



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
APLICADA**

Tesis:

*“Empleo de nanopartículas cerámicas en el desarrollo de
formulaciones para cubierta de invernadero”*

PRESENTADA POR:

NIDIA CAROLINA FUENTES LÓPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestría en Tecnología de Polímeros.

ASESOR:

Dra. Graciela Morales Balado

ÍNDICE
ÍNDICE DE FIGURAS
ÍNDICE DE TABLAS

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	ANTECEDENTES	3
2.1	Generalidades	3
2.2	Invernaderos	4
2.2.1	Tipos de Invernaderos	6
2.2.2	Tipos de Cubiertas	11
2.3	Parámetros importantes en el diseño y selección de una cubierta plástica	12
2.3.1	Temperatura	13
2.3.2	Humedad Relativa	14
2.3.3	Radiación Solar	14
2.3.4	Dióxido de Carbono (CO ₂)	15
2.4	Propiedades de los plásticos utilizados como Cubierta de Invernaderos	16
2.4.1	Propiedades físicas	17
2.4.2	Propiedades ópticas. Transmisión de la radiación solar	18
2.4.3	Propiedades y comportamiento térmico	19
2.5	Tipos de materiales para las cubiertas de invernadero	20
2.5.1	Materiales Rígidos	20
2.5.1.1	Polipropileno (PP)	20
2.5.1.2	Policarbonato (PC)	20
2.5.1.3	Poliéster con fibra de vidrio	21
2.5.1.4	Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)	21
2.5.2	Materiales Flexibles	21
2.5.2.1	Polietilenos (PE)	21
2.5.2.1.1	Polietileno de baja densidad (LDPE)	22
2.5.2.1.2	Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	22
2.5.2.1.3	Polietilenos con acetato de vinilo (PE/EVA)	22
2.5.2.1.4	Polietileno de muy baja densidad (VLDPE)	24

2.5.2.2	Poli(cloruro de vinilo) (PVC)	24
2.6	Estabilizadores para películas destinadas a cubiertas de invernaderos	25
2.6.1	Estabilizadores de Luz UV y Antioxidantes	25
2.6.1.1	Estabilizadores de luz UV	28
2.6.1.2	Antioxidantes	30
2.6.1.3	Sinergismo	32
2.7	Extrusión	32
2.7.1	Extrusión Soplo	33
2.8	Nanotecnología: Desarrollo de nuevos nanocompuestos	34
2.8.1	Nanopartículas metálicas empleadas para la síntesis de nanocompuestos	37
2.9	Propiedades del Óxido de Zinc (ZnO)	39
2.9.1	Propiedades ópticas	41
III.	JUSTIFICACIÓN	43
IV.	OBJETIVOS	44
V.	PARTE EXPERIMENTAL	45
5.1	Materiales	45
5.1.1	Resinas de Polietileno	45
5.1.2	Resina de Etilen Vinil Acetato	46
5.1.3	Aditivos	46
5.2	Diagrama de Bloques de la Metodología empleada	51
5.3	Obtención de los materiales base PE (Masterbatch) en el Extrusor doble Husillo	52
5.3.1	Peletizador	53
5.4	Obtención de películas. Extrusión soplado	54
5.5	Formulación de películas	55
5.6	Caracterización de las diferentes películas	58
5.6.1	Caracterización de Propiedades Ópticas	59

5.6.1.1	Claridad, Opacidad y % Transmitancia	59
5.6.1.2	Radiación Total	59
5.6.1.3	Radiación Fotosintéticamente Activa (PAR) y Radiación difusa	60
5.6.1.4	Radiación Ultravioleta	60
5.6.1.5	Almacenamiento de datos	60
5.6.1.6	Medición de área foliar	61
5.6.1.7	Medición de fotosíntesis	61
5.6.1.8	Determinación de la radiación	61
5.6.2	Caracterizaciones Fisicoquímicas	62
5.6.2.1	Espectroscopía de Infrarrojo FTIR	62
5.6.3	Caracterización de películas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido STEM	63
5.6.3.1	Preparación de muestras para STEM	64
5.6.4	Caracterización de Propiedades Fisicomecánicas	66
5.6.4.1	Caída libre de Dardo	66
5.6.4.2	Elongación a la Ruptura	66
5.6.4.3	Resistencia al Rasgado	67
5.6.4.4	Intemperismo Acelerado	67
VI.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	69
6.1	Selección de la Configuración del doble husillo para la obtención de los Masterbatch	69
6.2	Estudios preliminares. Caracterización de formulaciones con aditivos básicos	72
6.3	Efecto de la incorporación de nanopartículas de ZnO en las diferentes formulaciones propuestas: Elaboración de Nanocompuestos	79
6.4	Evaluación de Propiedades Mecánicas	100
6.4.1	Resistencia al Impacto por caída libre de Dardo	100
6.4.2	Resistencia de Elongación a la Ruptura	102

6.4.3 Resistencia al Rasgado	103
6.4.4 Intemperismo Acelerado	104
6.5 Análisis comparativo de las mejores películas obtenidas con los correspondientes blancos de referencia: Mecanismo de acción de las nanopartículas de ZnO	105
6.6 Evaluación de películas en campo sobre cultivo de calabacín híbrido	108
6.6.1 Respuestas Fisiológicas	109
6.6.2 Hoja	109
6.6.3 Tallo	110
6.7 Propiedades Antimicrobianas	112
VII. CONCLUSIONES	114
VIII. REFERENCIAS	115
IX. ANEXOS	121

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Invernadero Tipo Plano	7
Figura 2.- Invernadero Tipo Raspa	7
Figura 3.- Invernadero Tipo Asimétrico o Inacral	8
Figura 4.- Invernadero Tipo Capilla	9
Figura 5.- Invernadero Tipo Túnel o Semicilíndrico	9
Figura 6.- Invernadero Tipo Venlo	10
Figura 7.- Esquema general de la degradación oxidativa sufrida por un polímero	27
Figura 8.- Mecanismos de Estabilización de los Absorbedores de luz UV	29
Figura 9.- Estructuras Químicas de las HALS	30
Figura 10.- Mecanismos de Estabilización de los HALS	30
Figura 11.- Mecanismos de Estabilización de los Antioxidantes Primarios (fenoles)	31
Figura 12.- Mecanismo de estabilización de los Antioxidantes Secundarios (fosfitos)	31
Figura 13.- Esquema del Proceso de Extrusión Soplado de película	34
Figura 14.- Distintas Estructuras o Morfologías que puede presentar el ZnO	40
Figura 15.- Diagrama de bloques de la Metodología Experimental	51
Figura 16.- Configuración del Extrusor doble Husillo empleado para la obtención de los Masterbatch A, B, C, y D.	52
Figura 17.- Configuración de los elementos de mezclado del Extrusor doble Husillo co-rotatorio utilizado para la obtención del Masterbatch de nanopartículas de ZnO y Masterbatch E	53
Figura 18.- Equipo Haze Garde Plus	59
Figura 19.- Espectrofotómetro de Infrarrojo Nexus 470	63

Figura 20.- Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión De Campo con modo STEM	64
Figura 21.- Prensa Hidráulica para la elaboración de botones	65
Figura 22.- Máquina Universal de Pruebas Fisicomecánicas marca Instron	67
Figura 23.- Cambio de posición de las muestras horizontalmente en la cámara de Intemperismo Acelerado.	68
Figura 24.- Micrografías vía TEM de las nanopartículas puras de ZnO y su análisis de composición química	70
Figura 25.- Micrografías del Masterbatch de nanopartículas de ZnO obtenidas con la configuración de Alto Corte.	71
Figura 26.- Micrografías del Masterbatch de nanopartículas de ZnO obtenidas con la configuración de Muy Alto Corte.	72
Figura 27.- Comparativo del porcentaje de luz PAR de las formulaciones correspondientes a los Blancos de cada serie, evaluadas durante 12h de 8:00 am a 20:00 pm	75
Figura 28.- Comparativo del porcentaje de luz Difusa de las formulaciones correspondientes a los Blancos de cada serie, evaluadas durante 12h de 8:00 am a 20:00 pm	77
Figura 29.- Comparativo del porcentaje de bloqueo de luz UV de las formulaciones correspondientes a los Blancos de cada serie, evaluadas durante 12h de 8:00 am a 20:00 pm	78
Figura 30.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de la Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A)	81
Figura 31.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR,	

bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de la Serie II (PE/EVA/PE,30/40/30,A)	82
Figura 32.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de la Serie III (PE/EVA/PE,40/20/40,A)	84
Figura 33.- Micrografías vistas por STEM de las películas Media y Alta Serie III (PE/EVA/PE,40/20/40,A), película Media a) 10 000x, b) 50 000x, Película Alta c) 10 000x, y d) 50 000x	85
Figura 34.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de la Serie IV (PE-EVA,A)	86
Figura 35.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de la Serie V (PE,A)	89
Figura 36.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de la Serie VI (PE,A,D)	90
Figura 37.- Micrografías vistas por STEM de la formulación Baja: a) 10 000x, b) 50 000x, Media c) 9 500x, d) 50 000x y Alta e) 20 000x y f) 50 000x Serie VI (PE,A,D)	91
Figura 38.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de la Serie VII (PE,B)	93
Figura 39.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación	

para las formulaciones de la Serie VIII (PE,C)	95
Figura 40.- Micrografías por STEM de la película Alta concentración de la Serie VIII (PE,C) vista a: a) 20 000x y b) 50 000x	96
Figura 41.- Comparativo de los porcentajes de Radiación de luz PAR, bloqueo de luz UV y luz Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones de 0.2 y 0.3% de concentración de ZnO	98
Figura 42.- Micrografías vía STEM para la película 0.2% (PE,A,D) a) 20 000x, b) 150 000x, película 0.3% (PE,A,D): c) 20 000x y d) 50 000x	99
Figura 43.- Micrografías de la película 0.2% (PE,C): a) 20 000x, b) 50 000x y de la película 0.3% (PE,C): c) 15 000x y d) 50 000x	100
Figura 44.- Intemperismo Acelerado evaluado a 1000 h bajo condiciones extremas ciclo de 8h de radiación UV-B a 70°C y 4h de humedad a 50°C	105
Figura 45.- Comparativo de porcentajes de luz UV bloqueada, durante 12h de evaluación para diferentes películas base PE	106
Figura 46.- Transición Interbanda del ZnO	107
Figura 47.- Mecanismo de la captura de Emisión de luz UV del ZnO	108
Figura 48.- Evolución del Área y peso foliar y del peso seco de hojas, determinadas para el cultivo de calabacín híbrido	109
Figura 49.- Evolución del diámetro y peso del tallo, determinados para el cultivo de calabacín híbrido	110
Figura 50.- Tasa de Crecimiento Relativo	111
Figura 51.- Resistencia Estomática mostrada en el cultivo de calabacín para las diferentes películas	112

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Efecto de la temperatura en el invernadero sobre el cultivo	13
Tabla 2.- Efecto de la Luz en el crecimiento de los cultivos en intervalos de longitud de onda	15
Tabla 3.- Propiedades de LDPE PX 22004 de PEMEX	45
Tabla 4.- Propiedades de LLDPE Dowlex 2045	45
Tabla 5.- Propiedades del Elvax 460	46
Tabla 6.- Propiedades del CHIMASSORB 944 (Ciba)	47
Tabla 7.- Propiedades del TINUVIN 622 (Ciba)	47
Tabla 8.- Propiedades del IRGANOX 1076 (Ciba)	48
Tabla 9.- Propiedades del IRGAFOS 168 (Ciba)	48
Tabla 10.- Propiedades del TINUVIN NOR 371 (Ciba)	49
Tabla 11.- Propiedades del TINUVIN 328 (Ciba)	49
Tabla 12.- Propiedades del TINUVIN 494 AR (Ciba)	49
Tabla 13.- Composición de los Estabilizadores UV	50
Tabla 14.- Condiciones Experimentales usadas en la preparación de los Masterbatch	53
Tabla 15.- Perfil de temperaturas en los Extrusores monohusillo	54
Tabla 16.- Condiciones de Procesado de los extrusores monohusillo en la elaboración de las películas tricapa	54
Tabla 17.- Condiciones de velocidad del extrusor monohusillo utilizado para los diferentes espesores	55
Tabla 18.- Condiciones para el Extrusor monohusillo utilizado en la obtención de las películas monocapa	55

Tabla 19.- Composiciones de la Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A) en las películas tricapa	56
Tabla 20.- Composiciones de la Serie IV (PE-EVA,A)	57
Tabla 21.- Composición de mezclado de la Serie V (PE,A)	57
Tabla 22.- Composición de mezclado de la Serie VI (PE,A,D)	58
Tabla 23.- Composición de mezclado de la Serie VII (PE,B) y Serie VIII (PE,C)	58
Tabla 24.- Composición de las diferentes formulaciones correspondientes a los Blancos de cada Serie	73
Tabla 25.- Resultados de la Prueba en el Haze Garde Plus (Nebulosidad, Claridad y % Transmitancia) e IR cercano y lejano evaluados en los Blancos de cada Serie	73
Tabla 26.- Evaluación de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A)	80
Tabla 27.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie II (PE/EVA/PE,30/40/30,A)	82
Tabla 28.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie III (PE/EVA/PE,40/20/40,A)	83
Tabla 29.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie IV (PE-EVA,A)	86
Tabla 30.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie V (PE,A)	87
Tabla 31.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie VI (PE,A,D)	88
Tabla 32.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie VII (PE,B)	92

Tabla 33.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie VIII (PE,C)	94
Tabla 34.- Formulaciones adicionales a mayor concentración de nanopartículas de ZnO	97
Tabla 35.- Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus para las formulaciones con 0.2 y 0.3% en peso de las nanopartículas de ZnO	97
Tabla 36.- Resultados de Resistencia al Impacto por caída libre de dardo	101
Tabla 37.- Resistencia tensil y % de elongación registrado en las formulaciones durante la prueba de Tensión, evaluadas en dirección máquina	102
Tabla 38.- Resistencia tensil y % de elongación registrado en las formulaciones durante la prueba de Tensión, evaluadas en dirección transversal	103
Tabla 39.- Resistencia al Rasgado en dirección máquina y en dirección transversal	104
Tabla 40.- Determinación Antimicrobiana	113

I.- INTRODUCCION

La producción de cultivos en un sistema de ambiente controlado, ofrecen la posibilidad de una producción adelantada o totalmente fuera de temporada (forzada o semiforzada) de cultivos de alta calidad.

En México, ha cobrado un gran interés en las últimas décadas la producción de cultivos protegidos donde los plásticos han sido los principales protagonistas de este nuevo escenario debido a que han demostrado ser candidatos ideales para cubrir todas las condiciones climáticas del país, desde las zonas desérticas hasta las regiones tropicales.

Entre los ambientes más estudiados dentro de la agricultura protegida, se encuentran los invernaderos, donde las investigaciones más recientes se han avocado a la tarea de lograr mayores rendimientos por unidad de superficie, contribuyendo a un cultivo de mejor calidad. Así, existe una intensa búsqueda, fundamentalmente en lo que se refiere a nuevos materiales que puedan fungir como cubierta para las estructuras de los invernaderos, basados principalmente en polietilenos aditivados, debido a las excelentes propiedades mecánicas que éstos presentan.

En un esfuerzo por mejorar no solo las propiedades mecánicas, sino también las ópticas y la vida media de las películas, lo que se traduce en una mayor durabilidad de las mismas, se han iniciado extensas investigaciones sobre materiales nanocompuestos y principalmente, sobre materiales con nanoestructuras cerámicas (nanoarcillas) y/o metálicas.

Por su parte, el ZnO nanométrico, es ampliamente conocido por ser nanopartículas inorgánicas multifuncionales, ya que además de ser un importante material semiconductor, es ampliamente utilizado como catalizador en reacciones químicas, fotocatalíticas y fotoeléctricas, bactericida, antibacterial, material fotoluminiscente y como protector UV.

En este trabajo se llevó a cabo la formulación de películas para cubiertas de invernadero base polietilenos (LDPE PX 22004 de PEMEX y LLDPE DowlexTM 2045 de Dow Chemical, en una relación 60/40) con diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO con la finalidad de promover en dichas películas una mayor protección UV, sin provocar detrimentos en las demás propiedades ópticas y mecánicas. Para ello, se formularon 32 películas (tricapa PE/EVA/PE, monocapa PE/EVA y monocapa PE) con concentración de nanopartículas de ZnO de 0, 0.025, 0.5 y 0.1% en peso. Posteriormente,

se incrementó la concentración de nanopartículas de ZnO a 0.2 y 0.3%. En todas las películas obtenidas se determinaron las propiedades ópticas y mecánicas.

Las películas con mejores propiedades fueron producidas a escala semi-industrial y se utilizaron para la construcción de microtúneles a fin de evaluar el efecto de dicha películas sobre la producción de calabacín híbrido.

Los resultados obtenidos permitieron evidenciar una mejora sustancial en la protección UV de la películas cuando se utiliza nanopartículas de ZnO a 0.1% en peso, en presencia de un aditivo perlescente y/o un aditivo propuesto por Ciba (TINUVIN 494 R) para uso en agroplasticultura permitiendo por un lado, la obtención de películas que pueden ser consideradas como antiviruses y por otro, una mejora en el desarrollo del cultivo.

II.- ANTECEDENTES

2.1.- Generalidades

Los sistemas de producción agrícola en ambiente controlado han brindado la posibilidad en el mundo, y en particular en México, de proporcionar un gran número de cultivos de alta calidad con muy buena productividad.^{1,2}

Al hablar de agricultura protegida (AP) se hace referencia a sistemas modernos de producción tecnificada tales como invernaderos, casasombras, micro y macrotúneles, los cuales presentan ventajas competitivas cuando se les compara con los sistemas de producción a cielo abierto. Así por ejemplo, mientras que en Sinaloa la producción de tomate es de 20 ton/hectárea/año en suelo desnudo y a cielo abierto; con el empleo de acolchado plástico y riego por goteo se pueden producir 75 ton/hectárea/año, y con un sistema de AP en invernadero, la producción puede ascender hasta 700 ton/hectárea/año.

Las ventajas que existen entre el uso de la AP y la agricultura a cielo abierto son: la primera y más importante, que con AP se pueden minimizar las inclemencias del tiempo como: frío, heladas, granizo, agua, viento y condiciones meteorológicas extremas, protegiendo con ello a los cultivos. Al respecto, México posee una gran diversidad de climas, lo cual lo convierte en un muy buen candidato para el empleo de AP. La segunda ventaja es que con AP se puede tener un manejo integral de plagas y enfermedades dentro de los bioespacios, así como el aprovechamiento eficiente de agua, suelo y fertilizantes aumentando la calidad en la producción y la tercera, es que la calidad de los productos es mejor con respecto a la que se produce a cielo abierto, debido a que la planta tiene en ocasiones un ambiente óptimo para un mejor crecimiento.

La AP incluye toda estructura cerrada cubierta por material transparente, generalmente películas plásticas, que permite crear un ambiente con condiciones modificadas de microclima de tal forma que puedan producirse diferentes cultivos dentro y fuera de estación, en condiciones óptimas o muy cercanas a serlo. Además de los invernaderos que fueron mencionados con anterioridad, la AP incluye casasombras, túneles altos o macrotúneles, microtúneles y cubiertas flotantes. Actualmente existen en el mundo cerca de 780,000 ha con túneles altos e invernaderos, 945,000 con microtúneles y 110,000

de cubiertas flotantes. En México hay cerca de 7,500 ha con invernaderos y 3,000 con túneles altos, siendo Sinaloa, Baja California, Guanajuato, Jalisco, Chiapas, Querétaro, Coahuila y en menor escala en otros estados, los que más emplean este tipo de agricultura protegida.

Bajo esta nueva modalidad pueden entonces obtenerse producciones hortícolas de calidad con un costo de inversión moderado, donde la relación costo-efectividad-producción dependerá en gran medida del buen diseño del invernadero, donde uno de los parámetros o factores con mayor peso para poder lograr lo anterior es la selección del material de cubierta (denominados genéricamente acristalamiento, una derivación del uso tradicional de vidrio como el material de cobertura). El acristalamiento influye en la cantidad y el tipo de la radiación solar en la cubierta de la planta, lo que a su vez afecta directamente el crecimiento de la misma. Además, los factores micro-climáticos como la humedad del aire o la concentración de dióxido de carbono, son indirectamente afectados por el sistema de acristalamiento.

Si bien el empleo de AP en México ha venido creciendo a ritmo acelerado en los últimos años, cabe resaltar que uno de los grandes problemas en la instalación de estos sistemas es la casi total dependencia de insumos del extranjero, y en muchos casos, de la tecnología para el diseño y construcción de esos sistemas de producción. Así, muchos de los paquetes tecnológicos en nuestro país no son aptos para las condiciones agroecológicas de México y a un costo más elevado que el esperado.

A continuación se describirá particularmente el bioespacio tipo invernadero así como los diferentes tipos de invernaderos empleados y los parámetros más importantes a tener en cuenta para su construcción.

2.2.- Invernaderos

Un Invernadero se puede definir como “una construcción agrícola translúcida cuyo objetivo es reproducir o simular las condiciones climáticas más adecuadas para el crecimiento y desarrollo de plantas de cultivo establecidas en su interior, con cierta independencia del medio exterior”.³

En invierno, el efecto invernadero es la primera justificación para estas estructuras de protección. Durante un período que puede durar desde unas pocas semanas hasta algunos meses, dependiendo de la situación, la variación de temperatura entre el día y la noche, limita el cultivo de plantas que requieren calor, interrumpe la producción y disminuye la calidad de la producción. Por su parte, en verano, el papel del invernadero es más complejo. A pesar de que la protección reduce considerablemente la radiación incidente, que a menudo puede ser excesiva (efecto de sombreo), la temperatura del invernadero puede mantenerse con dificultad dentro de los límites aceptables por el cultivo. Este es actualmente uno de los problemas más serios de la técnica.

Otra ventaja técnica de producir en invernaderos bien diseñados y/o equipados desde la perspectiva agronómica, es el efecto cortavientos, pues estas estructuras actúan, sobretodo en zonas áridas, a dos niveles: reduce los efectos mecánicos del viento y mejora las condiciones higrométricas dentro de los invernaderos. Así, cuando los vientos secos y cálidos barren las zonas áridas, se cierran las estructuras de protección y la evaporación de la cubierta vegetal hace que la humedad relativa del invernadero aumente considerablemente y que la temperatura suba ligeramente.

Si bien el papel principal de los invernaderos varía con el clima, éste consiste principalmente en mejorar las condiciones de temperaturas necesarias para producir fuera de estación (con lo que se pretende intensificar la producción alargando el período de cultivo intensivo) o bien, en permitir un uso mejor del agua disponible, siendo este efecto nada despreciable y capaz de mejorar considerablemente la producción.

Las ventajas técnicas de producir bajo invernadero se traducen en ventajas económicas cuando se manejan especies de cultivo con alto valor en el mercado debido a:

- Se logran altos rendimientos por unidad de superficie en cada ciclo al evitar o disminuir el estrés de los factores climáticos adversos, y cuando se trata de especies de alto valor agregado se generan ingresos que pronto superan los costos de instalación y operan generando importantes utilidades económicas por unidad de superficie y tiempo.
- La calidad y sanidad de los productos obtenidos es muy alta de acuerdo con la preferencia de los consumidores, lo que se traduce en ganancias adicionales.

- Se pueden programar los periodos de cosecha para cuando el mercado ofrece los mejores precios al productor ya sea porque hay escasez del producto por condiciones ambientales adversas o por una demanda excesiva en ciertas épocas del año.
- Se elimina automáticamente el riesgo de pérdidas importantes en la cosecha al tener un alto grado de control de los factores ambientales.

2.2.1.- Tipos de Invernaderos

Los invernaderos han alcanzado un gran desarrollo de acuerdo a lo descrito en párrafos anteriores, acompañado de una notable diversificación de formas y en los últimos años, como consecuencia del desarrollo de nuevos materiales para sus cubiertas. Los invernaderos se pueden clasificar según su conformación estructural en:^{4,5}

- Invernadero Plano o Tipo Parral.
- Invernadero en Raspa y Amagado.
- Invernadero Asimétrico o Inacral.
- Invernadero de Capilla simple y de Doble Capilla.
- Invernadero Túnel o Semicilíndrico.
- Invernadero de Cristal o Tipo Venlo.

El *Invernadero tipo Plano*, es uno de los tipos de invernaderos que más se utiliza para zonas poco lluviosas. Se encuentra constituido por dos partes claramente diferenciadas, una estructura horizontal y una vertical como se muestra en la Figura 1. Las ventajas de este tipo de invernadero radican en su economía para construirse, se adapta por su poca altura muy bien a diferentes tipos de terreno, tiene por ello también más resistencia al viento, y la luz que penetra es uniforme. Entre sus desventajas, tiene poco aire dentro del bioespacio, poca ventilación, e instalar ventanas para la respiración puede ser difícil y tiene un envejecimiento rápido. Debido a que dentro del mismo hay muchos postes que sostienen las instalaciones se hace muy difícil la mano de obra humana dentro del invernadero.



Figura 1.- Invernadero Tipo Plano

El *Invernadero en Raspa* es similar al invernadero plano, pero tiene más altura, entre 3 y 4 metros de altura, esta parte más alta se la conoce como raspa. Este tipo de invernadero presenta además una parte más baja donde se unen las mallas que sostiene la cubierta al suelo, que se llama amagado (Figura 2). Allí se colocan los canalones para que el desagüe del agua corra. Este invernadero presenta la ventaja de ser económico de montar, tiene un mayor volumen interno en comparación con el plano y por tanto, una mayor inercia térmica que aumenta la temperatura nocturna. Hay mayor superficie libre de obstáculos para el desempeño de la mano de obra y permite que se pongan ventanas para la ventilación cenital. Algunos inconvenientes que presenta es la variación de luz por la diferencia de alturas dentro del mismo, el cambio de la cubierta es difícil, por lo cual a veces se torna complicado su mantenimiento exterior, y no aprovecha bien las aguas pluviales.



Figura 2.- Invernadero Tipo Raspa

Por su parte, el *Invernadero Asimétrico o Inacral* (Figura 3), presenta la cara sur más extensa con el fin de aumentar la capacidad de captación de la radiación solar, para ello se sitúa el invernadero en dirección este-oeste, paralelo al recorrido aparente del sol. La inclinación de la cubierta debe ser aquella que permita que la radiación solar incida perpendicularmente sobre la cubierta al mediodía solar durante el solsticio de invierno, época en la que el sol alcanza su punto más bajo. Este ángulo deberá ser próximo a 60° pero ocasiona grandes inconvenientes por la inestabilidad de la estructura a los fuertes vientos. Por ello, se han tomado ángulos comprendidos entre los 8 y 11° en la cara sur y entre los 18 y 30° en la cara norte. Este invernadero presenta como ventajas: ser económico, buen aprovechamiento de energía solar durante el invierno, buena ventilación, y suele presentar un clima estable dentro del mismo. Dentro de los inconvenientes: no se aprovecha la lluvia, se dificultan los cambios de cubiertas para su reparación, y como posee una cubierta muy extensa, en algunos casos, es propenso a perder calor.



Figura 3.- Invernadero Tipo Asimétrico o Inacral

El *invernadero tipo Capilla simple* varía en la construcción del techo en uno o dos planos como se observa en la Figura 4. Es de fácil construcción, acepta todo tipo de cubiertas, la ventilación es fácil de lograr, y se puede evacuar fácilmente el agua de lluvia. En cambio, el *invernadero de doble capilla* es muy similar a éste pero su ventilación es mejor con respecto a la de otros tipos de invernaderos.



Figura 4.- Invernadero Tipo Capilla

El *invernadero tipo túnel o semicilíndrico* se caracteriza por la forma de su cubierta y por su estructura totalmente metálica. El empleo de este tipo de invernadero se está extendiendo por su mayor capacidad para el control de los factores climáticos, su gran resistencia a fuertes vientos y su rapidez de instalación al ser estructuras prefabricadas, y tiene una muy buena ventilación. Tiene una muy buena luminosidad interna debido a su hegemonía en la altura (Figura 5). Como desventaja puede mencionarse que es uno de los tipos de invernaderos más costosos en instalación.



Figura 5.- Invernadero Tipo Túnel o Semicilíndrico

Por último, el *invernadero de cristal o tipo Venlo* (Figura 6) tiene estructura de metal con cubierta de vidrio, es especialmente utilizado en Europa, los paneles que se usan

como cristales se sostienen en varillas metálicas que ayudan a que el agua corra por el techo, pero estas varillas imposibilitan un poco el paso de la luz solar. Este invernadero tiene un costo elevado de construcción y suele ser de pequeño tamaño debido a lo complejo de la estructura.



Figura 6.- Invernadero Tipo Venlo

De manera general, los invernaderos climatizados permiten la obtención de producciones de calidad con mayores rendimientos en cualquier época del año, a la vez que es posible alargar el ciclo de cultivo, permitiendo producir durante el invierno y obteniendo mejores precios en el mercado nacional e internacional. Sin embargo, la falta de mejoras en los equipos de control climático en la mayoría de los invernaderos, de acuerdo a lo descrito previamente, provoca condiciones extremas indeseables de temperatura y humedad que causan enfermedades.

Los problemas más usuales en los invernaderos son: exceso de temperaturas en verano; mínimas a muy bajas en las noches de invierno; exceso de humedad ambiente en invierno; falta de humedad ambiental en verano e incluso durante el invierno; niveles bajos de CO₂ y falta de hermeticidad. Existen así diferentes tipos de invernaderos, que contemplan estas inclemencias ambientales. Entre ellos cabe mencionar los siguientes

Los *invernaderos no climatizados*: son los más baratos; las cubiertas son a base de películas de polietileno (PE) transparente, con un espesor de las películas del orden de 700-800 galgas (1.75 a 2.0 micras) y duración de 1 a 2 años. Representan el 95% de las

cubiertas en España, y entre 80 a 90% en el resto del mundo; donde las características, de manera general, son: menos iluminación y menor retención de calor que los de vidrio o policarbonato.

Los *invernaderos climatizados* de vidrio: más costosos por el material de cubierta, los demás resultan más económicos debido a que las cubiertas son de películas plásticas, pero cuentan con equipos que permiten regular las temperaturas excesivas en verano, las bajas temperaturas en las noches de invierno, exceso de humedad en el ambiente, niveles bajos de CO₂ y la falta de hermeticidad.

2.2.2.- Tipos de Cubiertas

Las películas plásticas tienen diferentes propiedades dependiendo de la formulación. Éstas tienen características ópticas que permiten la modificación de la radiación que le llega al cultivo, con esto se evita el paso de longitudes de onda dañinas. Los principales tipos de cubiertas que existen a nivel comercial son:

- Luz difusa
- Refrescantes o frías
- Fotoluminiscentes
- Antivirus
- Anti goteo y/o anti vaho
- Térmicas

Luz Difusa: Son cubiertas de plástico formuladas con aditivos para hacer que la luz pase a través de ellas, desviándose, no pasa directamente para evitar sombras bajo el invernadero de tal forma que haya una distribución de luz más uniforme. Así, las plantas no se queman y se reduce la temperatura dentro del invernadero.

Refrescantes: Esta película impide el paso de la radiación infrarroja al interior del invernadero, pero sin impedir el paso de la luz fotosintéticamente activa (PAR por sus siglas en inglés Photosynthetically Active Radiation). Principalmente se usan en lugares

cálidos con alta radiación solar que genera alta temperatura dentro del invernadero y por lo tanto, evitan que se quemee el cultivo.

Fotoluminiscentes: Absorben los rayos UV y los transforman en luz roja, la cual utiliza la planta para crecer y madurar, lo que se traduce en incremento en la calidad del cultivo.

Antivirus: Se utiliza como una alternativa al control de enfermedades transmitidas por los insectos dentro del invernadero, son cubiertas fotoselectivas que bloquean ciertas longitudes de onda dentro del espectro UV (0.28 – 0.39 μ m).⁶

Anti goteo y Anti vaho: Como producto del riego hay una alta humedad relativa dentro del invernadero. Al bajar la temperatura durante la noche la humedad relativa aumenta hasta al alcanzar el punto de rocío, y se inicia la condensación y la formación de vaho.

Térmicas: Son aquellas que son capaces de permear las radiaciones de longitud de onda larga que calientan el invernadero durante el día e impermeabilizar las radiaciones IR emitidas durante la noche por el suelo y las mismas plantas dentro del invernadero. Con estas películas se evita la disipación del calor después de ponerse el sol, manteniendo dentro del invernadero una temperatura suficientemente elevada para favorecer el desarrollo del cultivo.⁷

2.3.- Parámetros importantes en el diseño y selección de una cubierta plástica.

El propósito de una cubierta en un invernadero es crear dentro de éste, un ambiente en donde existan las condiciones climáticas óptimas de temperatura, radiación, humedad relativa y contenido gaseoso, de tal suerte que éstas puedan manipularse para poder llevar a cabo un alto rendimiento del cultivo, con mayor calidad.

2.3.1.- Temperatura

En lo que se refiere a la temperatura en el invernadero, el material de la cubierta determina la capacidad de calentamiento del ambiente y la retención del calor, favoreciendo o evitando el intercambio con el exterior, lo cual dependerá de la termicidad de las películas. Normalmente, la temperatura óptima para el desarrollo de las plantas se encuentra entre los 15 y 35 °C teniendo una media en 25 °C.⁸⁻¹⁰

Debido a que la temperatura del invernadero tiene efectos sobre el cultivo (Tabla 1), es necesario conocer las necesidades y las limitaciones de la especie cultivada.

Tabla 1. Efecto de la temperatura en el invernadero sobre el cultivo

Temperatura en el Invernadero	Efecto en cultivo
Mínima	Los procesos de desarrollo alcanzan una intensidad mínima por lo cual la planta no crece. Si se prolonga mucho tiempo esta temperatura, la planta se debilita y conduce a la progresiva decadencia.
Óptima	Todos los procesos bioquímicos se desarrollan normalmente. La planta se desarrolla y alcanza la fructificación o floración adecuada. La temperatura óptima varía en función del origen de la especie a cultivar.
Máxima	Los procesos bioquímicos son excesivos por lo tanto las plantas no crecen ya que éstas se agotan y conducen a una muerte prematura

Durante el día, la temperatura en el interior del invernadero estará en función de la radiación solar y la capacidad de la película plástica para permitir el paso de ésta, principalmente en el rango visible. La radiación es absorbida por las plantas, los materiales de la estructura y el suelo. A causa de la absorción, éstos emiten una radiación de mayor

longitud de onda, que al atravesar de salida la cubierta, emite radiación hacia el interior y el exterior, calentando el invernadero. Por la noche, la película debe mantener esta radiación infrarroja larga o calor, evitando pérdidas excesivas.

2.3.2.- Humedad Relativa

La humedad se define como la masa de agua presente por unidad de aire. Así, la humedad relativa, es la cantidad de agua contenida en el aire, en relación con la cantidad máxima que podría contener a la misma temperatura. La relación entre la temperatura y la humedad es inversa. Cada especie tiene su humedad relativa ideal. Cuando la humedad relativa es muy alta, las plantas disminuyen su crecimiento, si la humedad es muy baja, las plantas transpiran demasiado y se deshidratan.

Por otro lado, el exceso de humedad se reduce ventilando el invernadero, aumentando la temperatura, y evitando el exceso de humedad en el suelo. La falta de humedad se corrige con riegos, pulverizando agua en el ambiente, ventilando y sombreando.

2.3.3.- Radiación solar

La luz solar es un factor primordial para que las plantas puedan llevar a cabo el proceso de la fotosíntesis mediante la participación de la clorofila, el CO₂ atmosférico y la humedad del suelo. La energía emitida por el sol llega a la superficie de la tierra en forma de radiación electromagnética. Esta se puede dividir en siete intervalos principales de longitud de onda desde las Ondas de radio, Microondas, Radiación Infrarroja, Luz Visible, Radiación Ultravioleta, Rayos X y hasta los Rayos Gama. En la Tabla 2, se muestran los intervalos de radiación que afectan o tienen diferentes efectos en los procesos fisiológicos de los cultivos.

Tabla 2. Efecto de la luz en el crecimiento de los cultivos en intervalos de longitud de onda

Tipo de Radiación	Longitud de Onda (nm)	Efecto en los cultivos
IR cercano IR medio IR lejano	14000 – 7000 7000 – 2500 2500 - 780	No tiene efecto en el cultivo, regularmente es transformada en calor.
Luz Visible ó Fotosintéticamente activa	780 – 610 610 – 510 510 – 400	Efectiva en la fotosíntesis y germinación. Bajo efecto en fotosíntesis y crecimiento. Efectiva en la fotosíntesis y germinación.
Ultravioleta	400 – 315 315 – 250 Menores a 250	Formación de células, nodos. Dañino para el cultivo, aparición de quemaduras y cambio de coloración Fatal

2.3.4.- Dióxido de Carbono (CO₂)

En lo que se refiere al anhídrido carbónico de la atmósfera, éste es la materia prima imprescindible para la función clorofílica de las plantas. El enriquecimiento de la atmósfera del invernadero con CO₂ es muy importante en muchos cultivos, tanto en hortalizas como en flores, y debido a que las películas plásticas presentan un efecto barrera a los gases, puede controlarse y/o modificar el contenido gaseoso dentro del invernadero a través de la buena selección de la cubierta. La concentración normal de CO₂ en la atmósfera es del 0,03%. Este índice debe aumentarse a límites de 0,1-0,2%, cuando los demás factores de la producción vegetal sean óptimos, para lograr el aprovechamiento al máximo de la actividad fotosintética de las plantas. Concentraciones superiores al 0,3% resultan tóxicas para los cultivos.

Sin embargo, no se puede hablar de una buena actividad fotosintética sin una óptima luminosidad. La luz es factor limitante y así, la tasa de absorción de CO₂ es proporcional a la cantidad de luz recibida, además de depender también de la propia concentración de CO₂ disponible en la atmósfera de la planta. El periodo más importante para el enriquecimiento

carbónico es el mediodía, ya que es la parte del día en que se dan las máximas condiciones de luminosidad.

2.4.- Propiedades de los Plásticos utilizados como Cubierta de Invernaderos.

Un aspecto muy importante a considerar cuando se planea construir un invernadero es lo relativo a las películas base polietileno para su cubierta, ya que de ello depende la eficiencia que se pueda lograr para tener un adecuado balance térmico y las condiciones óptimas para el cultivo.^{11,12}

El material de la cubierta del invernadero modifica la cantidad y calidad de la radiación e influye sobre el balance de energía. Por lo tanto, influye en el microclima que se genera en el interior y con ello, en la respuesta del crecimiento de los cultivos. Los materiales para esta aplicación deben poseer varias características específicas; tales como la habilidad para formar película (con amplios rangos de tolerancia dimensional en espesores), buena deformabilidad y resistencia al rasgado, aunado a una buena rigidez, transparencia para radiación UV e IR en regiones del espectro particulares, buena resistencia al fenómeno de foto-oxidación y para algunas aplicaciones, barrera a ciertos gases.¹³⁻¹⁵

Los materiales o plásticos para cubierta de invernadero base polietileno (BPE) contienen, en la mayoría de los casos, aditivos que absorben luz UV para prolongar su vida útil, pero deben mantener los niveles de transmisión de radiación fotosintéticamente activa (PAR).¹⁶ Así mismo, pueden conferir propiedades térmicas, antigoteo y otras.¹⁷ Si no se tienen equipos y estructuras para un control climático adecuado, la producción de diferentes hortalizas para exportación bajo condiciones de agricultura protegida (AP) está sujeta al impacto de estrés por factores abióticos como temperatura, humedad, flujo de aire, etc.¹⁸, por lo que se deben formular y fabricar películas BPE que impidan o minimicen el efecto adverso de esos factores y los bióticos, como los causados por mosquita blanca, áfidos, etc.¹⁹

La mayor parte de los invernaderos en México no tienen sistemas automatizados de enfriamiento y calefacción, por lo que el ambiente interior del invernadero depende del tipo de película BPE que se utiliza como cubierta. Las características ópticas de la cubierta del invernadero pueden modificar la calidad de la radiación, principalmente la PAR. Un

problema al que se enfrentan muchos agricultores que utilizan invernaderos, son las elevadas temperaturas en el verano, lo que provoca efectos adversos como: estrés fisiológico, aborto floral, disminución en rendimiento y calidad de las hortalizas, ennegrecimiento de pétalos en flores de corte, quemaduras en plántulas, etc.

De manera general las propiedades que deben reunir las cubiertas plásticas para invernadero se mencionan a continuación.

2.4.1.- Propiedades físicas.

La elección de un determinado material de cubierta influirá en el tipo de estructura del invernadero, es decir, determinará el peso que debe soportar la estructura por tanto el espacio que debe haber entre pilares, barras de soporte, correas, distancia entre canal y cumbrera y forma del techo.

- *Peso.* Las películas de plástico tienen poco peso lo que reduce su exigencia en estructuras y por tanto, aumenta la uniformidad de la luz en el interior al reducir el sombreado. Los materiales rígidos además de un peso mayor presentan un tamaño más reducido con lo cual requieren un mayor número de soportes.
- *Densidad.* La densidad va a depender de varios factores como la masa molecular, el proceso de síntesis y/o el grado de cristalinidad,. Los polímeros de C y H, no tienen átomos pesados y la masa molecular es bastante pequeña, como es el caso del polipropileno, con una densidad de 0,9 (masa por unidad de volumen). Sin embargo, si se añaden átomos más pesados, la masa por unidad de volumen será mayor como el caso del PVC, con una densidad de alrededor de 1.4. La densidad modifica la flexibilidad, permeabilidad y propiedades térmicas del polímero. Una densidad baja facilita la manipulación y el transporte, aunado a un menor precio.
- *Espesor.* Las unidades de medida son generalmente milímetros cuando se utiliza vidrio y plásticos rígidos, y micras o mil (milésimas de pulgada) para las películas para invernadero.

- *Resistencia* al rasgado (especialmente en zonas de granizo, nieve o viento), resistencia a la deformación por altas temperaturas, resistencia al rompimiento por bajas temperaturas.
- *Envejecimiento*. El envejecimiento de los materiales utilizados como cubierta en invernadero viene determinado por la degradación de sus propiedades físicas, ópticas o radiométricas y mecánicas.
 - *Envejecimiento Físico*. El seguimiento de la degradación física de los materiales se puede realizar regularmente por una simple observación que revele la aparición de grietas en láminas plásticas y mallas-sombra, desprendimiento de la capa de aluminio en pantallas térmicas, fractura de la muestra en materiales rígidos, etc.
 - *El Envejecimiento Radiométrico*. Un procedimiento sencillo para determinar los cambios en la transmisión de luz visible de un material, debidos a la acción de los rayos solares, es medir periódicamente la radiación fotosintética activa (PAR) o visible comprendida entre 400 y 780 nm, que es primordial para las plantas, ya que condiciona su rendimiento. Esta medida hecha tanto a cielo abierto como bajo el material de cubierta, informa de las variaciones en la capacidad de éste para transmitir el máximo de luz.

2.4.2.- Propiedades ópticas. Transmisión de la radiación solar.

Transmitancia. Es la propiedad de los materiales de dejar pasar la radiación solar y se expresa como la relación entre la radiación en el interior del invernadero y la medida simultáneamente en el exterior. La transmisión depende del ángulo de incidencia de la cubierta.

Difusión de Luz: Es una de las características más importantes de una película para invernadero, hace que los rayos solares en la longitud de onda de la luz visible (400-780nm) al pasar por la película, se dispersen por todo el interior del invernadero, la luz directa se convierte en luz difusa, logrando evitar sombras dentro del invernadero y que la iluminación sea más homogénea. Esto significa que la luz necesaria para la fotosíntesis, llegará a todas las partes de la planta, ayudando a su desarrollo y mejorando la producción.²⁰

Luz PAR: La radiación fotosintéticamente activa (PAR) es la radiación, en longitud de onda de la luz visible (400-780nm), útil para la fotosíntesis de las plantas.

Luz UV: La radiación ultravioleta se encuentra comprendida entre los 400 y 15 nm del espectro electromagnético de luz, esta radiación afecta principalmente a las películas plásticas ya que propicia el inicio de su proceso de foto-degradación, con lo cual disminuye el tiempo de vida útil de las películas. Por otro lado, la luz UV afecta el desarrollo del cultivo, quema las plantas y cambia la coloración en algunas flores. Además, esta radiación no es necesaria para la fotosíntesis, pero algunos insectos se guían por la visión en este intervalo del espectro de luz para orientarse, por lo que para evitar la entrada de estos insectos y que pudieran contaminar con virus de otras plantas el cultivo, se bloquea el paso de la luz UV en un 70% mínimo, con lo que la incidencia de los insectos disminuye notablemente, y por lo tanto, la transmisión de enfermedades virales.

La *Nebulosidad*, también conocida como opacidad, se refiere a la cantidad de luz que es desviada en una distancia determinada, a través de una muestra, donde el grado de desviación depende del tamaño de la parte cristalina, por lo que la nebulosidad tiende a aumentar con la densidad del polímero.

La *Claridad* por su parte, se define como la cantidad de luz que pasa a través de una muestra sin ser desviada o reflejada por las partículas en su interior.

Finalmente, el porcentaje del área bajo la curva del *IR cercano* da cuenta de la longitud de onda calorífica que proviene directamente del sol (del exterior) y representa la cantidad de radiación que entra y calienta el invernadero. Por su parte, el porcentaje del área bajo la curva del *IR lejano* indica el porcentaje de radiación de la longitud de onda calorífica del invernadero hacia el exterior.

2.4.3.- Propiedades y comportamiento térmico.

La capacidad de protección contra el frío de un material depende por un lado, de su transmitancia para la radiación IR lejana y por otro, de las pérdidas por conducción y convección a su través. En condiciones estables en laboratorio, se mide el coeficiente K que es el coeficiente de conductividad térmica o coeficiente global de pérdidas caloríficas, que

expresa el conjunto de pérdidas radiantes, convectivas y conductivas, y permite comparar unos materiales con otros.

2.5.- Tipos de materiales para las cubiertas de invernadero

En lo que se refiere al tipo de materiales que se han empleado a lo largo del tiempo para la construcción de invernaderos, éstos pueden clasificarse como materiales rígidos y materiales flexibles. A continuación se da una breve descripción de cada uno de ellos.

2.5.1.- Materiales Rígidos

2.5.1.1.- Polipropileno (PP)

El polipropileno es un material que presenta alta transparencia, barrera a la humedad, resistencia a la tensión, resistencia al impacto a baja temperatura y rigidez. Una característica importante es su densidad, la cual es 0.9 gr/cm^3 , lo que genera un mayor rendimiento por kilogramo de polipropileno utilizado.²¹

2.5.1.2.- Policarbonato (PC)

El policarbonato es un polímero termoplástico con buena resistencia al impacto y más ligero que el poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Esta película suele estar protegida, por la parte que se expone al exterior, por una película que protege de los rayos UV al resto del material para evitar su degradación. La transmisión de luz en el rango de las radiaciones visibles e infrarrojos cortos es del 76 al 86 %, según el grosor de película y la cantidad de paredes y/o capas.

El policarbonato tiene una gran resistencia al impacto (granizo, piedras, etc.) y puede adaptarse en frío a estructuras con perfiles curvos de radio suave. La pared que queda en el interior del invernadero, puede llevar un tratamiento anticondensación y antigoteo, que permiten el deslizamiento de las gotas de agua, sin que llueva sobre el cultivo.

2.5.1.3.- Poliéster con fibra de vidrio

La propiedad principal del poliéster es la de tener un gran poder de difusión de la luz, creando en el interior del invernadero una iluminación uniforme. Como toda materia orgánica, las placas de poliéster se ven afectadas por la radiación UV la cual produce en ellas cambios de color. El amarillo primitivo adquiere tonos más fuertes según va transcurriendo el tiempo, que se transforman en tonos tostados, para terminar adquiriendo una tonalidad marrón. El viento, arena, lluvia, nieve y granizo, e incluso el polvo, trabajando en conjunto y con la ayuda de la radiación UV y la oxidación, se combinan para desgastar la superficie de las placas y erosionarlas, dando lugar al florecimiento de las fibras y a su oscurecimiento. Ello da lugar a una pérdida de transparencia y a una reducción del poder de difusión de la luz.

Las láminas de poliéster reforzado tiene una transparencia a las radiaciones solares comprendidas entre el 80-90%. El poder de reflexión varía entre 5 y 8% y su poder absorbente es del 15-20%. El poliéster reforzado con fibra de vidrio tiene un gran poder absorbente para las radiaciones UV de la luz, siendo las láminas de poli(fluoruro de vinilo) aún más absorbente estas radiaciones.

2.5.1.4.- Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)

Es un material ligero con una densidad de 1.180 kg/m^3 sin embargo, puede soportar una sobrecarga de 70 kg por metro cuadrado. Presenta buena resistencia mecánica y estabilidad. Tiene alta transmisión a la radiación solar ($> 83 \%$) y baja a la radiación de onda larga debido a su transparencia comprendida entre el 85 y el 92%. Se presenta en forma de doble pared con espesores de 8-16 mm. El coeficiente de conductividad térmica del PMMA es de $0.16 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$ respecto a 0.64 del vidrio, lo que impide el enfriamiento nocturno del invernadero.

2.5.2.- Materiales Flexibles

2.5.2.1.- Polietilenos (PE)

El material básico para la mayoría de las películas de plástico utilizadas como material de cubiertas de invernaderos es el polietileno. Esto se debe principalmente a su

bajo precio y sus buenas propiedades mecánicas. Mediante el uso de aditivos añadidos a la resina básica de polietileno se puede aumentar la duración de la película, modificar su transparencia a la radiación visible, a la infrarroja corta, a la radiación solar y cambiar sus cualidades de absorción y reflexión del infrarrojo lejano.

2.5.2.1.1.- Polietileno de baja densidad LDPE

Es un material semi-rígido y translúcido, (0.910-0.925 g/cm³) entre sus propiedades se destacan la dureza, flexibilidad, resistencia química a solventes orgánicas a temperatura ambiente, baja absorción de agua, está clasificado como un homopolímero termoplástico, es semicristalino, tiene una estructura donde la mayor parte es amorfa. Su estructura principal está formada por carbón-hidrógeno, presenta muchas ramificaciones de la misma composición que la cadena principal por lo que el material posee una baja densidad.

Una manera de clasificar a los diferentes grados de polietilenos de baja densidad es por su índice de fluidez, aditivos contenidos y densidad siendo ésta última la más utilizada, encontrándose así el polietileno de baja densidad LDPE, Polietileno lineal de baja densidad LLDPE, polietileno vinilacetato EVA, y el polietileno de muy baja densidad VLDPE.

2.5.2.1.2.-Polietileno lineal de baja densidad LLDPE

En su estructura cuenta con ramificaciones de menor longitud que el LDPE, dando lugar a que las cadenas puedan acomodarse o plegarse de manera compacta entre ellas. Esto presenta como ventajas la mejora de esfuerzo tensil y tenacidad comparado con el polietileno de baja densidad, buena resistencia al rasgado y a la punción, muy buena resistencia al impacto y en películas, posee una excelente elongación (elongación reversible) y por consiguiente, es difícil la producción de películas de gran anchura.

2.5.2.1.3.-Polietilenos con acetato de vinilo (EVA)

Los copolímeros de etileno vinilacetato contienen funcionalidades polares incorporadas dentro del PE con dos propósitos principales, el primero de ellos como agente modificador en el proceso de cristalización y segundo propósito para actuar como un entrecruzador. La adición de los grupos polares del acetato de vinilo disminuyen globalmente el grado de cristalinidad en el PE, acompañado de una disminución en la

rígidez, Así el EVA es un material por consiguiente transparente, flexible y con una alta capacidad de elongación.

Actualmente, se están elaborando películas para cubierta de invernaderos a base de copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA). Estas se sintetizan por calentamiento suave de etileno y acetato de vinilo en presencia de peróxidos. La proporción usual de EVA en películas para agricultura oscila entre el 6 % y el 18 % en peso. Un mayor contenido en acetato de vinilo aumenta su opacidad al IR pero disminuye su resistencia mecánica debido a que su comportamiento se considera similar al de un copolímero elastomérico. Esta formulación mejora las propiedades físicas del polietileno incluyendo su resistencia a la ruptura a bajas temperaturas y al rasgado. Su transparencia a la luz visible, cuando el material es nuevo, es más alta que la del polietileno térmico, la opacidad a las radiaciones térmicas depende del contenido de acetato de vinilo, siendo necesario del 15 al 18% de VA para conseguir un buen nivel térmico.

De entre las películas plásticas utilizadas para cubrir diferentes invernaderos, este material es el que presenta una resistencia UV mayor. Los problemas más importantes que presentan los copolímeros PE/EVA son su excesiva plasticidad (cuando se estiran no se recuperan), gran adherencia al polvo, lo que puede provocar reducciones de hasta un 15 % en transmitancia a la radiación solar y son difíciles de lavar debido a su alta carga electrostática.

Los polietilenos con cargas presentan a menudo propiedades mecánicas inferiores a las del LDPE normal. Su uso como materiales de invernadero pueden representar algunas dificultades, entre ellas, su duración puede quedar reducida una vez tensados sobre la estructura del invernadero. Por consiguiente, si se consideran dos láminas, una de polietileno normal y otra de polietileno cargado, la mejor manera de instalarla es que el polietileno térmico quede en la cara interior.

Por su parte, las películas multicapas combinan todas las cualidades requeridas, la resistencia mecánica, la resistencia a la elongación, la duración, la anti-adherencia del polvo del polietileno ordinario, el efecto térmico y la transmisión de la luz del EVA.

2.5.2.1.4.- Polietileno de muy baja densidad VLDPE (Very Low density Poly ethylene)

Es un copolímero extremadamente flexible, es una forma especializada de polietileno lineal de baja densidad, con la diferencia de que éste presenta una cantidad mucho mayor de ramificaciones de cadena cortas. Una típica separación de ramificaciones se presenta cada 7 a 25 átomos de carbono. El alto nivel de ramificaciones inhibe muy eficientemente la formación de cristales, resultando en un material no-cristalino, los niveles altos de desorden se reflejan en densidades muy bajas.

En general los tipos de polietilenos cuentan con un amplio rango de propiedades, y los atributos específicos dependen del peso molecular y las características morfológicas de cada resina de polietileno. De esta forma, cada variación en el comportamiento del producto terminado de polietileno es dependiente de las características intrínsecas del material mismo y de cada intervalo de propiedades. Además la amplia gama de propiedades del polietileno se puede ensanchar aún más con el uso de mezclas²². La mayoría de las mezclas de PE incluyen la adición de VLDPE dentro de polietileno de alto peso molecular HMWPE para mejorar la procesabilidad, así como también la adición de LDPE en LLDPE,²³⁻²⁶ ya que el LLDPE tiene una temperatura y presión de procesado muy altos, pero ofrece propiedades mecánicas superiores a las del LDPE. Por otra parte, el costo menor del LLDPE es de gran atracción con lo cual se balancean las desventajas de este material.

2.5.2.2.- Policloruro de Vinilo (PVC)

Este material es rígido y es necesario añadirle plastificantes con objeto de obtener láminas flexibles. Es resistente al fuego ya que es autoextinguible y presenta una gran durabilidad a la intemperie; es impermeable de elevada transparencia, aislante térmico, eléctrico y acústico.²⁷ Su principal ventaja es una opacidad a la radiación térmica menor del 40%, y una alta transmitancia a la radiación visible, aproximadamente del 90%. Las películas de policloruro de vinilo se presentan en su versión de armados que consisten en una red interior que mejora las cualidades físicas de la lámina, pero se reduce la transmitancia. Para mejorar su comportamiento se añaden antioxidantes, estabilizantes y absorbentes UV. Los materiales de PVC tienen el inconveniente de fijar bastante el polvo

en su superficie debido a su elevada electricidad estática y su alto contenido de cloro le proporciona un buen efecto barrera al IR.

Si bien hasta ahora se han descrito únicamente los diferentes materiales puros que pueden conformar las cubiertas para invernadero, en la mayoría de los casos, si no es que en su exclusividad, todos ellos deben ser formulados con diferentes estabilizadores a fin de poder ser procesados sin pérdida, fundamentalmente, de sus propiedades mecánicas. A continuación se enlistan y describen los estabilizadores más ampliamente utilizados para tal fin.

2.6.- Estabilizadores para Películas destinadas a cubiertas de invernaderos

2.6.1.- Estabilizadores de luz y Antioxidantes

Diversos factores (variabilidad térmica, tracciones y choques o descargas eléctricas) que acontecen durante la vida útil de un polímero, pueden desarrollar calor suficiente para provocar termo-degradación de su estructura, favoreciendo su deterioro y adelantando su envejecimiento.

De igual manera, algunas etapas de los procesos de transformación como son el precalentamiento para moldeo, la temperatura de procesamiento alcanzada en extrusoras e inyectoras, así como fricciones y rozamientos de máquinas y herramientas pueden producir un efecto similar apareciendo alteraciones y modificaciones que perjudican la calidad técnica del transformado o producto final. De ahí entonces que se hace necesario la formulación de las diferentes películas con estabilizadores térmicos.

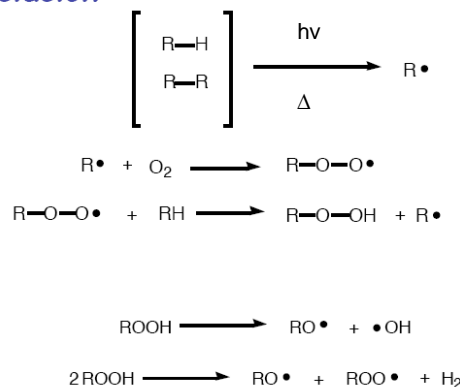
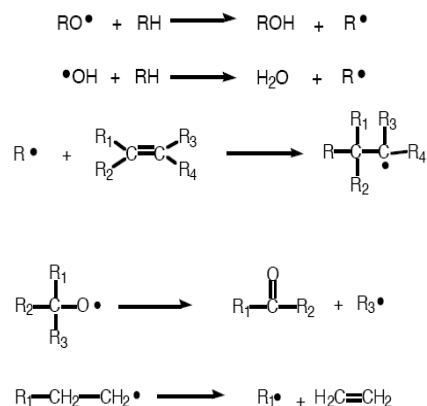
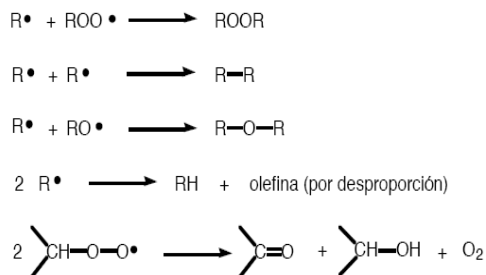
Los estabilizadores térmicos contenidos en la composición de un plástico son compuestos orgánicos como los fenoles y derivados (monofenoles, dihidroxi- y trihidroxi-bencenos, bisfenoles, éteres fenólicos y aminofenoles) o bien, aminas y mezclas de aminas (naftilamina, difenilamina, fenilendiamina y alquildifenilamina). La mayor parte de estas sustancias pueden actuar también como antioxidantes.

Por otra parte, la acción continua y directa de la radiación solar, superior en energía a la de muchos de los enlaces presentes en los polímeros, conduce a reacciones fotoquímicas de ruptura y degradación, cuyos resultados son también alteraciones y

cambios en propiedades ópticas y mecánicas. Son particularmente sensibles a la foto-degradación plásticos tales como el PVC, las poliolefinas, ésteres de celulosa, PS y poliamidas.²⁸ Para protegerse del daño causado por la acción de la luz, los polímeros requieren ayuda de ciertos aditivos conocidos como estabilizadores de luz UV los cuales retrasan el efecto de la foto-degradación en los polímeros, lo que da lugar al mantenimiento por un periodo de tiempo mayor, de las propiedades deseadas en los polímeros como: elongación, resistencia al impacto, dureza, entre otras.

El proceso de foto-degradación de poliolefinas es causado principalmente por la presencia de grupos cromóforos (residuos de catalizador, grupos hidroperóxidos, grupos carbonilo y dobles enlaces) presentes durante el proceso de fabricación del polímero o durante su almacenamiento. Si bien puede distinguirse entre degradación termo-oxidativa, foto-oxidativa o mecano-oxidativa, en un polímero se pueden dar simultáneamente varias de ellas.

El mecanismo por el cual ocurre la degradación de un polímero puede describirse de la siguiente manera: cuando el polímero absorbe luz UV, pasa a un estado de excitación que precede a la generación de un radical libre (R°). El radical libre reacciona rápidamente con el oxígeno ambiental (O_2) para formar radicales peróxido (ROO°), los cuales pueden extraer un átomo de hidrógeno (H) del polímero, generando un hidroperóxido ($ROOH$) y un radical libre centrado en el polímero (R°). Además, el hidroperóxido puede descomponerse en radicales alcoxilo (RO°) e hidroxilo ($^\circ OH$) que pueden nuevamente extraer un átomo de hidrógeno del polímero, como se muestra en el esquema de la Figura 7.

Iniciación**Propagación****Terminación****Figura 7.-** Esquema general de la degradación oxidativa sufrida por un polímero.

Dependiendo del mecanismo de protección los estabilizadores se dividen en dos grandes grupos: antioxidantes y estabilizadores UV.²⁹ A su vez, éstos pueden clasificarse como se indica a continuación:

Antioxidantes

- Primarios: Fenoles y Arilaminas
- Secundarios: Fosfitos y Tios
- Nuevos desarrollos: Hidroxilaminas y benzofuranos

Estabilizadores UV

- Inhibidores de los estados excitados (Quenchers) : sistemas basados en níquel
- Absorbedores UV: Hidroxifenil benzofenonas, hidroxifenil benzotriazoles, hidroxifenil triazinas

- Atrapadores de radicales: Aminas impedidas.
- Protectores
- Destruidores

El uso de estos estabilizadores, depende directamente de la aplicación que se requiera, ya sea estabilidad durante el procesado en fundido (procesos de transformación) o estabilidad térmica a largo plazo.

En lo que se refiere al proceso de transformación, el polímero es sometido a varios pasos del proceso que van causando degradación en cada etapa, como resultado de la combinación del esfuerzo de corte, calor y oxígeno. En este caso, los estabilizadores comunes son los fosfitos, los fenoles impedidos y aminas impedidas, hidroxilaminas y lactonas. En cuanto a la estabilidad térmica a largo plazo, los estabilizadores tradicionales son los fenoles impedidos, y combinaciones de fenoles con aminas impedidas, las cuales presentan sinergismo de propiedades.

2.6.1.1.- Estabilizadores de luz UV

Por otro lado, la protección básica que requiere todo material polimérico, es salvaguardar al polímero de la radiación UV, la cual básicamente consiste en la prevención de la absorción de luz UV o en la reducción de la cantidad de luz absorbida por los grupos cromóforos presentes en el polímero. Una segunda protección, es la reducción de la velocidad de iniciación a través de la desactivación de especies excitadas de los grupos cromóforos (quenchers de estados excitados), éstos actúan más como retardantes de la secuencia de reacción que como absorbedores. Una tercera protección esencial se considera a partir del proceso foto-oxidativo, donde debido a la ruptura de cadenas que tiene lugar, la protección UV involucra la transformación de los peróxidos a especies estables, sin la generación de radicales libres, antes de que los peróxidos lleven a cabo la ruptura fotolítica. Es decir, se reduce nuevamente la velocidad de iniciación, lo cual se considera como el paso más importante de la estabilización de UV. La última oportunidad de brindar protección a un polímero, es detener la degradación foto-oxidativa capturando los radicales

libres rápidamente después de su formación, ya sea como radicales alquilo o radicales peroxídicos.

En lo que se refiere a los Absorbedores de Luz UV o UVA's, éstos son los aditivos más antiguos empleados y los que poseen mayor variedad de producto. Su acción principal consiste en inhibir el inicio del proceso de degradación. Estos aditivos absorben la energía UV y la convierten en energía infrarroja no destructiva, la cual se disipa como calor. Así, la degradación en la superficie es la primera en ocurrir y posteriormente, en el substrato. Una de las limitantes de los UVA's es la cantidad de aditivo y el espesor de la superficie a estabilizar, ya que el estabilizador UVA limita su eficiencia a una profundidad determinada.

Los protectores de luz UV por su parte, son pigmentos que cubren a un polímero translúcido u opaco y absorben o reflejan la luz UV, para protegerlo. El negro de humo, unos de los protectores UV más representativos, se puede utilizar, con muy buenos resultados, en bajas concentraciones, del orden del 1 a 2%. Otro pigmento que proporciona protección a la luz UV es el dióxido de titanio.

El mecanismo por el cual se produce una buena protección UV se indica en el esquema propuesto en la Figura 8, los cuales absorben la energía de la luz UV, la convierten en energía infrarroja no destructiva, y luego se disipa como calor a través del substrato.

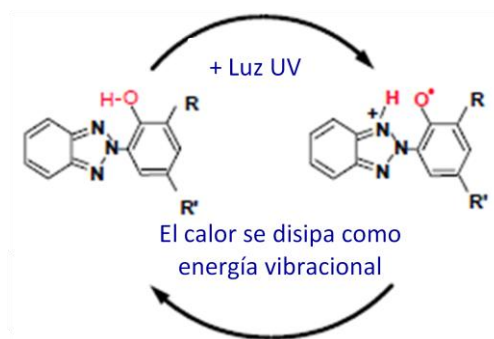


Figura 8.- Mecanismo de estabilización de los absorbedores de luz UV³⁰

En lo que respecta a los inhibidores de Luz UV o Quenchers, éstos son aditivos que inhiben el estado excitado de las moléculas debido a la absorción de luz UV. Actúan más como retardantes de la secuencia de reacción que como absorbedores.

Las Aminas Bloqueadoras o HALS, tienen como función principal recolectar los radicales libres y terminar la secuencia de degradación. La característica de éstas es su

estructura tetrametil piperidina, en la cual un radical nitroxilo (Figura 9) actúa como un recolector de radicales RO^\bullet y ROO^\bullet que se generan en el proceso.

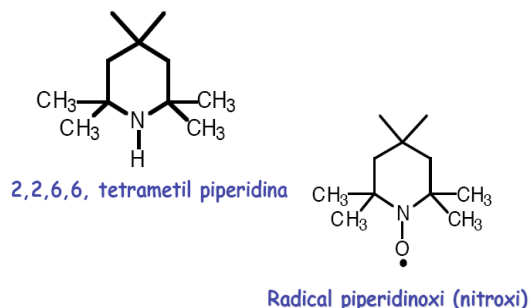


Figura 9.- Estructuras Químicas de las HALS

Cuando el grupo amina de la estructura de la tetrametil piperidina que forma parte de su estructura se oxida, el radical nitroxilo formado actúa como un recolector de radicales RO^\bullet y ROO^\bullet (ver mecanismo Figura 10), eliminando radicales del medio. Ésta generación de radicales RO^\bullet es una ventaja para la estabilización de los rayos UV.

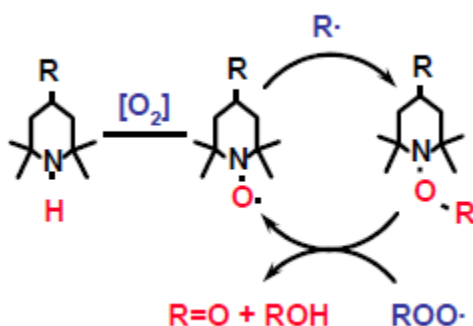


Figura 10.- Mecanismo de estabilización de los HALS³⁰

2.6.1.2.- Antioxidantes

Dependiendo de su mecanismo de acción, los antioxidantes se clasifican en antioxidantes primarios y antioxidantes secundarios, los primeros son inhibidores de radicales libres y los segundos, son destructores de peróxidos. Un óptimo desempeño se logra combinando los dos antioxidantes.

Los antioxidantes primarios inhiben la oxidación por medio de reacciones de terminación, por lo que se consideran terminadores de cadena, esto se lleva a cabo a través de sus grupos OH o NH reactivos (fenoles estéricamente impedidos o aminas secundarias aromáticas).³¹ Los estabilizadores fenólicos, actúan como donadores de hidrógeno, reaccionando con los radicales peróxidos para formar hidroperóxidos y prevenir la sustracción de hidrógeno del polímero.

El mecanismo de protección de los antioxidantes primarios consiste en donar átomos de hidrógeno, los cuales reaccionan con los radicales peróxidos para formar hidroperóxidos, evitando así que los radicales peróxidos abstraigan el hidrógeno del polímero, de acuerdo al mecanismo presentado en la Figura 11.

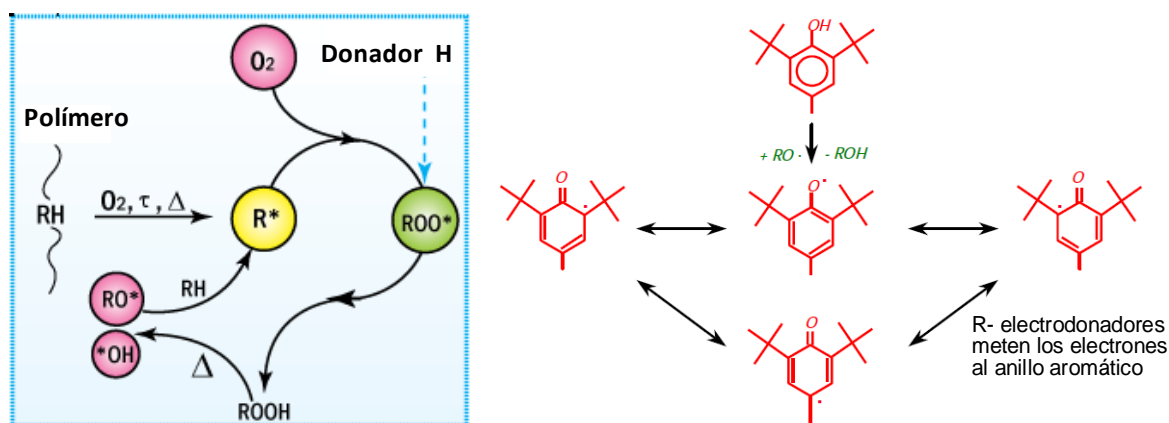


Figura 11.- Mecanismo de estabilización de los antioxidantes primarios (fenoles)

Por su parte, los antioxidantes secundarios trabajan de manera que descomponen los hidroperóxidos en moléculas estables térmicamente, siendo el mecanismo más estudiado el del fósforo trivalente o los fosfitos, presentados en la Figura 12.



Figura 12.- Mecanismo de estabilización de los antioxidantes secundarios (fosfitos)

Se cree que los tioésteres sinérgicos funcionan de varias maneras, como un hidroperóxido o peróxido capaz de descomponerse, o como un medio de regeneración del antioxidante primario.

2.6.1.3.- Sinergismo

El término “sinergismo” es aplicado cuando se usa una combinación de estabilizadores, donde el resultado de la estabilidad es mucho mayor que la suma de los componentes individuales. Entre las posibles combinaciones que se han empleado en la estabilización de diferentes materiales poliméricos se pueden mencionar: Hals + Hals , Hals + UVAs, Hals + Fenoles impedidos, Hals + UVA + Fenoles impedidos.

La selección de los estabilizadores está en función del tipo de protección (largo plazo o durante el procesamiento de las resinas) y de la aplicación final del producto.

2.7.- Extrusión

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de transformación de plásticos. Entre los productos que se pueden manufacturar se encuentran un sinnúmero de perfiles y películas. El proceso de extrusión se utiliza también para mezclar y formular compuestos de plástico y producir materia prima como concentrados o compuestos en forma de pellets.

La parte principal de un extrusor es un tornillo llamado husillo el cual gira dentro de un barril o cilindro, y es capaz de transportar y dosificar un material a una velocidad específica bajo ciertas condiciones de operación.

Los materiales utilizados en el proceso de extrusión son por lo general termoplásticos. Estos materiales se suavizan cuando se calientan y se transforman en fluidos, que posteriormente se endurecen cuando se enfrían y se transforman en sólidos.

Cuando un material se alimenta al extrusor, el husillo lo empuja hacia adelante a lo largo del barril, donde se calienta y se transforma en fluido. Este fluido continúa y al final se le hace pasar a través de un dado que proporciona el perfil o la forma final deseada. Una vez que sale del dado, el fluido debe ser enfriado rápidamente para mantener la forma que

se obtiene en el dado. Este dado es como una resistencia al flujo, entre más largo y pequeño sea el orificio de paso, mayor será la resistencia y, a su vez, mayor será la potencia necesaria para empujar el material fundido a través del dado.

La sección del husillo y barril de un extrusor tiene cuatro funciones principales: presurizar, calentar, mezclar y bombear. Para hacer cada función más eficiente se divide el extrusor en tres zonas: alimentación, compresión y dosificación. La zona de dosificación va seguida por el cabezal y el dado.

2.7.1.- Extrusión Soplado

El proceso de extrusión soplado de película³² es uno de los más importantes métodos de procesamiento de polímeros, principalmente para los polietilenos.

El proceso de extrusión soplado de películas puede considerarse como una combinación del moldeo de película plana o calandrado y el moldeo por soplado, teniendo la ventaja de que la película puede ser orientada biaxialmente.

En este proceso el polímero fundido es extruido a través de un dado anular (ver Figura 13), mientras el aire es alimentado por un tubo dentro de la burbuja. Este aire interno ocasiona que la película se infle en forma cilíndrica, incrementando el radio de la burbuja del polímero por estiramiento con lo que decrece el espesor de la película. Este puede ser controlado también por la geometría y distribución de la temperatura de la boquilla. La burbuja del polímero fundido que sale del dado es jalada por un sistema de rodillos el cual funciona como un equipo de estirado. Se utiliza un anillo por encima del dado, llamado zona de enfriamiento, por donde sale aire para enfriar por la parte exterior a la burbuja rápidamente y solidificar el material.³³ Así, la película es aplanada al hacerla pasar entre los rodillos a presión para después ser enrollada. Los rodillos se controlan por un motor de velocidad variable y provocan la tensión axial necesaria para estirar la película hacia arriba y formar un sello en la burbuja, manteniendo la presión constante dentro de la burbuja, controlándose así el ajuste del aire desde la parte baja del dado.

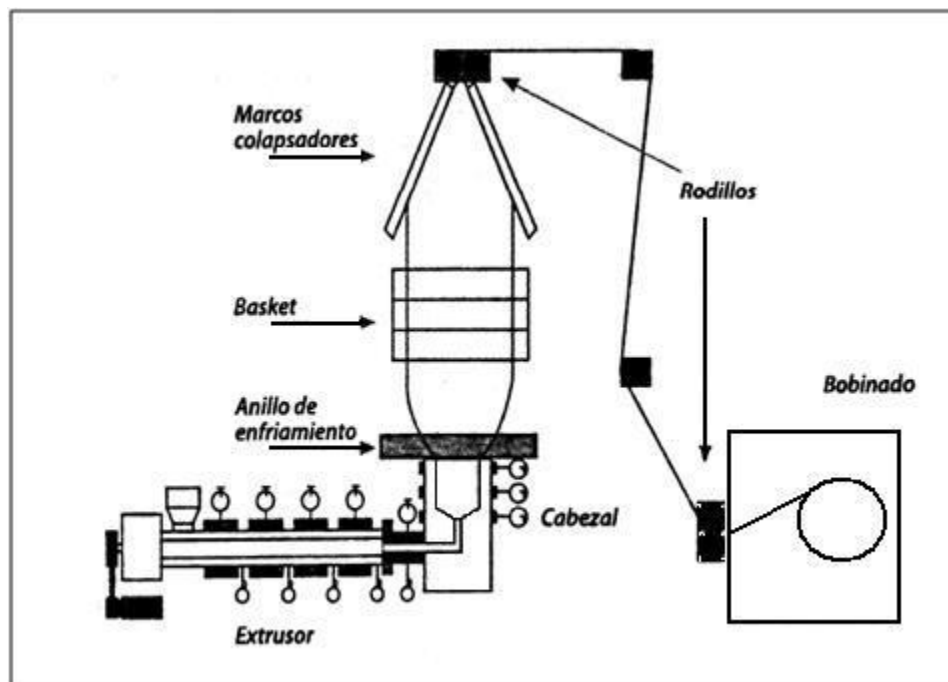


Figura 13.- Esquema del proceso de extrusión soplado de película

Entre los factores que afectan la calidad de la película soplada pueden mencionarse: velocidad de enfriamiento, presión de aire para el inflado de la burbuja, ranura de la boquilla, temperatura de la boquilla y diseño del dado

La composición química de los polímeros y la estructura molecular son vitales en el establecimiento de las propiedades de la película, así como la geometría de la burbuja que resultan de las condiciones del procesado. La orientación molecular y la estructura cristalina (controlado por las dimensiones de la burbuja) afectan propiedades tales como esfuerzo tensil, resistencia al impacto y claridad.

2.8.- Nanotecnología: Desarrollo de nuevos nanocompuestos

La nanotecnología permite medir, controlar y manipular la materia a nivel o escala nanométrica, de tal forma que se puedan lograr beneficios en determinadas propiedades y/o funciones. De acuerdo a la Iniciativa Nacional sobre Nanotecnología³⁴, “la nanotecnología implica la comprensión y el control de las propiedades de la materia en dimensiones que oscilan entre 1 y 100 nanómetros, en estas condiciones suceden fenómenos originales que hacen posibles nuevas aplicaciones. La nanotecnología engloba la ciencia, la ingeniería y la

tecnología en nanoescala, e incluye la representación gráfica, medición, modelización y manipulación de la materia en estas dimensiones”.

Las aplicaciones de los materiales nanoestructurados y de las tecnologías para producirlos se han desarrollando muy rápidamente, algunas de ellas, ya presentes en el mercado o cerca de su comercialización, se indican a continuación:

- Sensores de gases destinados a detectar la presencia de gases nocivos en ambientes cerrados o abiertos ("nariz electrónica").
- Sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia para la conversión de la energía solar.
- Nuevos materiales con una elevada relación resistencia/masa para aplicaciones aeroespaciales, biomédicas y en medios de transporte.
- Embalajes de productos alimenticios con mejores características de barrera a la penetración de gases y capacidad para indicar el estado de conservación.
- Técnicas diagnósticas basadas en el sistema denominado "lab-on-a-chip", para la realización de análisis clínicos y genéticos con mínimas cantidades de muestra y en tiempo real.
- Cosméticos, en especial para la protección contra la radiación solar.
- Materiales para la filtración y catálisis de hidrocarburos y otras sustancias.
- Revestimientos superficiales con resistencia a la corrosión, al rayado y al desgaste.
- Herramientas de corte de altísima tenacidad y fragilidad reducida.
- Pantallas de video más livianas y funcionales basadas en la electrónica de polímeros.
- Nuevas prótesis e implantes para colocación in vivo.
- Técnicas de trabajado de piezas para micro-mecánica y microelectrónica en escala de 100 nm, por citar solo algunos ejemplos.

Se denomina nanocompósitos a los materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje, carga, la cual debe ser de tamaño nanométrico. Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden ser clasificados dentro de tres grupos principales: Poliméricos, Metálicos y Cerámicos.

Tanto la matriz como la carga, pueden ser de diversos materiales así, se pueden obtener nanocompuestos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica entre otras, y cargas de estos mismos materiales. Esto permite obtener nanocompuestos de matriz-carga: metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, etc.

En los últimos 20 años las diversas investigaciones llevadas a cabo, ponen de manifiesto datos muy interesantes sobre los nanocompuestos poliméricos. La integración de nanopartículas dentro de los polímeros presenta un interés teórico y experimental significativo debido principalmente, a las aplicaciones mecánicas a las que puede accederse. Las cargas inorgánicas han sido usadas por algún tiempo en conjunto con materiales orgánicos poliméricos en un gran esfuerzo por mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros puros. Típicamente, las cargas más adicionadas han sido y son: partículas esféricas (sílicas, metálicas y otras orgánicas e inorgánicas), partículas fibrilares (nanofibras y nanotubos), y partículas laminares (carbón, granito, silicatos y aluminosilicatos laminados). El cambio en el diámetro de la esfera, diámetro de la fibra y espesor de la lámina, del tamaño micrométrico (compósitos) a tamaño nanométrico (nanocompuestos), presenta dramáticas modificaciones en el incremento del área interfacial y con esto, de las propiedades del material compuesto. Sin embargo, cuando las nanopartículas se dispersan en una matriz polimérica, las propiedades de estos materiales se ven altamente afectados no sólo por la extensión de la carga sino también por las características de la interfase entre los componentes, lo cual hace que para algunos sistemas polímero-carga, sea necesaria la adición de un tercer componente denominado compatibilizante para obtener efectivas modificaciones en las propiedades.³⁵

Los primeros reportes sobre nanocompuestos polímero-silicatos fueron los realizados por el grupo de Toyota³⁶ quienes desarrollaron nanocompuestos de nylon6/montmorillonita mediante la intercalación de la arcilla en la matriz polimérica a través de una reacción de polimerización “in situ”.

A partir de entonces, se han presentado trabajos sobre nanocompuestos con diversas matrices poliméricas como polipropileno (PP),³⁷⁻⁴¹ poliéster,⁴² poliamida, y copolímeros de polietileno,^{43,44} poliestireno,^{45,46} policloruro de vinilo,⁴⁷ poli(metacrilato de metilo),⁴⁸

estudios reológicos y mecánicos de nanocompuestos de polietileno tereftalato-Montmorillonita,⁴⁹ entre otros.

Un trabajo interesante es el reportado por Nagunuma and Kagawa⁵⁰ quienes determinaron, durante la síntesis de nanocompuestos de resinas epoxi/SiO₂, que una disminución en el tamaño de partícula, provoca un significativo incremento en la transparencia de estos materiales a la luz visible. Además, las modificaciones generadas por las nanocargas a la matriz polimérica refleja incrementos de las propiedades mecánicas, como módulo elástico y límite elástico,⁵¹⁻⁵³ incremento en la resistencia al calor,⁵⁴ y decremento de la permeabilidad a los gases⁵⁵ y flamabilidad^{56,57}.

Principalmente las poliolefinas han sido objeto de intensas investigaciones debido a la promesa de mejorar su desempeño en aplicaciones de ingeniería y empaque, en especial el polietileno que posee una fortuita combinación de muchas propiedades convenientes como alta resistencia química, baja constante dieléctrica y de pérdida, buena procesabilidad, peso ligero y bajo costo. Las principales cargas nanométricas adicionadas en la matriz polimérica de polietileno han sido la montmorillonita⁵⁸⁻⁶⁰, nanotubos de carbono⁶¹, vermiculita⁶² y óxido de silicio⁶³, en los cuales se ven mejoradas las propiedades mecánicas y en algunos casos las ópticas.

2.8.1.- Nanopartículas metálicas y/o cerámicas empleadas para la síntesis de nanocompuestos

El uso de nanopartículas metálicas y/o cerámicas en la formulación de nanocompuestos ha cobrado gran interés debido a la mejora en propiedades que ofrecen y las nuevas aplicaciones que pueden presentar los nanocompuestos obtenidos a partir de ellas. Así por ejemplo, las partículas de tamaño nanométrico de plata (Ag) pueden utilizarse con éxito para aplicaciones antibacteriales,⁶⁴⁻⁶⁶ el óxido de titanio (TiO₂) brinda propiedades de autolimpieza y resistencia UV, además que el TiO₂, químicamente estable y no tóxico bajo exposiciones a altas temperaturas, es capaz de llevar a cabo una oxidación fotocatalítica. Por su parte, el ZnO, el cual es objeto de estudio de este trabajo, presenta excelentes propiedades eléctricas y ópticas.

En lo que se refiere específicamente al ZnO, éste no es solo un importante material semiconductor funcional con una amplia apertura de banda (3.37 eV) y alta energía de excitación de unión (60 meV) a temperatura ambiente, sino que también puede presentar actividad catalítica en diversas reacciones químicas, actuar como fotocatalizador, presenta actividad antibacterial y bactericida y puede también ser utilizado en materiales fotoluminiscentes, como un pigmento y para adsorción de infrarrojos. El ZnO uno de los absorbedores más amigables de luz UV que existe.^{67,68} Asimismo, este material es altamente usado en medicina, farmacología y cosmetología y productos químicos para el hogar. Por todo lo anterior, el ZnO es un componente inorgánico muy versátil, con un amplio intervalo de aplicación.

Así, se han reportado trabajos centrados en la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc en diferentes matrices poliméricas tales como polietileno,⁶⁹⁻⁷² donde se obtuvieron mejora no solo en propiedades mecánicas tales como resistencia a la tensión y a la cedencia a concentraciones menores al 0.2%, sino también actividad antibacterial que presentan los nanocompuestos, también hay reportes de nanocompuestos de matrices de alcohol polivinílico,⁷³ y polimetil metacrilato,⁷⁴⁻⁷⁶ con aspiraciones de crear dispositivos optoelectrónicos y filtros de luz UV con aplicaciones en materiales ópticos. Por su parte, D. W. Chae y B. C. Kim⁷⁷ reportaron que con la introducción de nanopartículas de ZnO en una matriz de poliacrilonitrilo se obtiene una mayor estabilidad térmica, alto módulo (indicativo del incremento en la rigidez) y por ende, una menor elongación en la ruptura. Estos comportamientos fueron observados también para el caso de una matriz de poliestireno⁷⁸ en presencia de ZnO nanométrico. Xiong y colaboradores⁷⁹ reportaron que con la adición de nanopartículas de ZnO en poliestireno-butil-acrilato provoca un incremento en el esfuerzo a la tensión, en la elongación en la ruptura y en la absorción de luz UV. Así igualmente, Liufu y colaboradores⁸⁰ observaron que en una matriz polimérica basado en copolímero de etilmetacrilato y etil acrilato, al incorporar nanopartículas de ZnO se presenta una mejora en la estabilidad térmica. En los últimos años, han reportado Stoimenov y colaboradores,⁸¹ Sawai,⁸² y J.H. Li y colaboradores⁸³ que el ZnO posee una importante actividad antibacterial, así como la importancia del tamaño de la nanopartícula y el área superficial específica en la influencia de dicha actividad antibacterial.⁸⁴

Por otro lado, existen reportes relacionados con la importancia del óxido de zinc en la industria del hule como un activador de la vulcanización de azufre de caucho natural y sintético, así como agente de vulcanización para algunos elastómeros que contienen grupos funcionales tales como -Cl, -COOH.⁸⁵

Ahora bien, independientemente de la carga a utilizar, uno de los mayores retos en el tratamiento de los nanocompuestos ha sido lograr una buena dispersión de las cargas en la matriz polimérica. La aglomeración de las nanopartículas con frecuencia limita el poder alcanzar las propiedades deseadas. Si bien una buena dispersión es crítica, no siempre es evidente que la distribución de materiales de relleno debe ser uniforme en toda la matriz. Una buena dispersión aunque no una uniforme distribución de partículas de relleno puede conducir a optimizar propiedades, tales como la resistividad, la cual tiene un mayor campo de dependencia con los compuestos con distribuciones no homogéneas de relleno.⁸⁶

En este mismo sentido, existe reportado que cuando el Al_2O_3 o el ZnO se emplean en diferentes matrices poliméricas, éstas pueden aglomerarse en partículas de aproximadamente de 100 nm de diámetro y la tendencia a la aglomeración aumenta con el aumento del contenido de nanopartículas. Por lo tanto, para evitar la formación de aglomerados de las nanopartículas, se realiza normalmente una modificación superficial de las mismas. Se ha comprobado que una manera eficaz de modificar la superficie de las nanopartículas es a través de la formación de injertos sobre la nanopartículas, lo que conduce a una mejora sustancial de su dispersión en la matriz polimérica, y por lo tanto, a una mejora de las propiedades de los nanocompuestos resultantes.⁸⁷

2.9.- Propiedades del Óxido de Zinc (ZnO): relación con la morfología

En lo que respecta al ZnO , éste puede presentarse como un cristal polar con fase hexagonal, y una alta anisotropía del ZnO conduce a un crecimiento orientado a lo largo de su eje c , lo que da lugar a un número interesante de nanoestructuras del ZnO . Algunas de estas estructuras se presentan en la Figura 13, entre las que se distinguen: eslabones, cintas, moños, coliflor, alambres, discos, esferas, flores, entre otras.

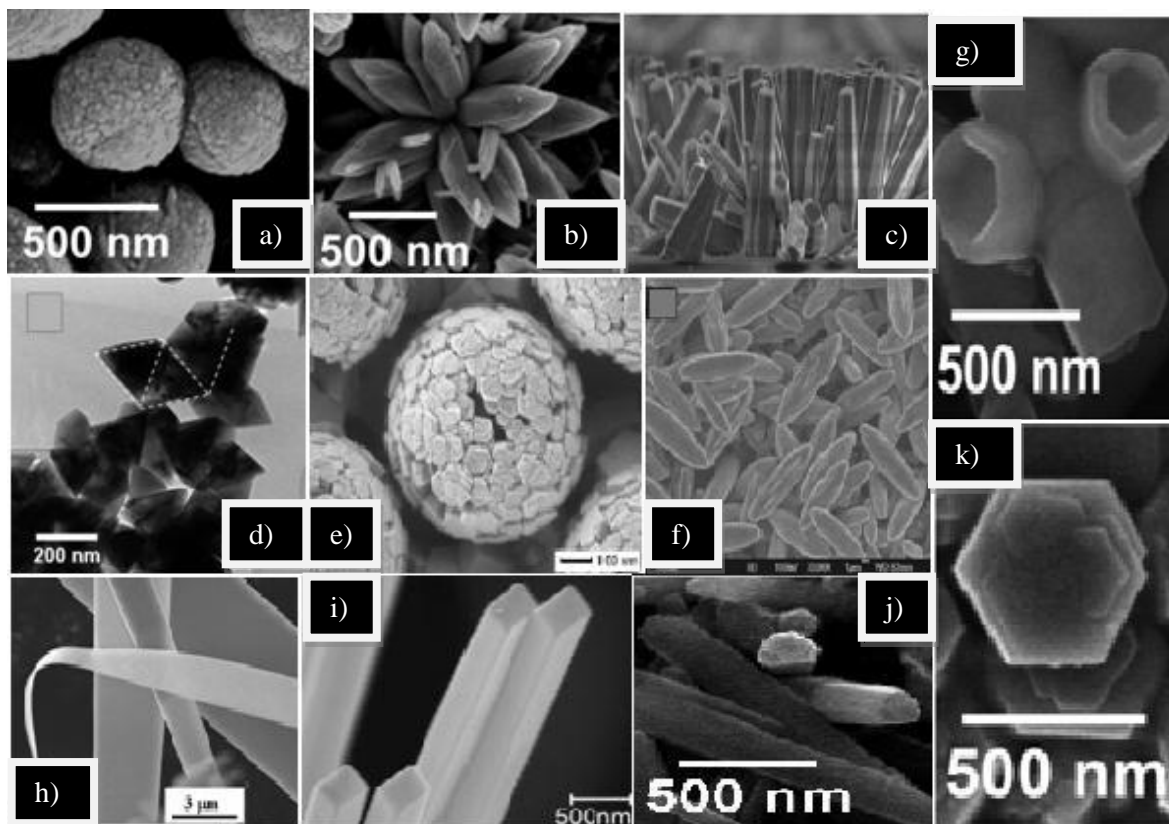


Figura 14.- Distintas estructuras o morfologías que puede presentar el ZnO, a) nanoesferas b) nanoflores, c) nanoalambres, d) nanotriángulos, e) nanocoliflores, f) nanoarroz, g) nanocopas, h) nanolistones, i) nanobarras, j) nanocilindros, k) nanodiscos hexagonales.

El ZnO es un material semiconductor sólido donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. La intersección de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen de la intersección de los niveles atómicos de los electrones de valencia. Los defectos en el material, tales como vacancias o excesos de Zn, también introducen estados localizados ionizables.

La absorción de fotones de energía mayor (*fotoexcitación*), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares de electrón-hueco fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa) en la región de luz visible principalmente. La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el oxígeno, el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor.

2.9.1.- Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas intrínsecas de las nanoestructuras de ZnO, han sido estudiadas con la implementación de dispositivos fotónicos, donde se han podido reportar espectros fotoluminiscentes de nanoestructuras de ZnO especialmente con las estructuras con formas de nanobarras, nanotubos y nanoalambres.⁸⁸ Esto demuestra que dependiendo del tamaño del confinamiento cuántico (los electrones de los átomos, especialmente los que están más cerca del núcleo, están atrapados por la interacción electromagnética ya que el electrón tiene carga eléctrica negativa y el núcleo positiva) en la nanopartícula será la excitación de la energía del enlace.⁸⁹ El ZnO exhibe dos tipos de fotoluminiscencia detectables en las bandas de emisión, observadas en las nanobarras de ZnO con la excitación de luz UV, la primera que emite en 385 nm (emisión UV) debido a la formación del par electrón-hueco y la segunda es una emisión del defecto en 510 nm (emisión verde) debido a una transición de banda a banda y una emisión verde-amarillo relacionado con la vacancia del oxígeno, la intensidad de la emisión verde se incrementa cuando el diámetro de la nanobarra disminuye. Recientemente una banda de luminiscencia en rojo fue reportado, lo que se atribuye a la doble ionización de las vacancias del oxígeno.⁹⁰ Además el espectro de fotoluminiscencia de una nanobarra de ZnO fue reportado para mostrar la fuerte emisión de

longitud de onda de la nanobarras al final de una excitación pulsada, permitiendo que la luz UV sea dispersada y que esta acción ocurra incluso a temperatura ambiente.

A su vez, los espectros luminiscentes permiten demostrar que los nanoalambres y nanobarras de ZnO son materiales prometedores para la emisión de luz UV, debido a la estructura tipo cilíndrica su alto índice de refracción (2.0), lo que los transforma en candidatos naturales para guías de ondas ópticas.

Liu y colaboradores⁹¹, estudiaron el comportamiento de absorción de la luz UV y visible del ZnO en una solución coloidal, encontraron que la transmitancia en la luz visible se incrementa con el contenido de las nanopartículas de ZnO en concentraciones muy pequeñas, la banda de absorción del compuesto con menor contenido de nanopartículas de ZnO existe en la zona UV con una longitud de onda de 370 nm, además de mostrar una fuerte absorción debido principalmente a dos factores, el primero es la estructura electrónica del ZnO, cuando la muestra es irradiada por luz UV, el electrón de valencia puede ser excitado por la energía de la banda de conducción, lo cual causa la absorción de la radiación UV. La segunda causa es la luz dispersada, cuando la radiación de la longitud de onda de la luz UV incide sobre la nanopartícula en la solución coloidal resulta en una obvia dispersión de luz, lo cual provoca una fuerte absorción.

III.- JUSTIFICACIÓN

Teniendo en cuenta la importancia del ZnO y las propiedades que en su estado nanométrico puede desempeñarse como pantalla protectora de luz UV, además de la necesidad de extender la vida útil de las películas poliméricas destinadas a la agroplasticultura se hace necesario el desarrollo de nuevas formulaciones utilizando cubiertas base polietileno novedosas, conteniendo nanopartículas de ZnO que les permitan mejorar sus características ópticas y mecánicas, además de establecer los parámetros de producción óptima y las condiciones a nivel invernadero, favoreciendo eso al crecimiento, rendimiento y calidad de hortalizas.

IV.- OBJETIVOS

4.1.- Objetivo general

Estudiar las propiedades mecánicas, ópticas y de rendimiento en películas para invernadero empleadas en la producción agrícola utilizando nanopartículas cerámicas en la formulación.

4.2.- Objetivos específicos

➤ Estudiar el efecto de diferentes formulaciones de película para cubierta de invernadero empleando diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO.

➤ Estudiar el desempeño de diferentes formulaciones de película para ser empleada como cubierta en microtúneles y evaluar el comportamiento de las cubiertas en campo experimental así como el desempeño de un cultivo de hortaliza producido bajo dichas cubiertas.

V.- PARTE EXPERIMENTAL

5.1.- Materiales

5.1.1.- Resinas de Polietileno

Las resinas utilizadas en este trabajo para la realización de las formulaciones fueron las siguientes: LDPE PX 22004 de PEMEX y LLDPE Dowlex™ 2045 de Dow Chemical Company cuyas características se mencionan a continuación en la Tabla 3 y Tabla 4.

Tabla 3. Propiedades de LDPE PX 22004 de PEMEX*

Propiedades Físicas	PX 22004
Densidad (g/cm³)	0.922
MFI (g/10min)	0.40
Propiedades Mecánicas	
Resistencia Máxima a la Tensión (MPa)	11.77
Resistencia al Impacto (g)	(2.0mil) 850
Resistencia al Rasgado (kg/mm)	9.86

Tabla 4. Propiedades del LLDPE Dowlex™ 2045*

Propiedades Físicas	2045
Densidad (g/cm³)	0.920
MFI (g/10min)	1.0
Propiedades Mecánicas	
Resistencia Máxima a la Tensión (MPa)	(0.8mil) 11.8
Resistencia al Impacto (g)	(0.8mil) 150
Otras propiedades	
Nebulosidad (%)	(0.8mil) 9.0
Temperatura de Fundido (°C)	122

5.1.2.- Resina de Etilen Vinil Acetato

La resina del copolímero de Etilen Vinil Acetato (EVA) usada fue Elvax 460 de DuPont para uso industrial, sus propiedades se muestran en la Tabla 5. Esta resina contiene como antioxidante el butil- hidroxil tolueno BHT.

Tabla 5. Propiedades del Elvax 460*

Propiedades	Valor
Composición	18 % de VA
Propiedades Físicas	
Densidad (g/cm³)	0.941
Indice de Fluidez (g/10 min)	2.5
Propiedades Térmicas	
Punto de Fusión (°C)	88
Máx. Temperatura de Procesado (°C)	230

*Todos los datos fueron tomados de las hojas de especificación proporcionadas por los proveedores.

5.1.3.- Aditivos

Los aditivos utilizados para las diferentes formulaciones son combinaciones de estabilizadores térmicos y estabilizadores de luz UV para evitar la pérdida de propiedades mecánicas, ópticas y químicas incrementando su tiempo de vida útil. Se usaron combinaciones de estabilizadores de luz UV, para un rendimiento óptimo. El CHIMASSORB 944 (ver propiedades en la Tabla 6) el cual es una amina de alto impedimento estérico funciona como un estabilizador térmico a largo plazo en productos de espesores delgados y el TINUVIN 622 (ver propiedades en la Tabla 7), proporciona una mayor estabilidad a los antioxidantes primarios y contribuye significativamente a la estabilidad térmica a largo plazo en las poliolefinas.

Tabla 6. Propiedades del CHIMASSORB® 944 (Ciba)

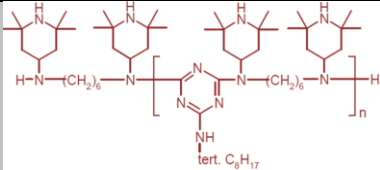
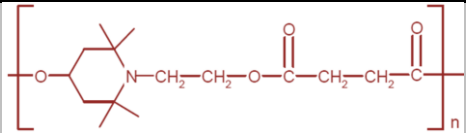
Nombre Químico	Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]
Estructura	
Peso Molecular	Mn = 2000-3100 g/mol
Forma y Apariencia	Pellets blancos hasta ligeramente amarillentos
Intervalo de fusión	100 – 135 °C
Densidad 20 °C	1.01 g/cm ³

Tabla 7. Propiedades del TINUVIN® 622 (Ciba)

Nombre Químico	Acido Butanodioico, dimetiléster, polímero con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol
Estructura	
Peso Molecular	Mn=3100-4000
Forma y Apariencia	Gránulos ligeramente amarillentos.
Intervalo de Fusión	50- 70 °C
Densidad 20 °C	1.22 g/cm ³

El IRGANOX 1076 es un antioxidante fenólico impedido estéricamente. Sus especificaciones se muestran en la Tabla 8, muy eficaz, no imparte color en sustratos orgánicos como los polímeros, elastómeros, ceras grasas y aceites. Se utilizó para evitar la degradación termo-oxidativa con ayuda del co-estabilizador IRGAFOS 168, el cual es un antioxidante secundario que reacciona durante el procesado con peróxidos por la auto-

oxidación del polímero, previniendo el proceso de degradación inducida y extendiendo el rendimiento de antioxidantes primarios.

Tabla 8. Propiedades del **IRGANOX® 1076** (Ciba)

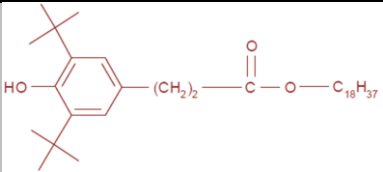
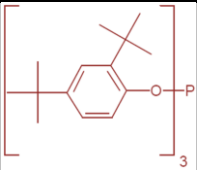
Nombre Químico	Octadecil-3-(3,5-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propanato
Estructura	
Peso Molecular	531 g/mol
Forma y Apariencia	Polvo o gránulos finos blancos
Intervalo de Fusión	50 – 55 °C

Tabla 9. Propiedades del **IRGAFOS 168** (Ciba)

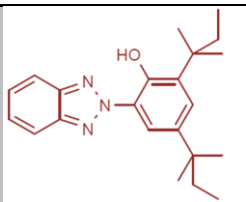
Nombre Químico	Tris(2,4-diter-butilfenil)fosfito
Estructura	
Peso Molecular	646.9 g/mol
Forma y Apariencia	Polvo blanco
Intervalo de Fusión	183 – 186 °C
Densidad 25 °C	1.03 g/cm ³

También se usaron los estabilizadores más recientes en el mercado, TINUVIN NOR 371 el cual está diseñado para plasticultura, en combinación con el TINUVIN 328, el cual es un estabilizador de luz UV usado para proporcionar un recubrimiento superior de protección contra la reducción de brillo, fracturas, ampollas, delaminación y cambios de color. Las propiedades de estos aditivos se muestran en la Tablas 10 y 11, respectivamente.

Tabla 10. Propiedades del **TINUVIN® NOR™ 371** (Ciba)

Nombre Químico	Derivado de la Triazina
Estructura	
Peso Molecular	2800-4000 g/mol
Forma y Apariencia	Gránulos ligeramente rosados
Intervalo de Fusión	91-104 °C
Densidad a 24 °C	1.03 g/cm ³

Tabla 11. Propiedades del **Tinuvin 328** (Ciba)

Nombre Químico	2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-ditertpentilfenol
Estructura	
Peso Molecular	Mn = 351.5 g/mol
Forma y Apariencia	Polvo ligeramente amarillento
Intervalo de Fusión	80 – 88 °C
Densidad a 20 °C	1.17 g/cm ³

Finalmente, se utilizó el TINUVIN 494 R (ver Tabla 12 de especificaciones), el cual es una mezcla de aditivos que proveen estabilización por radiación UV y térmica a largo plazo aún en presencia de altas concentraciones de insecticidas y/o pesticidas, bien adaptado para las aplicaciones de películas agrícolas.

Tabla 12. Propiedades del **TINUVIN® 494 AR** (Ciba)

Nombre Químico	1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina,N,N''-[1,2-etano-diil-bis [[4,6-bis-[butil (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-yl] imino]-3,1-propanediil] bis [N',N''- dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-
Peso Molecular	2286 g/mol
Forma y Apariencia	Gránulos blancos

Con los aditivos descritos anteriormente, se formularon una serie de masterbatch, en los cuales se trataron de obtener los mayores beneficios que brindan los aditivos por la sinergia entre ellos. Los diferentes masterbatch formulados se muestran en la Tabla 13, donde se describe el tipo de estabilizador y su composición. Dicha comparación se realizó de acuerdo a trabajos previos realizados en CIQA.⁹²

Tabla 13. Composición de los estabilizadores UV en los masterbatch

Masterbatch	Material	Tipo de estabilizador	Composición (%)
Masterbatch A (Aditivos básicos)	Chimassorb 944	Amina Impedida (HALS)	2
	Tinuvin 622	Amina Impedida (HALS)	2
	Irganox 1076	Antioxidante Fenólico primario	1
	Irgafos 168 ¹	Antioxidante secundario	1
Masterbatch B (Ciba 1)	LDPE PX 22004	-	94
	Tinuvin NOR 371 ²	Amina Impedida (HALS)	2
	Tinuvin 328 ³	Estabilizador de UV (UVA)	8
Masterbatch C (Ciba 2)	LDPE PX 22004	-	90
	Tinuvin 494 AR ⁴	Amina Impedida (HALS)	5
Masterbatch D (Perlescente)	LDPE PX 22004	-	95
	Perlescente CIQA ⁹²	Pigmento para pinturas y tintas	5
Masterbatch E (Nanopartículas de ZnO)	LDPE PX 22004	-	95
	ZnO nanométrico	Silicón	5
	LDPE PX 22004	-	95

¹ Fosfito hidrolíticamente estable, ² Derivado de triazina, ³ Derivado de los hidrofenil-triazoles, ⁴ Mezcla de Chimassorb 119 y coaditivos

5.2.- Diagrama de Bloques para la Metodología empleada

En la Figura 15 se muestra un diagrama de flujo sobre la metodología empleada en el desarrollo experimental y caracterización de las formulaciones. En la siguiente sección se describe la metodología y cada una de las etapas a manera más completa.

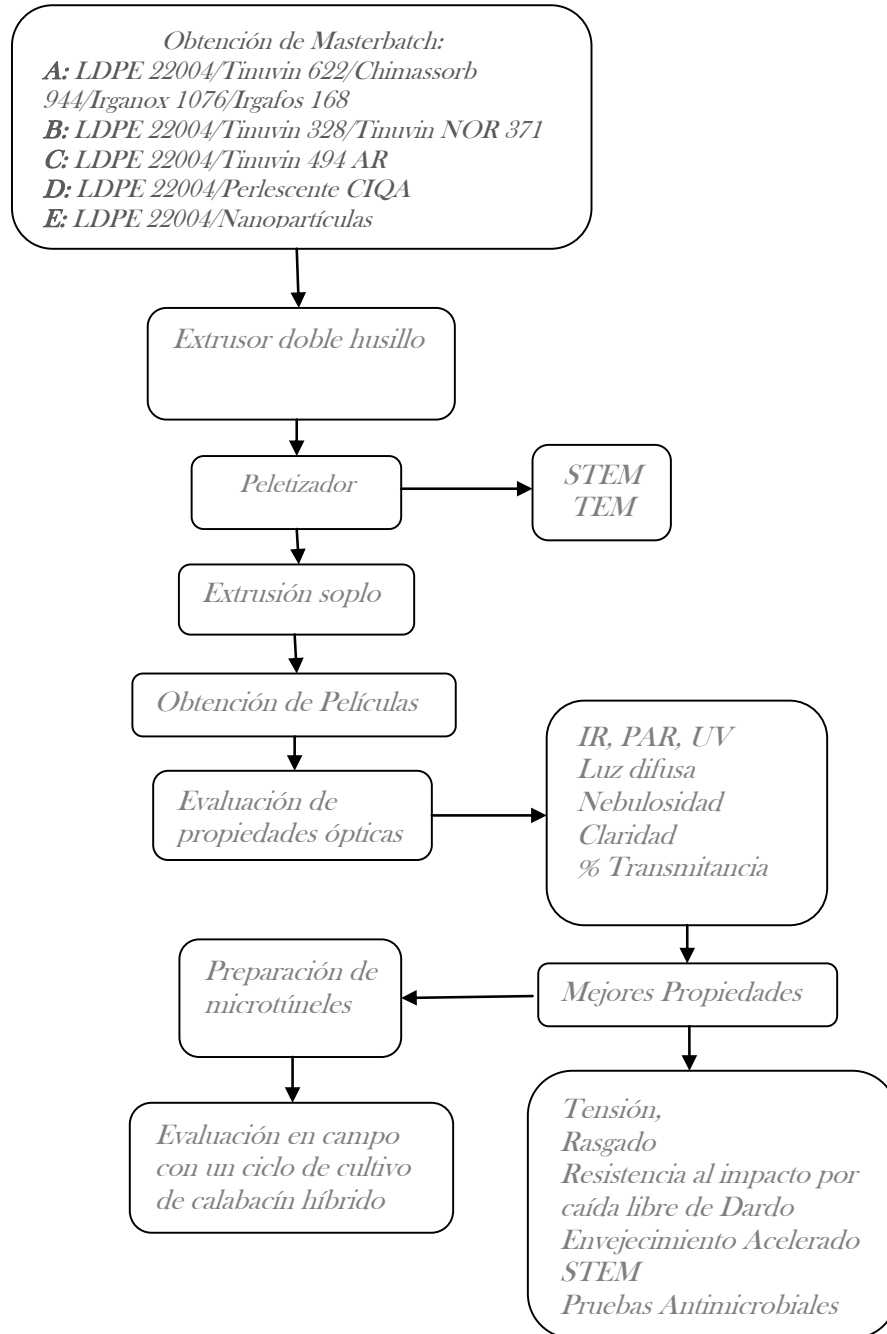


Figura 15.- Diagrama de bloques de la Metodología experimental utilizada

5.3.- Obtención de Materiales base PE (Masterbatch) en el Extrusor Doble husillo

Los materiales y concentraciones indicados en la Tabla 13 para la elaboración de los masterbatch A, B, C, D y E, se mezclaron en un contenedor manualmente antes de ser añadidos a la tolva de alimentación del extrusor, el cual es un extrusor doble husillo corrotatorio Werner & Pfleiderer ZSK 30.

En todos los casos se utilizó una velocidad de extrusión de 150 rpm, con una configuración denominada configuración Alto Corte, la cual se muestra en la Figura 16, y un perfil de temperaturas seleccionado de acuerdo a estudios publicados para sistemas similares^{58,59,72} desde 190 °C en la zona 1 hasta 200 °C en la zona 5. Después del primer paso, se dejó secar el material extruido a 80 °C por 3 horas y posteriormente, se extruyó nuevamente. Las condiciones de operación para la obtención de los masterbatch se muestran en la Tabla 14.

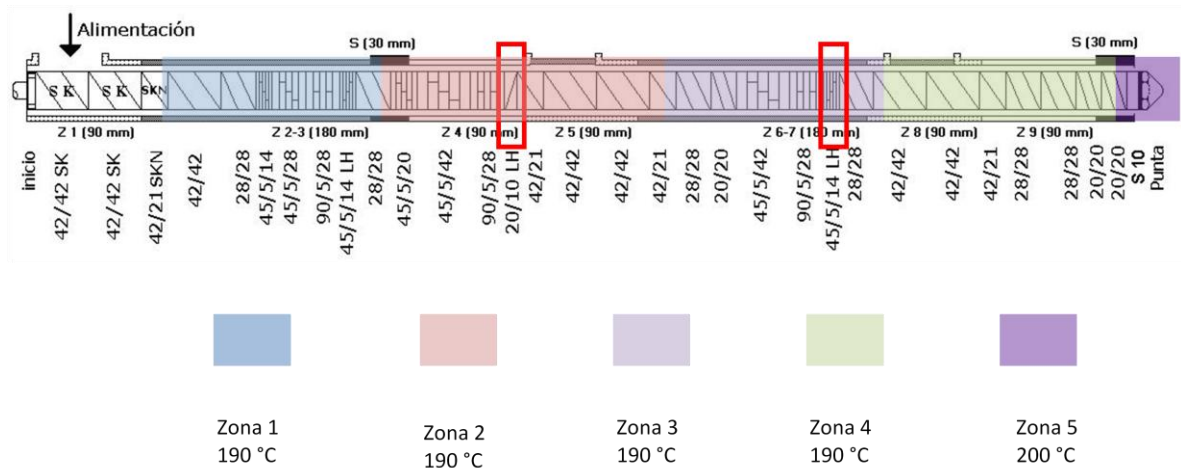


Figura 16.- Configuración del doble husillo empleado para la obtención de los masterbatch A, B, C y D reportados en la Tabla 13.

Por otro lado, para el caso del masterbatch de nanopartículas dada la necesidad de conseguir una adecuada distribución y dispersión de las nanopartículas en el polietileno, se utilizó una configuración de husillo diferente. Dicha configuración denominada Muy Alto Corte, se muestra en la Figura 17 en la cual se extendió la longitud del segundo elemento de flujo inverso y se colocó otro elemento de flujo inverso, con la finalidad de aumentar el

tiempo de residencia del material en el extrusor y de aumentar la presión por una mayor restricción a flujo, con un perfil de temperaturas de 190 a 200 °C, en dos pasos y con una velocidad del husillo de 150 rpm.

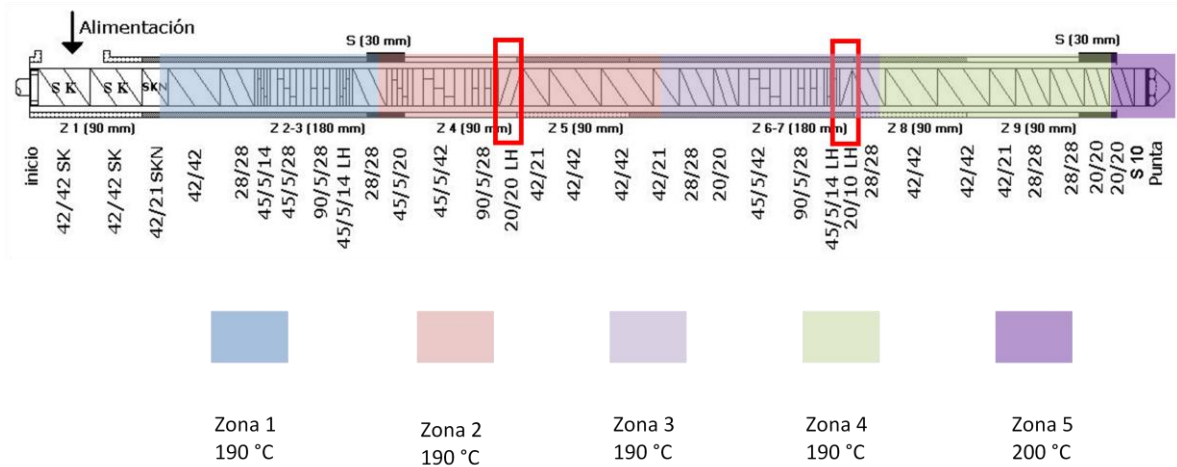


Figura 17.- Configuración de los elementos de mezclado del extrusor doble husillo co-rotatorio para la obtención del masterbatch con nanopartículas de ZnO (Masterbatch E)

Tabla 14. Condiciones experimentales usadas en la preparación de los masterbatch.

Masterbatch	Perfil de Temperaturas (°C)					Velocidad del husillo (rpm)	Temperatura de fundido (°C)
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5		
Masterbatch A	162	202	222	195	185	150	193
Masterbatch B	168	191	230	200	183	150	190
Masterbatch C	161	190	190	194	191	150	190
Masterbatch D	166	194	218	211	191	150	189
Masterbatch E	190	200	243	216	200	150	205

5.3.1.- Peletizador

Para cortar los filamentos de material extruido que se obtuvieron, se pasan primero por un baño de enfriamiento y al término de éste, por aire a presión, para eliminar exceso del agua de enfriamiento. El equipo usado fue un peletizador marca Accrapak, modelo 750-3L.

5.4.- Obtención de Películas: Extrusión Soplado

Para las películas tricapa se utilizaron 3 extrusores monohusillo, uno marca Betol y dos marca Killion, el primero cuenta con cabeza mezcladora tipo mazorca y los otros, con cabeza mezcladora Z mixer. Las condiciones de procesamiento utilizadas para la elaboración de estas películas se muestran en la Tablas 15 y 16.

Tabla 15. Perfil de temperaturas en los extrusores monohusillo

Zona	Temperaturas (°C)	
	Establecida	Real
D1	220	220
D2	220	220
Zona 4	210	210
Zona 3	190	190
Zona 2	180	180
Zona 1	170	170

Tabla 16. Condiciones de procesamiento de los extrusores monohusillo en la elaboración de las películas tricapa.

Variable	Valor
Temperatura de fundido (°C)	220
Diametro del dado (cm)	7.62
Relación (L/D)	24 ¹ , 24 ² y 30 ³
Relación de soplado	2

¹ Extrusor con PE, ² Extrusor con PE-EVA, ³ Extrusor con PE y Aditivos.

Para obtener los espesores deseados en las películas tricapa se realizaron pruebas preliminares para determinar la velocidad del monohusillo las cuales se muestran en la Tabla 17, en base al porcentaje que representa del total del espesor calibre 720.

Tabla 17. Condiciones de velocidad del extrusor monohusillo utilizadas para los diferentes espesores

Espesor (mil)	Porcentaje (%)	Velocidad (rpm)
7.20	100	100
4.32	60	70
2.88	40	45
2.16	30	36
1.44	20	23

Las películas monocapa se obtuvieron con un extrusor monohusillo marca Killion KTS 100, con una zona barrera y cabeza mezcladora Z mixer, el perfil de temperaturas usado fue igual a los anteriores, las condiciones de operación se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Condiciones para el extrusor monohusillo utilizado en la obtención de películas monocapa.

Variable	Valor
Temperatura de fundido (°C)	220
Diámetro del dado (mm)	31.75
Relación L/D (longitud/diámetro)	30
Relación de soplado	2
Velocidad del husillo (rpm)	100
Velocidad de estirado (m/min)	1.1

5.5.- Formulación de Películas

Para evaluar los diferentes efectos que proporcionan tanto las nanopartículas como su concentración y los diferentes aditivos involucrados en la obtención de las películas para invernaderos, se formularon diferentes mezclas. La primera serie, Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A) corresponde a películas tricapa con una relación de espesores 20/60/20, en presencia del masterbatch A y con diferente contenido del Masterbatch E (nanopartículas de ZnO), donde el Blanco corresponde a 0% de nanopartículas de ZnO, y las formulaciones indicadas como Baja, Media y Alta corresponden a 0.025, 0.05 y 0.1% en peso de nanopartículas de ZnO, respectivamente, como se muestra en la Tabla 19. Cabe resaltar que la misma denominación se utilizara para las restantes series.

Tabla 19. Composiciones de la Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A) en las películas tricapa

<i>Material</i>	<i>Porcentaje en la Formulación Blanco (%p/p)</i>		
	1er Capa	2da Capa	3ra Capa
	20	60	20
PE*	50	88	100
EVA	0	12	0
Masterbatch A	50	0	0
Masterbatch E	0	0	0

<i>Material</i>	<i>Porcentaje en la Formulación Baja (%p/p)</i>		
	1er Capa	2da Capa	3ra Capa
	20	60	20
PE*	47.5	88	100
EVA	0	12	0
Masterbatch A	50	0	0
Masterbatch E	0.5	0	0

<i>Material</i>	<i>Porcentaje en la Formulación Media (%p/p)</i>		
	1er Capa	2da Capa	3ra Capa
	20	60	20
PE*	45	88	100
EVA	0	12	0
Masterbatch A	50	0	0
Masterbatch E	1.0	0	0

Material	Porcentaje en la Formulación Alta (%p/p)		
	1er Capa	2da Capa	3ra Capa
	20	60	20
PE*	40	88	100
EVA	0	12	0
Masterbatch A	50	0	0
Masterbatch E	2.0	0	0

*Todo el Polietileno corresponde a una mezcla de LDPE PX 22004 y LLDPE Dowlex 2045 en relación 60/40.

Las mismas concentraciones de aditivos en cada capa se repiten para las Series II y III, solo hay variación de los espesores de las capas 30/40/30 correspondiendo a la Serie II (PE/EVA/PE,30/40/30,A), y la Serie III (PE/EVA/PE,40/20/40,A) con relación de espesores de 40/20/40.

La Serie IV (PE-EVA,A) consiste en películas monocapa con composición de los componentes como se muestra a continuación en la Tabla 20.

Tabla 20. Composiciones de la Serie IV (PE-EVA,A)

<i>Formulación</i>	<i>Composición %p/p Serie IV (PE-EVA,A)</i>			
	PE	EVA	Masterbatch A	Masterbatch E
Blanco	78	12	10	0
Baja	77.5	12	10	0.5
Media	77	12	10	1.0
Alta	76	12	10	2.0

La Serie V (PE,A) está compuesta de formulaciones monocapa las cuales contienen la mezcla de polietilenos, Masterbatch A y Masterbatch E, mientras que la Serie VI (PE,A,D) presenta además un pigmento Perlescente (Masterbatch D) en las cantidades que se presentan en las Tabla 21 correspondiendo a la Serie V (PE,A) y la Tabla 22 a la Serie VI (PE,A,D).

Tabla 21. Composición de mezclado de la Serie V (PE,A)

<i>Formulación</i>	<i>Composición %p/p Serie V (PE,A)</i>		
	PE	Masterbatch A	Masterbatch E
Blanco	90	10	0
Baja	89.5	10	0.5
Media	89	10	1.0
Alta	88	10	2.0

Tabla 22. Composición de mezclado de la Serie VI (PE,A,D)

<i>Formulación</i>	<i>Composición %p/p Serie VI (PE,A,D)</i>			
	PE	Masterbatch A	Masterbatch D	Masterbatch E
Blanco	80	10	10	0
Baja	79.5	10	10	0.5
Media	79	10	10	1.0
Alta	78	10	10	2.0

La Serie VII (PE,B) y VIII (PE,C) (ver Tabla 23) son formulaciones monocapa las cuales presentan los Masterbatch B y C que contienen los aditivos de última generación para películas plásticas en uso agrícola.

Tabla 23. Composición de mezclado de la Serie VII (PE,B) y VIII (PE,C)

<i>Formulación</i>	<i>Composición %p/p Serie VII (PE,B)</i>		
	PE	Masterbatch B	Masterbatch E
Blanco	90	10	0
Baja	89.5	10	0.5
Media	89	10	1.0
Alta	88	10	2.0

<i>Formulación</i>	<i>Composición %p/p Serie VIII (PE,C)</i>		
	PE	Masterbatch C	Masterbatch E
Blanco	90	10	0
Baja	89.5	10	0.5
Media	89	10	1.0
Alta	88	10	2.0

5.6.- Caracterización de las diferentes películas

Las formulaciones fueron evaluadas en sus propiedades ópticas, fisicoquímicas y fisico-mecánicas.

5.6.1.- Caracterización de Propiedades Ópticas

5.6.1.1.- Claridad, Opacidad y %Transmitancia.

Unas de las principales características de las películas para invernadero son sus buenas propiedades ópticas con lo cual se desea que la transmisión de luz visible o fotosintéticamente activa sea la máxima posible, siendo así la claridad, la opacidad (haze) y % transmitancia, propiedades evaluadas en las películas plásticas con aplicaciones en invernaderos. Ésta medición se hizo de acuerdo a la norma ASTM D 1003-00 utilizando el equipo Haze Garde Plus el cual realiza de manera simultánea la medición de estos tres parámetros (ver Figura 18).



Figura 18.- Equipo Haze Garde Plus

5.6.1.2 Radiación total

La radiación total fue medida con un piranómetro modelo SP-110 marca Apogee Instruments inc. Este sensor tiene una celda de silicón en la parte superior y está calibrado para medir el espectro de la radiación total, puesto que la evaporación del agua del suelo y la transpiración de agua por las hojas de las plantas está parcialmente determinada por la radiación de onda corta incidente, las unidades de medición pueden ser $J/m^2\text{-seg}$ ó $Watts/m^2$. Todos los modelos de piranómetros marca Apogee cuentan con una calibración exacta de cinco $Watts/m^2$ en cada impulso en mV. Un piranómetro ideal mediría el espectro solar entre los 280 y 2800 nm; sin embargo, alrededor del 90% de la energía solar se encuentra entre los 300 a 1100 nm. Estos sensores fueron colocados dentro de los

microtúneles en la parte central y por encima del follaje de las plantas para evitar el sombreado por el follaje.

5.6.1.3 Radiación fotosintética activa (PAR) y radiación difusa

Al igual que los sensores de radiación total, dentro de los túneles se colocaron los sensores de radiación fotosintética activa y radiación difusa, modelos FB3 y BF2 de la marca Delta-T Dvice. El modelo BF3 es capaz de tomar lecturas de radiación total, radiación fotosintética activa y radiación difusa, las unidades de salida son $\mu\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$, Watts/m² y kilo lux (Klux). Además, se determinó la transmisión de radiación solar dentro de los microtúneles comparándolos con un sensor en el exterior.

La diferencia que existe entre los sensores BF3 y BF2 es que estos últimos sólo tienen la capacidad de medir la radiación fotosintética activa en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ y la radiación difusa en las mismas unidades.

5.6.1.4 Radiación Ultravioleta

La radiación UV fue monitoreada con un sensor marca Apogee Instruments inc. modelo SU-100, este sensor puede detectar el rango de longitud de onda entre 200 y 400 nm en unidades de $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. La parte superior del sensor en forma de cúpula para evitar la acumulación de agua y evitar la condensación interna en ambientes húmedos. Este sensor es particularmente útil para medir la capacidad de filtración de la radiación UV en películas plásticas transparentes.

5.6.1.5 Almacenamiento de los datos

Para poder controlar todos los sensores, se utilizó un data logger modelo DL-2 de la compañía Delta-T Dvice, este aparato tiene la capacidad de mandar impulsos eléctricos a todos los sensores a la vez y recibir la lectura para almacenarla en su memoria. Este data logger tiene sesenta canales disponibles por lo que es capaz de almacenar el mismo número de mediciones en una sola exhibición. La recuperación de los datos se realiza mediante una computadora conectada al data logger por medio del puerto serial, los datos fueron recuperados por lo menos una vez por semana.

5.6.1.6 Medición del área foliar

El área foliar de las plantas fue determinada en un equipo LI-3100 de la marca Li-cor Biosciences de lectura digital, resolución ajustable y alta repetitividad. Las dimensiones de las muestras que se pueden medir con una resolución de 1 mm² son muestras de 25.4 cm de ancho como máximo y de 1.5 a 3.0 mm como mínimo, con resolución de 0.1 mm² admite muestras de 7.5 cm de ancho máximo y 0.5 a 1.5 mm de ancho mínimo. El espesor es regulable por el usuario hasta 2 cm, expandible por el usuario hasta 2.5 cm. La velocidad de la cinta transportadora: 6.7 cm/s.

5.6.1.7 Medición de fotosíntesis

Se registraron los datos de la fotosíntesis, conductividad estomática y resistencia estomática en ambos periodos de análisis, en un medidor de fotosíntesis modelo LI-1600 de la casa comercial Li-cor Biosciences, que puede tomar lecturas directas.

5.6.1.8 Determinación de la radiación

Los datos de radiación total, radiación fotosintética activa (PAR), radiación difusa y radiación ultra violeta (UV) fueron almacenados en el data logger cada hora, éstos fueron el promedio de seis mediciones en una hora.

Las mediciones recuperadas del data logger fueron de 24 horas diarias; sin embargo, para la evaluación óptica se utilizaron solo datos de las ocho de la mañana a las ocho de la noche que es el periodo del día en que existe radiación.

Para la selección de las películas se utilizaron datos de un día completamente soleado, mientras que para las etapas de evaluación en campo con el cultivo de calabacín híbrido, los datos que se presentan son el promedio de cinco días completamente soleados. Las series de datos fueron organizados en Excel, para realizar las curvas características del comportamiento de la radiación dentro y fuera de los microtúneles.⁹³

5.6.2.- Caracterización Físico-química

5.6.2.1.- Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

El Espectro de Infrarrojo es el resultado de la absorción de energía infrarroja por átomos o moléculas, esto sucede cuando existe un cambio en el momento dipolar durante la vibración normal.⁹⁴

La radiación IR altera solo la energía vibracional de las moléculas. Los grupos funcionales que tienen dipolos intensos originan absorciones fuertes en el IR, de esta manera la energía absorbida se manifiesta presentando una banda en el espectro infrarrojo.

$$\text{Dipolo} = (\text{Carga}) \times (\text{Distancia de separación entre los átomos})$$

La espectroscopia IR es muy útil en el análisis químico de polímeros, debido a que la mayoría de ellos absorben a diferentes longitudes de onda con diferente intensidad dependiendo de los enlaces y grupos funcionales que lo constituyan. Por lo tanto, el espectro IR es característico de cada polímero, por lo que constituye su “huella digital”.

La técnica FTIR es la base para la identificación de polímeros y copolímeros. El equipo que se utilizó es un espectrofotómetro de Infrarrojo NEXUS 470 (Figura 19), con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 scans en la modalidad de luz infrarroja cercana (780-3000nm) y lejana (7000-14000nm).



Figura 19.- Espectrofotómetro de Infrarrojo Nexus 470

5.6.3.- Caracterización de Películas por Microscopía Electrónica de Transmisión por Barrido (STEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión por Barrido (STEM) permite la observación y caracterización de materiales heterogéneos ya sean orgánicos e inorgánicos en una escala micrométrica y nanométrica.

En STEM la muestra que se va a analizar tiene espesores de 50 a 70 nm, y es irradiada suavemente por un haz de electrones que se dispersan en la muestra o provocan la aparición de electrones secundarios.⁹⁵ Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en la pantalla.

Todos los microscopios electrónicos tienen los siguientes componentes básicos. Cuentan con un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen (Figura 20). Se utilizan cristales o lentes magnéticos para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, el sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico, ya que los electrones pueden ser desviados por las

moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.



Figura 20.- Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo con modo STEM

Para observar las muestras en el Microscopio Electrónico de Transmisión por Barrido JEOL JSM modelo 7401F, previamente se tomó una rejilla con la muestra y se colocó en un portamuestras del microscopio electrónico, se introdujo a la cámara para hacer vacío, donde se dejó por un espacio de aproximadamente 30 minutos. Una vez estabilizada la presión de vacío 1.91×10^{-4} Pa se procedió a observar el material preparado en esta investigación

Las condiciones a las que se observaron las muestras en el microscopio con el detector STEM fueron 30 KV a diferentes magnificaciones.

5.6.3.1.-Preparación de Muestras para STEM

Inicialmente se realizan botones por moldeo por compresión para la elaboración de las pirámides, con un espesor de 3 mm, por medio de moldeo por compresión, con un molde de perforaciones entre dos placas planas bajo las siguientes condiciones de operación: a 200°C se coloca el material sólido, cuando el material se encuentra fundido se

aplican 15 Ton/ m² de presión, por un tiempo de 5 min en una Prensa PHI modelo 0230H-X4A (ver Figura 21). Posteriormente, se enfría en otra prensa de enfriamiento a la misma presión de 15 Ton/m² durante 10 min.



Figura 21.- Prensa Hidráulica para la elaboración de botones

De los botones se cortan unas piezas en forma de pirámide con la finalidad de tener un soporte con punta y en ella realizar los cortes necesarios y así posteriormente llevarlas al microscopio electrónico y determinar la morfología del material. La forma de esta pieza es de vital importancia para lograr obtener un buen corte con cierta uniformidad y espesor adecuado.

Una vez obtenidas las pirámides para cada una de las muestras, se procedió a llevarlas a corte en un ultramicrotomo criogénico marca Leica, el cual puede tener montado una cuchilla de vidrio o diamante, en nuestro caso se utilizó la cuchilla de diamante con la cual se cortaron las muestras del material en forma transversal con la ayuda de nitrógeno líquido con la finalidad de enfriar el polietileno y obtener buenos cortes con aproximadamente espesores de 70 nm. Estos cortes fueron recolectados en una rejilla de cobre y finalmente observados en el microscopio electrónico de transmisión por barrido.

Cabe mencionar que es muy importante el buen desarrollo de esta técnica, ya que los resultados obtenidos por la técnica STEM están directamente relacionados con la preparación de dicha muestra.

5.6.4.- Caracterización de Propiedades Fisicomecánicas

El comportamiento fisicomecánico de las películas para invernadero comparado contra sus blancos puede ser definido evaluando algunas propiedades. En este trabajo se evaluaron tres propiedades: resistencia al impacto por caída de dardo, medición de la elongación a la ruptura y resistencia al rasgado.

5.6.4.1.- Resistencia al impacto por caída de dardo

Este método determina la energía que causa una falla en la película plástica bajo condiciones específicas de impacto por caída libre de dardo. Esta energía es expresada en términos de peso (masa) de caída de un proyectil desde una altura específica lo cual podría resultar en el 50% de fallas de los especímenes medidos. Esta prueba se realizó en base a la norma ASTM D 1709-04, en un equipo Probador de Impacto por Caída Libre de Dardo marca Custom Scientific Instruments Inc. Modelo CS-126-178.

5.6.4.2 .- Elongación a la Ruptura

Conociendo las propiedades de tensión y elongación de las diferentes formulaciones se puede determinar su comportamiento fisicomecánico, en este caso se evaluaron las películas para invernadero y se comparan con sus blancos. La prueba se realizó en la Máquina Universal de ensayos mecánicos United CCF- 45 Instron, con una celda de 500N y mordazas especiales para película la cual se muestra en la Figura 22. La velocidad de estiramiento de la muestra fue de 20 mm/min conforme a la norma ASTM D882, con probetas suajadas bajo las condiciones de esta misma norma con ancho 0.49349 pulgadas. Para determinar el % de elongación se utilizó un flexómetro y se realizó de forma manual.



Figura 22.- Máquina Universal de pruebas fisicomecánicas marca Instron

5.6.4.3.- Resistencia al Rasgado

Esta prueba se realizó en una Máquina Universal de ensayos mecánicos Instron, con una celda de 500N y una velocidad de 50 mm/min conforme a la norma ASTM D 1004-03, las probetas fueron suajadas del tipo IV según la norma ASTM D-624 con un ancho 0.4981in.

5.6.4.4.- Intemperismo Acelerado

Para conocer la respuesta adversa de los materiales poliméricos a factores climáticos como lo son la radiación solar (principalmente, la luz ultravioleta) y la lluvia, se recurrió a la prueba de intemperismo acelerado el cual se realizó en cámaras Q-UV panel. Hay dos tipos de lámparas, cada tipo difiere en cuanto a la cantidad total de energía UV emitida y en su espectro de longitud de onda, se clasifican en UVA o UVB. Las lámparas UVB son muy utilizadas para ensayos rápidos de materiales durables, emiten UV de longitud de onda por debajo del límite solar normal de 295 nm. Debido a lo anterior, se utilizaron lámparas de radiación UVB con longitud de onda de 313 nm. En base a la norma ASTM D4329 – 05, los especímenes se colocan sobre unos bastidores los cuales se acomodan de manera que las muestras quedan de cara a las lámparas UV y con el propósito de que la radiación sea homogénea en todos los especímenes, se siguieron las recomendaciones descritas en la

norma de rotación de muestra, la cual indica que deben ser rotadas horizontalmente como se muestra en la Figura 23 y también de manera vertical cada semana, para que las muestras tengan la misma exposición a la radiación.

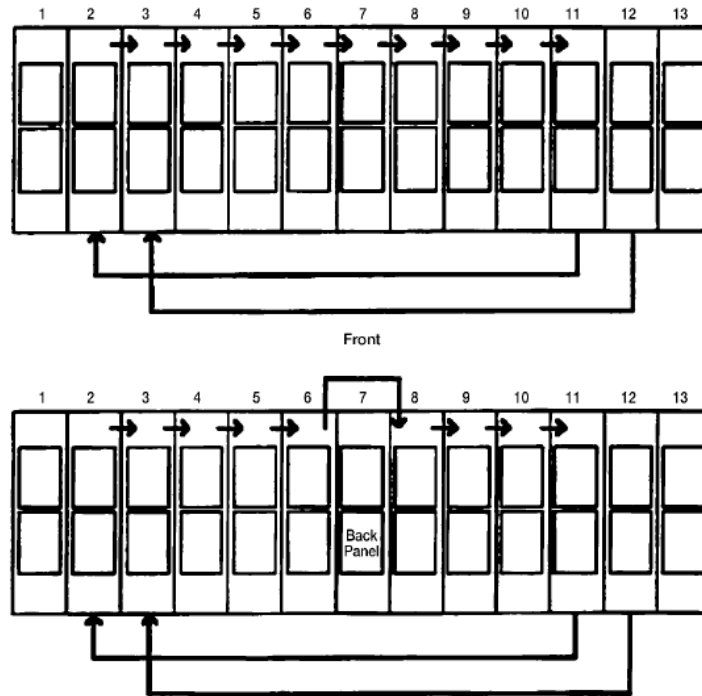


Figura 23.- Cambio de posición de las muestras horizontalmente.

VI.- DISCUSION DE RESULTADOS

En la presente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en cuanto al efecto que presentan diferentes aditivos (antioxidantes y protectores UV), así como diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO, en películas plásticas destinadas para la construcción de invernaderos, preparadas a base de una mezcla binaria de polietilenos y etilen vinil acetato (EVA), sobre las propiedades ópticas y mecánicas de las películas.

La presentación y discusión de resultados se divide en cinco partes: en la primera de ellas se discute sobre la selección de la configuración del doble husillo a fin de promover una buena distribución y dispersión, fundamentalmente en el masterbatch de las nanopartículas de ZnO. En la segunda parte, se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de las diferentes formulaciones (en ausencia de nanopartículas) y su comportamiento óptico en presencia únicamente de los diferentes aditivos base. En la tercera sección, se presentan los comportamientos de las diferentes formulaciones, en presencia de diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO y el efecto de la incorporación de éstas sobre las propiedades ópticas, que permite inferir sobre las posibles mejores formulaciones y tendencias de comportamientos. En la cuarta sección, se muestran los resultados de las formulaciones con mayor carga de nanopartículas y finalmente, la evaluación de las mejores formulaciones en campo con el implante de micro-túneles sobre un cultivo de temporada, como el calabacín híbrido.

6.1.- Selección de la configuración del doble husillo para la obtención de los masterbatch.

Primeramente se analizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión las nanopartículas puras de ZnO (Figura 25). Se puede observar que los tamaños de las nanopartículas varían entre 10 y 50 nm, con una amplia distribución de tamaños de partículas. Mediante el análisis de composición química (Figura 25) se comprobó que efectivamente las nanopartículas están compuestas por ZnO puro, donde la presencia de señales correspondientes a Cu, C y Si se atribuyen a la rejilla en la que está depositada la muestra.

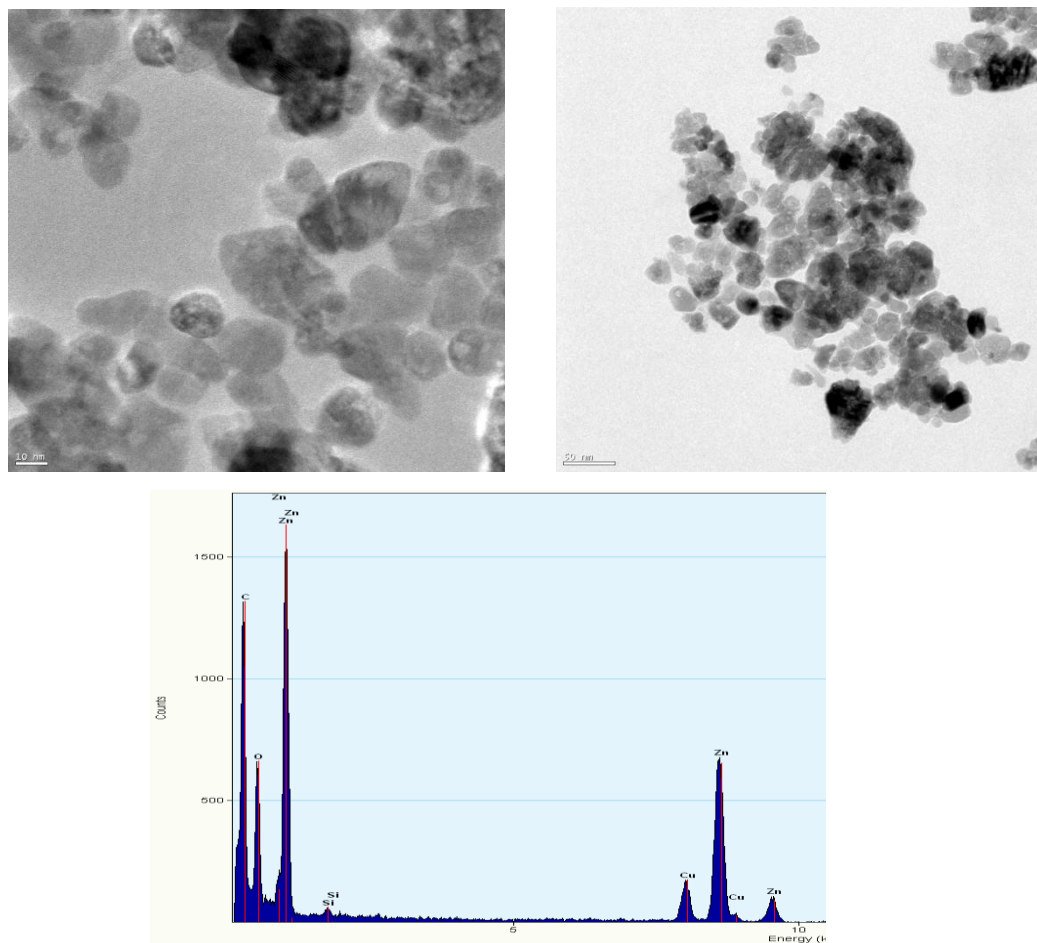


Figura 24.- Micrografías de TEM de las nanopartículas de ZnO y su correspondiente análisis de composición química.

Una vez analizadas las nanopartículas aisladas, se procedió a la obtención de los masterbatch, los cuales se mezclaron en doble paso, con el objeto de lograr una mejor dispersión de las nanopartículas en el masterbatch y finalmente, promover una buena dispersión en las películas finales.

Para la elaboración de los masterbatch, se utilizó en todos los casos, una configuración del husillo denominada “Alto Corte” con el fin de obtener mayor homogeneidad en el material resultante (Figura 16 pág. 52).

Al analizar por STEM, fundamentalmente el masterbatch de las nanopartículas de ZnO en polietileno LDPE DX 22004 (Figuras 26 a y b), luego de la segunda etapa de mezclado, se observó que si bien logran dispersarse las nanopartículas, existe una gran cantidad de aglomerados con tamaños mayores a 100 nm, por lo tanto; la configuración de

alto corte, no es la adecuada en este caso. Por esta razón, se modificó la configuración del extrusor doble husillo.

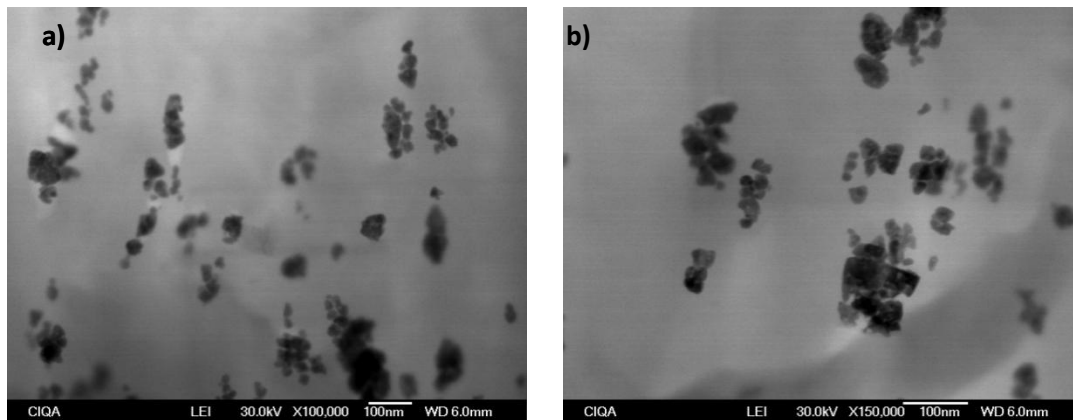


Figura 25.- Micrografías del masterbatch de nanopartículas de ZnO obtenidas con la configuración de Alto Corte a) 100 000x y b) 150 000x

La segunda configuración utilizada corresponde a aquella denominada de “Muy Alto Corte” (Figura 17 pág. 53).

La adición de una sección de flujo inverso más en esta configuración, respecto de la de Alto Corte, permite tener mayor tiempo de residencia y crea una mayor restricción al flujo que puede romper los aglomerados de nanopartículas de ZnO, con lo que se obtiene un mejor mezclado y una mejor dispersión de materiales inorgánicos dentro de una matriz polimérica.

Esto pudo verificarse mediante el análisis por TEM del masterbatch formulado bajo esta nueva configuración (Figura 27), donde se observa una dispersión más homogénea de las nanopartículas, los aglomerados disminuyen su tamaño e incluso se llegan a visualizar nanopartículas individuales con tamaños entre 12 y 13 nm, similares a los de las partículas aisladas. Estos resultados permitieron establecer que, en el caso de la dispersión de nano-ZnO de las dos configuraciones evaluadas, la configuración de Muy Alto Corte es la más adecuada.

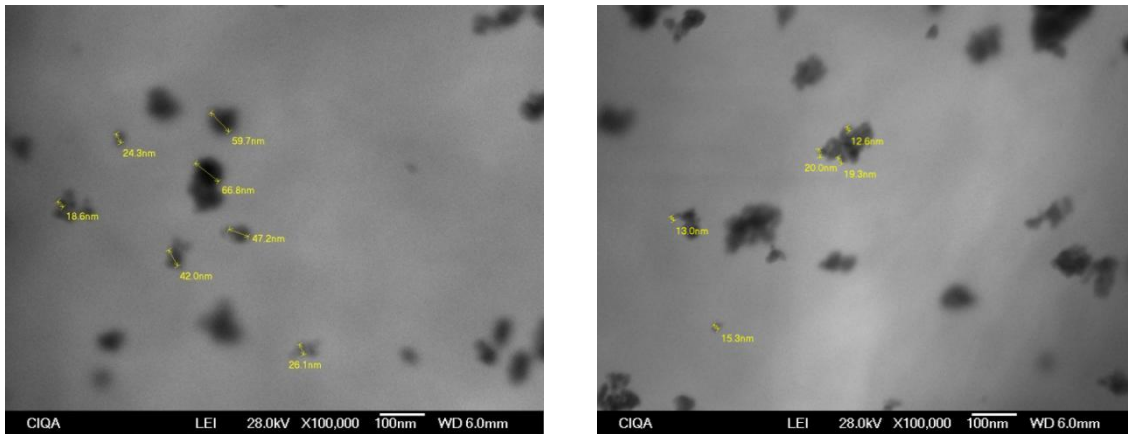


Figura 26.- Micrografías del masterbatch de nanopartículas de ZnO obtenidas con la configuración de Muy Alto Corte a 100,000x.

6.2.- Estudios preliminares: Caracterización de formulaciones con aditivos básicos

En esta sección se analizan y comparan las propiedades ópticas de las películas correspondientes a las primeras formulaciones de cada serie descrita en la Parte Experimental y mostradas aquí en la Tabla 24, las cuales corresponden a los blancos de dichas series debido a que no contienen nanopartículas de ZnO. El análisis de estas propiedades es fundamental ya que la adición de diferentes aditivos (antioxidantes y protectores UV), confiere protección a las películas durante el procesado así como en su posterior implementación en los invernaderos, debido a que pueden sufrir diferentes grados de degradación ya sea por esfuerzos de corte o bien por exposición a la luz UV. Por lo tanto, es necesario evaluar el efecto de los diferentes aditivos, antes de la incorporación de las nanopartículas de ZnO, objeto de estudio de este trabajo.

Tabla 24. Composición de las diferentes formulaciones correspondientes a los Blancos de cada Serie

Formulación	1er capa	2da capa	3er capa	Relación de espesor
Serie I Blanco	PE-Masterbatch A	PE-EVA	PE	20/60/20
Serie II Blanco	PE-Masterbatch A	PE-EVA	PE	30/40/30
Serie III Blanco	PE-Masterbatch A	PE-EVA	PE	40/20/40
Serie IV Blanco	PE-EVA-Masterbatch A			
Serie V Blanco	PE-Masterbatch A			
Serie VI Blanco	PE-Masterbatch A- Masterbatch D			
Serie VII Blanco	PE-Masterbatch B			
Serie VIII Blanco	PE-Masterbatch C			

En la Tabla 25 se presentan las propiedades ópticas más relevantes evaluadas en las diferentes películas.

Tabla 25. Resultados de la prueba en el Haze Garde Plus (Nebulosidad, Claridad y % Transmitancia) e IR cercano y lejano evaluados en los Blancos de cada Serie

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco PE's	71.2	77.1	23.98	91.06	59.94
Blanco (PE/EVA/PE,20/60/20,A)	78.3	83.2	31.24	88.74	76.00
Blanco (PE/EVA/PE,30/40/30,A)	73.5	77.6	32.86	89.24	72.54
Blanco (PE/EVA/PE,40/20/40,A)	78.7	81.4	30.38	90.04	69.14
Blanco (PE-EVA,A)	78.9	79.3	28.24	89.56	75.44
Blanco (PE,A)	78.9	80.7	24.00	91.04	74.70
Blanco (PE,A,D)	62.3	82.1	55.34	82.74	60.74
Blanco (PE,B)	77.5	82.0	24.46	90.88	55.08
Blanco (PE,C)	76.3	80.7	32.78	89.92	66.42

Con estas evaluaciones se pretende obtener:

- El porcentaje del área bajo la curva del IR cercano menor o cercano al 30% para evitar un sobrecalentamiento dentro del invernadero y el porcentaje del área bajo la curva del IR lejano con valores cercanos al 30% para evitar que se pierda calor dentro del invernadero.
- Nebulosidad mayor al 30% para incrementar la difusividad de la luz visible.
- Transmitancia mayor al 70%
- Claridad es deseable que estos valores no sean muy grandes para evitar el paso de la luz directa.

Por un lado, entre mayor sea el valor de la nebulosidad obtenida, se incrementa la difusividad de la luz visible dentro del invernadero, lo que conduce a una disminución de las sombras dentro del mismo. La única formulación que presenta en conjunto valores cercanos a lo propuesto anteriormente con un área bajo la curva de IR cercano de 62.3%, Nebulosidad 55.34%, Claridad 60%, es el Blanco de la Serie VI (PE,A,D), película monocapa, formulada con el pigmento perlescente.

En lo que se refiere a los valores de las áreas bajo la curva de los IR evaluados, en todas las formulaciones, independientemente del aditivo empleado, se observan valores superiores al 60% de IR cercano y lejano por lo que puede inferirse que en la mayoría de los casos, las formulaciones no serían aptas para emplearse en un invernadero que necesite refrescarse o calentarse, es decir, bajar o subir la temperatura dentro del invernadero, dependiendo de la zona geográfica.

Otras propiedades ópticas que fueron evaluadas directamente en campo son la Radiación de Luz PAR o fotosintéticamente activa, la radiación de Luz Difusa y el bloqueo de la Luz UV, mencionadas anteriormente (pág. 18), éstas mediciones se encuentran expresadas en porcentajes con respecto a la radiación en el exterior.

En la Figura 28 se presentan los resultados de la evaluación de **Luz PAR**, para las películas obtenidas con las formulaciones mencionadas en la Tabla 24, expuestas a la radiación solar desde las 8:00 am hasta las 20:00 pm.

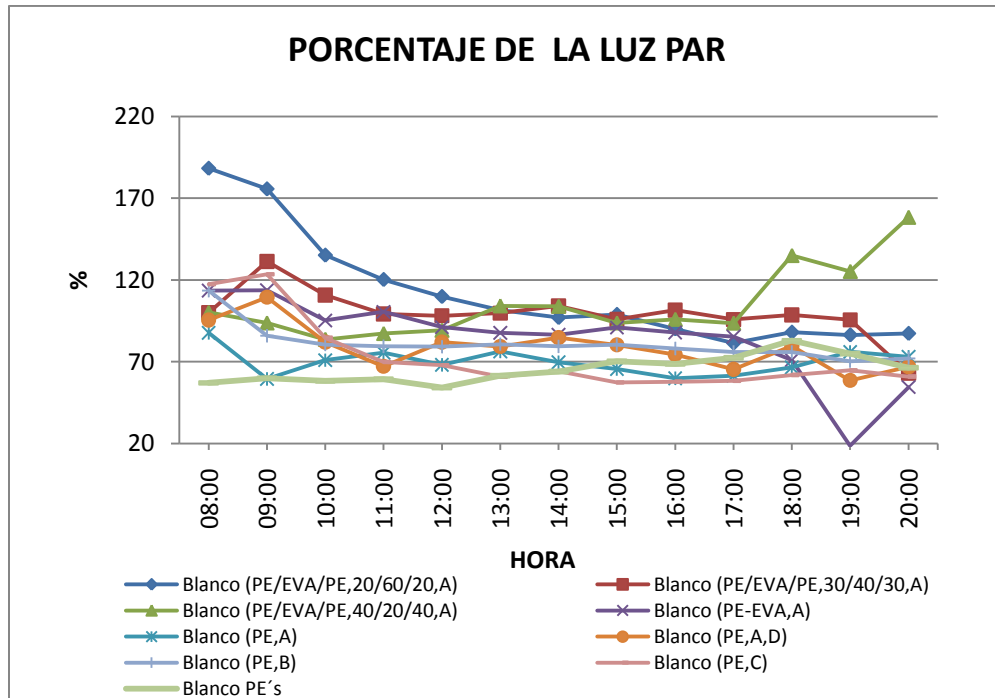


Figura 27.- Comparativo del porcentaje de luz PAR de las formulaciones correspondientes a los Blancos de cada serie, evaluadas durante 12 h de 8:00 am a 20:00 pm

Como puede observarse de la Figura 27, las películas Blancos de las Series tricapa y los Blancos de las películas monocapa, tienen el mismo comportamiento durante las primeras horas del día a la radiación de Luz PAR, superando ésta en la mayoría de los casos el 80%, mínimo valor requerido para un buen desempeño de las películas destinadas a invernadero. El valor de la radiación PAR es la suma de la luz directa visible y de la radiación difusa de la luz visible al pasar por la película, por lo que los valores son, en algunos casos mayores al 100%. Sin embargo, conforme avanza el día, se presenta en todos los casos una disminución en la cantidad de luz fotosintéticamente activa, lo que indica que las películas no podrían mantener la luz dentro del invernadero. Si bien éste no es el comportamiento buscado y/o deseado, se observa que a partir de las 12:00 pm la radiación, alcanza una estabilidad lo cual se considera bastante aceptable y los valores van desde el 70 al 90% de la radiación.

Por su parte, en el Blanco de la Serie IV (PE-EVA,A), correspondiente a una película monocapa PE-EVA con 12% de EVA y los aditivos básicos (masterbatch A), el comportamiento es diferente ya que en las primeras horas del día la Radiación PAR se

incrementa y luego se mantiene constante, en valores ligeramente superiores al 100%, lo cual favorece positivamente a la fotosíntesis del cultivo.

Si bien en las películas analizadas anteriormente así como la película Blanco de la Serie IV (PE-EVA,A), los aditivos empleados son de la misma naturaleza, la diferencia en el desempeño pudiera atribuirse, en principio, al hecho que las películas Blancos de las Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A), Serie II (PE/EVA/PE,30/40/30,A) y el Blanco de la Serie III (PE/EVA/PE,40/20/40,A) presentan una estructura en tricapa con un contenido alto de EVA en la capa intermedia, lo que provoca una mayor transparencia en las películas, disminuyendo así la cantidad de luz difusa y por ende el valor de radiación de luz PAR es menor.

Finalmente, y a modo comparativo, se evaluó una muestra denominada Blanco PE's, es decir; solo polietileno, sin ninguna clase de aditivos. Los valores de Luz PAR son los más bajos obtenidos (60 y 70 % de la radiación) a lo largo de todo el día, con lo que se hace evidente que los aditivos empleados ejercen un efecto positivo en la formulación de las diferentes películas. Esto debido a que cualquier partícula inmersa en la película, en este caso los aditivos, provocan una absorción y/o dispersión de la luz que incide en ellas, provocando que la luz visible sea dispersada con lo que la luz directa se convierte en luz difusa aumentando el valor de la radiación de luz PAR.

En lo que se refiere al comportamiento del porcentaje de *Luz Difusa*, en la Figura 28, se presentan los valores correspondientes a las diferentes formulaciones, evaluados durante 12 h, desde las 8:00 a.m. hasta las 20:00 p.m.

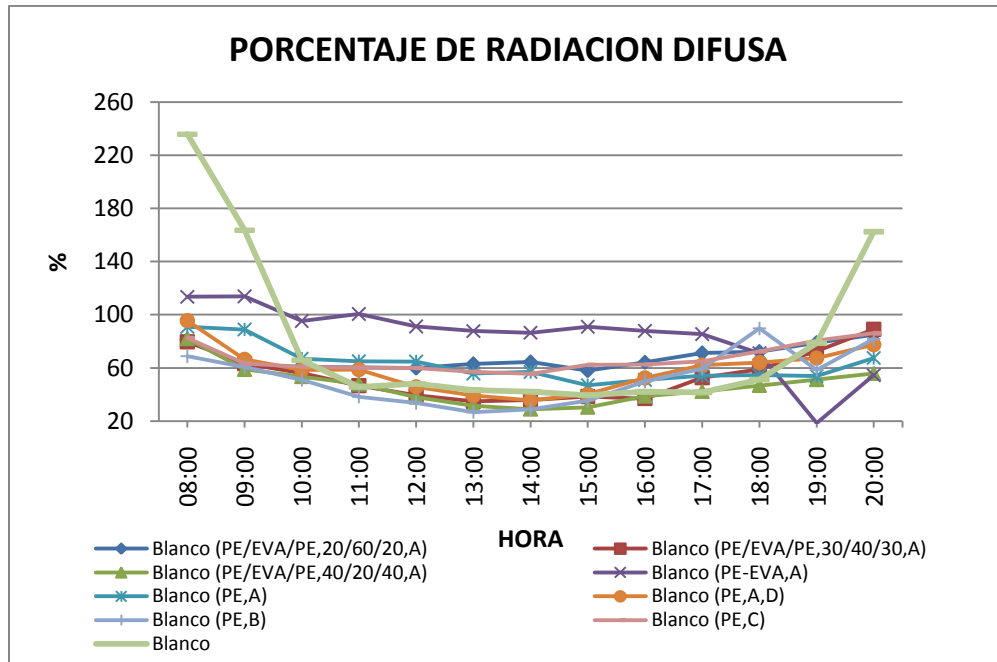


Figura 28.- Comparativo del porcentaje de luz Difusa de las formulaciones correspondientes a los Blancos de cada serie, evaluadas durante 12h de 8:00 am a 20:00 pm

El porcentaje de radiación de Luz Difusa que se pretende alcanzar es del 70% o superior,⁹⁶ la radiación de Luz Difusa es la descomposición de la radiación visible en haces más pequeños, esta se distribuye por toda el área minimizando las sombras, razón por la cual la luz llega de manera uniforme a todas las zonas del invernadero. Esto se ve traducido en que el cultivo recibe cantidades similares de energía lumínica y las plantas trabajan de manera más homogénea durante el proceso de fotosíntesis.

De los valores reportados en la Figura 28, las películas Blanco (PE/EVA/PE, 30/40/30,A), Blanco (PE/EVA/PE,40/20/40,A), Blanco (PE,A,D), Blanco (PE,B) así como el Blanco PE's, tienen el mismo comportamiento: presentan un máximo de radiación difusa durante las primeras dos horas y luego se estabilizan en un 30% de radiación y permanecen sin cambios significativos a lo largo del día, lo cual permite inferir en principio, que no existe una correlación directa entre los diferentes aditivos empleados y/o la estructuración de las películas (mono o tricapa).

Sin embargo, de nueva cuenta la película Blanco (PE-EVA,A) cuya formulación corresponde a una película monocapa PE/EVA con 12% de EVA, mantiene constante el porcentaje de radiación difusa, con valores ligeramente superiores al 100%.

Finalmente, en lo que se refiere a *la radiación UV*, en la Figura 29 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes películas durante 12h de exposición solar. La cantidad de radiación de luz UV bloqueada se presenta en porcentaje con respecto a la cantidad de radiación de luz UV en el exterior.

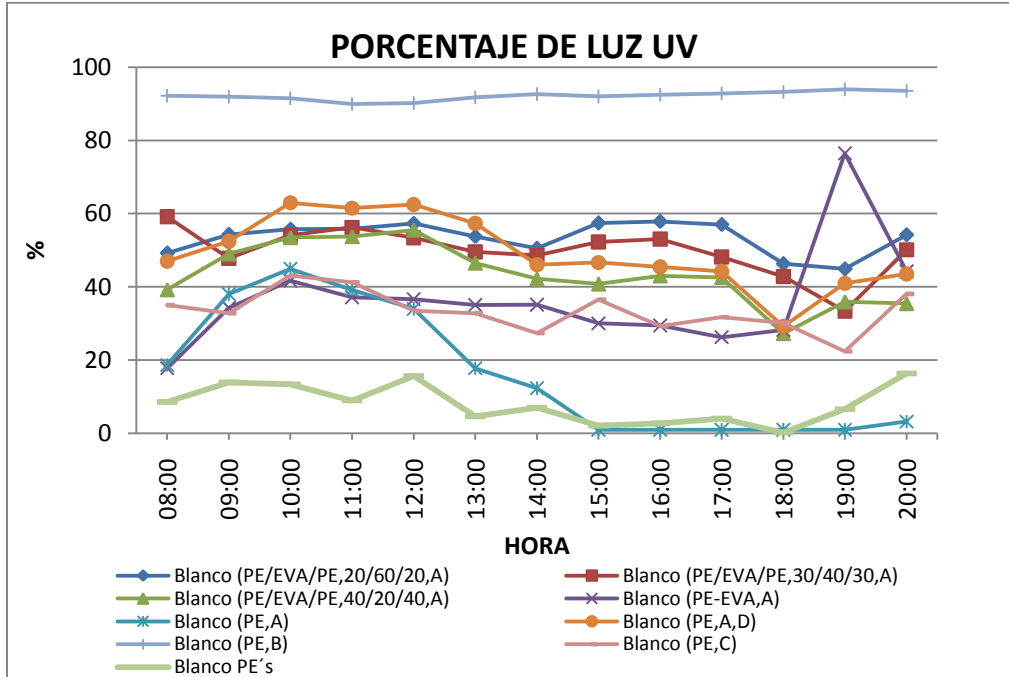


Figura 29.- Comparativo del porcentaje de bloqueo de luz UV de las formulaciones correspondientes a los Blancos de cada serie, evaluadas durante 12h de 8:00 am a 20:00 pm

Se sabe que la mayoría de los polímeros son susceptibles a la degradación por calor debido a las altas temperaturas y a los esfuerzos de corte o cizalla que experimentan principalmente durante los diferentes procesos de transformación a los que son sometidos. En las películas Blanco (PE/EVA/EVA,20/60/20,A), Blanco (PE/EVA/PE,30/40/30,A), Blanco (PE/EVA/PE,40/20/40,A), Blanco (PE-EVA,A), Blanco (PE,A) y Blanco (PE,A,D), con el fin de proteger a los polímeros de los efectos mencionados, se emplearon aditivos para prevenir la termo-oxidación, denominados antioxidantes. Así, se emplearon un antioxidantes fenólico (primario) y un fosfito (secundario).

Sin embargo, se puede observar de los datos reportados en la Figura 29, que dichas películas las cuales contienen el mismo concentrado de aditivos (estabilizadores térmicos y antioxidantes primarios y secundarios) no brindan una buena protección de luz UV ya que

para que una película para cubierta de invernadero sea considerada con buen bloqueo UV debe presentar valores de esta medición del orden del 70%.

En el caso de la película Blanco (PE,A), esta presenta un comportamiento a la protección UV inferior a las formulaciones antes mencionadas, semejante al presentado por el Blanco PE's el cual no contiene ningún aditivo, lo cual pudiera atribuirse a que esta película es monocapa y solo contiene la mezcla de polietilenos y los aditivos básicos de protección UV.

Mientras tanto, la película Blanco (PE,C) que contiene solo una amina impedida (HALS) en su formulación, tampoco presenta una adecuada protección, lo cual pudiera atribuirse a que la concentración utilizada (del orden del 0.5%) no fue la adecuada ya que existen reportes que indican que la eficiencia de este aditivo es mejor a bajas concentraciones, aproximadamente del 0.1 %.

Por su parte, la película Blanco (PE,B) que contiene un HALS y un UVA presenta protección UV del orden del 90%. La adición del conjunto de aditivos en la película Blanco (PE,B) permite controlar la cantidad de radiación ultravioleta y reducir entonces efectos tales como: suprimir la longitud de onda para la visión de diversos insectos (abejorros, mosca blanca, etc.), razón por la cual ésta película pudiera fungir como antiviral, para la esporulación de hongos, y si bien en pequeñas cantidades estimula la germinación de diversas semillas, en elevadas cantidades puede conducir a quemaduras y necrosis en tejidos vegetales.

6.3.- Efecto de la incorporación de nanopartículas de ZnO en las diferentes formulaciones propuestas: Elaboración de nanocompuestos.

A continuación se presentan los resultados de las familias de películas, por series, con la adición de las nanopartículas de ZnO en diferentes concentraciones, y la correspondiente evaluación de las diferentes propiedades ópticas. Se presentan las tendencias generales para todas las series, luego de 12h de evaluación, donde las explicaciones o valores buscados en las diferentes propiedades son los mismos que los buscados para el caso de los correspondientes Blancos.

En lo que se refiere a la *Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A)*, películas tricapa con razón de espesores 20/60/20 conteniendo en la primera capa el concentrado de aditivos y de ZnO, y en la segunda una mezcla de PE's con 12% de EVA con respecto al total de la formulación (formulaciones Baja, Media y Alta concentración de ZnO, respectivamente), en la Tabla 26, se muestran los resultados de la prueba de Infrarrojo y del equipo Haze Garde Plus y en la Figura 30, los correspondientes comportamientos a la radiación PAR, Difusa y bloqueo de luz UV.

Tabla 26. Evaluación de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	78.3	83.2	31.24	88.74	76.00
Baja	74.7	81.0	29.30	89.24	75.82
Media	78.3	79.2	30.50	89.16	78.62
Alta	76.5	80.5	32.62	89.50	75.98

De los resultados de la Tabla 26, se observa que ninguna película muestra resultados favorables en lo que se refiere a estos análisis ya que se buscan, por las razones antes mencionadas, valores elevados de nebulosidad y bajos en claridad y en caso de requerir una película con características refrescante, se necesitaría que la película presentara un área pequeña bajo la curva en el IR cercano (30% o cercano) y un área grande en el IR lejano (80% o cercano).

Por su parte, los resultados emanados de la Figura 30 ponen de manifiesto que en cuanto a la Radiación PAR no se cumple en ninguna formulación con los valores buscados (valores del 100% y que sean constante a lo largo del día), como así tampoco con el bloqueo de radiación UV, el cual se requeriría que fuera superior al 70%. En la radiación de luz difusa, todas las películas que contienen ZnO tienen valores menores con respecto al Blanco.

En todas estas formulaciones la incorporación de nanopartículas de ZnO en la capa exterior, no mejoran las propiedades ópticas, atribuyéndose en principio este

comportamiento a que las nanopartículas solo se encuentran en la capa exterior y probablemente a la capa de PE-EVA intermedia de gran espesor.

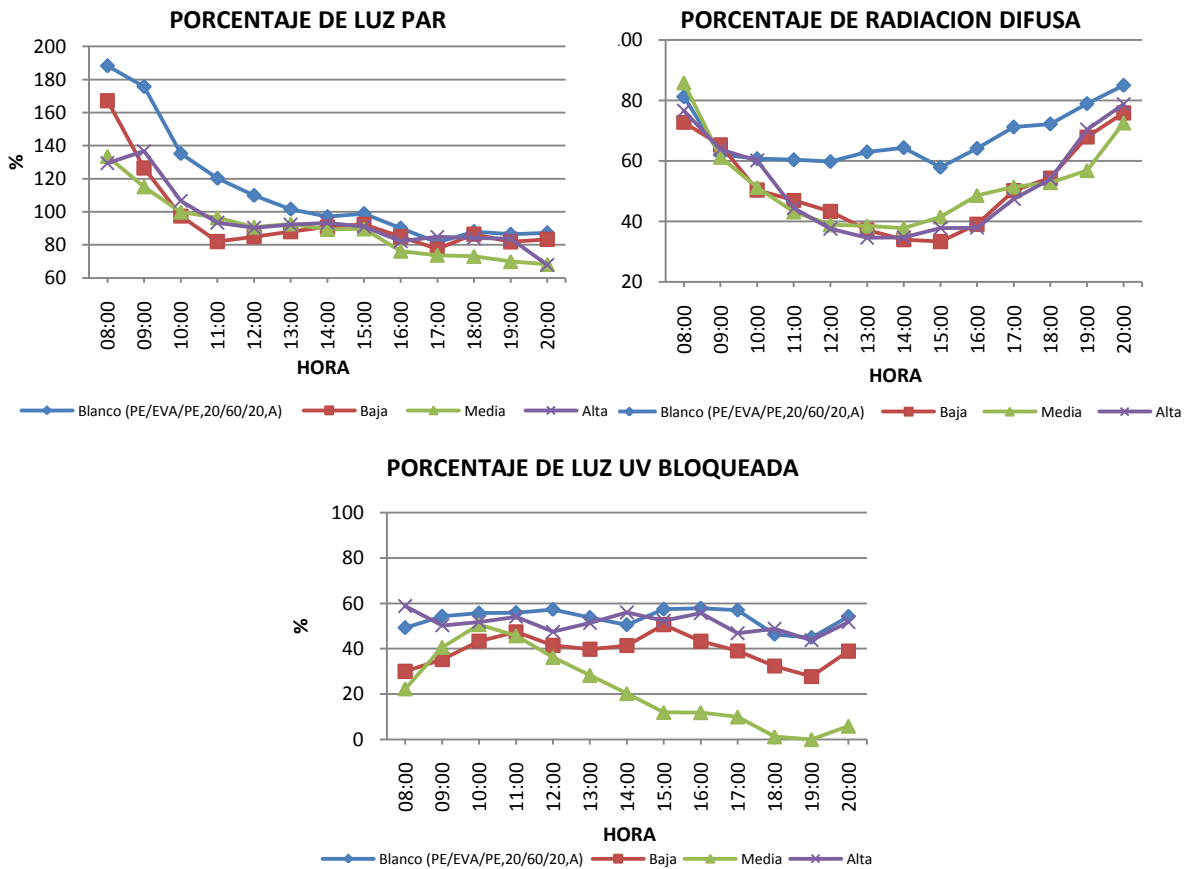


Figura 30.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A)

En lo que respecta a la **Serie II** (PE/EVA/PE,30/40/30,A), películas tricapa con relación de espesores 30/40/30 conteniendo en la primera capa el concentrado de aditivos y de ZnO, y en la segunda capa una mezcla de PE's con 12% de EVA con respecto al total de la formulación (películas Baja, Media y Alta concentración de ZnO, respectivamente), en la Tabla 27 se presentan los resultados correspondientes de IR y del equipo Haze Garde Plus y en la Figura 31 los porcentajes de luz PAR, bloqueo UV y Radiación Difusa.

Tabla 27. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie II (PE/EVA/PE,30/40/30,A)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	73.5	77.6	32.86	89.24	72.54
Baja	77.2	79.3	29.66	90.12	73.92
Media	78.5	79.8	27.24	89.82	74.70
Alta	76.0	79.2	29.48	89.64	72.62

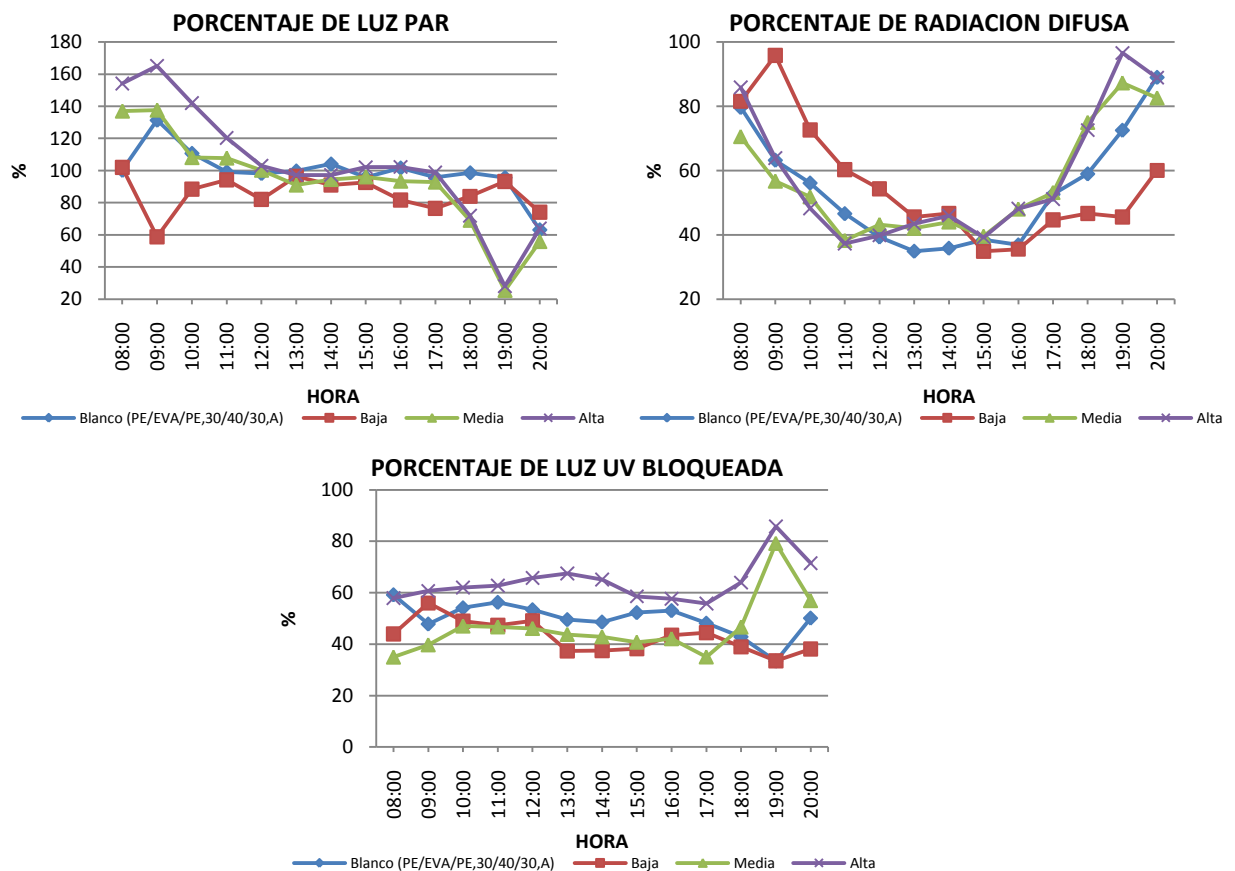


Figura 31.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie II (PE/EVA/PE,30/40/30,A)

De manera general, los valores reportados en la Tabla 27, al igual que en la Serie I (PE/EVA/PE,20/60/20,A), se alejan de lo esperado, mostrando todas las películas pobres propiedades ópticas para ser utilizadas estas formulaciones como cubierta de invernaderos.

Sin embargo, las películas Media y Alta mantienen un valor constante y superior al 100% en cuanto a la Radiación PAR, mientras que las películas Blanco y Baja comienzan con un máximo al inicio del día y durante el transcurso de éste van perdiendo poco a poco esta radiación.

En cuanto al bloqueo de luz UV, los valores se mantienen constantes y con un comportamiento muy similar en todas las películas con valores entre el 40 y 60%.

En el comparativo de luz difusa, el comportamiento es muy semejante en todas las formulaciones, sin llegar al óptimo esperado en ninguna de ellas.

En la tercera y última serie de las películas tricapa, *Serie III* (PE/EVA/PE,40/20/40,A), con una relación de espesores 40/20/40, formulada de manera semejante a la Serie I y II, en la Tabla 28 y la Figura 32, se presentan las diferentes propiedades ópticas evaluadas.

Tabla 28. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie III (PE/EVA/PE,40/20/40,A)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	78.7	81.4	30.38	90.04	69.14
Baja	78.3	79.6	25.74	90.66	74.16
Media	78.1	80.7	32.98	89.56	68.34
Alta	77.3	80.6	34.82	89.78	65.90

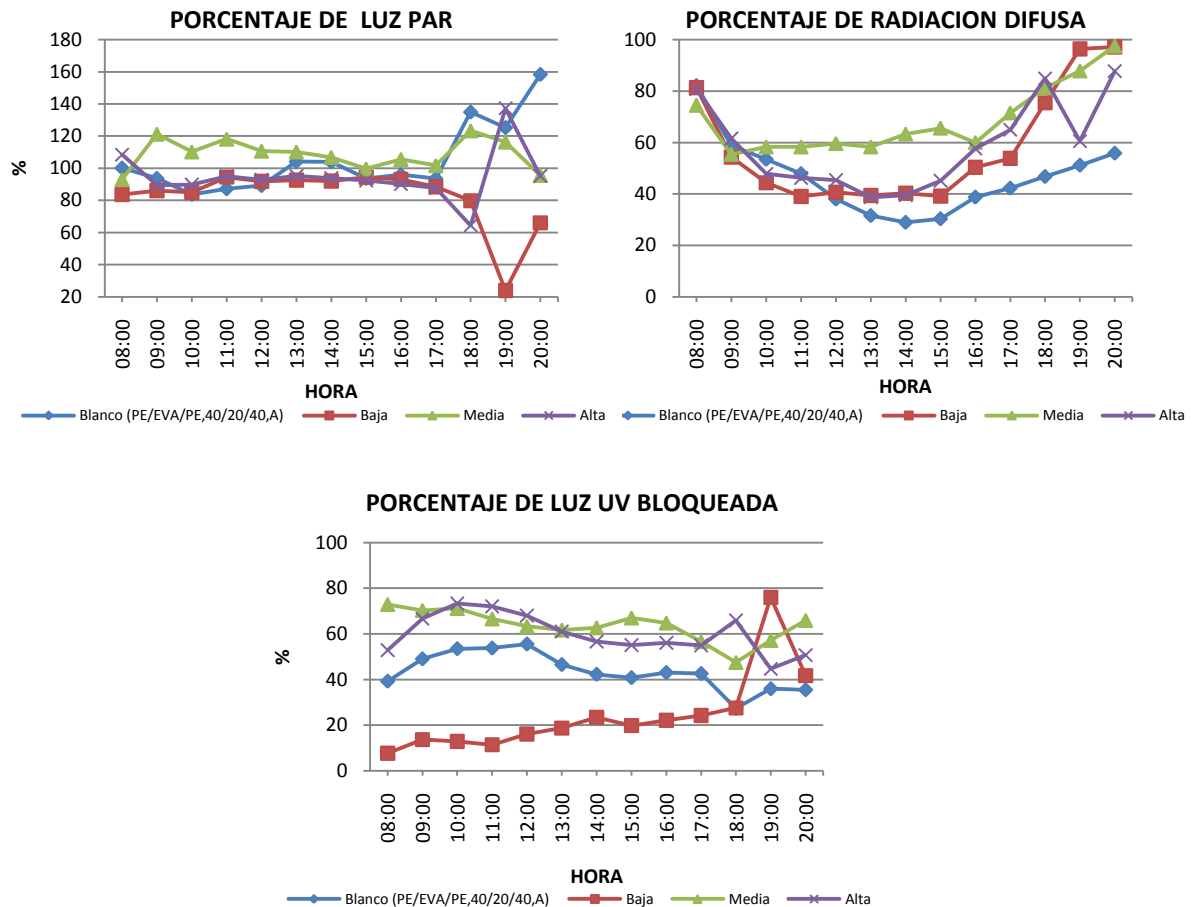


Figura 32.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie III (PE/EVA/PE,40/20/40,A)

Por un lado, se observa de los resultados de IR y del equipo Haze Garde Plus, que los valores no tienen variación con respecto a las anteriores, razón por la cual las películas así formuladas no son competitivas con las existentes en el mercado.

Por otro lado, las películas no mantienen un valor constante en cuanto al porcentaje de radiación PAR que pasa a través de ellas, solo la formulación con Alta concentración de ZnO muestra una mejora en este comportamiento y si bien los valores obtenidos son inferiores al requerido, se destaca por conservar el valor constante a lo largo de todo el día. En cuanto al bloqueo de la luz UV, de nueva cuenta, las películas con mayor contenido de ZnO (películas Media y Alta) presentan un comportamiento constante y con valores superiores al 60%. Finalmente, en cuanto a la luz difusa, el comportamiento o tendencia es semejante para todas las formulaciones, destacándose las formulaciones Media y Alta.

Esta visible mejora en las formulaciones con mayor concentración de nanopartículas de ZnO puede pensarse como consecuencia de que en esta Serie, el concentrado de nanopartículas de ZnO se encuentra disperso en una cantidad mayor de polietileno dada su formulación, con una mejor dispersión de las nanopartículas (Figura 34), lo que se refleja en un aumento en las propiedades ópticas.

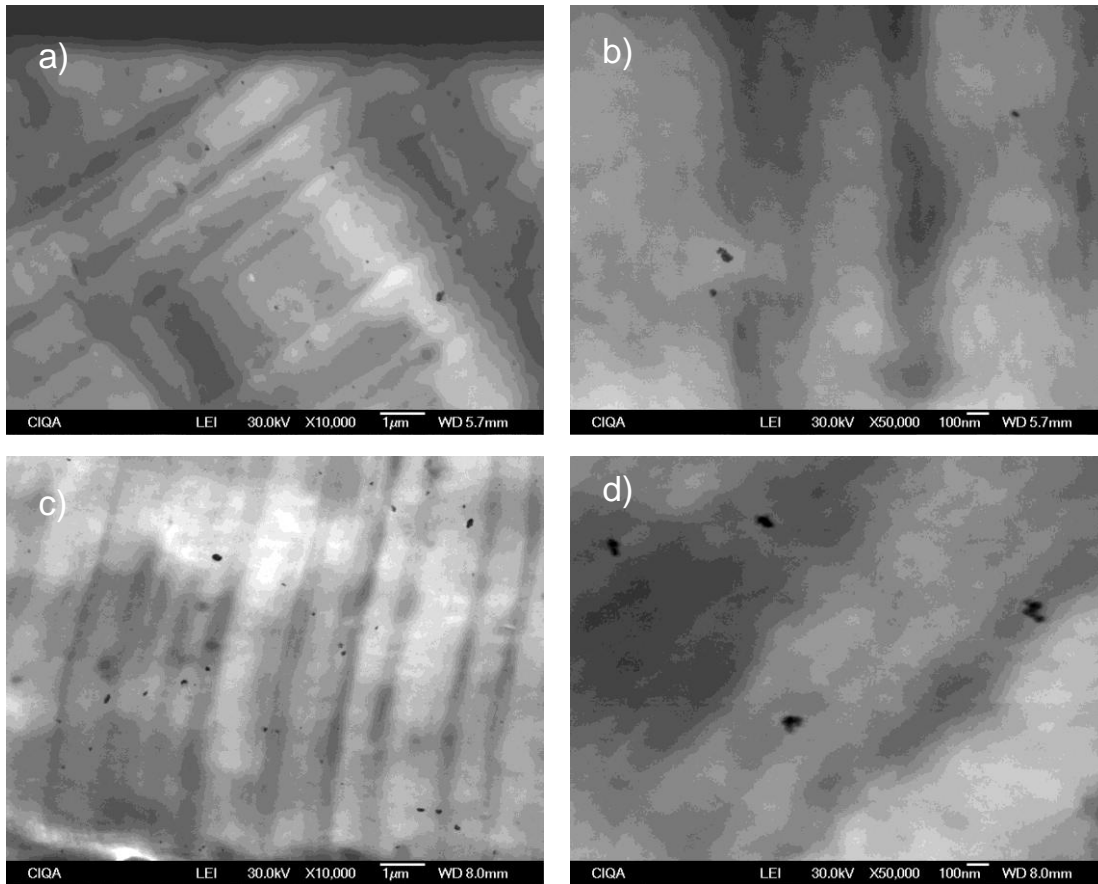


Figura 33.- Micrografías vistas por STEM de las películas Media y Alta de la Serie III (PE/EVA/PE, 40/20/40,A), a) Película Media a 10 000x, b) 50 000x, c) Película Alta a 10 000x y d) 50 000x

En cuanto a la *Serie IV* (PE-EVA,A), películas monocapa PE-EVA con la misma composición que las películas tricapa analizadas anteriormente, es decir; con 12% EVA-88% PE's, se observa en los valores de IR cercano y lejano, así como en los valores de nebulosidad, claridad y transmitancia reportados en la Tabla 29, que los valores obtenidos no son, en ningún caso, apropiados para optimizar el clima dentro del invernadero.

Tabla 29. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie IV (PE-EVA,A)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	78.9	79.3	28.24	89.56	75.44
Baja	77.3	77.9	27.22	89.48	79.48
Media	77.6	78.4	27.44	89.46	68.34
Alta	77.4	78.4	28.62	88.84	78.54

Por otro lado, y de manera semejante a las formulaciones tricapa, el mejor comportamiento hacia la radiación PAR es el de la película que no contiene ZnO, como se observa en la Figura 34, si bien la protección a la radiación UV se mejora sustancialmente en las películas que presentan nanopartículas en sus diferentes concentraciones.

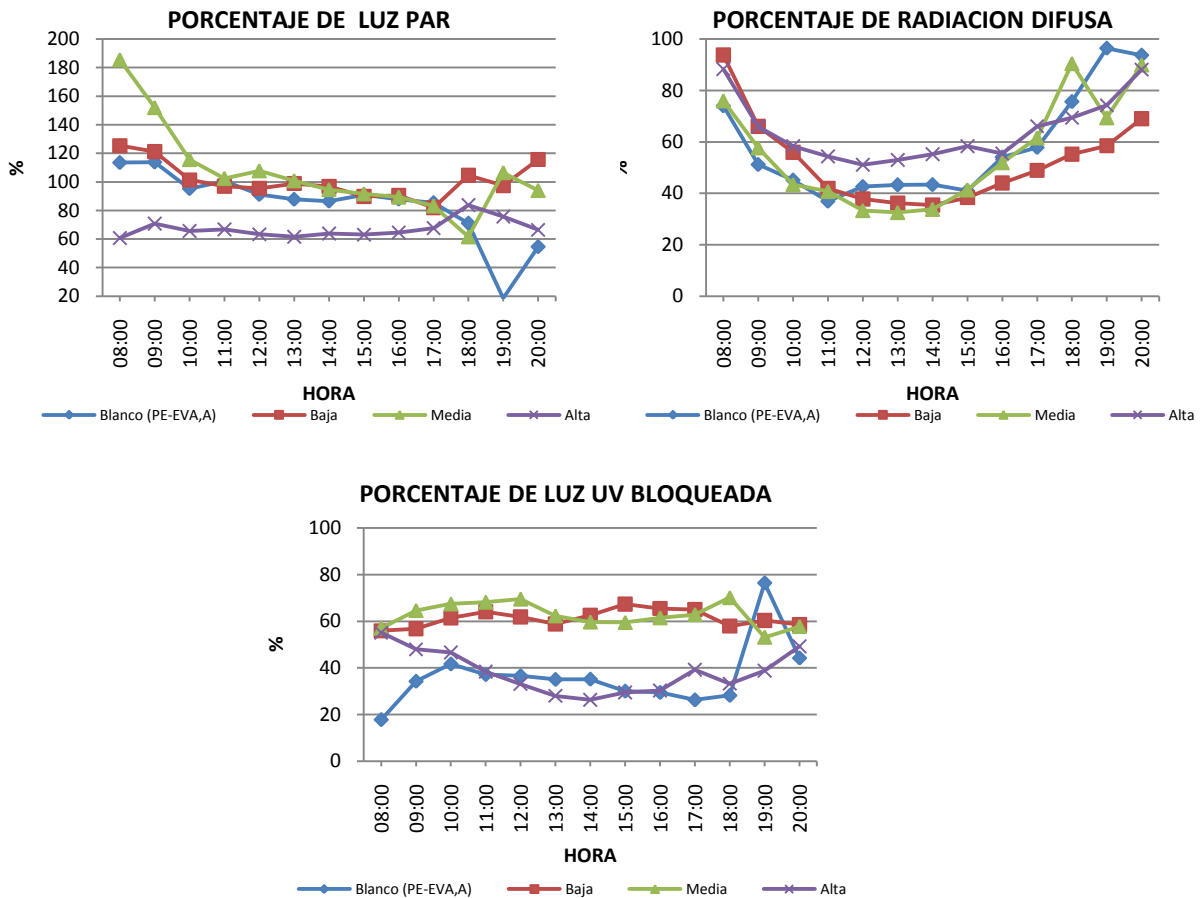


Figura 34.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie IV (PE-EVA,A)

En lo que respecta a las **Serie V (PE,A)** y **VI (PE,A,D)**, ambas series constan de películas monocapa a base únicamente de PE's, conteniendo el concentrado o masterbatch de aditivos básicos A y cuya única diferencia es la presencia del aditivo perlescente en la Serie VI. En las Tablas 30 y 31 se presentan los resultados de las evaluaciones de IR cercano y lejano, nebulosidad y transmitancia, encontrándose en el primer caso, que los valores se mantienen prácticamente constantes, sin variaciones significativas respecto a la formulación del blanco. Sin embargo, el área bajo la curva en el IR lejano y cercano para la Serie VI, permiten la obtención de películas con características refrescante, donde el área bajo la curva en el IR cercano disminuye con el contenido de nanopartículas de ZnO. Además, los valores de nebulosidad obtenidos, relacionado con la difusividad de la luz, y del orden del 60%, evitan que dentro del invernadero existan sombras, estando este valor en relación directa con el contenido de nanopartículas de ZnO. Evidentemente en la Serie VI (PE,A,D), la acción conjunta del aditivo perlescente y las nanopartículas potencian las propiedades ópticas de las películas.

Tabla 30. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie V (PE,A)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	78.9	80.7	24.00	91.04	74.70
Baja	78.2	79.6	24.42	90.90	73.26
Media	79.0	81.1	24.00	91.04	70.20
Alta	78.7	80.8	23.68	90.90	69.40

Tabla 31. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie VI (PE,A,D)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	62.3	82.1	55.34	82.74	60.74
Baja	58.1	83.1	60.68	81.16	59.86
Media	60.8	83.2	59.38	81.92	62.34
Alta	54.9	83.1	64.16	80.28	57.86

Por otro lado, en las Figuras 35 y 36, se presentan los resultados de las evaluaciones de las propiedades ópticas para ambas series. De los datos reportados en la Figura 36, se observa que todas las películas formuladas con ZnO presentan un mejor desempeño respecto al Blanco, principalmente en la radiación Difusa y el bloqueo de luz UV, si bien en el gráfico de radiación PAR todas las formulaciones tienen el mismo comportamiento, también todas tienen un valor promedio del 80%, cabe destacar que la formulación con Alta concentración de nanopartículas de ZnO (0.1% en peso) sobresale, situación que no se había presentado con ninguna de las formulaciones anteriormente obtenidas, ya sean tricapa PE/EVA/PE o monocapa con PE/EVA, debido probablemente al contenido de EVA presente en dichas formulaciones, aunado al alto contenido de vinil acetato en el EVA con lo que aumenta la transparencia en las películas. A pesar del mejor comportamiento de las películas no se alcanzan los valores establecidos como requerimientos mínimos para ser utilizadas en cubiertas para invernadero, en cuanto al bajo bloqueo de la luz UV aproximadamente el 60% se puede atribuir a que los aditivos básicos solo protegen a la película de una posible degradación sin contribuir en las propiedades ópticas de las formulaciones.

Cabe mencionar que en el bloqueo a la radiación UV, las nanopartículas juegan un papel importante en la estabilización de las moléculas de PE y demora el proceso de fotodegradación actuando como protector. El mecanismo de protección dominante es que las nanopartículas de ZnO absorben la radiación UV y reducen la intensidad de UV que puede promover la oxidación de las cadenas de PE.^{97,98}

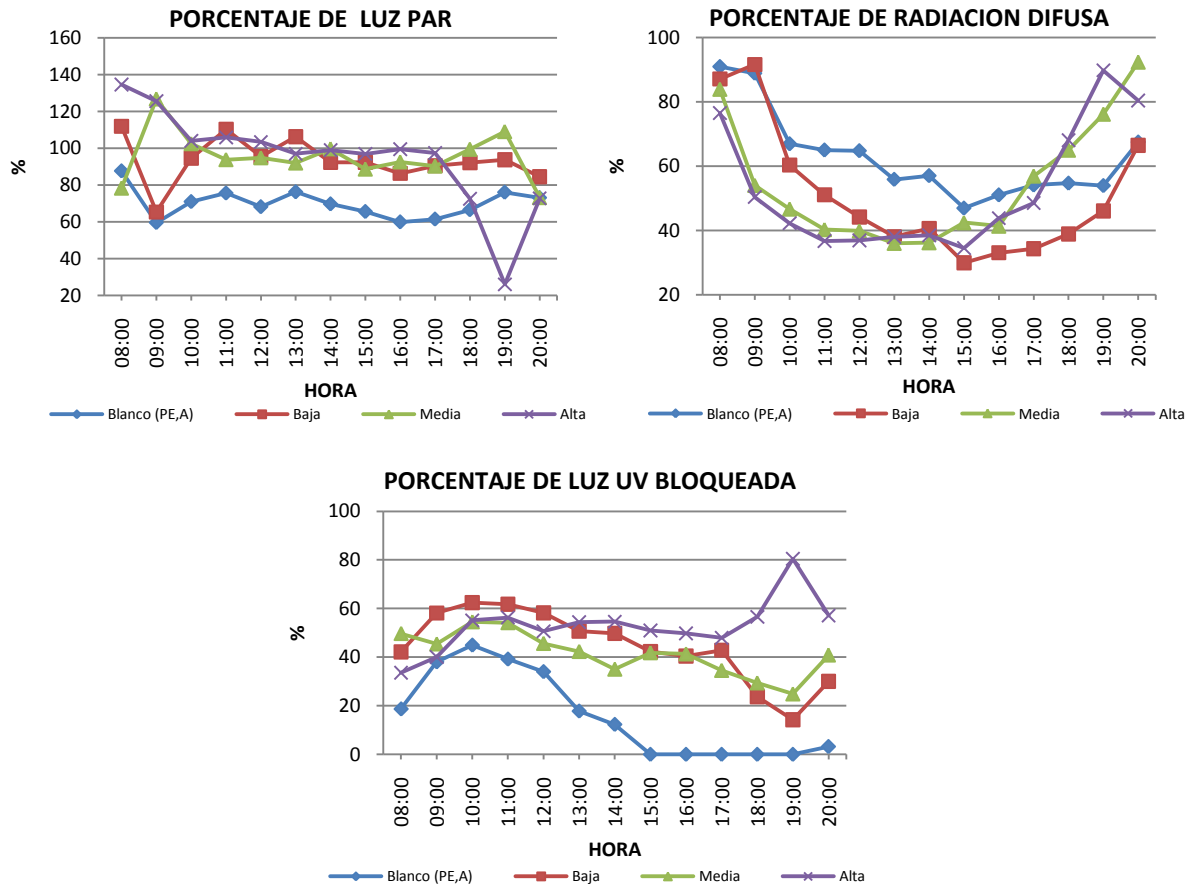


Figura 35.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie V (PE,A)

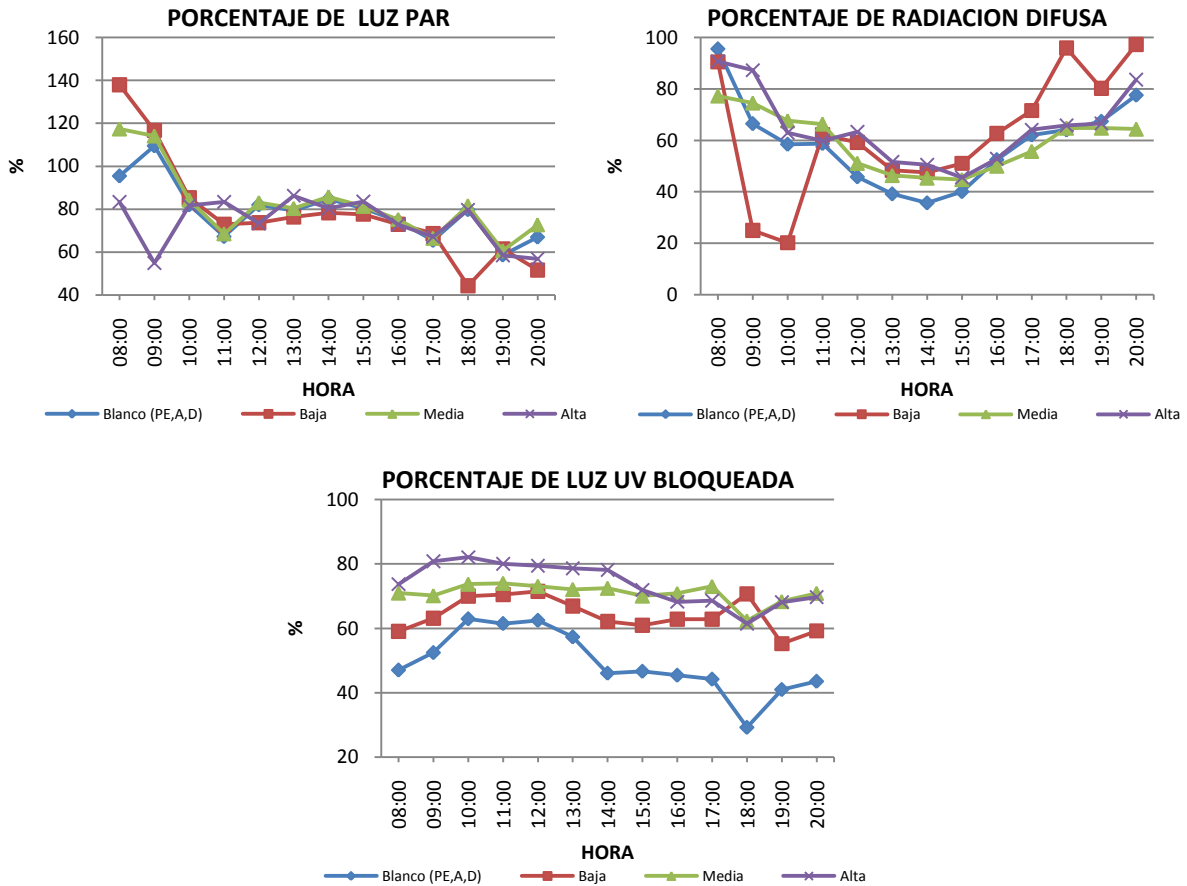


Figura 36.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie VI (PE,A,D)

Sin embargo, en las películas que presentan el aditivo perlescente (Serie VI), los resultados obtenidos (Figura 36) en cuanto a radiación difusa, si bien ligeramente por debajo de lo esperado, conjuntamente con valores de luz PAR cercanos a los buscados y constantes durante la mayor parte del día (valores superiores al 80%) y bloqueo de luz UV muy buenos (del orden del 80%), hacen de estas películas buenas candidatas para ser utilizadas como cubierta de invernaderos.

De nueva cuenta, el aditivo perlescente, el cual es en sí un pigmento, junto con la capacidad de actuar el ZnO como filtro inorgánico, absorbiendo longitudes de onda de hasta 380 nm, potencian su actividad, resultando en películas con muy buenas propiedades ópticas, del orden de las requeridas para la aplicación buscada. Además, el aumento en propiedades ópticas puede atribuirse también a una buena dispersión de las nanopartículas

en la matriz de PE como se observa en la Figura 38, donde existe una buena distribución de las nanopartículas de ZnO con muy pocos aglomerados de aproximadamente 100nm.

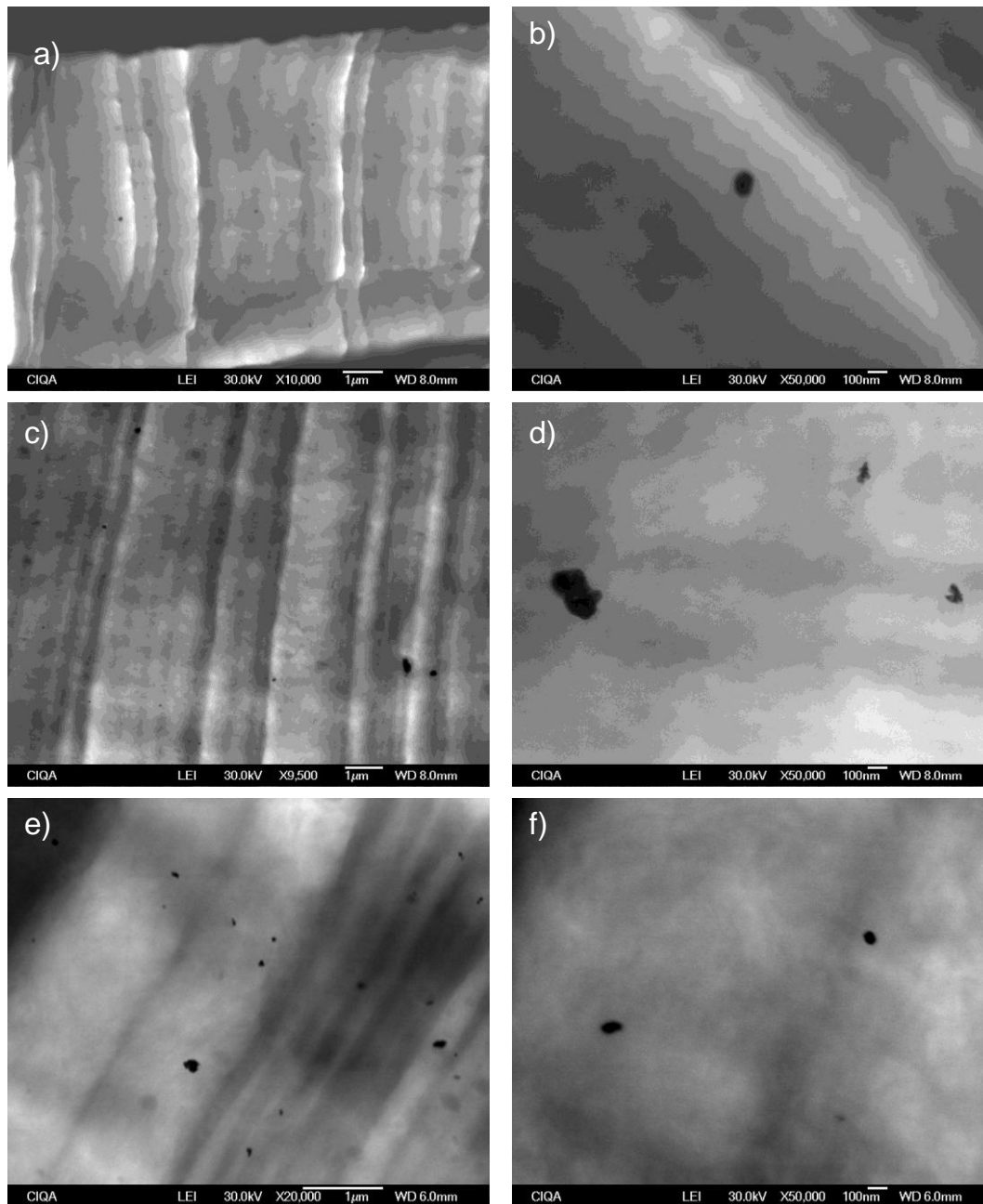


Figura 37.- Micrografías vistas por STEM de la formulación Baja : a) 10 00x, b) 50 000x, Media c) 9 500x, d) 50 000x y Alta Serie VI (PE,A,D) e) 20 000x y f) 50 000x

Analizando la *Serie VII (PE,B)*, películas monocapa de PE conteniendo en su formulación una mezcla de estabilizadores de luz UV, un HALS diseñado para aplicaciones en plasticulatura y un UVA, con diferentes concentraciones de ZnO, los resultados de las correspondientes propiedades ópticas se presentan en la Tabla 32. Puede observarse, de los valores reportados que tanto los valores de IR cercano y lejano son altos, fuera de lo requeridos, al igual que los valores de nebulosidad y claridad.

Tabla 32. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie VII (PE,B)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	77.5	82.0	24.46	90.88	55.08
Baja	78.8	81.9	25.58	90.90	61.46
Media	79.0	80.7	24.12	90.76	63.36
Alta	78.8	82.1	22.84	90.96	72.00

Por otro lado, de los valores de propiedades ópticas evaluadas en campo (Figura 38) se observa un comportamiento más homogéneo en todas las propiedades, donde de manera análoga a lo observado en otras series, el bloqueo de luz UV disminuye con el aumento en el contenido de ZnO, si bien para la película Alta concentración con 0.1% de ZnO, se presenta un bloqueo superior al 70%, que es el valor mínimo buscado.

Sin embargo, la película Blanco, sin contenido de ZnO, presenta el más alto bloqueo a la luz UV manteniéndose un valor mayor al 90%. Esto indicaría en principio, que no existe un sinergismo entre los aditivos del masterbatch B y las nanopartículas de ZnO.

Asimismo, en todos los casos, la radiación difusa sufre un detrimento alrededor del mediodía (valores del orden del 20%) lo cual puede atribuirse a que los estabilizadores empleados en estas formulaciones son destinados principalmente a mejorar el desempeño de la película ante la radiación UV y a prolongar la vida útil de las películas a la intemperie.

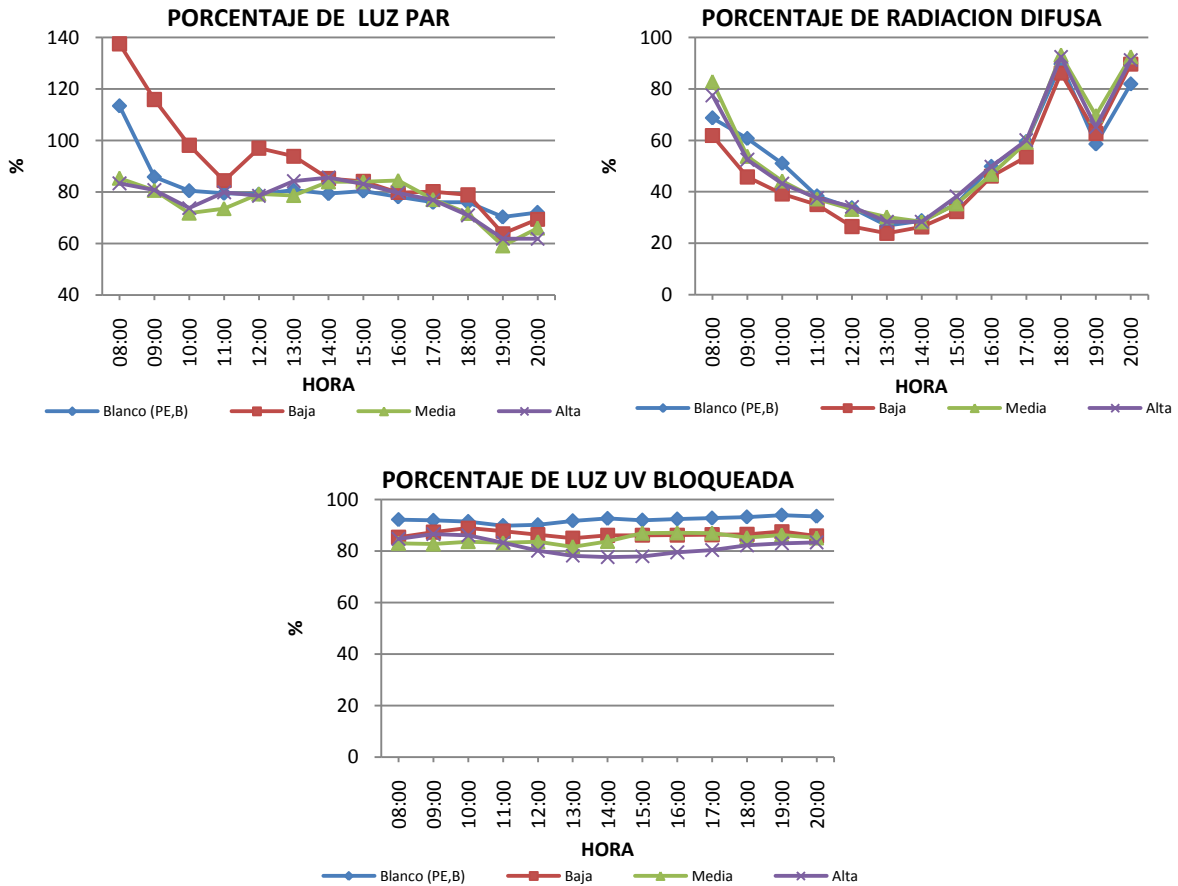


Figura 38.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie VII (PE,B)

Por último, en la Serie VIII (PE,C), son películas monocapa de PE con una mezcla de aminas impedidas y diferentes aditivos para estabilización UV y térmica, puede destacarse la película Alta concentración (Tabla 33), la cual presenta por un lado, los valores más bajos de IR cercano, ligeramente más bajos que en las series anteriores sin ser cambios muy significativos y por otro, los más altos valores en el IR lejano, con valores ligeramente más altos de nebulosidad con respecto a los registrados por la mayoría de las series lo que significa una mejor difusividad de la luz visible dentro del invernadero, sin que haya además grandes pérdidas de calor.

Por otro lado, en este conjunto de películas se puede apreciar de manera clara el efecto de mejora en las propiedades ópticas de las películas, con la adición de nanopartículas de ZnO (Figura 39). Así, la película Alta, con un 0.1% de ZnO presenta un

30% de incremento en cuanto a la transmisión de la radiación de la luz PAR, en comparación con el Blanco y el mejor desempeño en cuanto a la protección UV, con aumentos del orden del 40 % con respecto al Blanco de esta serie.

Tabla 33. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus correspondientes a la Serie VIII (PE,C)

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
Blanco	76.3	80.7	32.78	89.92	66.42
Baja	76.6	81.2	33.24	89.80	65.76
Media	76.3	82.5	33.80	89.58	55.24
Alta	75.5	89.9	36.74	89.54	50.60

Por último, todas las formulaciones presentan una mayor estabilidad hacia la radiación de luz Difusa y la formulación Alta concentración se mantiene justamente en el valor requerido mostrando un valor promedio del 70%.

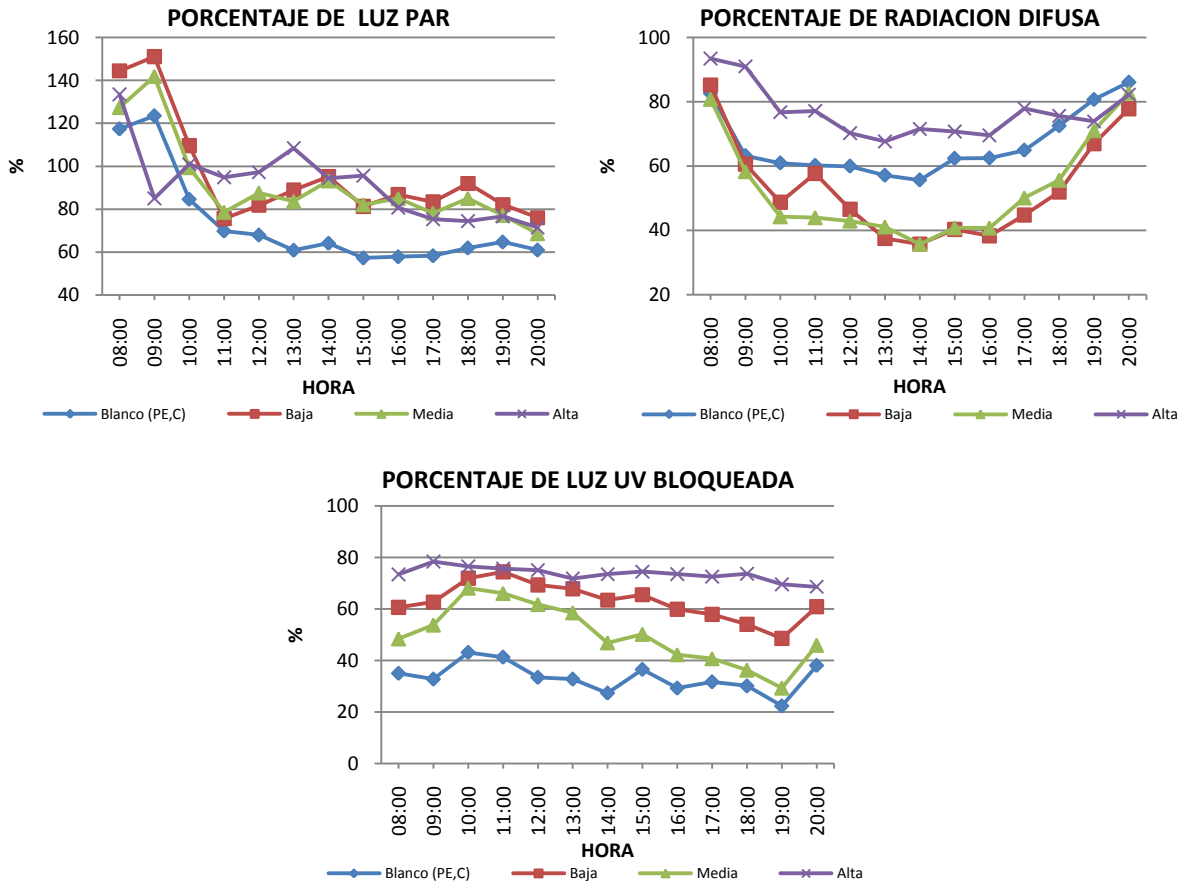


Figura 39.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones correspondientes a la Serie VIII (PE,C)

De lo anterior, puede establecerse que para esta serie, la película Alta concentración presenta las mejores propiedades ópticas, y en la Figura 40 se puede observar una distribución homogénea de las nanopartículas de ZnO en la matriz, con la presencia de muy pocos aglomerados con tamaños ≤ 100 nm, lo que contribuye a la mejora observada en las propiedades.

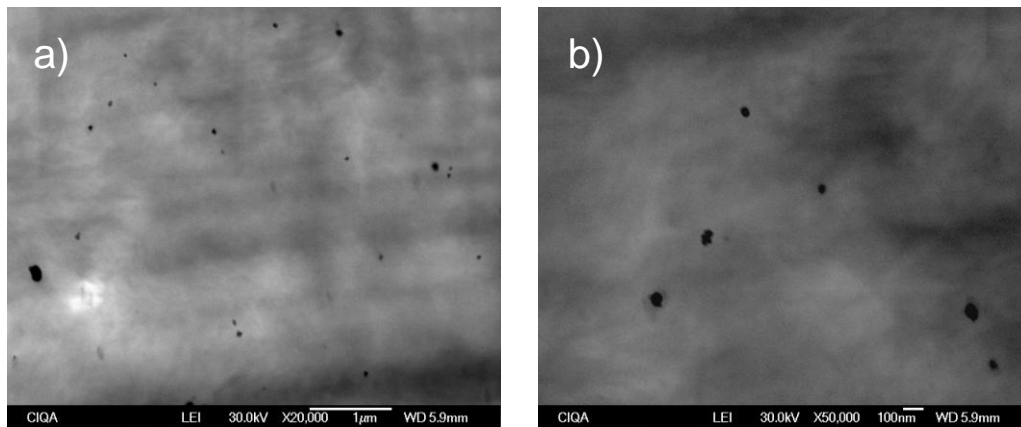


Figura 40.- Micrografías por STEM de la película Alta concentración de la Serie VIII (PE,C) vista a: a) 20 000x y b) 50 000x

De las evaluaciones ópticas realizadas sobre las 32 formulaciones pertenecientes a las Series I a la VIII, se seleccionaron 4 películas en base a su desempeño: la formulación de la película Alta concentración de la Serie VI y Alta concentración de la Serie VIII, (a la mayor concentración de nanopartículas de ZnO, es decir; 0.1% en peso), y los respectivos Blancos, como muestras testigos o de referencia, todas ellas fueron producidas a nivel semi-industrial para la instalación de microtúneles y su evaluación en el desarrollo de cultivo de calabacín híbrido. Estos resultados serán presentados en secciones posteriores.

Por otro lado, dado que los mejores resultados fueron los obtenidos con la Serie VI y VIII a la mayor concentración de nanopartículas de ZnO, se realizaron 4 formulaciones adicionales (Tabla 34), formulaciones 0.2% (PE,A,D), 0.3% (PE,A,D), 0.2% (PE,C) y 0.3% (PE,C). Las dos primeras con la misma formulación base de la serie VI y las dos últimas correspondientes a la serie VIII.

Tabla 34. Formulaciones adicionales a mayor concentración de nanopartículas de ZnO

<i>Formulación</i>	<i>Composición</i>	<i>Contenido de ZnO (%)</i>
0.2% (PE,A,D)	PE/Masterbatch A/Masterbatch D / Masterbatch E	0.2
0.3% (PE,A,D)	PE/Masterbatch A/Masterbatch D / Masterbatch E	0.3
0.2% (PE,C)	PE/Masterbatch C	0.2
0.3% (PE,C)	PE/Masterbatch C	0.3

Los resultados de IR cercano, IR lejano y del equipo Haze Garde Plus de estas nuevas formulaciones se presentan en la Tabla 35, donde puede observarse que si bien la combinación de los valores de IR cercano y lejano permiten que estas películas puedan actuar como cubiertas refrescantes, no superan a las obtenidas con 0.1% de nanopartículas de ZnO. El mismo comportamiento se observa en cuanto a los valores de nebulosidad.

Tabla 35. Resultados de IR cercano, IR lejano y del Haze Garde Plus para formulaciones con 0.2 y 0.3% en peso de nanopartículas de ZnO

Muestra	IR cercano (%área)	IR lejano (%área)	Nebulosidad (%)	%Transmitancia (%)	Claridad (%)
0.2% (PE,A,D)	62.0	79.9	52.96	83.64	52.02
0.3% (PE,A,D)	57.0	80.1	55.98	82.4	51.08
0.2% (PE,C)	71.6	75.5	35.46	89.72	54.16
0.3% (PE,C)	69.1	75.0	37.2	89.32	62.36

En la Figura 41 se presenta el comportamiento de dichas formulaciones a la radiación PAR, luz Difusa y bloqueo de luz UV.

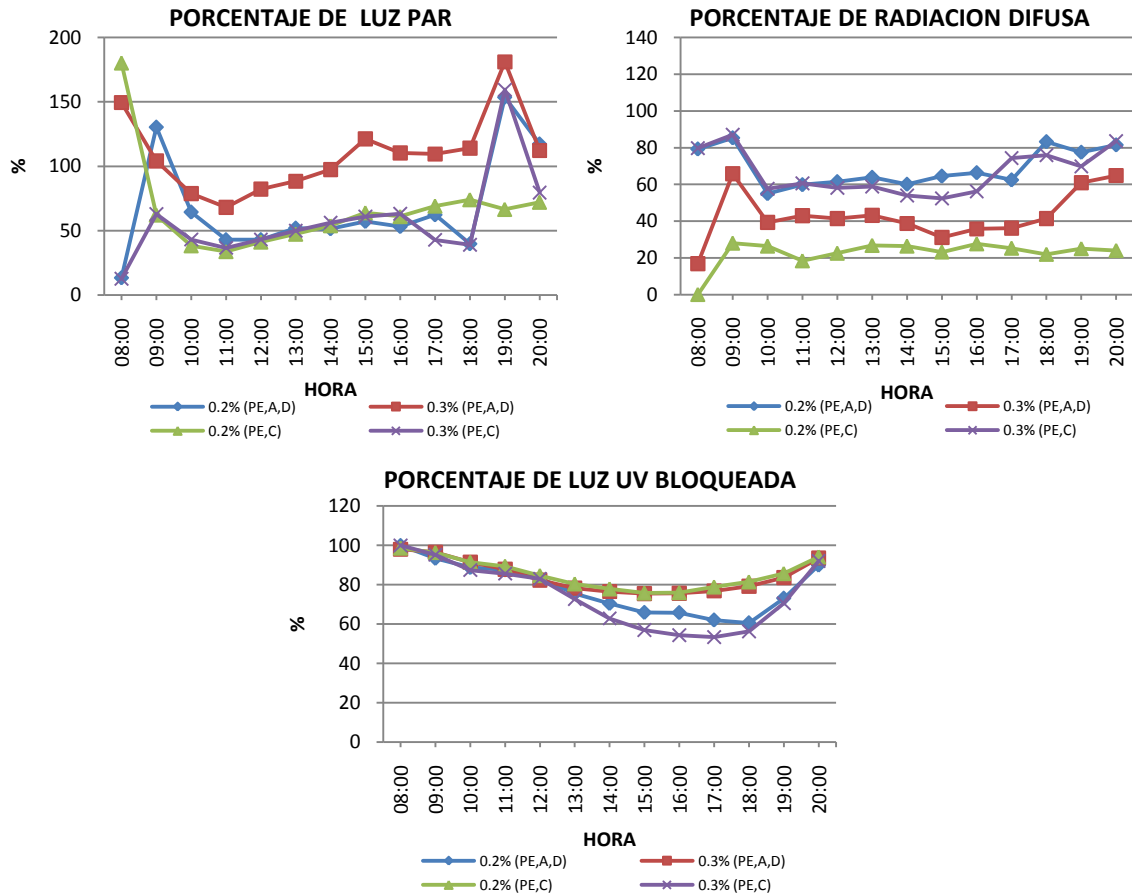


Figura 41.- Comparativo de porcentajes de Radiación PAR, UV y Difusa durante 12h de evaluación para las formulaciones 0.2 y 0.3% de concentración de ZnO

De los resultados de la Figura 41, se observa que solo la película 0.3% (PE,A,D) muestra propiedades de acuerdo a lo esperado en cuanto a radiación de luz PAR y luz UV. Sin embargo, los valores de luz Difusa están muy por debajo de lo requerido. Estos resultados concuerdan con los reportados Ammala⁹⁹ quien reporta que el ZnO presenta un mejor desempeño cuando se encuentra en concentraciones menores o iguales a 0.1%, fundamentalmente cuando se utiliza en conjunto con aditivos del tipo de aminas impedidas, dando lugar a un sinergismo que conlleva a la mejora de las propiedades ópticas.

En lo que concierne a la dispersión de las nanopartículas en estas películas, en la Figura 42 se muestran las micrografías correspondientes a las películas 0.2 y 0.3% (PE,A,D), donde se observa una muy buena distribución del ZnO y una dispersión, con la existencia de algunos pequeños aglomerados ≤ 100 nm.

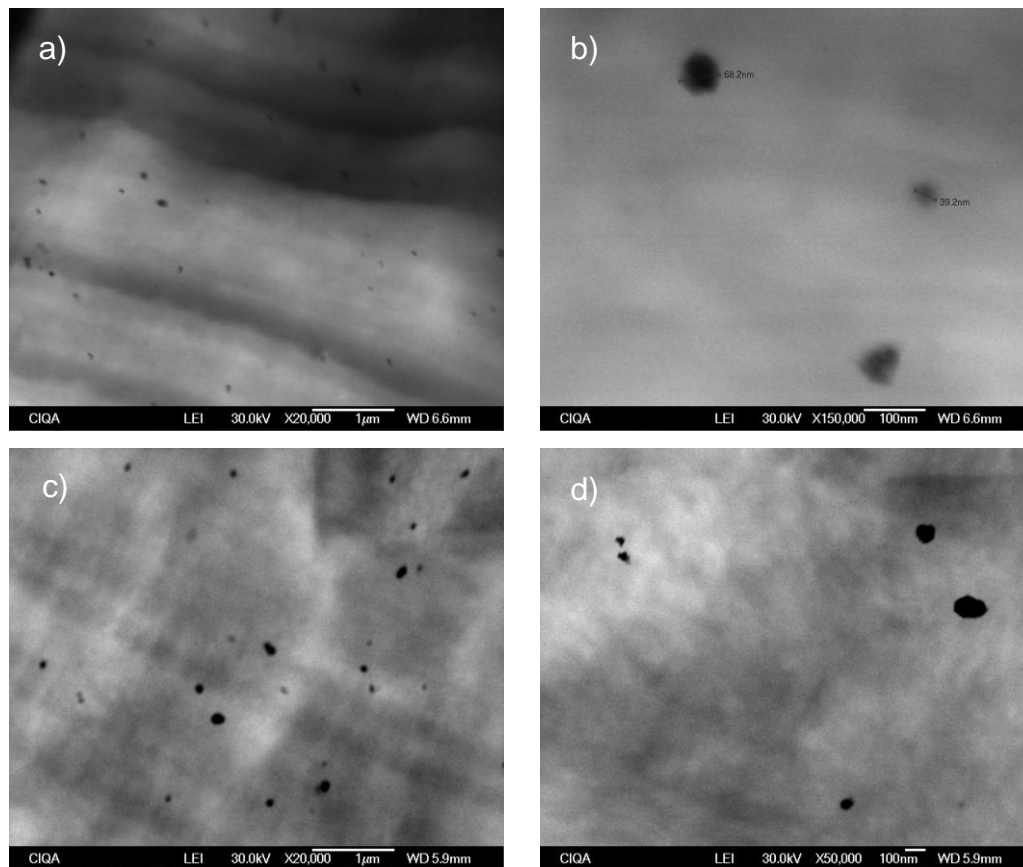


Figura 42.- Micrografías vía STEM para la película 0.2% (PE,A,D): a) 20 000x, b) 150 000x, película 0.3% (PE,A,D): c) 20 000x y d) 50 000x

Por su parte, en la Figura 43 se muestran las micrografías correspondientes a las películas 0.2 y 0.3% (PE,C), donde si bien existe también una buena distribución y dispersión, la mejora en propiedades ópticas no es tan significativa, incluso llega a ser menor o igual que las formulaciones con un 0.1% de ZnO.

Por lo anterior, se demuestra que bajo las mismas condiciones de procesado, la máxima carga con la cual se logran mejoras en las propiedades ópticas se alcanza con el 0.1% de nanopartículas de ZnO.

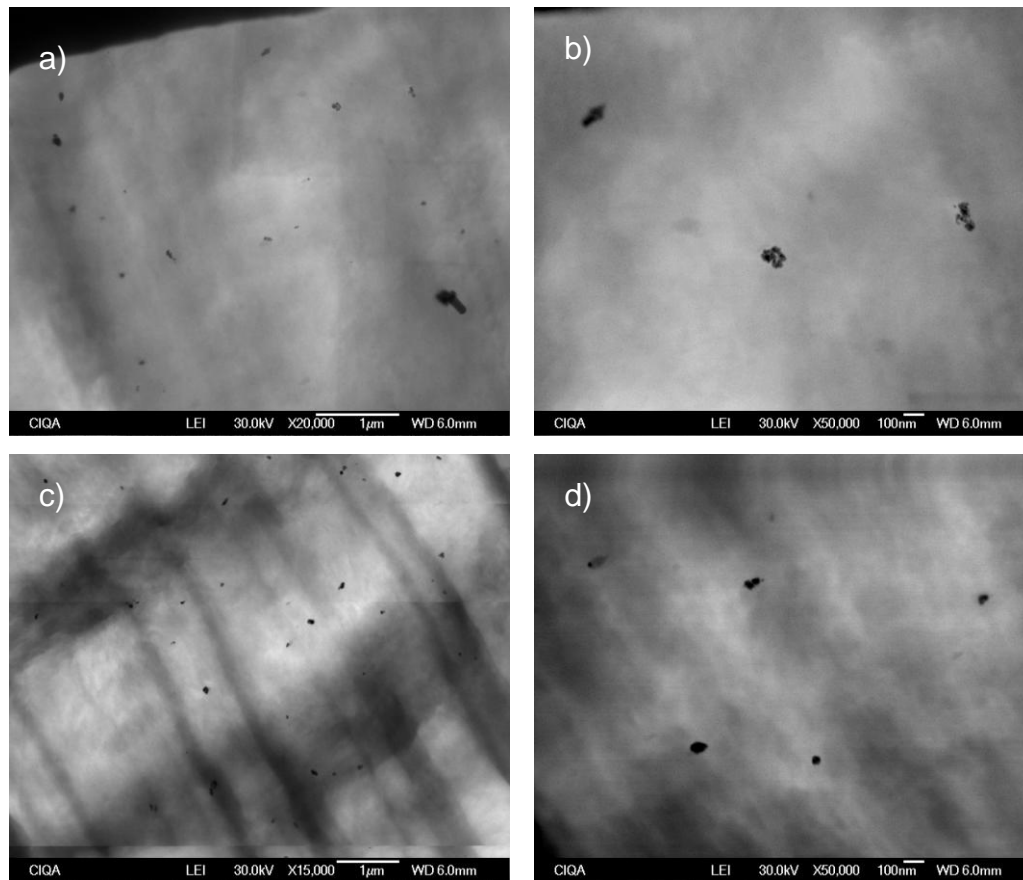


Figura 43.- Micrografías de la película 0.2% (PE,C): a) 20 000x, b) 50 000x y de la película 0.3% (PE,C): c) 15 000x y d) 50 000x

6.4.- Evaluación de Propiedades Mecánicas

La evaluación de las propiedades mecánicas es una manera de comprobar que las películas tienen la capacidad de resistir los embates de la intemperie como por ejemplo, fuertes vientos, borrascas, granizo y nieve. Para ello, se determinaron las siguientes propiedades mecánicas:

6.4.1.- Resistencia Al Impacto Por Caída libre de Dardo

En cuanto a la resistencia al impacto por caída libre de dardo de las diferentes formulaciones (las 4 seleccionadas del estudio preliminar y las 4 adicionales a mayor contenido de ZnO) se presentan en la Tabla 35.

Tabla 36. Resultados de Resistencia al Impacto por caída libre de Dardo

Formulación	Composición	Contenido de ZnO (%final)	Espesor (mil)	Peso (g)
Blanco	PE/Masterbatch A y D	0	7.02	453
Alta	PE/Masterbatch A, D y E	0.1	7.40	420
0.2%	PE/Masterbatch A, D y E	0.2	6.36	492
0.3%	PE/Masterbatch A, D y E	0.3	6.75	462
Blanco	PE/Masterbatch C	0	6.60	336
Alta	PE/Masterbatch C y E	0.1	6.56	402
0.2%	PE/Masterbatch C y E	0.2	6.50	369
0.3%	PE/Masterbatch C y E	0.3	6.65	381

Según la norma española UNE-EN 13206¹⁰⁰ una película destinada para su uso como cubierta de invernadero con espesor de 7.2 mil o mayor, necesita resistencia mínima al impacto de 350 gramos. Por otro lado, la resistencia al impacto está determinada por el espesor y la homogeneidad de éste a largo de la película, donde la variación de espesores fue mucho menor en las formulaciones con 0.2 y 0.3%. Sin embargo, si bien se aprecia que las nanopartículas tienen un efecto de reforzamiento, se observa que los valores alcanzan un máximo en la concentración de 0.2% y luego decaen, destacándose las formulaciones 0.1 y 0.2% por presentar alta resistencia al impacto a menores espesores, desatancándose las películas que contienen ZnO mantienen un valor mayor que el Blanco.

Se sabe que la incorporación de partículas metálicas nanométricas en una matriz polimérica mejora algunas de sus propiedades entre ellas las mecánicas, sin embargo en determinadas ocasiones las nanopartículas tienden a aglomerarse, conduciendo entonces a un detrimento en las propiedades mecánicas del nanocompuesto. Por otro lado, el comportamiento presentado por las películas evaluadas, de acuerdo a lo reportado por J. Krueenate y colaboradores⁹⁸ quienes en una matriz polimérica de polipropileno incorporaron ZnO nanométrico, puede atribuirse también a que las películas que contienen el óxido metálico cuando tienen buenas interacciones entre las nanopartículas y la matriz de polietileno incrementan su resistencia tensil y a otros esfuerzos, presentando entonces mayor resistencia al impacto.

6.4.2.- Resistencia de Elongación a la Ruptura

La carga que soporta el material antes de registrar la cedencia o resistencia tensil para las formulaciones con contenido de 0.1, 0.2 y 0.3% de nanopartículas de ZnO y sus correspondientes blancos, se presentan en las Tablas 37 y 38 en dirección máquina y dirección transversal, respectivamente.

La norma española UNE-EN 13206 estipula que el valor mínimo aceptado respecto a la Resistencia Tensil, para películas con un espesor de 7.2 mil, son 16 MPa y en Elongación, 400% en dirección máquina y transversal. De los datos reportados en las Tabla 37 y 38, todas las películas sobrepasan el valor requerido, sobresaliendo las formulaciones Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C) con los valores mayores de % Elongación, mientras que para concentraciones de 0.2 y 0.3% de nanopartículas de ZnO, los valores registrados son menores con respecto al Blanco.

De igual manera en los resultados de la prueba de tensión- elongación en dirección transversal, las 8 formulaciones exhiben valores muy por encima de los establecidos en la norma española.

Tabla 37. Resistencia tensil y porcentaje de elongación registrado en las formulaciones durante la prueba de Tensión, evaluadas en dirección máquina

Formulación	Espesor (mil)	Resistencia Tensil (MPa)	Elongación (%)
Blanco (PE,A,D)	5.52	29.11	706
Alta (PE,A,D)	8.02	27.10	711
0.2% (PE,A,D)	6.44	25.30	617
0.3% (PE,A,D)	6.96	28.02	683
Blanco (PE,C)	6.84	27.33	680
Alta (PE,C)	7.14	28.53	711
0.2% (PE,C)	6.52	28.26	656
0.3% (PE,C)	6.38	26.81	640

Tabla 38. Resistencia Tensil y %Elongación registrado en las formulaciones durante la prueba de Tensión, evaluadas en dirección transversal

Formulación	Espesor (mil)	Resistencia Tensil MPa	Elongación (%)
Blanco (PE,A,D)	5.92	29.33	721
Alta (PE,A,D)	8.30	27.52	719
0.2% (PE,A,D)	6.86	26.68	735
0.3% (PE,A,D)	6.80	27.17	746
Blanco (PE,C)	6.58	29.38	777
Alta (PE,C)	6.72	28.39	739
0.2% (PE,C)	6.30	26.00	656
0.3% (PE,C)	6.10	26.81	678

El hecho que la presencia de nanopartículas de ZnO en las diferentes formulaciones reduzca el esfuerzo tensil en la cedencia e incremente el porcentaje de Elongación, se atribuye precisamente a la dureza que imparte la adición del ZnO por ser un óxido metálico.

Por otro lado, sugiere que la interacción interfacial entre las nanopartículas de ZnO y la matriz polimérica de PE es lo bastante fuerte como para retardar el esfuerzo de corte masivo a lo largo de la dirección de la carga tensil, llegando a un límite de 0.1%, donde se obtuvieron los valores más altos de resistencia tensil y de porcentaje de Elongación (Tabla 37).

6.4.3.- Resistencia al Rasgado

Otra de las propiedades mecánicas evaluadas fue la resistencia al rasgado, si bien en la norma española no estipula ningún valor para esta propiedad, la norma mexicana NMX-E-114-CNCP-2006³ debe presentar un valor mínimo de resistencia al rasgado para películas utilizadas en invernaderos con duración de 2 años de 2.10 Kg/mm. De los datos reportados en la Tabla 39 para las formulaciones evaluadas, se observa que todas las formulaciones cumplen con el valor requerido, sobresaliendo las formulaciones que contienen un 0.2% de nanopartículas de ZnO 0.2% (PE,A,D) y 0.2% (PE,C).

Por otro lado, la evaluación de dicha propiedad, pero en dirección transversal, debe presentar, según la norma antes mencionada, un valor mínimo de Resistencia al Rasgado de 2.04 Kg/mm. Los valores obtenidos de esta prueba y reportados en la Tabla 39, demuestran claramente que las formulaciones cumplen satisfactoriamente con este requerimiento, las

películas que exhiben mejores resultados son, de manera semejante, las películas 0.2% (PE,A,D) y 0.2% (PE,C).

Contenidos superiores, del orden del 0.3% en peso, producen detrimentos en esta propiedad.

Tabla 39. Resistencia al Rasgado en dirección máquina y en dirección transversal

Formulación	Resistencia al Rasgado (dirección máquina) (kg/mm)	Resistencia al Rasgado (dirección transversal) (kg/mm)
Blanco (PE,A,D)	11.45	11.08
Alta (PE,A,D)	11.22	11.04
0.2% (PE,A,D)	13.96	13.54
0.3% (PE,A,D)	12.16	12.75
Blanco (PE,C)	12.73	11.81
Alta (PE,C)	11.24	10.59
0.2% (PE,C)	13.54	13.22
0.3% (PE,C)	12.18	12.86

6.4.4.- Intemperismo Acelerado

Para finalizar la evaluación de propiedades mecánicas se realizó la prueba de intemperismo acelerado. Los resultados se presentan en la Figura 45, donde se observa, de manera similar a lo reportado por Rui Yang y colaboradores,¹⁰¹ que en la mayoría de las formulaciones existe un efecto retardante en lo que se refiere al tiempo en que comienza la degradación. Asimismo, para la película Blanco (PE,A,D) los valores disminuyen un 20-30% aproximadamente, mientras que las películas Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C) el % de elongación no se ve disminuido, solo hay ciertas diferencias donde dicha variación es consecuencia principalmente, de la variación en el espesor de las películas. En las formulaciones 0.2% (PE,A,D) y 0.3% (PE,C) las propiedades decaen en 50% en cuanto a la propiedad de elongación y solo en la película 0.2% (PE,C) conteniendo el masterbatch C y 0.2 % de nanopartículas de ZnO, los valores se mantienen estables.

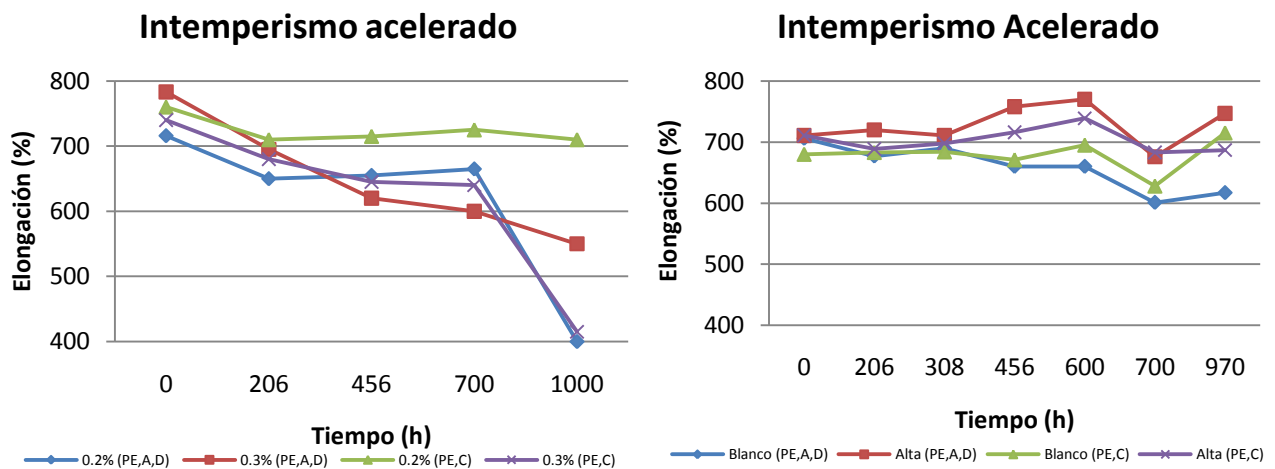


Figura 44.- Intemperismo acelerado evaluado hasta las 1000 h, bajo condiciones extremas: ciclo de 8 h de radiación UV-B a 70°C y 4 h de humedad a 50°C

De acuerdo a todos los resultados presentados hasta aquí, resulta de nueva cuenta que las formulaciones que contienen 0.1% de nanopartículas no solo superan las condiciones mínimas estipuladas en la norma española en cuanto a propiedades mecánicas, sino que además, económicamente presentan ventajas competitivas respecto a las formulaciones con mayor contenido de ZnO.

6.5.- Análisis comparativo de las mejores películas obtenidas con los correspondientes blancos de referencia: Mecanismo de acción de las nanopartículas de ZnO

Las mejores formulaciones analizadas Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C), fueron comparadas en cuanto al comportamiento hacia el bloqueo de Luz UV, con una película de referencia o Blanco PE's, la cual corresponde a una mezcla de PE's y otra 0.1 PE's (Figura 45) que corresponde a una mezcla de polietilenos con 0.1% de nanopartículas de ZnO sin ningún otro aditivo.

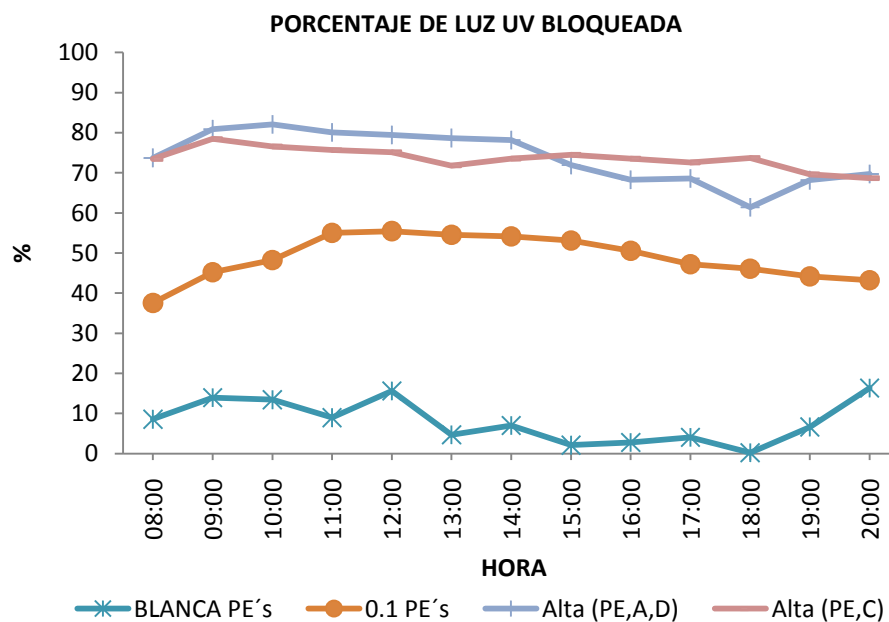


Figura 45.- Comparativo de porcentajes de luz UV bloqueada, durante 12h de evaluación para diferentes películas base PE.

En el gráfico de la Figura 45 se observa claramente el mejoramiento en el bloqueo de luz UV, del orden del 50%, para las películas de polietileno en presencia únicamente de las nanopartículas del ZnO, mientras que en las películas donde además se presentan diferentes aditivos estabilizadores de luz UV, la mejora corresponde al 70-80%.

Uno de los mecanismos que explica la acción de las nanopartículas de ZnO al bloqueo UV es aquel que se describe a continuación.

La absorción de un fotón en un semiconductor, como es el ZnO, genera una transición interbanda (Figura 46) el cual provoca que un electrón excitado viaje de la banda de valencia a la banda de conducción junto con la formación de un hueco por la ausencia de él mismo en la banda de valencia. El mecanismo mediante el cual el ZnO elimina esta energía es principalmente mediante emisiones de luz en el rango UV y visible. Las dos bandas de emisión compiten entre sí y mientras que una fuerte luminiscencia de UV usualmente coexiste con una bastante débil emisión visible, una intensa emisión visible contiene una baja luminiscencia UV.

P. Kumbhakar y colaboradores¹⁰² reportaron que la variación de la posición energética de un máximo de ambas bandas de emisión de luz visible y UV está en función

del tamaño de las partículas, la emisión de luz visible de las partículas nanocrystalinas de ZnO es debido a la transición de un electrón foto-generado desde la banda de conducción a huecos más profundos provocados por vacancias de oxígeno.¹⁰³

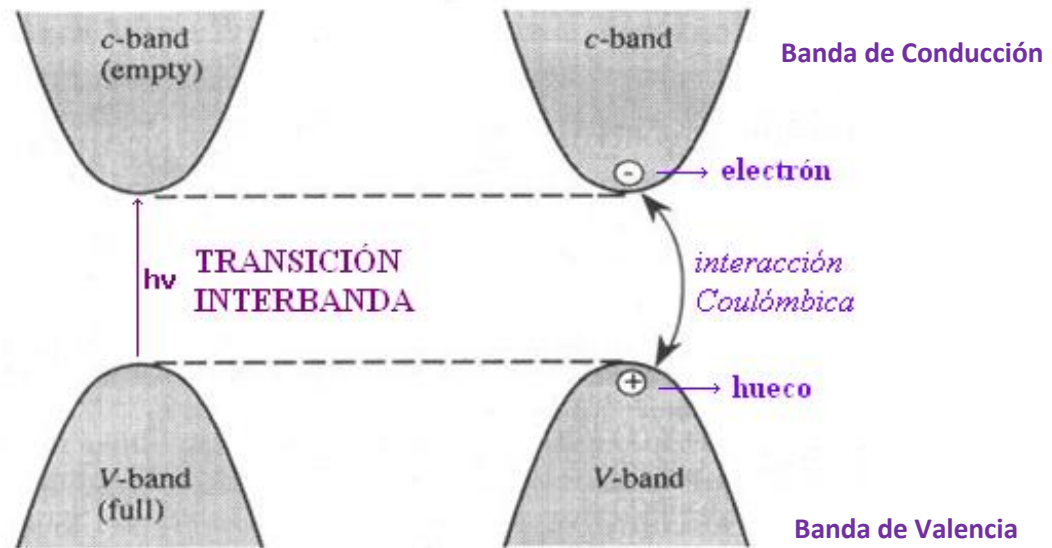


Figura 46.- Transición Interbanda del ZnO

Ambos procesos de emisión de luz UV y luz visible compiten entre ellos, lo cual significa que el proceso de emisión de luz envuelve un paso en el cual el hueco foto-generado es atrapado eficientemente en algún lugar de la partícula. La velocidad de atrapamiento debería ser mucho más rápida que la velocidad de recombinación radiativa de la emisión de transición de banda. Debido a la gran relación de la superficie-volumen de las partículas de ZnO, puede esperarse un eficaz atrapamiento de los huecos foto-generados en los sitios de la superficie de las nanopartículas. Un probable candidato para atrapar u ocupar las vacancias son los iones de O^{2-} de la superficie. Al atraparse, en este caso en particular, el O_2 generado de la fotodegradación de las películas, se disminuye el proceso fotodegradativo, confiriéndole entonces mayor tiempo de vida a las películas.

Un modelo de relajación de las partículas de ZnO foto-excitadas puede ser: (1) Emisión de transición interbanda, (2) Captura de la emisión y (3) Una recombinación no radiativa¹⁰²⁻¹⁰⁴. Un paso alternativo es que los hoyos o vacíos atrapados en la superficie creen un túnel en la partícula para recombinarse con un electrón localizado en una zona más profunda. La intensidad de atrapamiento de la emisión disminuye con el incremento en el tamaño de la partícula.

El material absorbe la energía de excitación ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$), lo que provoca que los electrones de la banda de valencia BV pasen a la banda de conducción BC. Estos electrones pasan, por procesos no radiativos (Figura 47), a estados localizados cercanos a la banda de conducción que han sido generados por impurezas o defectos en la estructura cristalina de las nanopartículas.

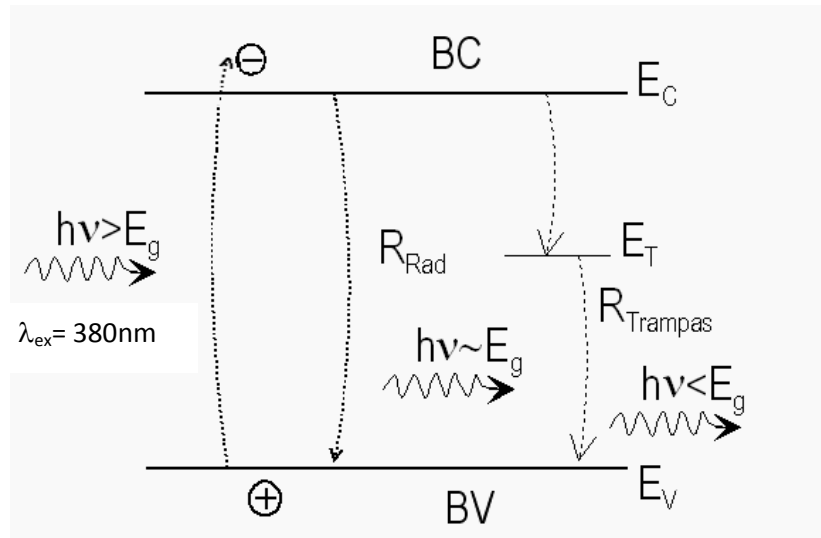


Figura 47.- Mecanismo de la captura de Emisión de luz UV del ZnO

Los electrones vuelven a la banda de valencia, emitiendo energía en la zona visible, en este caso alrededor de 500 nm. A esta banda se la denomina emisión de defectos E_T . Así las nanopartículas de ZnO realizan una efectiva absorción de luz UV y la transforman principalmente como emisiones de luz visible. Esto puede explicar la manera en que se comporta el ZnO en las diferentes formulaciones, destacándose que las películas donde crea un sinergismo con los aditivos, ya que también favorece el total de la radiación visible o PAR.

6.6.- Evaluación de películas en campo sobre cultivo de calabacín híbrido

Las formulaciones Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C), con sus respectivos Blancos, fueron seleccionadas para la construcción de microtúneles a fin de evaluar su desempeño en campo y su comportamiento con el crecimiento de un cultivo de calabacín híbrido.

6.6.1.- Respuestas fisiológicas

En la Figura 48 se presentan las evaluaciones realizadas sobre la evolución del área y peso foliar así como de la evolución del peso seco de hojas, determinadas a partir del cultivo de calabacín híbrido.

Hoja

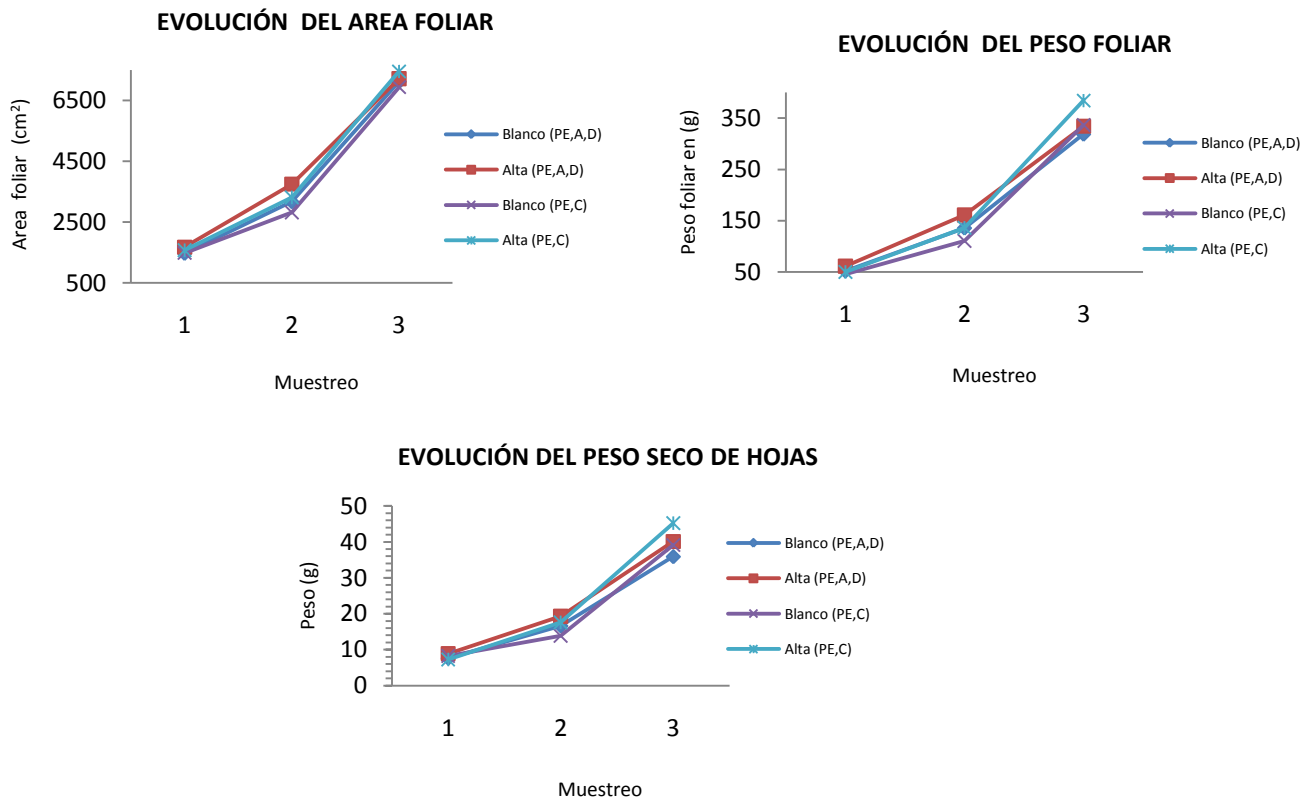


Figura 48.- Evolución del área y peso foliar y del peso seco de hojas, determinadas para el cultivo de calabacín híbrido.

En dichas evaluaciones se busca fundamentalmente una mejora en el crecimiento generativo de cosecha, el cual está dado por el crecimiento de tallos y alto índice de área foliar. Así, en el gráfico de la Figura 48, se observa que la evolución del área foliar para las formulaciones Blanco (PE,A,D), Alta (PE,A,D), Blanco (PE,C) y Alta (PE,C) presentan un mismo comportamiento en los tres muestreos, donde debe tenerse en cuenta que dado que el área foliar es el área total de las hojas de la planta, en la medida que las hojas son más

grandes, implica que se las hojas requirieron aumentar su tamaño, para poder captar más radiación de luz PAR, indicando así mismo, un crecimiento adecuado en el cultivo.

En lo que se refiere a la evolución del peso foliar es una revisión de las hojas cuidando que tengan un crecimiento similar en cuanto a la relación del área y el espesor de las hojas en la Figura 48 se observa que presenta valores ligeramente superiores la película Alta (PE,C), al igual que para la evolución del peso seco.

Tallo

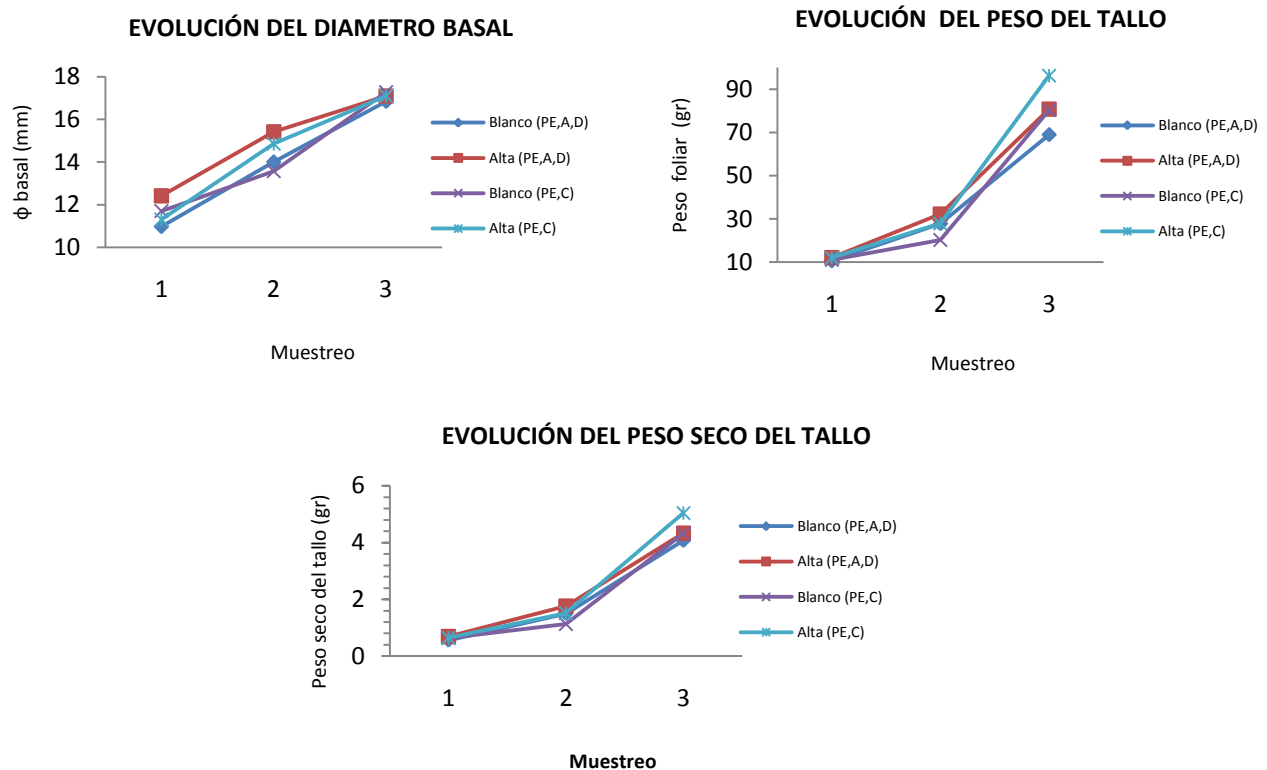


Figura 49.- Evolución del diámetro y peso del tallo, determinados para el cultivo de calabacín híbrido.

En lo que se refiere al crecimiento del tallo, en la Figura 49 se observa que cuando se emplearon las formulaciones Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C), ambas con 0.1% de nanopartículas en su formulación, la evolución del diámetro basal del tallo fue relativamente mayor, lo que se traduce en plantas más vigorosas. Asimismo, la formulación Alta (PE,C) presenta la mayor evolución del peso del tallo, lo que indica nuevamente un mayor crecimiento del cultivo, corroborándose este dato con los obtenidos también para la

evolución del peso seco del tallo. Esto es en consecuencia de las propiedades ópticas en conjunto de las formulaciones Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C), ya que demostraron tener mayores valores de radiación PAR, luz difusa y buen bloqueo de luz UV, lo que crea un mejor clima dentro del invernadero y se ve reflejado en un crecimiento adecuado del cultivo del calabacín.

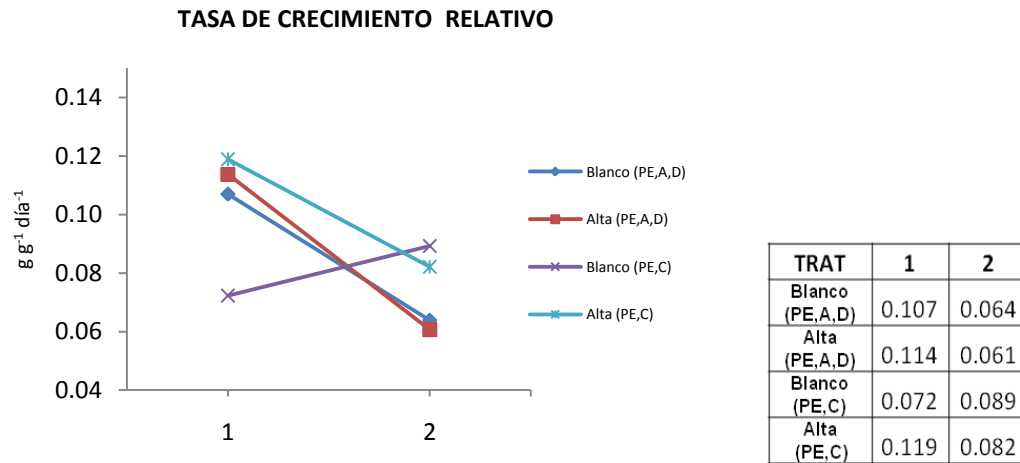


Figura 50.- Tasa de Crecimiento relativo (2 muestreos)

Por otro lado, de la tasa de crecimiento relativo, la cual indica cuanto crece una planta en un intervalo de tiempo, se observa en la Figura 50 que durante el primer muestreo, las películas Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C), permitieron un mayor crecimiento en el cultivo, mientras que en el segundo muestreo, el mayor crecimiento de las plantas se obtuvo con las formulaciones Blanco (PE,C) y Alta (PE,C). El hecho de que el gráfico decaiga solo indica un crecimiento menor en el segundo muestreo, respecto al primero.

Cabe resaltar que aún y cuando la cosecha del cultivo estuvo fuera del tiempo óptimo y las condiciones climáticas fueron muy adversas (heladas, nevadas y fuertes vientos), las películas con las formulaciones de nanopartículas presentaron ventajas sobre las demás formulaciones permitiendo obtener una buena cosecha.

Un resultado interesante fue el obtenido de la respuesta que tienen las películas a la resistencia estomática. Se sabe que las plantas necesitan realizar la fotosíntesis para realizar el intercambio gaseoso, lo cual se realiza por medio de los estomas (poros) para absorber CO_2 y liberar O_2 y vapor de agua y al transpirar, absorber nutrientes. Dependiendo de que

tan abiertos o cerrados estén los estomas, será la cantidad de gases que se podrá intercambiar: si están cerrados no hay fotosíntesis, por lo que no hay crecimiento. Entre más energía o radiación solar hay en el ambiente, los estomas se abren más.

La gráfica de la Figura 51 indica claramente que hay menor resistencia en las películas Alta (PE,A,D) y Alta (PE,C), por lo que hay más cantidad de energía solar, lo que se traduce en un aumento en la apertura de los estomas, mejor intercambio gaseoso y mayor crecimiento del cultivo.

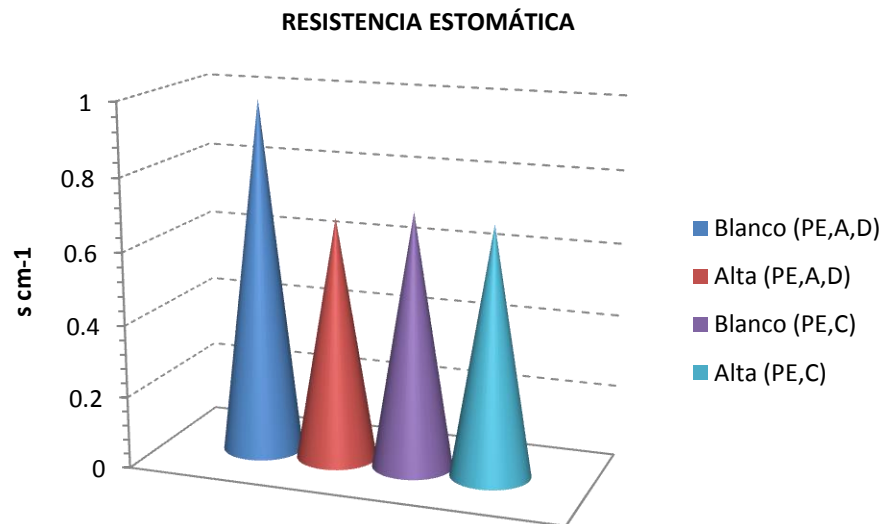


Figura 51.- Resistencia Estomática mostrada en el cultivo de calabacín para las diferentes películas

6.7.- Propiedades Antimicrobianas

Una propiedad interesante que se evaluó en las películas nanoestructuradas es el efecto antimicrobiano, ya que se tienen indicios que las nanopartículas de ZnO pueden actuar frente a diferentes bacterias, inhibiendo su crecimiento,^{105,106} si bien no existe abundante información en la literatura abierta. Así, se seleccionaron bacterias que comúnmente atacan a los principales cultivos bajo agricultura protegida, ya sea hortalizas y en algunos casos, flores, y en la Tabla 40 se muestran los resultados de dichas pruebas para tres bacterias con el tipo de membrana Gram positivos y tres de Gram negativo, y se comparan los resultados con la película de referencia, sin nanopartículas.

Tabla 40. Determinación Antimicrobiana*

Cepa de cada prueba	Reducción Microbiana (%)				
	Blanco	21	24	29	32
<i>Xanthomonas axonopodis</i>	35.4	73.7	72.0	73.5	69.1
<i>Pseudomonas sp.</i>	47.6	68.3	67.8	71.4	72.5
<i>Dickeya chrysanthemi</i>	31.5	75.5	70.6	73.1	70.4
<i>Clavibacter michiganensis subsp. Nebraskensis</i>	22.7	66.1	59.4	64.6	61
<i>Ralstonia solanacearum R2</i>	33.8	70.7	67.1	65.2	64.3
<i>Clavibacter michiganensis subs. michiganensis</i>	37.2	72.6	69.5	67.9	65.8

*Todas las muestras fueron analizadas por determinación microbiana “Drop test” (2005)

De los resultados presentados en la Tabla 40, se observa un incremento relevante en cuanto a la inhibición microbiana en todos los casos, para las películas formuladas con aditivos, sin nanopartículas, tales como lo evidencian los resultados para las películas Blanco (PE,A,D) y Blanco (PE,C), que corresponden a las formulaciones de referencia de las series VI y VIII, respectivamente, obteniéndose incrementos de reducción y/o inhibición microbiana del orden del 100% y superiores. En presencia de nanopartículas de ZnO al 0.1% en peso, los valores prácticamente se mantienen o disminuyen ligeramente. Actualmente se está evaluando la película de referencia o blanco en presencia únicamente de las nanopartículas de ZnO pero a la fecha no se dispone de los resultados que ayuden a entender el efecto de las mismas en la inhibición microbiana y/o aspectos sinérgicos con los aditivos base de cada una de la series.

Por lo anterior, no puede concluirse acerca del efecto que las nanopartículas puedan imprimir en cuanto a esta propiedad.

VII.- CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta el objetivo planteado, en cuanto al efecto de las nanopartículas de ZnO en la formulación de películas destinadas a cubiertas para invernadero, y de acuerdo a los resultados obtenidos a partir de este estudio, de la discusión realizada y descrita en el apartado anterior, se concluyen los siguientes puntos:

❖ De las dos configuración del husillo estudiadas la más adecuada para lograr una buena distribución y dispersión de las nanopartículas de ZnO en los masterbatch y en las películas obtenidas a partir de ellos, fue la configuración denominada de Muy Alto Corte, la cual consta de elementos de retroceso adicionales que permiten mejor mezclado debido a una mayor restricción al flujo y mayor tiempo de residencia del material en el extrusor.

❖ En las películas formuladas con diferentes aditivos y en ausencia de nanopartículas de ZnO, el aditivo perlescente, permitió un mejor desempeño de las películas en propiedades ópticas tales como %Transmitancia, Nebulosidad, %IR cercano y lejano.

❖ La incorporación de las nanopartículas de ZnO en las formulaciones tricapa no provoca cambios significativos en las propiedades ópticas evaluadas (IR cercano, IR lejano, nebulosidad y % transmitancia) como consecuencia de un alto contenido de EVA (12%) y de vinil acetato en el EVA (18%).

❖ Las mejores formulaciones en cuanto a propiedades ópticas fueron aquellas que contienen PE,A y el aditivo perlescente, y la formulación que contiene PE y una mezcla de HALS y coaditivos, ambas en presencia de 0.1% de nanopartículas de ZnO. Atribuible a un sinergismo de las nanopartículas de ZnO y los aditivos.

❖ De la evaluación de las películas en microtúneles para la cosecha de calabacín híbrido, se obtuvieron mayores rendimientos con las películas que contienen PE,A,D y PE,C, con la concentración Alta (0.1%) de ZnO, ambas con características deseables para su uso en invernaderos.

VIII.- REFERENCIAS

- 1.- Rivera Gerardo, *Ambiente Plástico* **32** (2009) 38-40
- 2.- Linares Ontiveros H., *Manual de Manejo de invernaderos* Diciembre (2004)
- 3.- Norma Mexicana NMX-E-114-CNCP-2006, *Industria del Plástico Película de Polietileno de baja densidad para usarse en la Intemperie, en Invernaderos y Macrotuneles-Especificaciones.*
- 4.- Bouzo Carloas A., Gariglio Norberto F., *Tipos de Invernaderos*, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional del Litoral
- 5.- Alpi A. Tognoni F., *Cultivo en Invernadero* (1991) 13-25
- 6.- www.infoagro.com
- 7.- Waldo M., *3er Simposio Internacional de Producción de Cultivos en Invernadero*, A. Shulman de México, (2005)
- 8.- José de Santiago, *Productores de Hortalizas*, Septiembre (2006) 16-18
- 9.- R. Mora Aguilar, A. Peña Lomelí, E. López Gaytán, J.J. Ayala Hernández, D. Ponce Aguirre, *Revista de Chapingo serie Horticultura*, **12:1**, (2006) 57-63
- 10.- Hongmei Du, Zhaolong Wang, Bingru Huang, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **134:4** (2009) 417-422
- 11.- Kumar, P., and H.-M. Poehling, *Environ. Entomol.*, **35** (2006) 1069–1082
- 12.- Robledo et al., Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (2004)
- 13.- Roberto Scaffaro, Luigi Botta, Francesco Paolo La Mantia, *Macromolecular Mater. Eng.*, **294** (2009) 445-454
- 14.- T. Naganuma, H. Iba, and Y. Kagawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18** (1999) 1587
- 15.- H. S. Costa, K. L. Robb, and C. A. Wilen, *Journal of Economic Entomology*, **95:1** (2002) 113-120
- 16.- Costa, H. S. and K. L. Robb., *Journal of Economic Entomology*, **92** (1999) 557–562
- 17.- Ajwang, P., H. J. Tantau and C. Von Zabeltitz.. Insect screens for integrated production and protection in greenhouses: A review of the physical and technical basics. *Gartenbauwissenschaft* 67:2 (2002) 45-49.
- 18.- Gamagae, S. U., Sivakumar, D. and Wijesundera, R. L. C., *Crop Protection*, **23:7** (2004) 575-579

-
- 19.- Yeheskel Antignus, David Nestel, Shlomo Cohen y Moshe Lapidot, *Environmental Entomology*, **30:2** (2001) 394-399
- 20.- Elizalde Alejandro, *1er Simposio Internacional de Invernaderos, Construcción, Producción e Insumos*, PLAFUSA, (2007) 59-64
- 21.- Conde Mónica, *Ambiente Plástico*, **17** (2006) 37-55
- 22.- AT Plastics, Inc., 1996, Greenhouse Film having variable light diffusion properties, Inventor: Harry H. Nagata, Solicitud: 15/06/1995, E.U.A. US005585418A, 17/12/1996
- 23.- Cornelia Vasile, Michaela Pascu, *Practical guide to Polyethylene*, Edit. Rapra Technology Limited, UK (2005) 15-20
- 24.- O. Delgadillo-Velázquez, S. G. Hatzikiriakos, *Polymer Engineering and Science*, **47:9** (2007) 1317-1326
- 25.- A. C-Y Wong, A. D. E. Sy, *Journal of Materials Science*, **30** (1995) 5672-5680
- 26.- Ibelwaleed A. Hussein, Michael C. Williams, *Polymer Engineering and Science*, **41:4** (2001) 696-701
- 27.- Conde Mónica, *Ambiente Plástico*, **18** (2006) 50-69
- 28.- Arriandaga Ma. V., *Degradación térmica de plásticos en procesos con aporte de calor*, Edit. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (1994)
- 29.- Dr. Fay J. y Fagouri C., *Hot Melt Tutorial*, CIBA (2004)
- 30.- SungHee Kim, James Zhou, Alex Wegmann, Craig Louey, Sally Zhang, Ciba Specialty Chemicals, *The 5th technical conference for ABS in China*, (2006)
- 31.- <http://www.wellsplastics.com/httdocs/antioxidants.html>
- 32.- Kirk Cantor, *Blow Film Extrusion an Introduction*, Edit. Hanser, Germany (2006) 1-4
- 33.- J. Carl Pirkle Jr, Richard D. Braatz, *Polymer Engineering and Science*, **43:2** (2003) 398-418
- 34.- <http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html>
- 35.- Moncada Acevedo Edwin, *Nanotecnología y Nanocompósitos*, Facultad de Ciencias Químicas y farmacéuticas, Universidad de Chile (2007)
- 36.- Fukushima, Y.; Okada, A.; Kawasumi, M.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Clay Miner.* (1988) 23-27
- 37.- Yong Tang; Yuan Hu; Baoguang Li; Lei Liu; Zhengzhou Wang; Zuyao Chen, Weicheng Fan, *Journal of Polymer Science: Part A*, **42** (2004) 6163-6173

- 38.- M. L. López-Quintanilla; S. Sánchez-Valdés; L. F. Ramos de Valle; F. Medellín-Rodríguez, J. Mendez-Nonell, *Macromolecular Materials & Engineering*, **291** (2006) 128-136
- 39.- Fang-Chyou Chiu, Sun-Mou Lai, Jong-Wu Chen, Pei-Hsien Chu, *Journal of Polymer Science Part B*, **42** (2004) 4139-4150
- 40.- Gopinath Mani, Qinguo Fan, Samuel C. Ugbolue, Yiqi Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, **97** (2005) 218-226
- 41.- Linjie Zhu, M. Xanathos, *Journal of Applied Polymer Science*, **93** (2004) 1891-1899
- 42.- Carmen Peinado, Teresa Corrales, María J. García-Casas, *Revista de Plásticos Modernos*, **91** (2006) 249-253
- 43.- T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, *Polymer*, **43** (2002) 5483-5491
- 44.- Mosto Bousmina, *Macromolecules*, **39** (2006) 4259-4263
- 45.- Fu X., Qutubuddin S., *Polymer*, **42** (2001) 807
- 46.- Qutubuddin S., Fu X., Tajuddin Y., *Polymer Bulletin*, **48** (2002) 143
- 47.- Xu W., Ge M., Pan W.P., *Journal. of Thermal Analysis and Color*, **78** (2004)
- 48.- Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Yong Hoon Kim, Kotaka T., Tateyama H., *Polymer*, **41** (2000) 3887
- 49.- A. Sánchez-Solís, i. Romero-Ibarra, M. R. Estrada, F. Calderas, O. Manero, *Polymer Engineering and Science*, **44:6** (2004) 1094-1102
- 50.- Nagunuma T., Kagawa Y., *J. Mater. Res.*, **17:12** (2002) 3237
- 51.- Giannelis E. P., *Adv. Mater.*, **8** (1996) 29
- 52.- Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E., *Adv. Polym. Sci.*, **138** (1999) 107
- 53.- Biswas M., Shina S., *Adv. Polym. Sci.*, **155** (2001) 167
- 54.- Giannelis E. P., *Appl. Organomet. Chem.*, **12** (1998) 675
- 55.- Bharadwaj R. K., *Macromolecules*, **34** (2001) 1989
- 56.- Gilmar J. W., Jackson C. L., Morgan A. B., Manias E., *Chem. Mater.*, **12** (2000) 1866
- 57.- Bourbigot S., LeBras M., Dabrowski F., Kashiwagi J. W., *Fire Mater.*, **24** (2000)
- 58.- Chungui Zhao, Huaili Qin, Fangling Gong, Meng Feng, Shimin Zhang, Mingshu Yang, *Polymer Degradation and Stalibility*, **87** (2005) 183-189

- 59.- T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, *Polymer*, **43** (2002) 5483-5491
- 60.- Huaili Qin, Chungui Zhao, Shimin Zhang, Guangming Chen, Mingshu Yang, *Polymer Degradation and Stability*, **81** (2003) 497-500
- 61.- T. MacNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn, *Polymer*, **46** (2005) 8222-8232
- 62.- S. C. Tjong, Y. Z. Meng, *Journal of Polymer Science Part B*, **41** (2003) 1476-1484
- 63.- Ki Hyun Wang, Chong Min Koo, In Jae Chung, *Journal of Applied Polymer Science*, **89** (2003) 2131-2136
- 64.- Erjun Tang, Shaoying Dong, *Colloid Polym. Sci.*, **287** (2009) 1025-1032
- 65.- Lingling Zhang, Yunhong Jiang, Yulong Ding, Malcolm Povey, David York, *Journal of Nanoparticle Research*, **9** (2007) 479-489
- 66.- A. Matei, I. Cernica, O. Cadar, C. Roman, V. Schiopu, *Int. J. Mater. Form.*, (2008) **Suppl 1**, 767-770
- 67.- Tang Erjun, Dong Shaoying, *Colloid Polym. Sci.*, **287** (2009) 1025-1032
- 68.- Sorna V., Alameida L., Pessoa M. T., Carneiro N., Souto A. P., Esteves M. F., Sanghi S. K., *J. Mater. Sci.*, **45** (2010) 2427-2435
- 69.- I. D. Kosobudsky, N. M. Ushakov, G. Yu, Yurkov, K. V. Zapsis, V. I. Kochubei, D. A. Baranov, I. P. Dotsenko, M. N. Zhuravleva, K. Yu. Ponomareva, S. P. Gubin, *Inorganic Materials*, **41:11**, (2005) 1172-1177
- 70.- J. I. Hong, L. S. Schadler, R. W. Siegel, E. Martensson, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 5810-5814
- 71.- Zhihong Yang, Changsheng Xie, Xianping Xia, Shuizhou Cai, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **19** (2008) 3319-3326
- 72.- Shu-Cai Li, Ya-Na Li, *Journal of Applied Polymer Science*, (2009)
- 73.- A. D. Pomogailo, *Polymer Science, Ser. C*, **48:1** (2006) 85-111
- 74.- Erjun Tang, Guoxiang Cheng, Xingshou Pang, Xiaolu Ma, Fubao Xing, *Colloid Polym. Sci.*, **284** (2006) 422-428
- 75.- D. Vollath, D.V. Szabó, S. Schlabach, *Journal of Nanoparticle Research*, **6** (2004) 181-191
- 76.- Peng Liu, Zhixing Su, *Journal of Macromolecular Science Part B*, **45** (2006) 131-138
- 77.- Dong Wook Chae, Byoung Chul Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, **99** (2006) 1854-1858

- 78.- Dong Wook Chae, Byoung Chul Kim, *Polym. Adv. Technol.*, **16** (2005) 846-850
- 79.- Mingna Xiong, Guangxin Gu, Bo You, Limin Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, **90** (2003) 1923-1931
- 80.- Sheng-Cong Liufu, Han-Ning Xiao, Yu-Ping Li, *Polymer Degradation and Stability*, **87** (2005) 103-110
- 81.- Peter K.Stoimenov, Rosalyn L. Klinger, George L. Marchin, Kenneth J. Klabunde, *Langmuir*, **18** (2002) 6679-6686
- 82.- J. Sawai, T. Yoshikawa, *Journal of Applied Microbiology*, **96** (2004) 803-809
- 83.- J. H. Li, R. Y. Hong, M. Y. Li, Y. Zheng, J. Ding, *Progress in Organic Coatings*, **64** (2009) 504-509
- 84.- Chengli Hou, Huaming Yang, *Applied Clay Science*, (2010)
- 85.- Nebukina E. G., Arshakuni A. A., Gubin S. P., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **54:11**, (2009) 1685-1688
- 86.- Hong J. L., Schadler L. S., Siegel R. W., Martenssoon E., *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 5810-5814
- 87.- Matei A., Cernica I., Cadar O., Roman C., Schiopu V., *Int. Mater. Form*, **1** (2008) 767-770
- 88.- W. I. Park, Y. H. Jun, S. W. Jung, g. Yi, *Applied Physics Letters*, **82** (2003) 964
- 89.- Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G. G. Neumark, *Applied Physics Letters*, **85** (2004) 3833
- 90.- Z. Fan, P. Chang, E. C. Walter, C. Lin, H. P. Lee, R. M. Peener, R. J. Lu, *Applied Physics Letters*, **85** (2004) 6128
- 91.- J-B. Liu, S. Chen, Z. Wu, Z. Xiao, Y. Zhang, B. Huang, *J. Cent. South Univ. Technol.*, **10:1** (2003) 49-52
- 92.- Patente Mexicana, Solicitante: CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUIMICA APLICADA, Número de Solicitud: 9902540, 11/03/1999
- 93.- González Argandar Crispín, Tesis Maestría, CIQA (2010)
- 94.- Ramírez Vargas E., J. S. Hernández Valdez, *Análisis y Evaluación de Plásticos*, CIQA (2001) 16-19
- 95.- Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Chelín, Eric Lifshin, Linda Sawyer and Joseph Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*
- 96.- Rodríguez Caballos María Isabel, *1er Simposio Internacional de Invernaderos, Construcción, Producción e Insumos*, (2007) 75-90

-
- 97.- Hongxia Zhao, Robert K. Y. Li, *Polymer*, **47** (2006) 3207-3217
- 98.- J. Kruenate, R. Tongpool, T. Panyathanmaporn, P. Kongrat, *Surf. Interface Anal.*, **36**, (2004) 10044-1047
- 99.- Ammala A., A. J. Hill, P. Meakin, S. J. Pas, T. W. Turney, *Journal of Nanoparticle Research* **4** (2002) 167-174
- 100.- Norma Española UNE-EN 13206, *Películas termoplásticas para cubiertas para su utilización en agricultura y horticultura* (2002)
- 101.- Rui Yang, Ying Li, Jian Yu, *Polymer Degradation and Stability*, **88** (2005) 168-174
- 102.- P. Kumbhakar, D. Singh, C. S. Tiwary, A. K. Mitra, *Chalcogenide Letters*, **5:12** (2008) 387-394
- 103.- Mingsong Wang, Eun Kyoung Na, Jae Scong Kim, Eui Jung Kim, Sung Hong Hahn, Chinho Park, Kee-Kahb Koo, *Materials Letters*, **61** (2007) 4094-4096
- 104.- A. Van Dijken, E.A. Meulen Kamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Journal of Luminiscence*, **92:4** (2001) 323-328
- 105.- Y. Liu, L. He, A. Mustapha, H. Li, Z. Q. Hu, M. Lin, *Journal of Applied Microbiology*, **107** (2009) 1193-1201
- 106.- R. Rajendran, C. Balakumar, H. A. Mohammed Ahammed, S. Jayakumar, K. Vaideki, E. M. Rajesh, *International Journal of Engineering Science and Technology*, **2:1** (2010) 202-208

IX. ANEXOS

Descripción de los elementos contenidos en la configuración del doble husillo.

En esta configuración, de manera semejante a la anteriormente utilizada, existe una primera zona o sección de transporte de material no fundido aún en forma de pellets, donde los elementos denominados 42/42 SK (zona de alimentación), indican la longitud de campo de esa sección (primer dígito) y el segundo dígito indica la longitud axial en mm. Las letras SK se refieren a secciones de mayor amplitud o mordida espaciales para el arrastre de gránulos de material no fundido. La siguiente sección es de transporte de material fundido, sección típica de un extrusor, donde los elementos indican la longitud de campo y la axial de la sección, respectivamente, ambas en mm. La sección de mezclado/amasado, está formada por elipsoides planos atravesados por el centro y unidos entre sí con un determinado ángulo entre la cresta de un elipsoide y la cresta del siguiente, para formar una sección. Así, la sección 45/5/14; es una sección constituida por 5 elipsoides planos, cuyos ejes están desfasados 45 grados cada uno con respecto al anterior. Cada elipsoide con un espesor igual a 2.8 mm, y juntos completan una sección cuya longitud axial es de 14 mm. Estas secciones en el extrusor aseguran un buen mezclado dispersivo y distributivo.

Finalmente, la sección angosta de mezclado/amasado invertido se emplean para generar un flujo de retroceso, lo que provoca un aumento en la presión de operación del extrusor y a la vez, aumenta el tiempo de residencia en las zonas de mezclado/amasado, dividiendo cada línea de flujo en dos. La sección 45/5/14 LH, cuya designación es igual que en el caso anterior, en este caso, los ejes de cada elipsoide están desfasados 45 grados, pero en sentido inverso (denotado por LH). Asimismo, se cuenta con otra sección de flujo invertido en la cual solo se genera un flujo de retroceso, un aumento en la presión de operación del extrusor, y aumento del tiempo de residencia en las zonas de mezclado/amasado (sección 20/20 LH).