de C, H, N, y S en compuestos orgánicos.

3.2.6 Ensayo de reología

El reómetro es un instrumento que permite someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas o velocidades de flujo y medir los esfuerzos o viceversa.

Las mediciones se realizan para simular condiciones de procesamiento en la industria o condiciones de uso por parte de los consumidores.

Su estructura mecánica permite determinar el fluido de aquellas sustancias líquidas que no tienen definido un único valor de viscosidad. Estas mezclas, por lo general, requieren ser ajustadas y medidas con parámetros mucho más ajustados que utilizando un viscosímetro.

Las partes que componen un reómetro son: sistema de temperatura y/o inyección de gas (purga y aislamiento), panel de control y geometría. Hay distintos tipos de geometría: Cilindros concéntricos, plato y cono o plato a plato. Se emplean en función del estado del material (líquido, líquido-sólido o sólido).

Algunas de las propiedades que se pueden obtener con un reómetro son las siguientes:

- Viscosidad
- Índices de tixotropía
- Esfuerzos de influencia
- Módulos elástico y viscoso de un material viscoelástico
- Rangos de viscoelasticidad lineal
- Tiempos de relajación
- Creación de curvas maestras mediante TTS para polímeros

Dentro del mercado de instrumentos de medición se encuentran dos tipos de reómetro, cuyas diferencias se establecen por el su funcionamiento, ellos son:

- **Reómetro rotacional.**

Para utilizar estos equipos lo primero que se debe hacer es cargar las muestras entre dos placas geométricas (sistema plato a plato o plato y cono). El reómetro por medio de la placa superior aplica tensión de cizallamiento rotativo en la sustancia, a continuación la tensión faltante es calculada a esto se le llama "índice de cizallamiento".

Esta herramienta es precisa y te permitirá identificar la condición donde se pueden aplicar la tensión de cizallamiento.



Imagen 16: Reómetro AR-G2 de TA INSTRUMENTS

3.2.7 Extrusión de granza y de films

3.2.7.1 Extrusora de doble husillo

Los elementos de tornillo son intercambiables proporcionando diferentes configuraciones de transporte, cizalla o mezcla. El material se enfría en un baño de agua y se corta en gránulos en una granuladora. La alimentación de la extrusora es gravimétrica disponiendo de alimentación lateral para aditivos en polvo



Imagen 17: Extrusora Leistritz, modelo ZSE 18HP

3.2.7.2 Máquina de extrusión de film por calandrado o cast.

En este equipo lo que se quiere conseguir es un film de un grosor específico, para ellos se conecta una extrusora a unos rodillos que giran en sentido contrario. La película de material en estado fluido se calandra en unos rodillos pulidos y fríos, moldeando así el film.

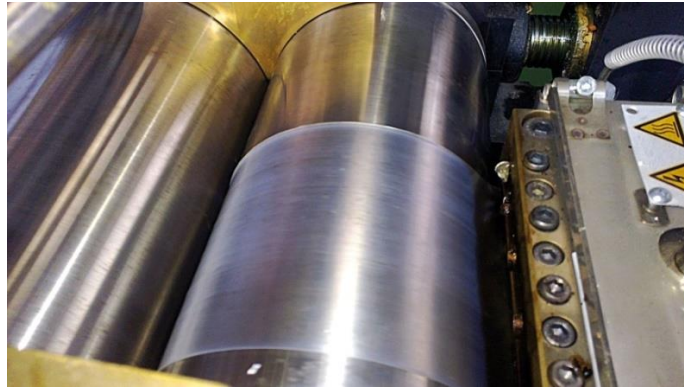


Imagen 18: Extrusora tipo TH E 20 25 L / D

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO Y SINTESIS DEL FILM.

Se ha obtenido un nanocompuesto mediante una hidrotalcita modificada, con aniones de cloro en su zona interlaminal, y blanqueante óptico. El blanqueante óptico está formado por su anión orgánico y un catión inorgánico (Na) . Estos dos compuestos se someten a un intercambio iónico donde se obtiene un nanocompuesto (hidrotalcita con un anión orgánico en su zona interlaminal) y cloruro de sodio. Este último se eliminará en la filtración mediante lavados de agua destilada, quedándose solamente el nanocompuesto.

Éste producto final se somete a técnicas de análisis para comprobar que el intercambio iónico se ha llevado a cabo y, en el caso que sea así, comprobar en qué proporción.

Por último, se ha obtenido el film, y se ha procedido a su caracterización óptica y caracterización reológica. Los resultados se discutirán más adelante.

4.1.1 ACTIVIDADES GENERALES REALIZADAS PARA LA SINTESIS DE DEL FILM Y SUS RESPECTIVAS CARACTERIZACIONES.

1. Obtención del aditivo (nanocompuesto) que se agregara posteriormente al polímero.
2. Someter el aditivo a técnicas de análisis instrumental.
3. Síntesis del plástico mediante una extrusora.
4. Obtención y análisis de los filmes.

4. Añadimos SPAN.

4.1.2 METODOLOGÍA APLICADA PARA EL DESARROLLO DE LAS DISTINTAS ACTIVIDADES.

1. Obtención del aditivo (nanocompuesto) que se agregara posteriormente al polímero.

Principalmente se calcula la proporción en la que se presentará el blanqueante óptico y la hidrotalcita en el aditivo final. Se ha calculado sabiendo que, por un gramo de hidrotalcita la capacidad de intercambio iónico es de 2.1 mmol/g para divalentes, como es el caso del blanqueante óptico. Sabiendo que el peso molecular del blanqueante óptico es de 562.56 g/mol se obtendrá una proporción de 1.18 g de Blanqueante/g de hidrotalcita clorada.

Conociendo esta relación se decide añadir 13g de hidrotalcita y 15g de blanqueante óptico ($13 \times 1.18\text{g}$).

El intercambio iónico entre estos compuestos tendrá lugar mediante una disolución acuosa descarbonatada y una atmósfera neutra (nitrógeno), para evitar la presencia del carbono. El carbono puede formar iones carbonato, los cuales, son los más afines con la hidrotalcita, lo que dificultaría el intercambio.

La cantidad de agua viene relacionada con la solubilidad del blanqueante óptico. El blanqueante óptico tiene una solubilidad de 14,60 g/l (20°C). Debido a la baja solubilidad, la disolución será de 1000 ml.

El agua se ha calentado en un balón de destilación. Una vez este el agua descarbonatada, se le añade la cantidad estimada para cada componente que formará el aditivo y se mantendrá en agitación y en una atmósfera inerte aproximadamente 24h. El reactor se muestra en la imagen 19.



Imagen 19: Reactor donde se produce el intercambio iónico

Para asegurar la presencia de nitrógeno (atmósfera neutra) , se conecta una parte del reactor ,mediante un conducto, a un vaso con agua. Cuando se observa burbujeo, se confirma la entrada del nitrógeno al sistema y la presencia de una atmósfera neutra en el reactor.

Pasadas las 24h, se filtrara la mezcla y se deshidratara en una estufa a 80°C durante 48h, como resultado final se obtiene un aditivo. En la imagen 21 se puede apreciar su aspecto.



Imagen 20: Filtración mediante una bomba de vacío y atmósfera neutra



Imagen 21: Aspecto del aditivo final (blanqueante óptico + hidrotalcita modificada)

Deshidratar la muestra por completo es importante. La presencia de humedad en el aditivo puede crear un plástico poroso y con baja calidad.

2. Caracterización del HDL modificado.

El objetivo de someter al nanocompuesto a técnicas de análisis es, comprobar que el intercambio iónico se ha efectuado.

La estructura de la hidrotalcita, también llamada, hidróxidos dobles laminales, consiste en hidróxidos de magnesio y aluminio que forman estructuras octaédricas laminales. Las láminas están atraídas por puentes de hidrógeno y entre ellas se encuentran aniones y agua. El anión de la hidrotalcita, en este caso cloro, se intercambiará por el anión orgánico del blanqueante óptico.

El motivo por el que se opta por una hidrotalcita clorada es aumentar la distancia entre láminas (zona interlaminar), facilitando el intercambio iónico puesto que, el anión orgánico posee un tamaño significativo.

Para comprobar que el intercambio se ha efectuado y en qué proporción se ha sometido el nanocompuesto a varias técnicas de análisis como son, Análisis termogravimétrico (TGA), fluorescencia de rayos X (XRF), y a un análisis elemental CHSN.

El espectro obtenido en el análisis TGA del aditivo es el mostrado en la Figura 1. Se aprecia una descomposición multietapa (dos etapas). La primera se corresponde al proceso de pirolisis, donde se pierde el nitrógeno contenido en la muestra. La segunda se corresponde a la etapa de combustión, donde se pierde el carbono.

Estas dos etapas confirman el intercambio iónico. La hidrotalcita clorada, como se muestra en la Figura 2, la última etapa(Combustión) no aparece, puesto que no se tiene carbono, se trata de una curva que representa la descomposición de la muestra en un proceso simple, en cambio en el termograma de blanqueante (Figura 3) si se observa. Es una molécula orgánica formada, principalmente, por carbono.

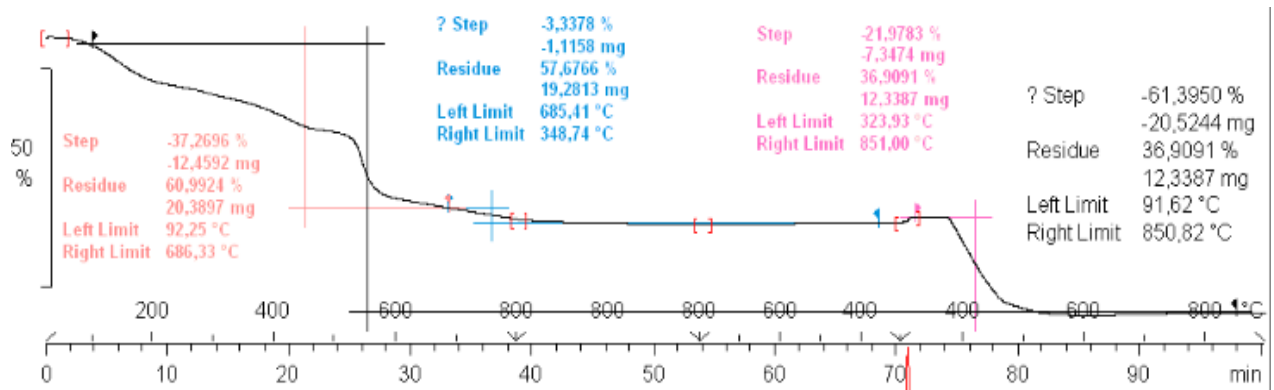


Figura 1:: Espectro termogavométrico del nanocompuesto

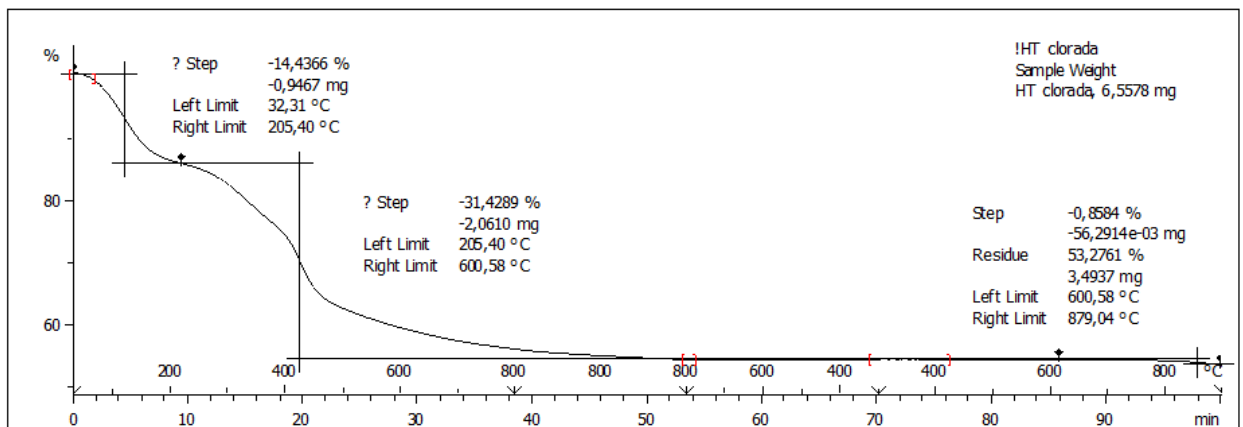


Figura 2:Espectro termogravimétrico de la hidrotalcita clorada.

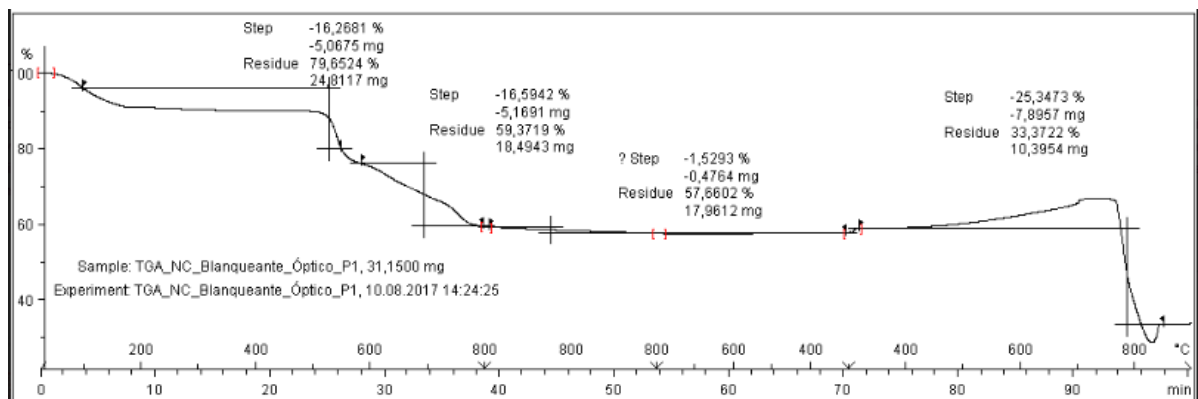


Figura 3:Espectro termogravimétrico del blanqueante óptico

Con la técnica de análisis XRF y el análisis elemental CHNS(O) se ha calculado ,cuantitativamente, el porcentaje de blanqueante óptico intercalado en la zona interlaminal de la hidrotalcita modificada para cada muestra.

Para realizar estos cálculos se toma como referencia el azufre, elemento integrado solamente en el blanqueante óptico. Se sabe que en un mol de blanqueante óptico, con un peso molecular de 562 g, se tienen 64 g de azufre ($C_{28}H_{20}Na_2O_6S_2$).

Según los análisis del equipo de fluorescencia de rayos X, se ha obtenido un 5,24% en peso de azufre. Deduciendo que este 5,24% corresponde a 46 g de blanqueante óptico, lo que se entiende como un 46% intercalado en la zona interlaminal de la hidrotalcita modificada.

3. Síntesis del plástico mediante una extrusora.

Se obtienen cuatro muestras diferentes: Polietileno virgen, polietileno con blanqueante óptico y polietileno con blanqueante óptico e hidrotalcita modificada. El blanqueante óptico se incorpora como aditivo al polietileno puro en un 0.5% del peso total del nuevo polímero.

Sabiendo que el intercambio iónico entre la hidrotalcita y el blanqueante óptico ha sido de un 46% de este último, respecto al total añadido inicialmente, se estudian las cantidades de aditivo que hay que añadir en cada muestra.

En la tabla siguiente se muestran las cantidades añadidas en cada muestra de aditivo y polietileno:

Tabla 2: Composición de cada muestra

Muestra	Aditivo (g)	Polietileno(g)
PE puro	0	300
PE+BO	1,5 (Blanqueante óptico)	298,5
PE+BO+HT-CI	3,26 (Blanqueante óptico+HDLmodificada)	296,74

Por último, se introduce a la extrusora las distintas muestras, y se obtienen las distintas granzas mediante la Extrusora Leistritz, modelo ZSE 18HP.



Imagen 22: Granza obtenida de la muestra PE+BO+HT-CI

3. Obtención y análisis de los filmes.

Mediante una extrusora tipo TH E 20 25 L / D se obtendrán los filmes de las diferentes muestras a partir de las granzas. Dicha granza se ha puesto a secar en una estufa durante varios días para evitar que quedasen burbujas dentro del film y se perdiera la calidad de éste.



Imagen 23: Síntesis del film mediante la extrusora tipo TH E 20 25 L / D.

Una vez se han obtenido los filmes se someten a técnicas de análisis como son, al espectrómetro UV-VIS-NIR con esfera integrada y al Reómetro AR-G2 de TA

INSTRUMENTS. Los resultados se discuten en los apartados de caracterización óptica y caracterización reológica.

4. Adición de dispersante SPAN 60.

Tras el paso 3, donde se ha obtenido el film y se ha sometido a análisis, se observa que los aditivos no tienen demasiada afinidad con la matriz termoplástica, y para mejorar esta interacción y obtener unos films más homogéneos, se añade SPAN 60. Se añade la misma cantidad de SPAN 60 que cantidad de aditivo se adiciona al polietileno. Finalmente, se repiten los pasos 2 y 3 (síntesis de granza y film).

Tabla 3: Composición muestra PE+BO+HT-CI+SPAN

Muestra	Aditivo(g)	SPAN 60 (g)	Polietileno(g)
PE+BO+HT-CI+SPAN	3,26 (Blanqueante óptico + HDLmodificada)	3,26	296,74

4.2 CARACTERIZACION OPTICA

El equipo utilizado fue un espectrómetro UV-VIS-NIR con esfera integrada.

El objetivo principal de este trabajo fin de grado era obtener un termoplástico modificado donde el aditivo proporcionara luminiscencia al material plástico, absorbiendo radiación ultravioleta, la cual perjudica a la vegetación, y transmitiéndola como luz visible.

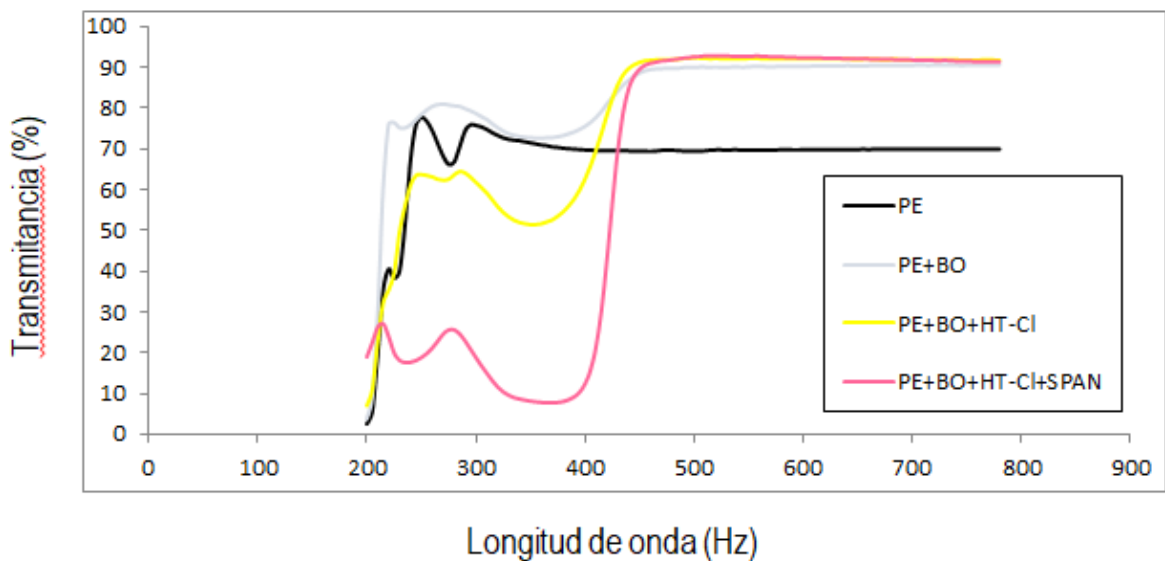
Por otra parte, es interesante estudiar la refracción de luz transmitida, para conseguir que la intensidad de luz llegue a todas partes del invernadero, evitando zonas de oscuridad o con excesiva intensidad.

4.2.1 TRANSMITANCIA

Se han comparado los espectros obtenidos de todas las muestras, y se observa una notable mejora en la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN. Se consigue una absorción

significativa en la región del espectro electromagnético comprendido entre 200-400 Hz de longitud de onda, la cual corresponde a la luz ultravioleta. En la región de luz visible, comprendida entre 400-700 Hz, se observa una transmitancia del 97%, un 27% más que en la muestra de referencia (polietileno) .

El resto de muestras (PE+BO y PE+BO+HT-CI), sin tener en cuenta la de referencia, presentan (polietileno virgen), respecto a ésta, una mayor transmitancia, similar a la muestra a la que se le ha añadido SPAN 60. Sin embargo, no presentan tan buena absorción en la radiación ultravioleta.

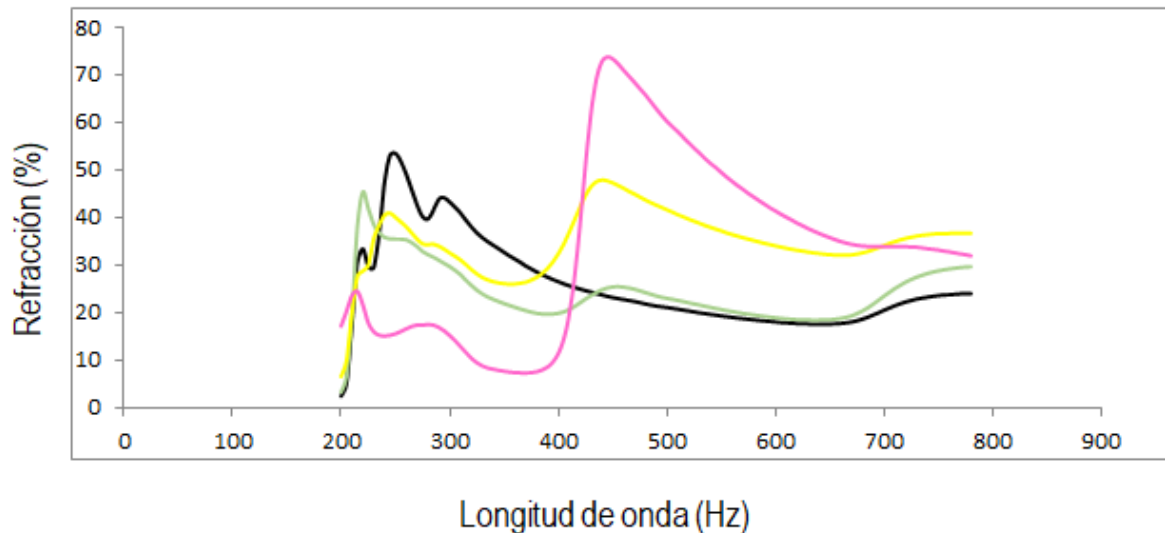


Gráfica 1: Espectro de transmitancia del equipo UV-VIS-NIR con esfera integrada de las muestras PE,PE+BO,PE+BO+HT-CI y PE+BO+HT-CI+SPAN.

4.2.2 REFRACCIÓN

La refracción es importante para un plástico, del cual, se obtendrán cubiertas de invernadero, puesto que una buena refracción permite que la intensidad de luz llegue a toda la vegetación, evitando así, zonas oscuras o con una excesiva intensidad, que perjudican el desarrollo de las plantas presentes en dicho invernadero.

Se han vuelto a comparar los resultados obtenidos de todas las muestras, teniendo como referencia la del polietileno virgen.



Gráfica 2: Espectro de refracción del equipo UV-VIS-NIR con esfera integrada de las muestras PE, PE+BO, PE+BO+HT-CI y PE+BO+HT-CI+SPAN.

Se puede volver a destacar la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN. Presentando una buena refracción de la luz visible (rango 400-700 Hz de longitud de onda), no muestra homogeneidad en esta fracción de longitud de onda. Además, en el rango 200-400 Hz (ultravioleta) carece de una refracción beneficiosa.

En cambio, la muestra PE+BO+HT-CI sin Span, se presenta estable en la región de luz visible, siendo mayor que la del polietileno virgen, aunque esta es mejor en la región de radiación ultravioleta, siendo, a su vez, el mejor porcentaje de refracción del resto de muestras.

Por lo tanto, la muestra PE+BO+HT-CI es una de las muestras de las que presenta mejor comportamiento en refracción.

4.3 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

La reología es la ciencia que estudia la deformación de un material de forma controlada. El objetivo de realizar este análisis es conocer si el aditivo ha conseguido integrarse en la matriz del material plástico y, por lo tanto, se han modificado sus propiedades, éstas importantes para el proceso de conformado del termoplástico.

4.3.1 BARRIDO DE AMPLITUD

Se han realizado ensayos de amplitud a varias temperaturas (190°C, 200°C, 220°C, 240°C y 250°C) .Los ensayos de amplitud proporcionan la región lineal viscoelástica de cada material. Esto nos indica la capacidad del material a resistir deformaciones, en un rango de amplitud determinado, sin presentar perturbaciones en su estructura. Cuando se habla de perturbaciones se refiere a rotura de enlaces, cambios en la composición y/o en las combinaciones moleculares, entre muchas otras, de la estructura del material. Esto sucede en la región no lineal viscoelástica, donde el material pierde sus propiedades iniciales.

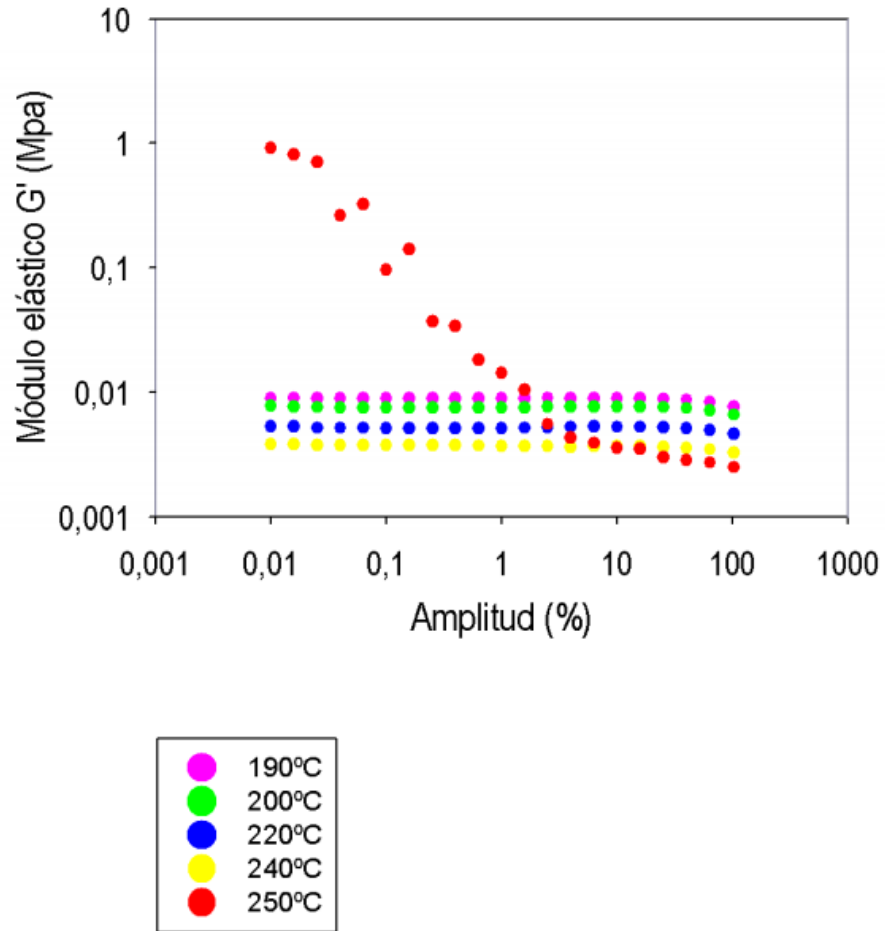
Para realizar los ensayos de frecuencia a las muestras ,los cuales nos proporcionaran el comportamiento viscoelástico de los nuevos materiales, se necesita que el material inicial no se modifique. De ahí que los ensayos de amplitud nos proporcionen un valor para cada muestra, en el cual, el material permanecerá inalterable.

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4:Resultados de los barridos de amplitud realizados con el equipo

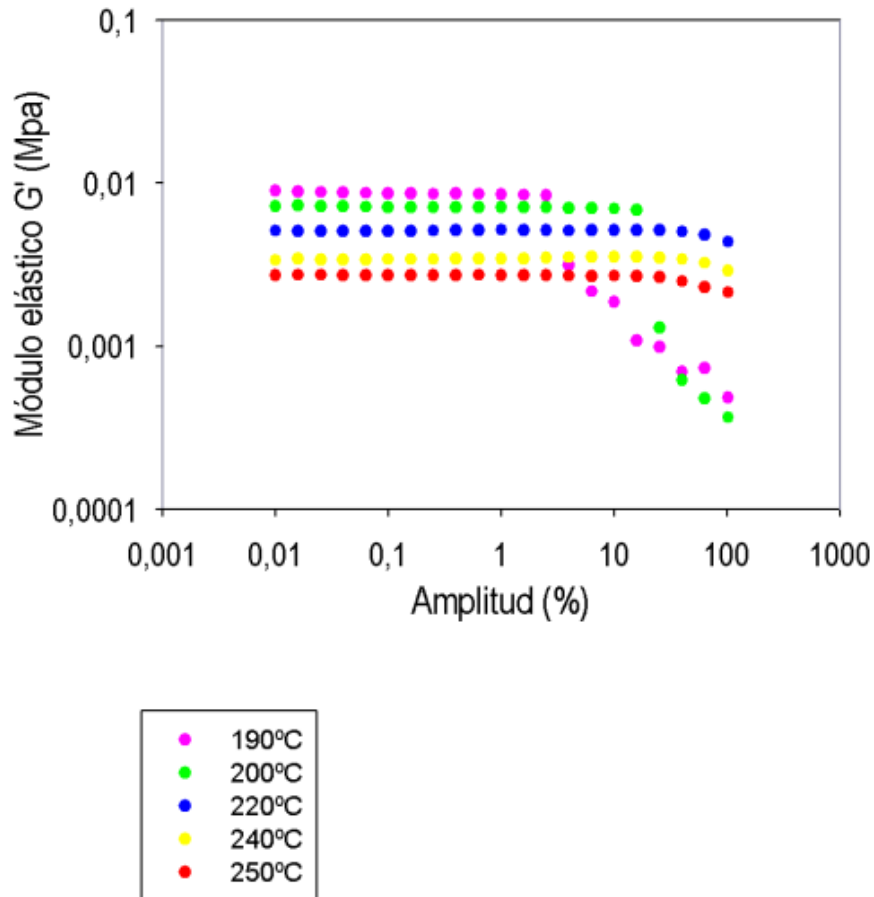
Composición	190°C	200°C	220°C	240°C	250°C
PE	1%	1%	1%	1%	X
PE+BO	1%	1%	1%	1%	1%
PE+BO+HT-CI	0.5%	0.5%	1%	1%	1%
PE+BO+HT-CI+SPAN	1%	1%	1%	1%	1%

En la gráfica 6 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos del barrido de amplitud del polietileno virgen. A todas las temperaturas ,excepto a 250°C, el material presenta un rango de valores de amplitud del 0,01-35% donde permanece inalterado. En cambio a 250°C no se observa ninguna región lineal viscoelástica y para evitar errores en el barrido de frecuencia se decide determinar que el valor de amplitud para el que se realizará dicho barrido será de 0,15%.



Gráfica 3: Barrido de amplitud (190-250C) del polietileno puro del análisis reológico. Modulo elástico frente a amplitud.

Para la muestra PE+BO+HT-CI se escoge el mismo valor. Para todas las temperaturas excepto para las más bajas, 190°C y 200°C, el rango de valores de amplitud, para la cual el material permanece inalterado, se corresponde a 0,01-35%, en cambio para temperaturas más bajas la región lineal viscoelástica es más pequeña (gráfica 5).

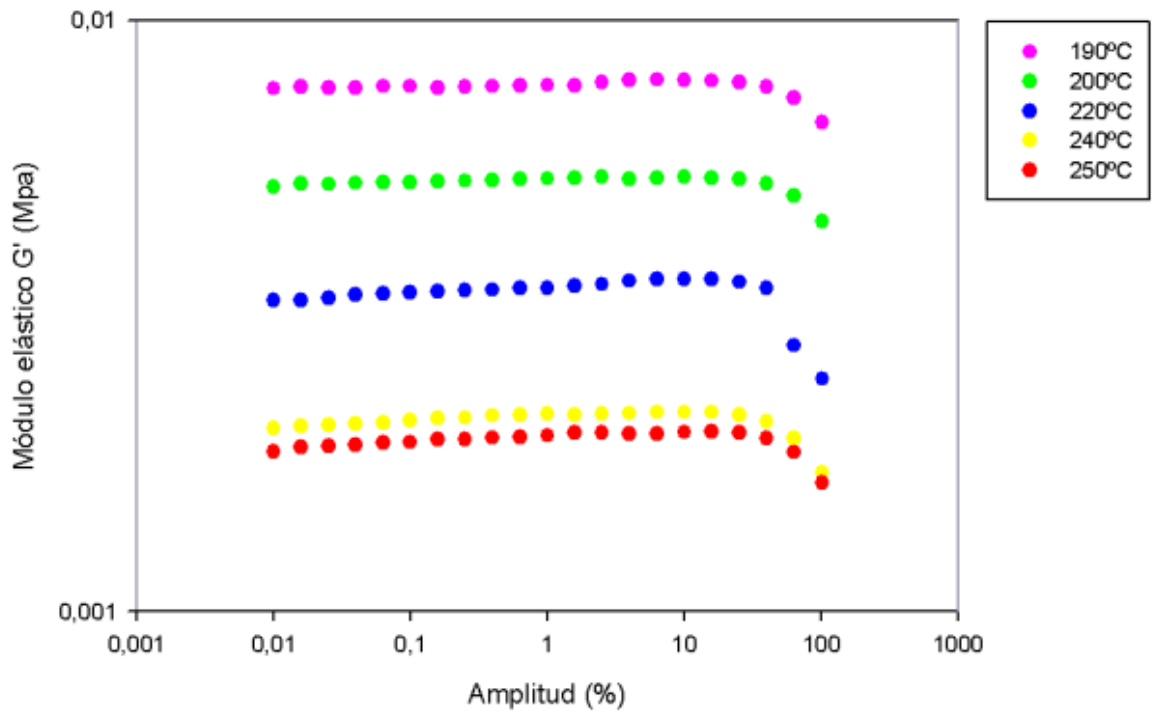


Gráfica 4: Barrido de amplitud (190-250C) de la muestra PE+BO+HT-Cl del análisis reológico. Modulo elástico frente a amplitud

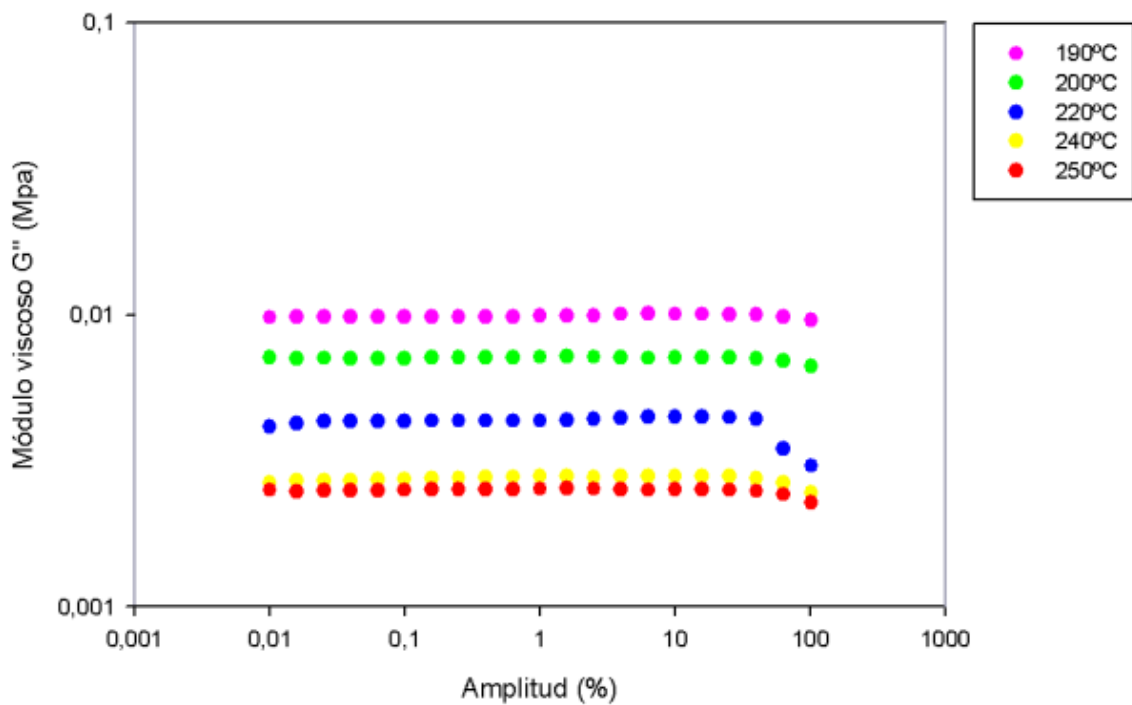
En el resto de muestras, los materiales permanecen inalterados en todo el rango de temperaturas. Se ha escogido un valor de amplitud medio de 1%. Todas las muestras se han comparado tanto para el modulo elástico y el módulo viscoso frente a la amplitud. Se incluyen en el anexo 3 y 4.

En el barrido de amplitud también se pueden destacar los efectos de la temperatura frente al módulo viscosidad y módulo de elasticidad. En las gráficas 6 y 7 se presentan

los resultados de los ensayos de amplitud de la muestra PE+BO.



Gráfica 5: Barrido de amplitud (190-250C) de la muestra PE+BO del análisis reológico. Modulo elástico frente a amplitud



Gráfica 6: Barrido de amplitud (190-250C) de la muestra PE+BO del análisis reológico. Modulo viscoso frente a amplitud

Se percibe una disminución del módulo de almacenamiento y del módulo de pérdida. Las moléculas individuales que componen los materiales poliméricos son muy grandes y tienen una forma extendida de cadena que resulta en una estructura entrecruzada. Al

aumentar la temperatura las moléculas poliméricas vibran y comienzan a separarse, esta separación origina una mayor facilidad de movimiento, que se traduce a una disminución de la viscosidad.

La elasticidad es la deformación reversible sujeta a acciones de fuerzas externas. Si el material fluye cada vez más con el aumento de la temperatura, se comienza a perder la resistencia a la deformación, reduciéndose la fuerza aplicada al material necesaria para deformarlo, siendo cada vez una deformación más plástica.

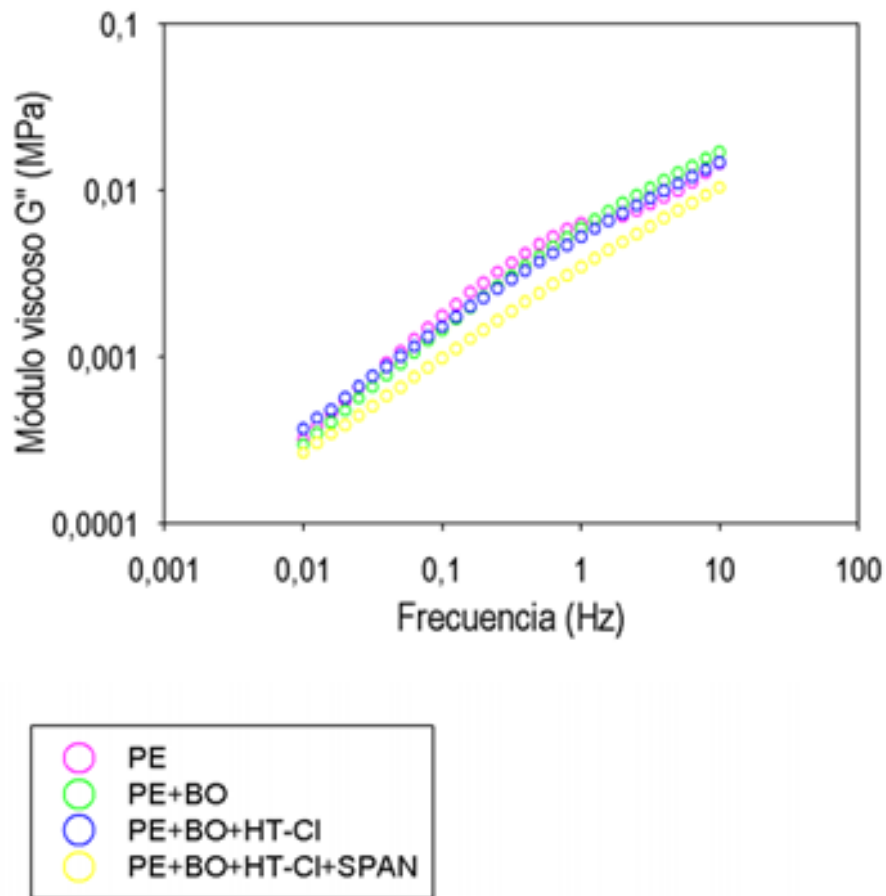
4.3.2 BARRIDO DE FRECUENCIA

Los barridos de frecuencia se realiza a temperaturas y amplitud constantes, esta última definida en los ensayos previos de amplitud para cada muestra.

El objetivo de someter a las muestras a barridos de frecuencia es comprobar si el aditivo y el termoplástico han alcanzado el punto de percolación, donde el aditivo ha alcanzado a interferir en la matriz del material plástico, modificando así sus propiedades.

Los barridos de frecuencia se han realizado a todas las temperaturas, y se ha representado cada módulo (G' y G'') frente a la frecuencia, a temperatura constante, comparando así el efecto del aditivo

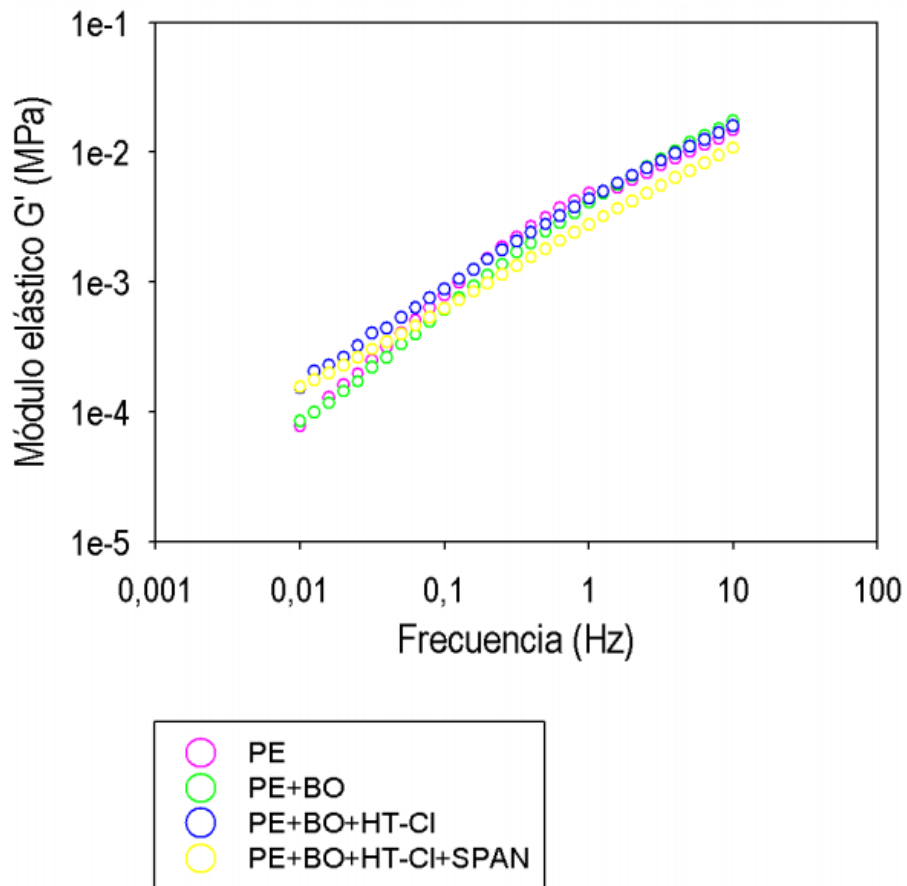
En la gráfica 8, donde se representa el módulo de almacenamiento frente a la frecuencia, la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN variar con respecto al polietileno puro. Aunque esta variación sea mínima, se puede confirmar que, el aditivo sí ha reaccionado con la matriz plástica. En la muestra PE+BO+HT-CI a bajas frecuencias presenta una cierta similitud con la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN, en un rango 0.01-0.1%. En el resto de valores de frecuencia se asemeja a las curva del polietileno puro, al igual que el resto de muestras.



Gráfica 7: Barrido de frecuencia (220°C) de todas las muestras del análisis reológico. Módulo elástico frente a frecuencia.

Se percibe una disminución del módulo de almacenamiento y del módulo de pérdida, al igual que en los barridos de amplitud. Las moléculas individuales que componen los materiales poliméricos son muy grandes y tienen una forma extendida de cadena que resulta en una estructura entrecruzada. Al aumentar la temperatura las moléculas poliméricas vibran y comienzan a separarse, esta separación origina una mayor facilidad de movimiento, que se traduce a una disminución de la viscosidad.

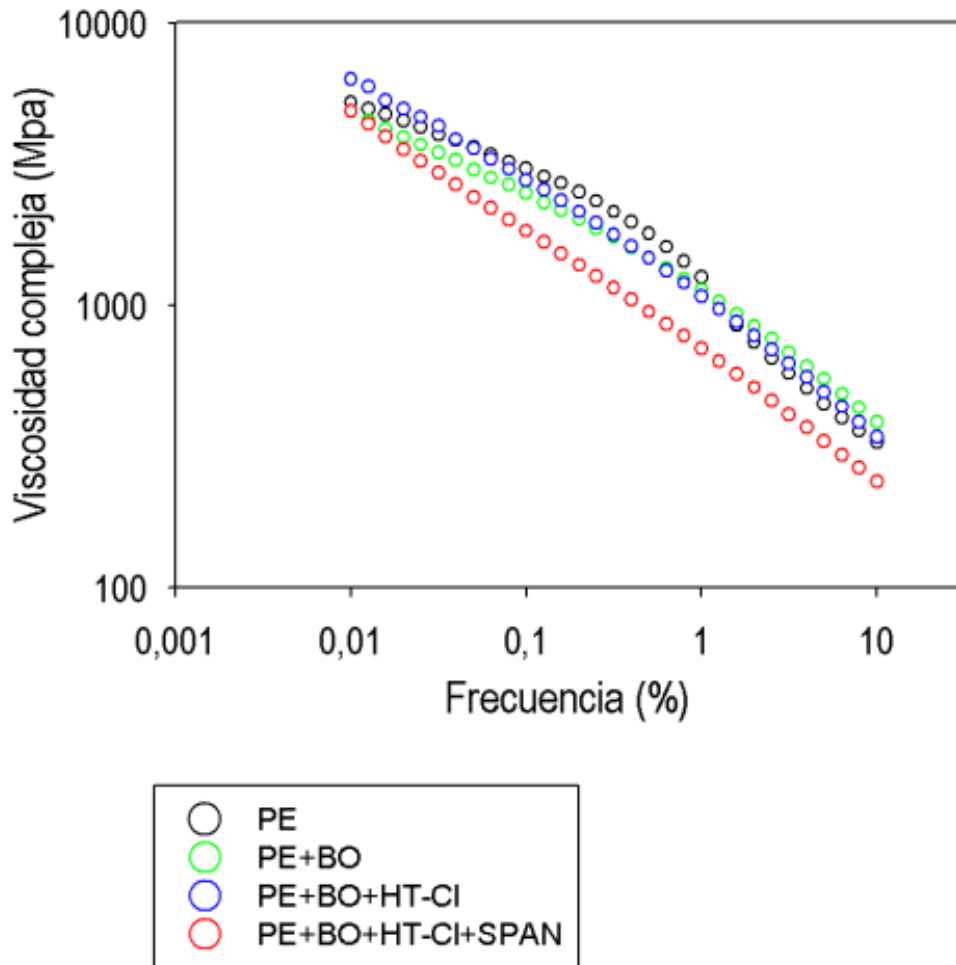
La elasticidad es la deformación reversible sujeta a acciones de fuerzas externas. Si el material fluye cada vez más con el aumento de la temperatura, se comienza a perder la resistencia a la deformación, reduciéndose la fuerza aplicada al material necesaria para deformarlo, siendo cada vez una deformación más plástica.



Gráfica 8: Barrido de frecuencia (220°C) de todas las muestras del análisis reológico. Modulo viscoso frente a frecuencia.

En la gráfica 10 siguiente se muestra la viscosidad compleja a 220°C, como temperatura promedio, de todas las muestras.

En este caso se observa notablemente la variación entre la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN entre el polietileno virgen. Las gráficas a temperatura 190°C, 200°C, 240°C y 250°C se encuentran en el anexo 5. En estas gráficas también se puede observar alguna variación en la muestra PE+BO+HT-CI, pero ésta no se presenta muy estable al aumento de la temperatura, lo que la muestra PE+BO+HT-CI sí.



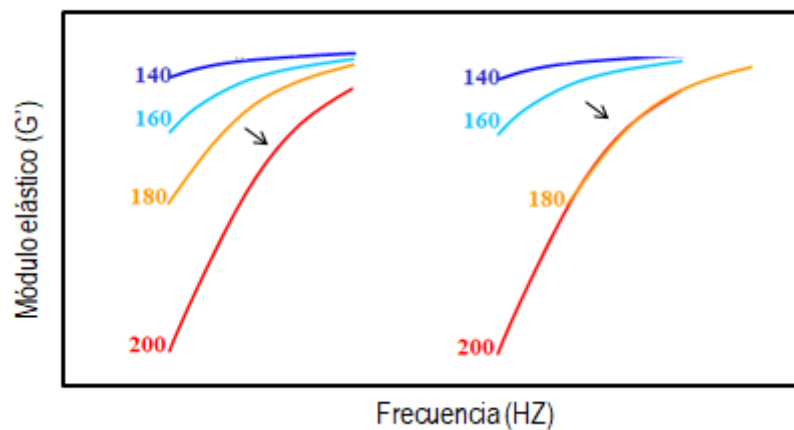
Gráfica 9: Barrido de frecuencia (220°C) de todas las muestras del análisis reológico. Viscosidad compleja frente a frecuencia.

Por lo tanto como conclusión, se podría decir que se ha conseguido que el aditivo interactúe con la matriz del termoplástico en la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN. Además de presentar variaciones respecto al polietileno virgen, como se ha podido observar en las gráficas anteriores (8, 9 y 10), el módulo viscoso disminuye respecto a éste, esto significa que este nuevo material será más fácil de conformar. Se conformará a temperaturas más bajas o se moldeará con mayor facilidad y con mayor eficacia que el polietileno puro a la misma temperatura.

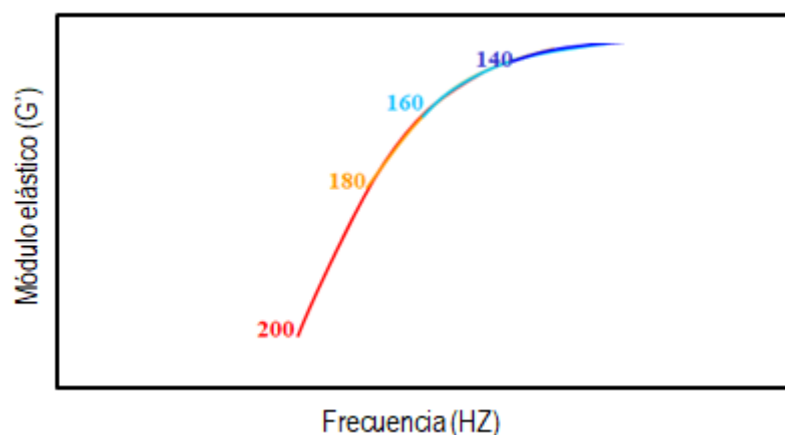
4.3.3 MÉTODO SUPERPOSICIÓN TIMEPO-TEMPERATURA (TTS)

Las mediciones reológicas se hacen de tal manera que la temperatura o la frecuencia/tiempo se mantiene constante, mientras que el otro parámetro es variado. En el caso de experimentos de oscilación en los que la temperatura se mantiene constante y la frecuencia o el tiempo es variable, como sucede en este caso, se obtienen un conjuntos de valores dependientes de la temperatura e independientes para cada una de ellas, por ejemplo, módulo de almacenamiento (G') o módulo de pérdida (G'') en cizalla frente a la frecuencia.

La superposición tiempo-temperatura (TTS) permite caracterizar las propiedades viscoelásticas de los materiales a diferentes temperaturas, en un tiempo o rango de frecuencia conveniente experimentalmente. La curva maestra, obtenida por el método TTS, se construye a partir del desplazamiento de curvas que se han obtenido por ensayos de frecuencia a distintas temperaturas, como se puede observar en las gráficas 11 y 12. [17], [18]



Gráfica 10: Proceso en el que se basa la obtención de la curva maestra.



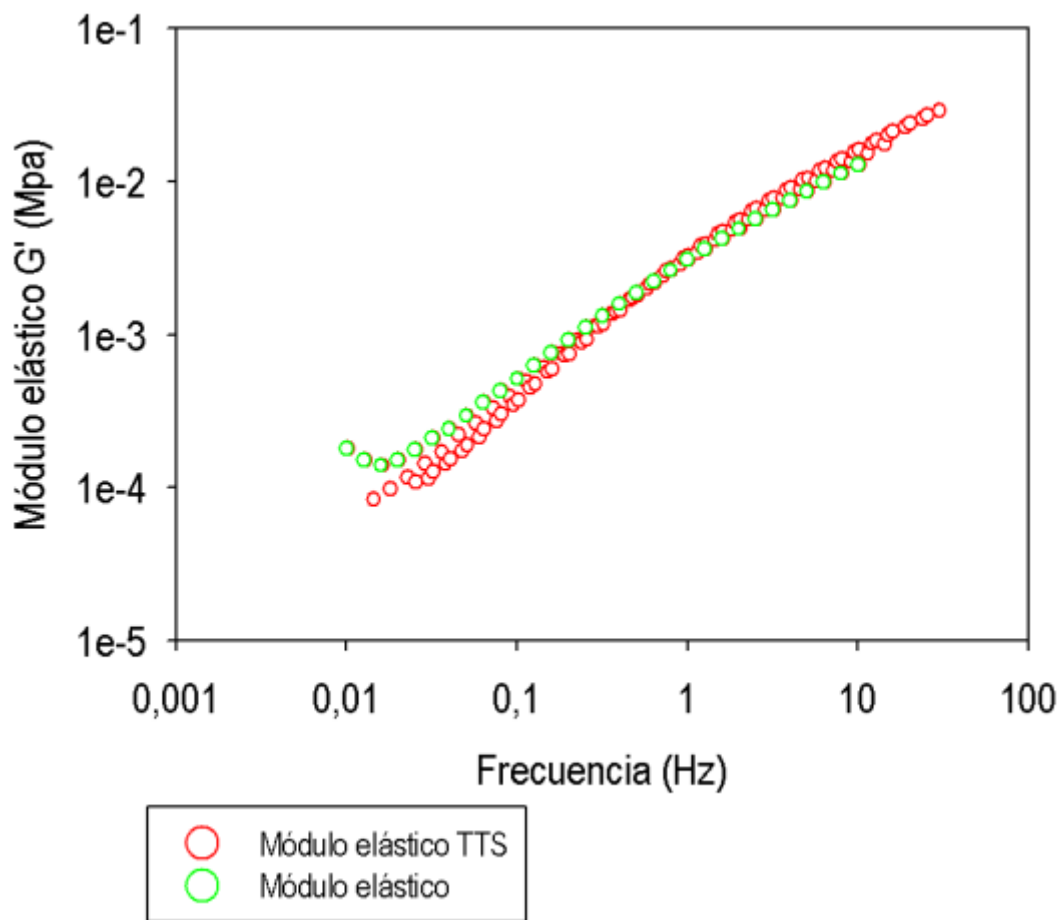
Gráfica 11: Curva maestra a partir de curvas obtenidas en los barridos de frecuencia.

Por otra parte, es necesario determinar lo que uno quisiera lograr usando TTS. Por lo general, el material considerado tendrá una temperatura de uso (o un rango de la misma), y un entendimiento de sus propiedades en diferentes escalas de tiempo/frecuencia a esta temperatura de referencia. El método TTS se puede utilizar para obtener el comportamiento de una material sometido a experimentos de fluencia, relajación de estrés y oscilaciones en un rango de frecuencias que no podría obtenerse mediante ensayos.[17], [18]

Es decir, el método TTS proporciona una curva maestra que representa la respuesta temporal de un material en un rango más ampliado de tiempo/frecuencias respecto a las curvas obtenidas mediante los barridos de frecuencia a una temperatura de referencia.

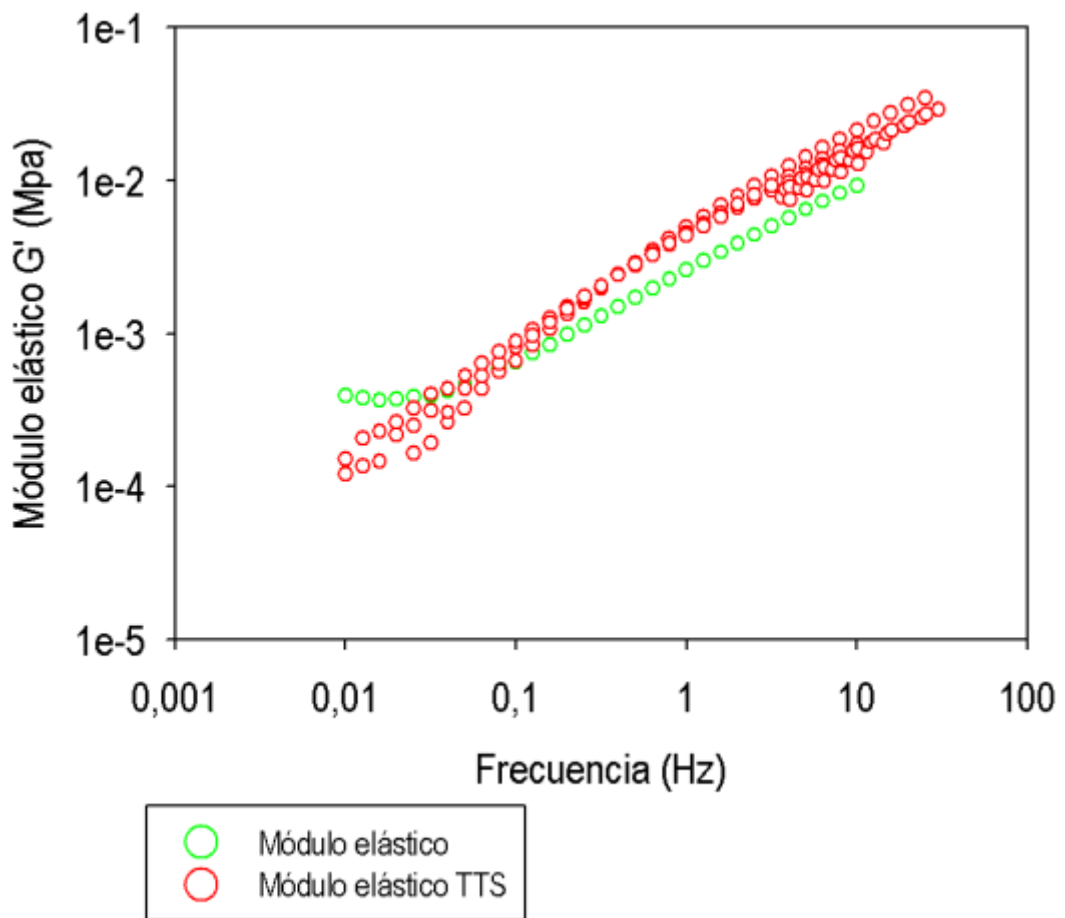
Para obtener información a frecuencias más altas o tiempos más cortos, se deben realizar barridos de frecuencia (relajación por estrés o fluencia) a temperaturas inferiores a T_r (temperatura de la curva maestra). Para obtener información a frecuencias más bajas o más largas, los barridos de frecuencia deben realizarse a temperaturas superiores a T_r . En este caso se han realizado ensayos a distintas temperaturas, más bajas y superiores a la temperatura de referencia. La temperatura de referencia es 240°C , temperatura promedio a la que se han conformado las muestras.

En la gráfica 13 se puede observar la curva a 240°C, temperatura de referencia, del ensayo del termoplástico puro y la curva maestra obtenida por el método TTS a 240°C, para éste. Ambas curvas presentan mínimas diferencias, por lo tanto se puede afirmar que el método TTS obtiene curvas maestras muy similares a las obtenidas con los barridos de frecuencia. Además, la curva maestra obtiene un rango de valores de frecuencia más amplios. Esta última se alarga para el rango 10-85 Hz aproximadamente, con respecto a la curva obtenida por el ensayo.



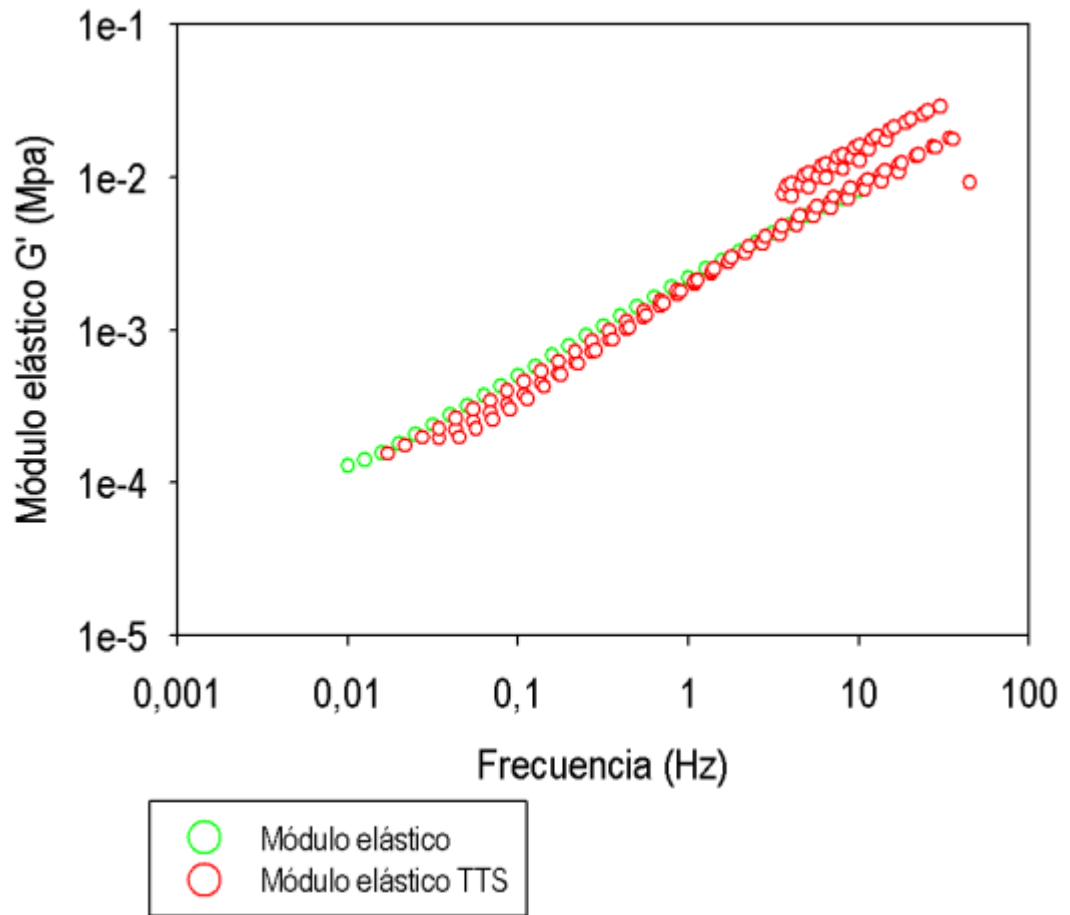
Gráfica 12: Representación curva método TTS y barrido de frecuencia a 240°C para la muestra PE+BO.

Para la muestra PE+BO+HT-CI sin Span la curva no muestra tal semejanza como en el caso anterior. Podría deberse a que la muestra no es homogénea de biado a que la hidrotalcita no ha interactuado con la matriz plástica. Por este motivo el aditivo no se ha dispersado de forma uniforme por el material termoplástico. Por lo tanto, podríamos asumir que el método de superposición tiempo-temperatura (TTS) no sería adecuado para muestras de este tipo, no homogéneas.



Gráfica 13: Representación curva método TTS y barrido de frecuencia a 240°C para la muestra PE+BO+HT-CI

Asimismo, para la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN, donde hemos comprobado mediante los ensayos reológicos que el aditivo sí ha conseguido interactuar con la matriz plástica, se ha obtenido una notable semejanza entre la curva obtenida por el ensayo realizado a la muestra y la adquirida mediante el método de Superposición Tiempo-Temperatura (TTS). Por lo tanto, se reafirma que para muestras no homogéneas, donde la partición de los componentes sea uniforme por todo el material, el método TTS no aporta resultados fiables.



Gráfica 14: Representación curva método TTS y barrido de frecuencia a 240°C para la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN

5 CONCLUSIONES

Se pueden abordar las siguientes conclusiones:

1. Se han realizado ensayos para caracterizar el aditivo (hidróxido doble laminar modificado) que se incorporará en el material plástico. Tanto en los ensayos realizados mediante el análisis termogravimétrico(TGA), fluorescencia de rayos X (XRF), y a un análisis elemental CHSN, se ha confirmado el intercambio iónico entre la hidrotalcita clorada y el anión orgánico del Blanqueante Óptico. Este intercambio ha sido de un 46% en peso de Blanqueante Óptico en hidrotalcita clorada.
2. Mediante equipos de extrusión se ha incorporado el aditivo al plástico. Se ha sometido al material termoplástico aditivado a análisis mediante espectrómetro UV-VIS-NIR con esfera integrada, para caracterizar ópticamente a dicho material y, por otro lado, se estudia su caracterización Reológica con el Reómetro AR-G2 de TA INSTRUMENTS. Con ello se pretende evaluar el nivel en el que se han alcanzado los objetivos de este proyecto fin de grado.
3. Para que un film sea empleado como cubierta de invernadero debe cumplir ciertos requisitos, entre otros, mantener unas condiciones térmicas óptimas en su interior. Partiendo de que dichas condiciones estén relacionadas con el funcionamiento óptico del invernadero, se obtiene para todas las muestras un aumento en la transmisión de luz visible y una reducción en la transmisión de luz ultravioleta, respecto al polietileno puro. Estas condiciones optimizan el cultivo. Por lo tanto, además, de haber conseguido integrar la propiedad de luminiscencia del Blanqueante Óptico en el termoplástico, para todas las muestras, una de ellas (PE+BO+HT-CI+SPAN) ha obtenido unos niveles excelentes de transmisión, tanto en el rango de luz visible como en ultravioleta.
4. Además de una buena transmisión se necesita que la cubierta sea capaz de refractar la luz que índice sobre ella. De esta forma, con una buena refracción se evitarían tanto zonas sombreadas, como zonas donde la intensidad sea demasiada para que el cultivo evolucione correctamente. En este caso la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN no ha sido capaz de refractar la luz ultravioleta de forma positiva, y respecto a la visible, no es una refracción estable, aunque

no llega a ser desfavorable respecto al polietileno puro. Por otra parte, la muestra PE+BO+HT-CI sin Span ha conseguido una buena refracción de la luz ultravioleta, y mayor refracción en la zona de luz visible, además de, presentar una refracción constante en el rango de luz visible. Ninguna muestra ha conseguido superar la refracción de luz ultravioleta respecto al polietileno puro.

5. Los materiales termoplásticos son conformados de manera que presentan formas y dimensiones adecuadas a su uso posterior. Si el aditivo ha conseguido interactuar con la matriz termoplástica, el conformado será diferente, puesto que sus propiedades reológicas cambiarían. Se han realizado ensayos de amplitud y frecuencia. Los ensayos de amplitud se han realizado para barajar el rango en el que el material permanece inalterado, es decir, no cambian sus propiedades (Región lineal). A partir de estos datos se han realizados los ensayos de frecuencia. Solamente en la muestra PE+BO+HT-CI+SPAN se ha alcanzado este punto de interacción entre el HDL modificado y el termoplástico. Presenta una menor viscosidad que el polietileno puro de referencia, es decir, se necesita una menor temperatura y, por tanto, menos gasto energético, para su conformado.
6. El método de superposición tiempo-temperatura (TTS) permite obtener, para una determinada muestra, una curva maestra a la temperatura deseada y con un rango de valores de frecuencia mayores. A partir de ensayos realizados a varias temperaturas, el software construye la curva maestra. Comparando estas curvas maestras con las representaciones obtenidas de los ensayos, se obtiene una gran similitud entre ambas a excepción de la muestra PE+BO+HT-CI, donde el aditivo no se ha distribuido por la matriz plástica de forma uniforme ni ha conseguido interactuar con ella. Por lo tanto, se obtienen resultados fiables para un gran número de muestras a excepción de las que no posee una distribución uniforme de sus componentes.

6 FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO.

Los films se podrían someter a un gran número de análisis como son:

- Calorimetría diferencial de barrido. Permite conocer los puntos de fusión y el efecto en la cristalinidad de los films.
- Ensayos mecánicos. Con estos análisis se puede determinar la resistencia mecánica que nuevo material.
- Ensayo de envejecimiento para estimar la vida útil del material.
- Karl Fischer. Este análisis nos proporciona la humedad presente en el film. La humedad se refleja como una reducción de las propiedades y/o calidad del film.
- Espectroscopia infrarroja .Conocer la termicidad del fil sería interesante. La termicidad Es la capacidad que presenta un film de invernadero para retener el calor que se disipa por la noche frenando las pérdidas de calor nocturnas y con ello una bajada excesiva de la temperatura en el interior del recinto
- El brillo especular asociado a la capacidad de una superficie de reflejar más luz en unas direcciones que en otras.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. C. Prados, “Invernaderos de plástico.Tecnología y manejo.”(2007), Ediciones Mundi-Prensa.
- [2] Asociación española de industriales del plástico, “La plasticultura en España,” *Congr. CIPA*, 2018.
- [3] F. Robledo De Pedro, “Laminas de polietileno y copolimero EVA para usos en agricultura,” *Hojas Divulg. del Minist. Agric. Pesca y Aliment.*, p. 20, 1987.
- [4] Universidad de Salamanca, “Los plásticos,” *Open Course*, p. 47, 2010.
- [5] J.N.Martínes Ramírez, “Uso de diferentes cubiertas plásticas en invernaderos para mejorar los efectos de radiación,temperatura y humedad relativaI” *DQA* , p.71, 2008 .
- [6] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, “Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities,” *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009, doi: 10.1590/S1516-14392009000100002.
- [7] D. R. Paul and L. M. Robeson, “Polymer nanotechnology: Nanocomposites,” *Polymer (Guildf).*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [8] Algaba Joaquín, Inés , “PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA PROPORCIONADA POR LOS TEXTILES:ESTUDIO DE LA

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES MÁS SIGNIFICATIVAS Y APLICACIONES DE PRODUCTOS ESPECÍFICOS PARA SU MEJORA”, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.

- [9] C. González Pérez, “Metodos luminiscentes,” pp. 2–30, 2002.
- [10] J. Sandra, “TENSOACTIVOS”, *UNAM*, 2017.
- [11] Z. M. G. (USP) Iokoi, “No Title ال فوق عة,” *CWL Publ. Enterp. Inc., Madison*, vol. 2004, p. 352, 2004.
- [12] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, “Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.
- [13] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, and K. Kitamura, “Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: Enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 15, pp. 2926–2932, 2004, doi: 10.1021/cm049579g.
- [14] Universidad de Alicante, “Viscoelasticidad”, *RUA*, 2000.
- [15] O. Rojas, “Introducción a la reología,” *Univ. los Andes*, vol. 2, p. 24, 1999, doi: 10.1157/13068212.
- [16] J.M.Díaz Barragán, “Caracterización reológica de almison termoplastico” p. 60, 2009.

- [17] Thermal Analysis & Rheology, “DMA 2980: Dynamic Mechanical Analyzer Operator’s Manual,” *TA Instruments* ,p.18, 2002.
- [18] C. Federal and L. Highway, “Guidelines for Using,” no. July, pp. 1–3, 2005.

8 ÍNDICE DE IMÁGENES, TABLAS, GRÁFICAS Y FIGURAS.

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 1: Funcionamiento óptico de un invernadero.....	5
Imagen 2: Polietileno de muy baja densidad.	8
Imagen 3: Filmes plásticos utilizados en España en plasticultura. Año 2015	11
Imagen 4: Aspecto físico del blanqueante óptico	12
Imagen 5: Comportamiento de un surfactante.	14
Imagen 6: Estructura de una Hidrotalcita.	15
Imagen 7: Modelos reológicos.	19
Imagen 8: Estructura del polietileno.	21
Imagen 9: Estructura 2,2'-([1,1'-difeníl]-4,4'-bis(dietilenil-2,1)) dibenceosulfonato de sodio	23
Imagen 10: Estructura de una hidrotalcita común.....	24
Imagen 11: Estructura del monoestearato de sorbitano (SPAN 60)	24
Imagen 12: Espectrofotómetro MIR-FT-IR Bruker 20 Vertex 70-80.	25
Imagen 13: Espectrómetro UV-VIS-NIR con esfera integrada	26
Imagen 14: Equipo Termogavimétrico.....	27
Imagen 15: Equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda	28
Imagen 16: Reómetro AR-G2 de TA INSTRUMENTS.....	30
Imagen 17: Extrusora Leistritz, modelo ZSE 18HP.....	30
Imagen 18: Extrusora tipo TH E 20 25 L / D	31
Imagen 19:Reactor donde se produce el intercambio iónico	34
Imagen 20: Filtración mediante una bomba de vacío y atmósfera neutra.....	34
Imagen 21: Aspecto del aditivo final (blanqueante óptico + hidrotalcita modificada)	35
Imagen 22: Granza obtenida de la muestra PE+BO+HT-CI	38
Imagen 23: Síntesis del film mediante la extrusora tipo TH E 20 25 L / D.....	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades polietileno de baja densidad.....	21
Tabla 2: Composición de cada muestra.....	37
Tabla 3: Composición muestra PE+BO+HT-CI+SPAN.....	39
Tabla 4:Resultados de los barridos de amplitud realizados con el equipo	42

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 2: Espectro de transmitancia del equipo UV-VIS-NIR con esfera integrada de las muestras PE,PE+BO,PE+BO+HT-CI y PE+BO+HT-CI+SPAN.	40
Gráfica 3:Espectro de refracción del equipo UV-VIS-NIR con esfera integrada de las muestras PE,PE+BO,PE+BO+HT-CI y PE+BO+HT-CI+SPAN.	41
Gráfica 4: Barrido de amplitud (190-250C) del polietileno puro del análisis reológico. Modulo elástico frente a amplitud.....	43
Gráfica 5:Barrido de amplitud (190-250C) de la muestra PE+BO+HT-CI del análisis reológico. Modulo elástico frente a amplitud.....	44
Gráfica 6: Barrido de amplitud (190-250C) de la muestra PE+BO del análisis reológico. Modulo elástico frente a amplitud	45
Gráfica 7:Barrido de amplitud (190-250C) de la muestra PE+BO del análisis reológico. Modulo viscoso frente a amplitud	45

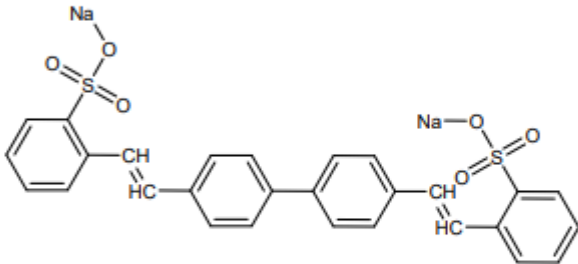
Gráfica 8: Barrido de frecuencia (220°C) de todas las muestras del análisis reológico. Modulo elástico frente a frecuencia.....	47
Gráfica 9: Barrido de frecuencia (220°C) de todas las muestras del análisis reológico. Modulo viscoso frente a frecuencia.....	48
Gráfica 10: Barrido de frecuencia (220°C) de todas las muestras del análisis reológico. Viscosidad compleja frente a frecuencia.....	49
Gráfica 11: Proceso en el que se basa la obtención de la curva maestra.....	50
Gráfica 12: Curva maestra a partir de curvas obtenidas en los barridos de frecuencia.....	51
Gráfica 13: Representación curva método TTS y barrido de frecuencia a 240°C para la muestra PE+BO.....	52
Gráfica 14: Representación curva método TTS y barrido de frecuencia a 240°C para la muestra PE+BO+HT-Cl	53
Gráfica 15: Representación curva método TTS y barrido de frecuencia a 240°C para la muestra PE+BO+HT-Cl+SPAN.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:: Espectro termogravimétrico del nanocompuesto	36
Figura 2: Espectro termogravimétrico de la hidrotalcita clorada.....	36
Figura 3: Espectro termogravimétrico del blanqueante óptico	36

9 Anexos

ANEXO 1: Ficha técnica blanqueante óptico.

5	CAS No.: 27344-41-8	Substance: Disodium 2,2'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyldivinylene)bis(benzenesulphonate)
Chemical Substances Control Law Reference No.:		
PRTR Law Cabinet Order No.:		
Molecular Formula: C ₂₈ H ₂₀ Na ₂ O ₆ S ₂		
Molecular Weight: 562.56		
Structural formula:		
		
1. General information		
<p>The aqueous solubility of this substance is 1.76×10^4 mg/L (20°C), the partition coefficient (1-octanol/water) ($\log K_{ow}$) is -2.32 (pH=6.8, 25°C), and the vapor pressure is less than 5×10^{-18} mmHg ($= < 7 \times 10^{-16}$ Pa) (25°C). Fluorescent whitening agents (FWAs) generally do not readily undergo degradation when tested in conformance to OECD Test Guidelines No. 301. Photodegradation products of 4,4'-distyryl biphenyl derivatives readily degraded in tests conforming to OECD Test Guideline No. 301F. Furthermore, the half-life for hydrolysis is more than 1 year (pH4-9). The main use of this substance is as a fluorescent whitening agent.</p>		
2. Exposure assessment		
<p>Because this substance is not classified as a Class 1 Designated Chemical Substance under the Law Concerning Reporting, etc. of Releases to the Environment of Specific Chemical Substances and Promoting Improvements in Their Management (PRTR Law), release and transfer quantities could not be obtained. Predictions of distribution by medium using a Mackay-type level III fugacity model indicated that if equal quantities were released to the atmosphere, water bodies, and soil, the proportions distributed to soil would be greater.</p> <p>The predicted environmental concentration (PEC), which indicates exposure to aquatic organisms, was around 2.3 µg/L for public freshwater bodies and less than around 0.5 µg/L for seawater. Japanese domestic shipments in fiscal 2006 were estimated at approximately 300 t.</p>		
3. Initial assessment of ecological risk		
<p>With regard to acute toxicity, the following reliable data were obtained: a 72-h EC₅₀ of more than 28,600 µg/L for growth inhibition in the green algae <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>, a 48-h EC₅₀ of 20,900 µg/L for swimming inhibition in the crustacean <i>Daphnia magna</i>, and a 96-h LC₅₀ of more than 100,000 µg/L for the fish species <i>Oryzias latipes</i> (medaka). Accordingly, based on these acute toxicity values and an assessment coefficient of 100, a predicted no effect concentration (PNEC) of 210 µg/L was obtained.</p> <p>With regard to chronic toxicity, the following reliable data were obtained: a 72-h NOEC of 1,870 µg/L for growth inhibition in the green algae <i>P. subcapitata</i>, and a 21-d NOEC of 1,840 µg/L for reproductive inhibition in the crustacean <i>D. magna</i>. Accordingly, based on this chronic toxicity value and an assessment coefficient of 100, a predicted no effect concentration (PNEC) of 18 µg/L was obtained. The value of 18 µg/L obtained from the chronic toxicity to the crustacean was used as the PNEC for this substance.</p>		

The PEC/PNEC ratio was 0.1 for freshwater bodies and less than 0.03 for seawater. Accordingly, data collection is considered required. Chronic toxicity testing of fish species for this substance and reassessment after lowering of the assessment coefficient is considered desirable.

Hazard assessment (basis for PNEC)			Assessment coefficient	Predicted no effect concentration PNEC (µg/L)	Exposure assessment		PEC/PNEC ratio	Judgment based on PEC/PNEC ratio	Assessment result
Species	Acute/ chronic	End point			Water body	Predicted environmental concentration PEC (µg/L)			
Crustacean <i>Daphnia magna</i>	Chronic	NOEC reproductive inhibition	100	18	Freshwater	2.3	0.1	▲	▲
					Seawater	<0.5	<0.03		

4. Conclusions

	Conclusions	Judgment
Ecological risk	Data collection considered necessary.	▲

[Risk judgments] ○: No need for further work ▲: Requiring information collection
 ■: Candidates for further work ×: Impossibility of risk characterization
 (○) : Though a risk characterization cannot be determined, there would be little necessity of collecting information.
 (▲) : Further information collection would be required for risk characterization.

ANEXO 2: Ficha técnica SPAN 60.



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD - FDS

Producto : **ALKEST SP 60** Revisión : **03** 14 de Octubre 2014

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA EMPRESA

Producto	ALKEST SP 60
Código de identificación interna	—
Principales usos recomendados	Uso industrial.
Empresa	Oxiteno México, S.A de C.V
Dirección	Insurgentes Sur 1602 Int. 101 Col. Chedrao Constructor Del Benito Juárez C.P. 03940, México D.F.
Teléfono	(55) 5320-0560
Fax	(55) 5661-6242
Teléfono para Emergencias	Coahuila: 52 (521) 2110903 Guadalajara: 52 (33) 3697 6202 San Juan del Río: 52 (437) 101 9034 SEINCO: 01800 00 214 00 / 52 (55) 5559 1588 (D.F.)

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

Clasificación Clasificación no se asigna sobre la base de NBR 14725-2.

Elementos Adecuados de Etiquetado

- Pictograma de Peligro No aplicable.
- Palabra de Advertencia No aplicable.
- Indicaciones de Peligro No aplicable.
- Consejos de Prudencia No aplicable.

3. COMPOSICIÓN E INFORMACIONES SOBRE LOS COMPONENTES

Nombre Químico Común o Genérico	Monosulfato de Sorbitan
Tipo de Producto	Sustancia.
Sinónimos	Estearato de sorbitán; Monosulfato de anhidrosorbitol; Sorbitan Stearate (INCI –CTFA).
Nº CAS	1338-41-6.
Nº EINECS/INLP	215-664-9.
Impurezas que contribuyan a la clasificación de la sustancia	No hay impurezas que contribuyan a la clasificación de la sustancia.

4. PRIMEROS AUXILIOS

Procedimientos en Caso de Intoxicación

- Ingestión
Buscar atención médica inmediatamente.
No induzca el vómito.
El vómito solamente deberá ser inducido por personal del área médica.
Si esto ocurre, mantener la cabeza más baja que el tronco para evitar la aspiración del producto hacia los pulmones.
No dar nada a beber o comer a personas en estado inconsciente o convulso.
- Inhalación
Buscar atención médica inmediatamente.
Trasladar a la víctima al aire fresco.
En caso de dificultad respiratoria, suministrar oxígeno.
En caso de paro respiratorio, realizar respiración artificial.
- Contacto con la Piel
Quitar ropas y zapatos contaminados. Lavar la zona afectada con agua corriente abundante, preferentemente bajo la ducha.
Buscar atención médica inmediatamente.
- Contacto con los Ojos
Lavar inmediatamente con agua corriente abundante por lo menos 15 minutos, manteniendo los párpados abiertos.
Retirar los lentes de contacto si es posible.
Buscar atención médica inmediatamente.

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD - FDS
Producto: ALKEST SP 60

Revisión: 03

14 de Octubre 2014
Síntomas y efectos más importantes, agudos y retardados

Ingestión- No se espera efectos de toxicidad aguda significativo debido a la ingestión de pequeñas cantidades de este producto.
Inhalación- Debido a su baja presión de vapor, es poco probable que cause problemas de inhalación a temperatura ambiente. No se espera ningún efecto adverso grave debido a la inhalación.
Piel- Es poco probable que la exposición a pequeñas cantidades, durante periodos cortos, puede tener cualquier efecto irritante o tóxico. El contacto prolongado o repetido puede causar irritación.
Ojos- Puede causar irritación leve.

Notas al Médico

No se conoce antídoto específico.
 Dirigirse al tratamiento de acuerdo con los síntomas y las condiciones clínicas del paciente.

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

Medios de Extinción	En caso de fuego, utilizar: Agua spray. Espuma resistente al alcohol. Dioxido de carbono (CO2). Polvo químico seco.
Peligros Especificos	Producto no es inflamable. El polvo puede llegar a ser combustible en altas concentraciones. En caso de combustión puede generar monóxido de carbono, además de CO2.
Medidas de precauciones para el personal de lucha contra incendios	No debe ser aplicado chorro de agua directamente sobre el producto en llamas, pues puede expandirse y aumentar la intensidad del fuego. Es necesaria protección respiratoria autónoma y ropa de protección. Enfriar con niebla de agua los recipientes intactos expuestos al fuego y retirarlos.
Diamante de Hinnel	
• Salud	0
• Inflamabilidad	1
• Instabilidad	0
• Especiales	

6. MEDIDAS QUE DEBEN TOMARSE EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

Precauciones individuales, equipos de protección y procedimientos de emergencia	Aislar y señalizar el área. Mantener fuentes de calor y/o ignición alejadas. Usar los equipos de protección personal indicados en la Sección 8, para evitar contacto con el producto derramado.
Precauciones Medioambientales	Evitar que el producto penetre en el suelo y cursos de agua. Avisar a las autoridades competentes si el producto llega a alcanzar sistemas de drenaje o cursos de agua o si se contamina el suelo o la vegetación.
Métodos y materiales de aislamiento y limpieza	Estancar si es posible. Conterner el producto derramado construyendo diques con tierra o arena. Eliminar fuentes de ignición o calor. Transferir para recipiente adecuado. Recoger residuos con material absorbente adecuado. Lavar con agua el local contaminado, que debe ser recogida para desecho.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Precauciones para una manipulación segura	Usar en una línea con ventilación apropiada. Impedir la inhalación del producto, contacto con los ojos, la piel y la ropa a través de protección adecuada. Si ocurre contacto accidental, lavar el área afectada inmediatamente. Duchas y lava-ojos deben estar disponibles en locales apropiados. Lavarse las manos y el rostro cuidadosamente después de la manipulación. Lavar las ropas contaminadas antes de volver a usarlas.
Condiciones de almacenamiento seguro	Almacenar en un local cubierto y bien ventilado, lejos de la luz solar directa y de fuentes de calor o llamas abiertas. Asegúrese de que la ubicación de almacenamiento tiene temperatura, presión y humedad adecuadas. Mantenga los recipientes herméticamente cerrados cuando no estén en uso. El producto puede ser almacenado en tanques en forma líquida a temperaturas entre 55 y 60 °C.
Incompatibilidades	Evite el contacto con: Agentes oxidantes fuertes. Nitratos.

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD - FDS

Producto : **ALREST SP 60** Revisión : **03** 14 de Octubre 2014

Temperatura de descomposición No disponible.

Viscosidad No disponible.

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad Química Estable en las condiciones normales de uso y almacenaje.

Reactividad Ninguna reactividad peligrosa es esperada.

Possibilidad de Reacciones Peligrosas No polimeriza.

Condiciones que deben evitarse Altas temperaturas, fuentes de ignición y exposición prolongada al aire.

Materiales Incompatibles Evite el contacto con:
Agentes oxidantes fuertes.
Nitratos.

Productos de Descomposición Peligrosas En caso de combustión puede generar monóxido de carbono, además de CO₂.

Consideraciones sobre el uso del producto No aplicable.

11. INFORMACIONES TOXICOLÓGICAS
Toxicidad Aguda

- Oral DL50, rata: 31 g/kg.
- Inhalación No disponible.
- Cutánea No disponible.

Corrosión/Iritación cutánea Irritante ligero a moderado.
(500 µg, conejo).

Lesiones oculares graves/irritación ocular No disponible.

Sensibilización respiratoria o cutánea No disponible.

Mutagenicidad en células germinales No disponible.

Carcinogenicidad

Toxicidad por dosis repetidas -
NOAEL, ratón: 2000 mg/kg/día [basado en el peso de los riñones y recuento total de leucocitos].
LOAEL, ratón: 5200 mg/kg/día [basado en el agrandamiento de los riñones y nefrosis].

Toxicidad para el desarrollo/la teratogenicidad/la reproducción -
LOAEL, rata Wistar: 10.000 mg/kg/día [toxicidad materna basada en lactancia, efectos laxantes y menor viabilidad de descendencia]; toxicidad reproductiva basada en el comportamiento reproductivo inferior y la tasa de embarazo; toxicidad para el desarrollo basada en la reducción del crecimiento de las crías].
NOAEL, rata Wistar: 5.000 mg/kg/día [toxicidad materna; toxicidad reproductiva; toxicidad para el desarrollo].

In vitro, las células de pulmón de hamster: ha producido aberraciones cromosómicas en todas las concentraciones probadas (~ 0, 1100, 2200 or 4300 µg/mL) en presencia de activación metabólica. Ninguno de los componentes de este producto está en el listado de carcinogénicos por ACGIH, IARC, NTP, DFG o OSHA.

Toxicidad para la reproducción No disponible.

Toxicidad específica de órganos diana -Exposición única No disponible.

Toxicidad específica de órganos diana -Exposiciones repetidas No disponible.

Peligro por aspiración No disponible.

12. INFORMACIONES ECOTOXICOLÓGICAS

Ecotoxicidad Pez - CL50, 96h, Rainbow trout: 75 mg/L.
Alga - CE50, 72h, *Selenastrum capricornutum*: > 1000 mg/L.
Invertebrado - CE50, 48h, *Daphnia magna*: > 1000 mg/L.

Persistencia y Degradabilidad Fácilmente biodegradable.

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD - FDS

Producto : ALKEST SP 60 **Revisión :** 03 **14 de Octubre 2014**

Potencial de bioacumulación	No se esperaba que se bioacumule en el ambiente.
Movilidad en el suelo	Es esperado una elevada movilidad en el suelo.
Otros Efectos Adversos	WGK 1: Poco peligroso para el agua.

13. INFORMACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN DE LOS PRODUCTOS
Métodos de eliminación recomendados

- **Producto** Para la eliminación de residuos dar prioridad a la reducción, reutilización, reciclaje, coprocesamiento o incineración en sitios autorizados, mediante la observación de las normas específicas de operación para evitar daños o riesgos a la salud, la seguridad y al medio ambiente. Realizar coprocesamiento o incineración en instalaciones capaces de evitar la emisión de contaminantes a la atmósfera. La eliminación de residuos debe cumplir la regulación local, estatal y federal y estar de acuerdo a los estándares de las agencias locales de medio ambiente.
- **Residuos del Producto** Mismo método utilizado en el producto.
- **Embalaje** No cortar o perforar el embalaje o realizar trabajos que utilicen ó produzcan calor cerca de este. No retirar los rótulos hasta que el producto sea completamente removido y el embalaje se encuentre limpio. Para la eliminación dar prioridad a la reutilización, recuperación y reciclaje en compañías autorizadas. Todas las operaciones deben cumplir las normas específicas para evitar daños o riesgos a la salud, la seguridad y al medio ambiente. La eliminación debe cumplir la regulación local, estatal y federal y de acuerdo a los estándares de las agencias locales de medio ambiente.

14. INFORMACIONES RELATIVAS AL TRANSPORTE

Transporte Terrestre ANTT	Producto no clasificado como peligroso de acuerdo con la Resolución 4002004 - Ministerio de los Transportes.
• N° ONU	N/A
• Nombre Apropriado para Embarque	No es clasificado.
• Clase de Riesgo	No es clasificado.
• N° de Riesgo	No es clasificado.
• Grupo de Embalaje	No es clasificado.
Transporte Marítimo IMDG	Producto no clasificado como peligroso en conformidad con IMDG Code - Edición 2010 - IMO (International Maritime Organization).
• N° ONU	N/A
• Nombre Apropriado para Embarque	No es clasificado.
• Clase de Riesgo	No es clasificado.
• Grupo de Embalaje	No es clasificado.
• EmS	No es clasificado.
Transporte Aéreo IATA	Producto no clasificado como peligroso en conformidad con Dangerous Goods Regulations - 53ª Edición - IATA (International Air Transport Association).
• N° ONU	N/A
• Nombre Apropriado para Embarque	No es clasificado.
• Clase de Riesgo	No es clasificado.
• Etiqueta	No es clasificado.
• Grupo de Embalaje	No es clasificado.
Transporte Terrestre ADR	Producto no clasificado como peligroso en conformidad con Dangerous Goods by Road - Aplicable desde 1 de Enero 2011 - Uneca (United Nations Economic Commission for Europe).
• N° ONU	N/A

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD - FDS
Producto : ALKEST SP 60 **Revisión :** 03 **14 de Octubre 2014**

• Nombre Apropriado para Embarque	No es clasificado.
• Clase de Riesgo	No es clasificado.
• Grupo de Embalaje	No es clasificado.
• Código de riesgo	No es clasificado.
• Código de restricción	No es clasificado.

15. INFORMACIONES SOBRE LA REGLAMENTACIÓN

Normas Aplicables	Resolución 420/2004 - Ministerio de los Transportes. IMDG Code – Edición 2010 - IMO (International Maritime Organization). Dangerous Goods by Road (ADR) – Aplicable desde 1 de Enero de 2011 – Uneca (United Nations Economic Commission for Europe). Dangerous Goods Regulations – Edición 53ª - IATA (International Air Transport Association). Asociación Brasileña de Normas Técnicas (ABNT) – NBR 14725 - Parte 1 al 4.
--------------------------	---

16. OTRAS INFORMACIONES

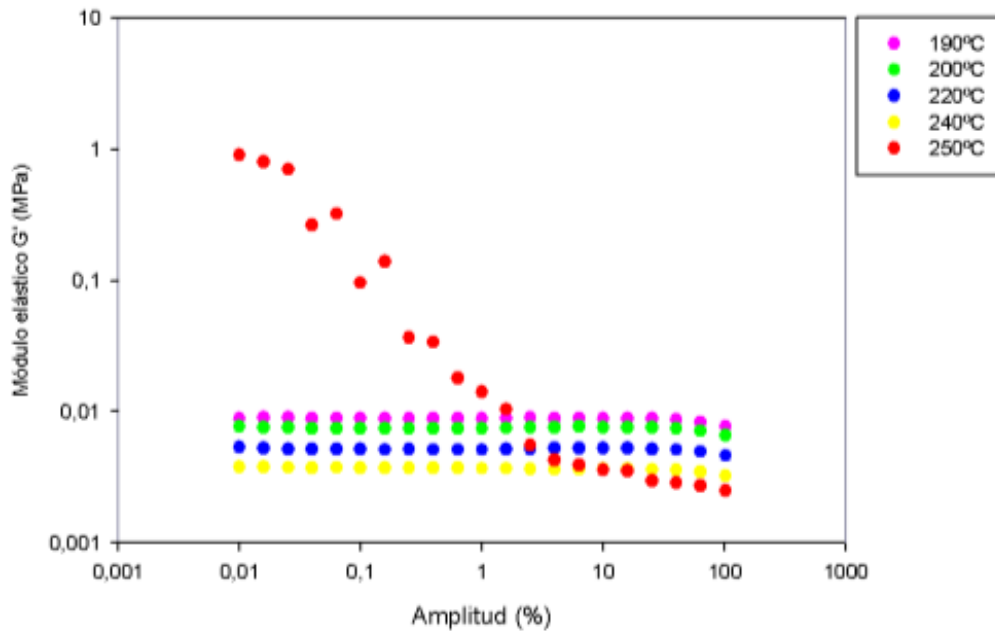
Observaciones	No disponible.
Referencias	European Chemicals Bureau - http://ecb.jrc.it LOLJ - ChemADVISOR's Regulatory Database. 2012 TLVs and BEIs – Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices – ACGIH. 2012 Guide to Occupational Exposure Values – ACGIH. eChemPortal - The Global Portal to Information on Chemical Substances. EPA Reports: Screening-level hazard characterization of Sorbitan Esters Category and Robust Summaries for Substances in the HPV Test Plan for the Sorbitan Esters Category of the Aliphatic Esters Chemicals.
Abreviaturas y acrónimos	ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (EUA). ADR: European agreement concerning the international carriage of dangerous goods by road. CAS: Chemical Abstracts Service (American Chemical Society) (EUA). CE50: Concentración media del 50% de respuesta máxima. CL: Concentración Letal - la concentración de una sustancia en un ambiente que conduce a la muerte después de un cierto periodo de exposición. CL50: Concentración letal para 50% de los animales en prueba. DBD: Demanda Bioquímica de Oxígeno. DL50: Dosis Letal para 50% de los animales de test. DLLo: Dosis Letal Baja - cantidad mínima de una sustancia química letal para los animales en las pruebas. EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances. GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals. IARC: International Agency for Research on Cancer. IATA: International Air Transport Association. IATA-DGR: Dangerous Goods by Regulations by the IATA. ICAO: International Civil Aviation Organization. ICAO-TI: Technical Instructions by the ICAO. IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods. IPVS - Inmediatamente Peligroso para la Vida y la Salud. Kow: Coeficiente de partición n-octanol/agua. LT (NR 15): Límite de Tolerancia de la norma N° 15 - Actividades y Operaciones Insalubres del Ministerio de Trabajo y Empleo de Brasil. LOAEL: Nivel más bajo de efectos adversos. LOLJ - List Of Lists™ - ChemADVISOR's Regulatory Database NLP: No Longer Polymers. NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health. NOAEL: Nivel sin efecto adverso observado. NTP: National Toxicology Program. OSHA: Occupational Safety and Health Administration (EUA). PEL-TWA: Límite permitido de exposición - promedio ponderado en el tiempo. RID: Regulations concerning the international transport of dangerous goods by rail. TLV-STEL: Límite de tolerancia - periodo corto de tiempo (15 minutos, máximo). TLV-TWA: Límite de tolerancia - promedio ponderado en el tiempo. WGK: Wassergefährdungsklasse (Alemania) - Clases de Peligros del Agua.

Esta Hoja de Datos de Seguridad de Producto Químico fue elaborada en conformidad con nuestro conocimiento y experiencia actuales, sin embargo, no implican garantías de cualquier naturaleza. Teniendo en cuenta la variedad de factores que pueden afectar el proceso o aplicación, la información contenida en este documento no exime a los usuarios de la responsabilidad de dirigir sus propias pruebas y experimentos.

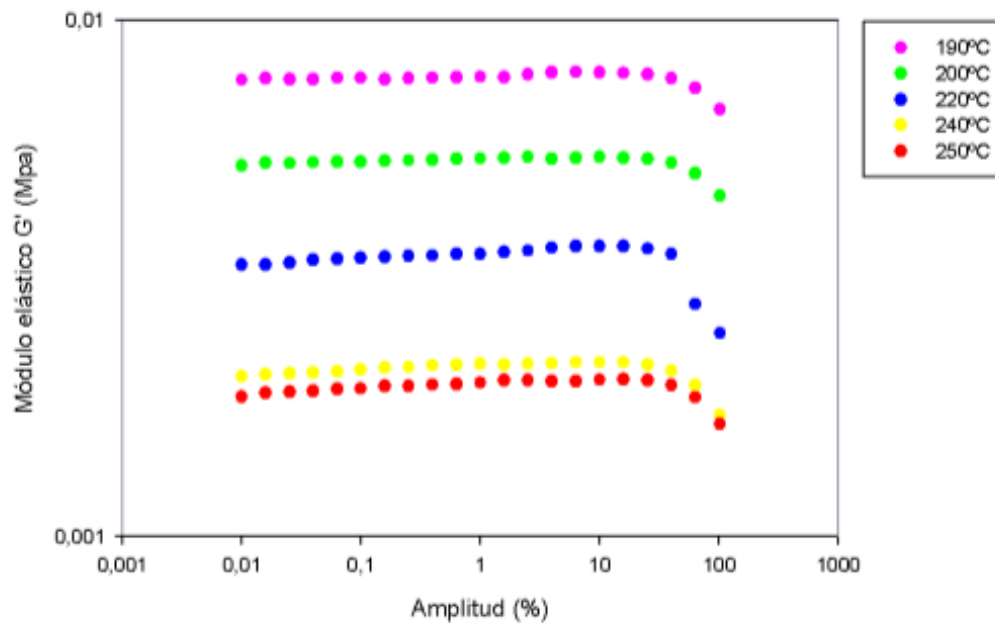
APROBADO POR VÍA ELECTRÓNICA

ANEXO 3. Gráficas del barrido de amplitud. Módulo elástico (MPa) frente amplitud (%).

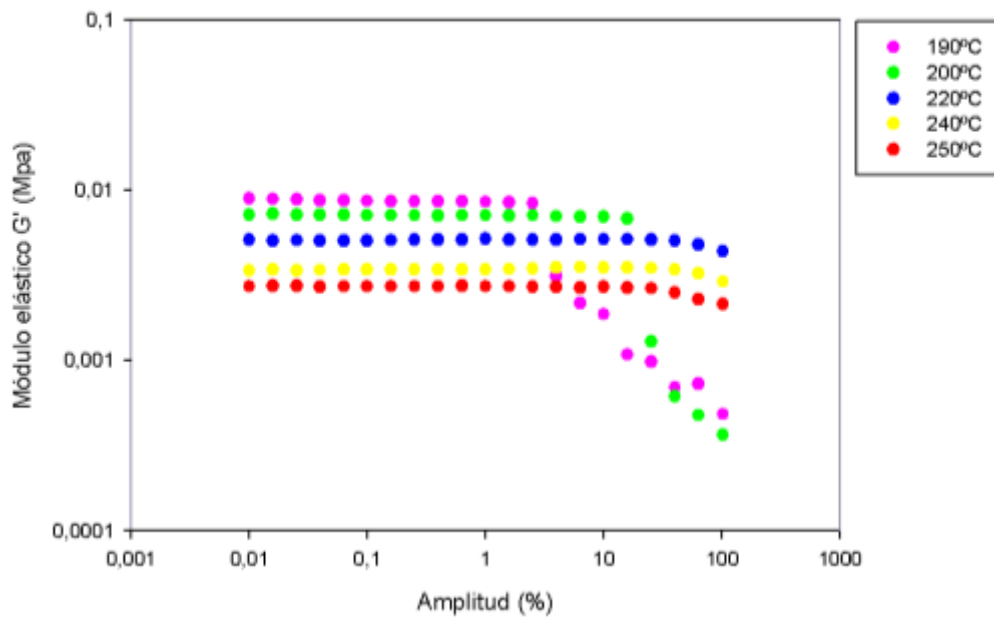
PE



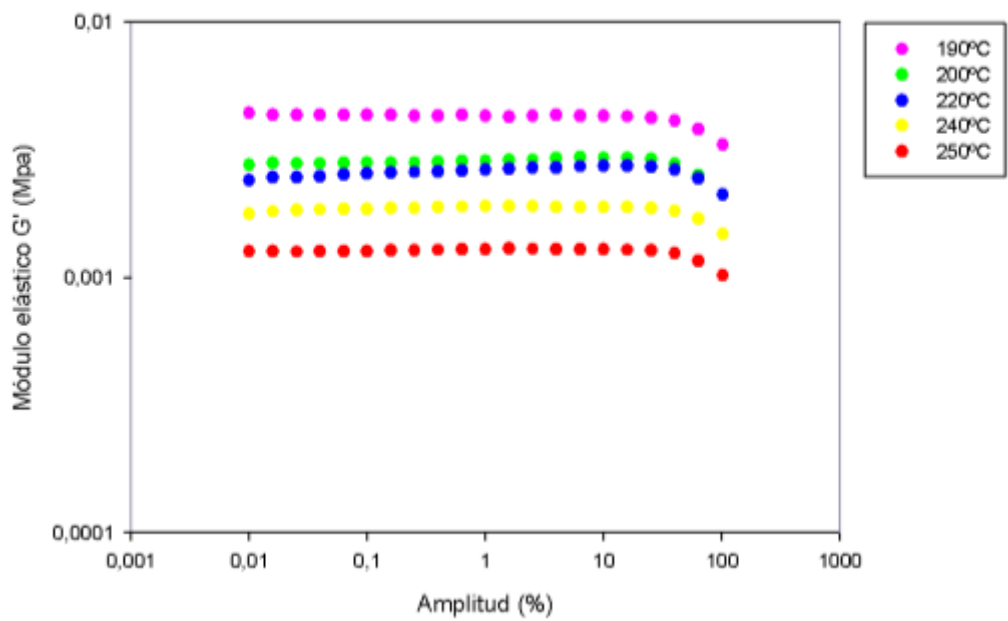
PE+BO



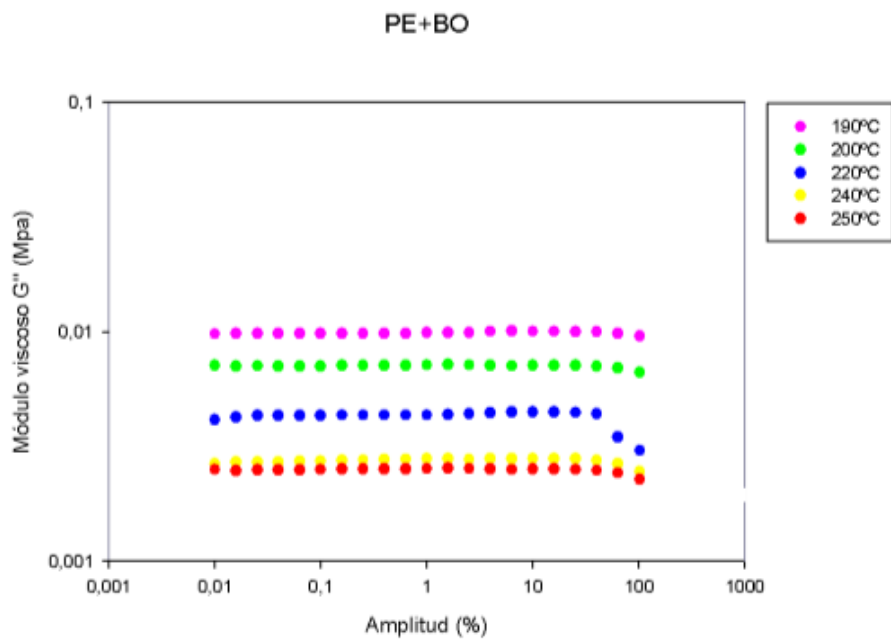
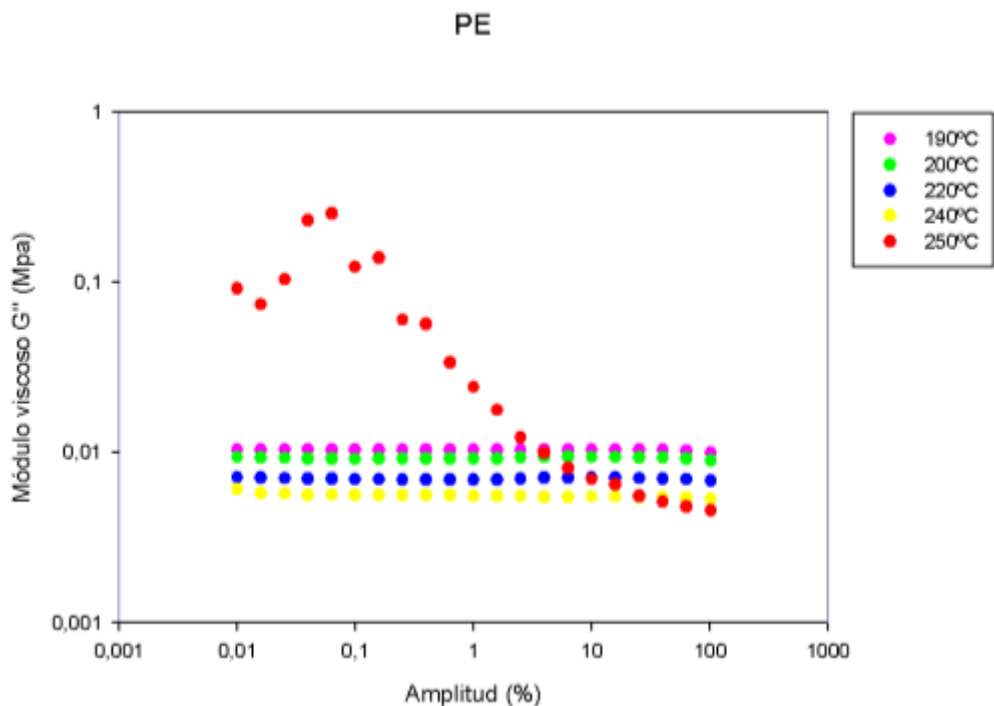
PE+BO+HT-CI



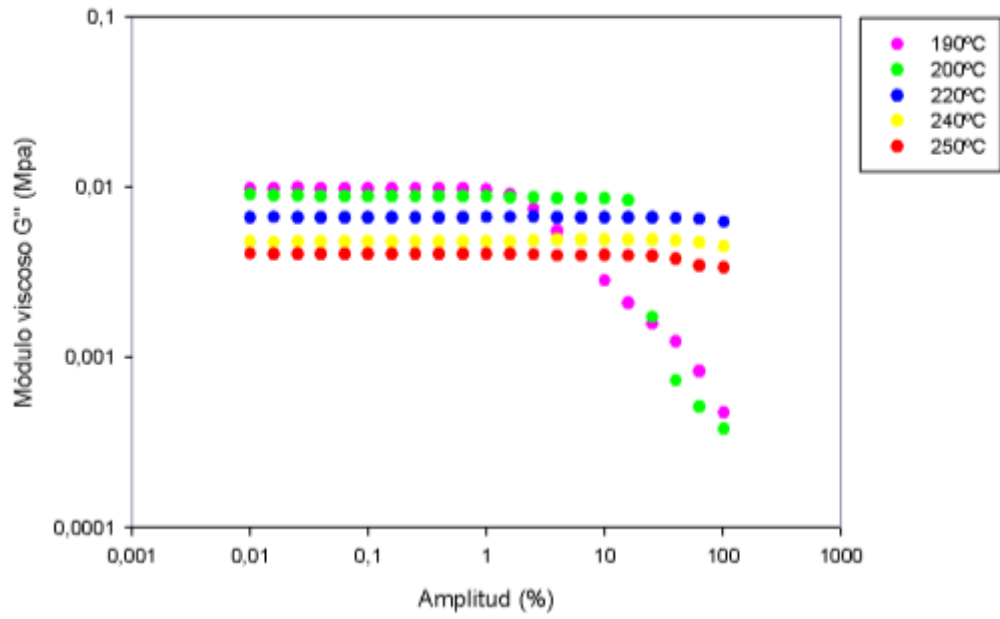
PE+BO+HT-CI+SPAN



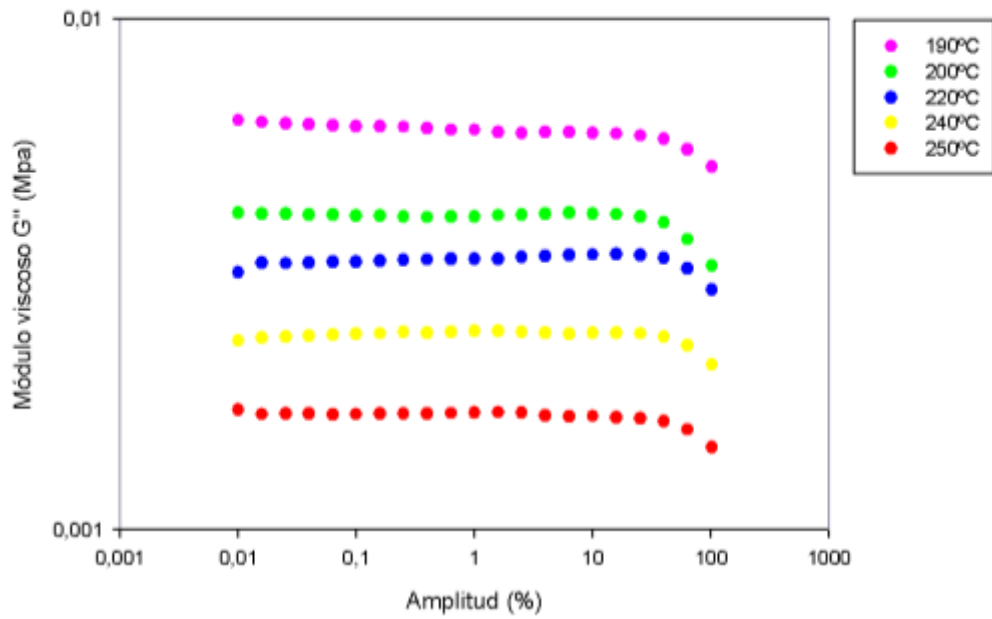
ANEXO 4. Gráficas del barrido de amplitud. Módulo viscoso (MPa) frente amplitud (%).



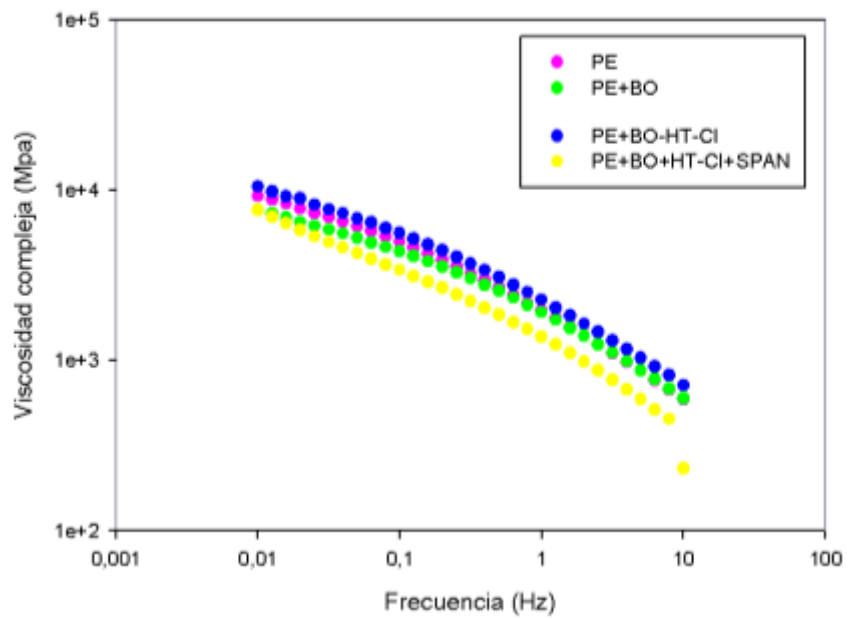
PE+BO+HT-CI



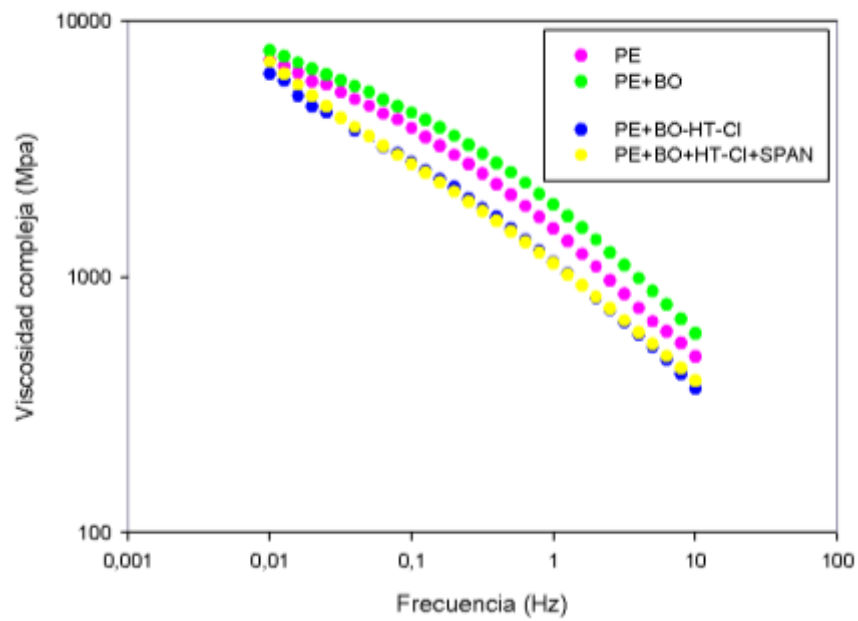
PE+BO+HT-CI+SPAN



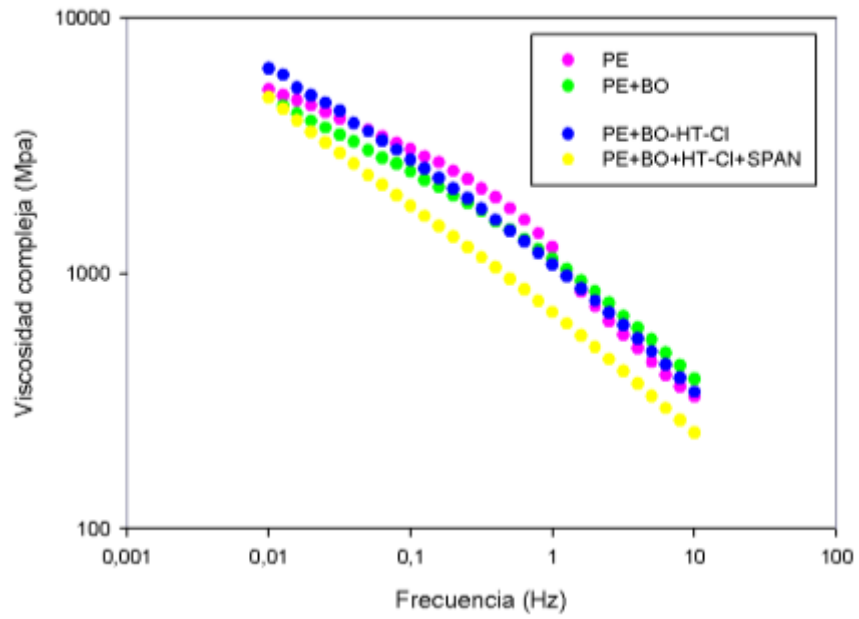
ANEXO 5. Gáficas barrido de frecuencia. Viscosidad compleja (MPa) frente frecuencia (Hz)
T=190°C



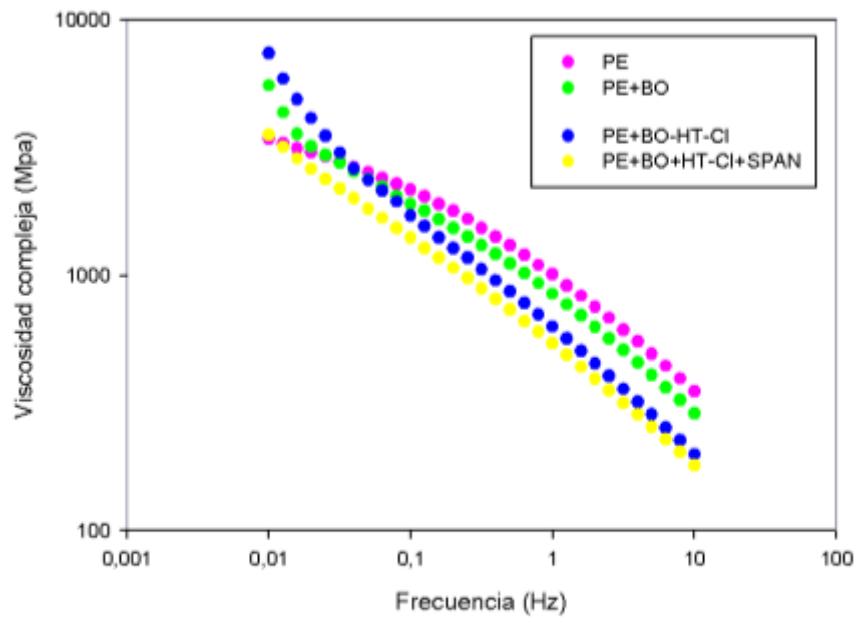
T=200°C



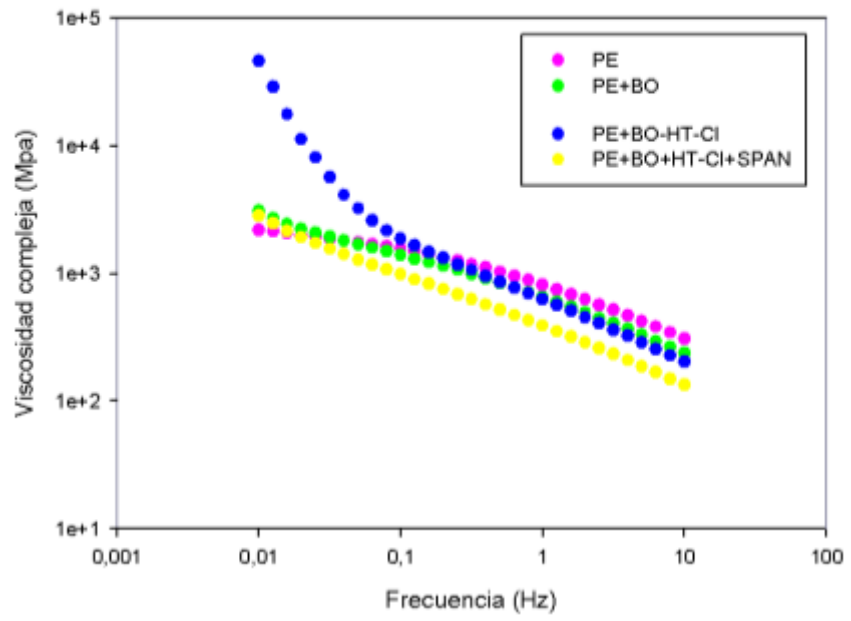
T=220°C



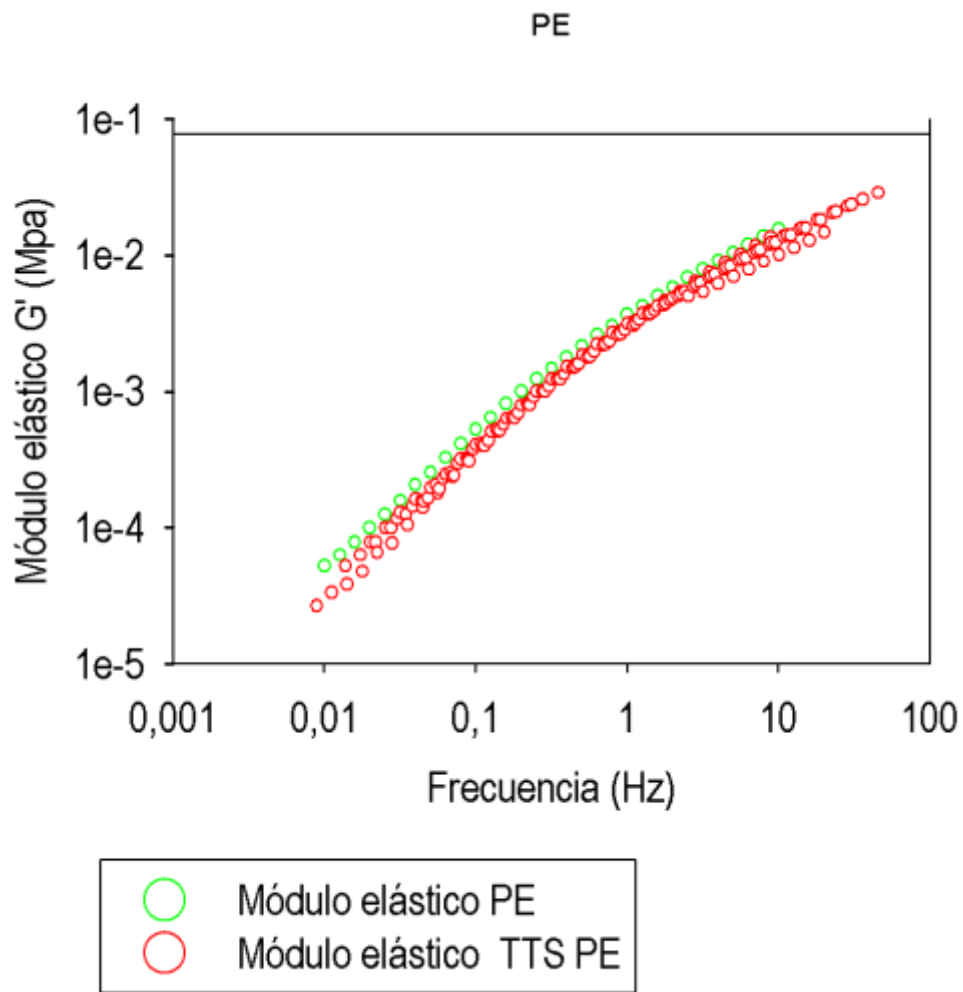
T=240°C



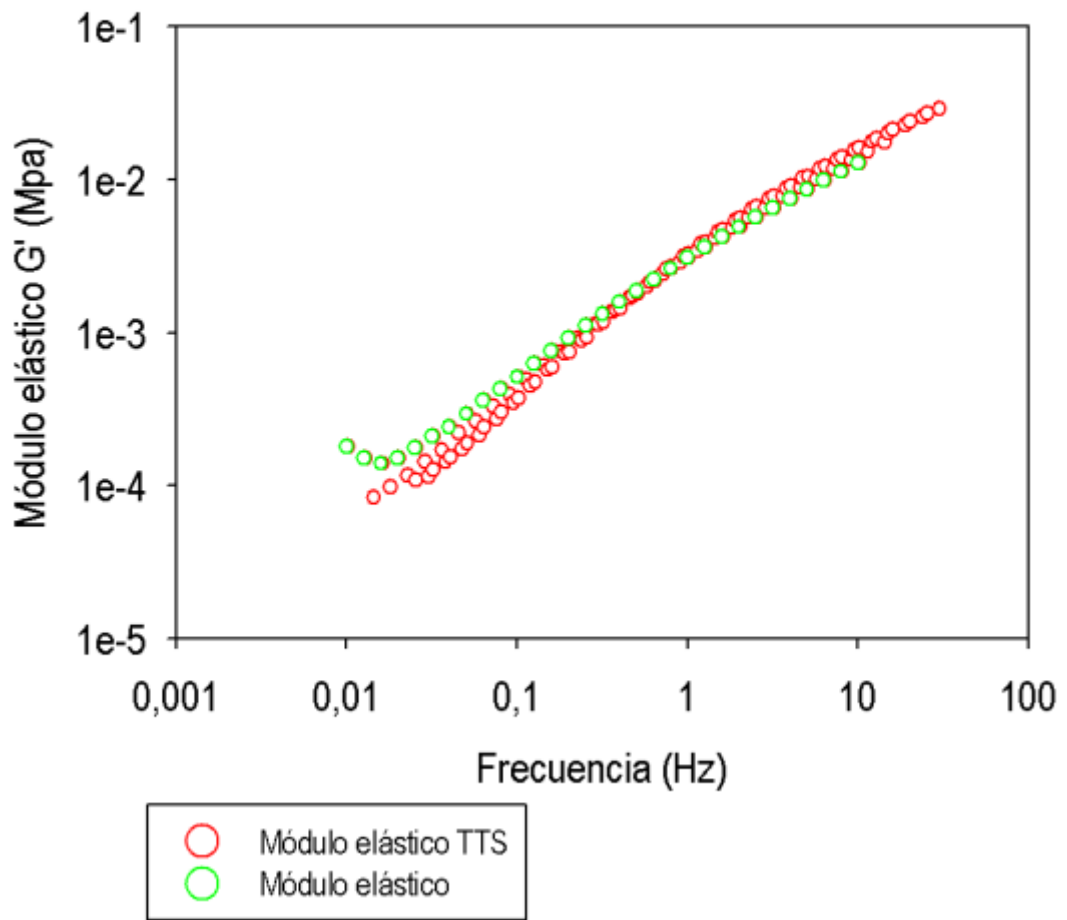
T=250°C



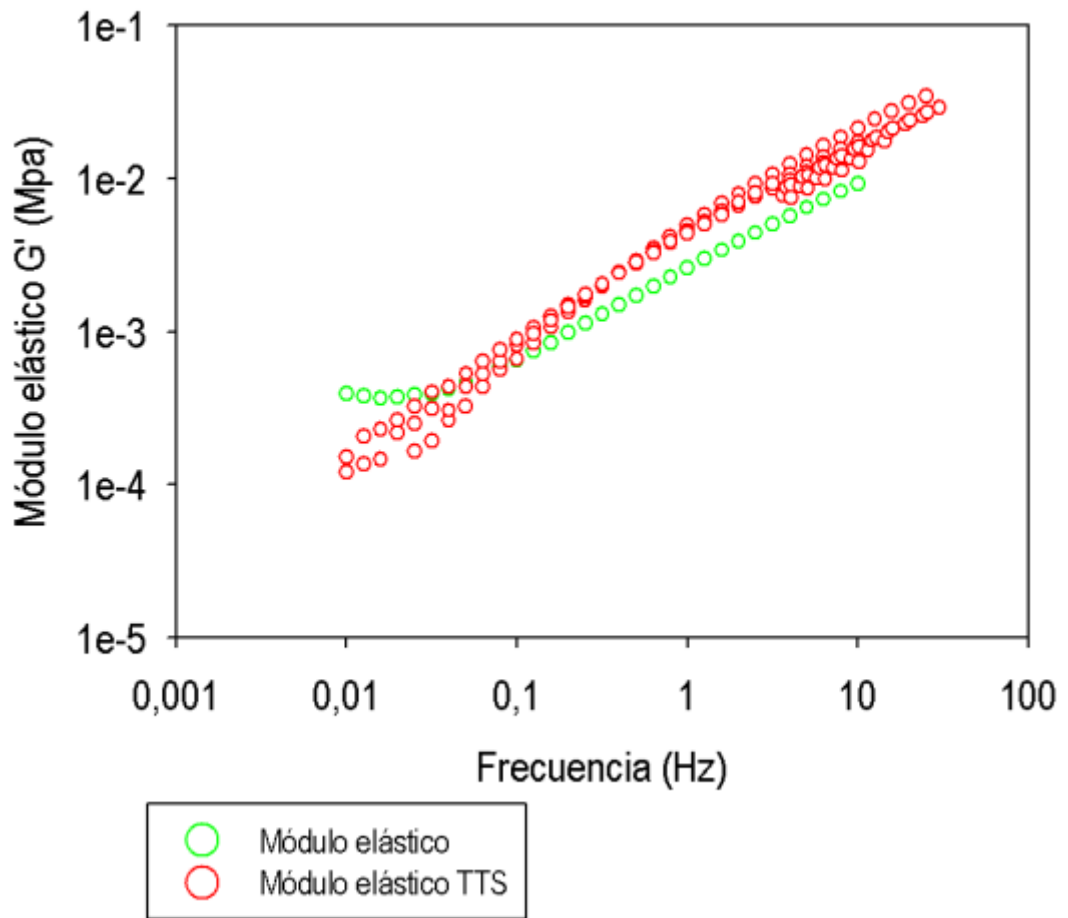
ANEXO 6: Gráficas TTS



PE+BO



PE+BO+HT-CI



PE+BO+HT-CI+SPAN

