



Tesis:

**ESTUDIO DE PELÍCULAS CO-EXTRUIDAS DE
POLIETILENO CON NANOPARTÍCULAS
METALICAS FOTO-SELECTIVAS PARA
APLICACIONES EN INVERNADERO.**

Presenta:

Ing. Saúl de Jesús Castro Cedeño

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesor:

Juan Guillermo Martínez Colunga

Co-Asesor:

Eduardo Ramírez Vargas



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Saltillo, Coahuila a 3 de septiembre de 2019


Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

**Coordinación de Posgrado
Presente**


Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por SAÚL DE JESÚS CASTRO CEDEÑO titulado Estudio de Películas Co-Extruidas de Polietileno con Nanopartículas Metálicas Foto-Selectivas para Aplicaciones en Invernadero el cual fue presentado el día 29 de agosto de 2019, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,


SINODALES



Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez
Presidente




Dr. Florentino Soriano Corral
Secretario

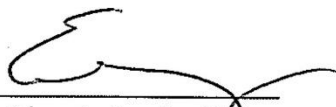


Dr. Gonzalo Ramírez García
Vocal

Vo. Bo. de los asesores



Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga



Dr. Eduardo Ramírez Vargas

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: SAÚL DE JESÚS CASTRO CEDEÑO FIRMA 

TITULO: Estudio de Películas Co-Extruidas de Polietileno con Nanopartículas Metálicas Foto-Selectivas para Aplicaciones en Invernadero.

ASESORES: Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga FIRMA 


Dr. Eduardo Ramírez Vargas FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 29 de Agosto de 2019


Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estudio de Películas Co-Extruidas de Polietileno con Nanopartículas
Metálicas Foto-Selectivas para Aplicaciones en Invernadero**

Presentada por:

SAÚL DE JESÚS CASTRO CEDEÑO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga
Dr. Eduardo Ramírez Vargas

Saltillo, Coahuila

Agosto, 2019

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estudio de Películas Co-Extruidas de Polietileno con Nanopartículas Metálicas Foto-
Selectivas para Aplicaciones en Invernadero**

Presentada por:

SAÚL DE JESÚS CASTRO CEDEÑO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga
Dr. Eduardo Ramírez Vargas

SINODALES



Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez
Presidente



Dr. Florentino Soriano Corral
Secretario



Dr. Gonzalo Ramírez García
Vocal

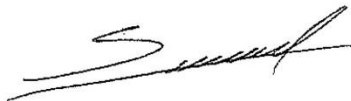
Saltillo, Coahuila

Agosto, 2019

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 29 de agosto de 2019



SAÚL DE JESÚS CASTRO CEDEÑO

Nombre y Firma

**Dedicado a mis padres que amo, mi hermano Edgar y a las
personas que confiaron en mí.**

“Como siempre, lo urgente no deja tiempo para lo importante”

Mafalda

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero durante el tiempo estimado para el programa de Maestría en Tecnología de Polímeros y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por aceptarme en el programa de posgrado y facilitar las condiciones para mi formación, desde la coordinación de posgrado, hasta los profesores y personal del centro.

Agradezco a mis asesores el Dr. Guillermo Martínez Colunga y el Dr. Eduardo Ramírez Vargas y al comité evaluador, por su dirección, apoyo y cooperación en cada aspecto de este trabajo.

Agradezco al personal de CIQA por su colaboración en el desarrollo y culminación de este trabajo.

1. Índice de contenido

1. Índice de contenido.....	2
1.1 Índice de Figuras	4
1.2 Índice de Tablas.....	6
1.3 Índice de Ecuaciones.	6
2. Resumen	7
3. Antecedentes.	9
3.1 Agricultura protegida.....	9
3.2 Espectro electromagnético.	9
3.3 Polietileno.	12
3.3.1 Degradación del polietileno.....	16
3.4 Nanopartículas.	19
3.4.1 Nanopartículas de dióxido de titanio.	20
3.4.2 Nanopartículas de óxido de zinc.	22
3.4.3 Nanopartículas de dióxido de silicio.....	23
3.5 Películas nanocompuestas.	24
3.5.1 Degradación de películas nanocompuestas.....	25
3.5.2 Cámara de envejecimiento acelerado.	25
4. Hipótesis.	27
5. Objetivos.....	27
5.1 Objetivo General.....	27
5.2 Objetivos específicos.....	27
6. Parte Experimental.....	28
6.1 Materiales.	28
6.2 Caracterización de materia prima.	28

6.3 Metodología y caracterización.	29
6.3.1 Metodología y caracterización, parte experimental I: Películas multicapa y monocapa.	30
6.3.1.1 Metodología Parte I.	30
6.3.1.2 Caracterización parte II.	32
6.3.2 Metodología y caracterización, parte experimental II: Sistemas de películas monocapa.	33
6.3.2.1 Metodología parte II.	33
6.3.2.2 Caracterización parte II.	33
6.3.3 Metodología y caracterización, parte experimental III: Películas multicapa co-extruidas.	34
6.3.3.1 Metodología parte III.	34
6.3.3.2 Caracterización parte III.	35
7. Análisis de resultados.	37
7.1 Materia Prima	37
7.2 Análisis de resultados de películas preliminares monocapa y multicapa, parte experimental I.	39
7.3 Análisis de resultados de sistemas multicapa formados por películas monocapa, parte experimental II.	46
7.4 Análisis de resultados de películas multicapa, parte experimental III.	55
8. Conclusiones.	69
9. Bibliografía.	70

1.1 Índice de Figuras

Figura 1. Espectro electromagnético.	10
Figura 2. Longitudes de onda por color del espectro visible.....	11
Figura 3. Unidad repetitiva del polietileno.	12
Figura 4. Esquemización de las ramificaciones del polietileno.....	14
Figura 5. Representación esquemática de la zona cristalina y zona amorfa en el polietileno.	15
Figura 6. Proceso de extrusión a) de película soplada y b) de película plana.	16
Figura 7. Mecanismo de degradación oxidativa.....	18
Figura 8. Mecanismo de degradación Norrish I.	18
Figura 9. Mecanismo de degradación Norrish II.....	18
Figura 10. Estructuras cristalinas del TiO ₂	21
Figura 11. Fotocatálisis del TiO ₂ a la intemperie.	21
Figura 12. Estructura tipo Wurzita del ZnO.....	22
Figura 13. Actividad fotocatalítica del ZnO.....	23
Figura 14. Esquema de cámara de envejecimiento acelerado QUV de Q-Lab.	26
Figura 15. Equipo DSC2500 de TA Instruments.	29
Figura 16. Diagrama de flujo de metodología experimental.....	29
Figura 17. a) Mezclador doble husillo Xplore. b) Mezcla de nanopartículas con LLDPE previo al procesado.....	30
Figura 18. Esquema de película multicapa.....	31
Figura 19. a) Proceso de extrusión de película monocapa soplada. b) Proceso de extrusión de película multicapa plana.	31
Figura 20. Cámara de envejecimiento acelerado QUV de Q-Lab.....	33
Figura 21. Difractogramas de nanopartículas. De color negro TiO ₂ , rojo ZnO y azul SiO ₂	37
Figura 22. Termograma de DSC del LDPE.....	38
Figura 23. Termograma de DSC del LLDPE.	38
Figura 24. Espectros UV-visible de películas comerciales, monocapa y multicapa.	39
Figura 25. Espectro FTIR en modo transmisión de películas monocapa y multicapa.	40
Figura 26. Espectros de radiometrías de películas monocapa y multicapa.	42

Figura 27. Radiación en W/m^2 transmitida por las películas monocapa y multicapa en radiometrías.	42
Figura 28. Comparación en gráfica de barras de transmisión, haze, claridad y porcentaje de luz difusa en películas monocapa, multicapa y comerciales.	43
Figura 29. Gráfica de elongación como índice de degradación UV de películas monocapa y multicapa.	45
Figura 30. Espectros de absorción UV-Visible de películas monocapa delgadas.....	47
Figura 31. Espectros UV-Visible de sistemas de películas monocapa.....	47
Figura 32. Espectros de FTIR de películas monocapa nanocompuestas.....	48
Figura 33. Espectros FTIR de sistemas de tres capas de películas monocapa.	49
Figura 34. Espectrorradiometrías de sistemas de películas multicapa.	51
Figura 35. Gráfica de barras de la transmisión de radiación visible en W/m^2 por los sistemas de películas monocapa.....	51
Figura 36. Gráfica de barras de transmisión, haze, claridad y luz difusa de sistemas de películas monocapa.....	52
Figura 37. Gráficas de elongación como índice de degradación UV.	53
Figura 38. Espectros UV-Visible de películas monocapa de TiO_2 y ZnO y película multicapa T8.	56
Figura 39. Espectros UV-Visible de películas multicapa (lado TiO_2).	57
Figura 40. Espectros UV-Visible de películas multicapa (lado SiO_2).....	57
Figura 41. Radiación UV absorbida por unidad cuadrada.....	58
Figura 42. Espectros FTIR de películas multicapa (lado TiO_2).	59
Figura 43. Espectros FTIR de películas multicapa (lado SiO_2).....	59
Figura 44. Gráfica de barras de porcentajes de termicidad de películas multicapa.....	60
Figura 45. Espectrorradiometrías de películas multicapa (lado TiO_2).	60
Figura 46. Transmisión de luz visible en W/m^2 de películas multicapa.....	61
Figura 47. Transmisión, haze, claridad y porcentaje de luz difusa de películas multicapa (lado TiO_2).....	61
Figura 48. Transmisión, haze, claridad y porcentaje de luz difusa de películas multicapa (lado SiO_2).....	62
Figura 49. Micrografías de SEM de película multicapa T1.	63

Figura 50. Micrografías de SEM de película multicapa T3.	63
Figura 51. Micrografías de SEM de película multicapa T8.	64
Figura 52. Elongación retenida por las películas multicapa.	65
Figura 53. Gráficas de elongación como índice de degradación de películas multicapa.	67

1.2 Índice de Tablas.

Tabla 1. Tipos de radiación ⁹	11
Tabla 2. Clasificación del polietileno según su densidad.	13
Tabla 3. Condiciones de procesado para película multicapa preliminar.	31
Tabla 4. Condiciones del ciclo uno de norma ASTM G154.	32
Tabla 5. Condiciones de procesado para películas monocapa en extrusor de película soplada Brabender.	34
Tabla 6. Combinaciones de películas monocapa unidas mediante un adhesivo mecánico. .	34
Tabla 7. Concentración de películas monocapa para películas finales.	35
Tabla 8. Porcentaje de nanopartículas para cada capa según el número de película multicapa co-extruida.	35
Tabla 9. Promedios de termicidad de películas monocapa y multicapa.	41
Tabla 10. Sistemas multicapa formados por películas monocapa.	46
Tabla 11. Absorción de radiación UV por los sistemas de películas monocapa.	48
Tabla 12. Termicidad de películas monocapa y de sistemas multicapa conformados por películas monocapa.	50
Tabla 13. Elongación retenida por los sistemas de películas monocapa después de 72 horas de exposición UV.	54
Tabla 14. Concentraciones de nanopartículas para las capas de películas multicapa.	55

1.3 Índice de Ecuaciones.

Ecuación 1. Transmitancia de la muestra en porcentaje.	40
Ecuación 2. Ley de Snell.	44
Ecuación 3. Porcentaje de luz difusa.	44

2. Resumen

En este trabajo se planteó el estudio del efecto de las nanopartículas metálicas TiO_2 , ZnO y SiO_2 en la fotoselectividad de las radiaciones infrarroja, ultravioleta y visible en películas co-extruidas de tres capas de polietileno para aplicaciones en cubiertas de invernadero. Para la incorporación de las nanopartículas a la matriz polimérica se elaboraron concentrados (masterbatch) al 50% de las nanopartículas en una matriz de LLDPE. El experimento se divide en tres partes, en la primera parte se elaboró una película monocapa con todas las nanopartículas mezcladas y una película multicapa de tres capas en donde cada capa contenía una nanopartícula diferente; en la capa exterior la nanopartícula de TiO_2 , en la capa intermedia de ZnO y en la capa interior de SiO_2 . Para la segunda parte, se realizaron tres películas monocapa delgadas, cada una con una nanopartícula. Esto con el fin de realizar combinaciones entre las películas y unir las mecánicamente para determinar las propiedades ópticas, mecánicas y térmicas de los sistemas y las diferencias entre las diferentes combinaciones y la interacción con la radiación UV, IR y visible y determinar un orden preferencial de capas. En la tercera parte, con el orden de capas preestablecido, se fabricaron películas multicapa variando la concentración de nanopartículas de cada capa para observar si existen cambios con la interacción con la radiación UV, IR y visible. Todas las películas tenían un espesor de alrededor de $150\mu\text{m}$. Todas las películas se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Visible, espectroscopía IR (FTIR), radiometrías de luz visible y se evaluaron también las propiedades ópticas (transmisión, haze o nebulosidad y claridad). Se realizó un estudio de envejecimiento artificial acelerado a todas las películas. Se utilizó la propiedad de elongación para el seguimiento de la degradación. Se encontró que las nanopartículas de TiO_2 y ZnO bloquean el paso de radiación UV gracias a la capacidad de absorción de este tipo de radiación por las nanopartículas semiconductoras. La absorción de radiación UV aumenta con respecto a la película de control. Al estar presentes las nanopartículas de TiO_2 y ZnO en la película multicapa los picos de absorción UV se recorren hacia un punto medio de longitud de onda. La espectroscopía UV-visible muestra que las nanopartículas de TiO_2 fase rutilo son las que más radiación UV absorben. La termicidad aumenta con el contenido de nanopartículas de SiO_2 , por lo que podría conservar de mejor manera la temperatura dentro de un invernadero. El rango visible se ve afectado en cierto grado por la naturaleza del TiO_2 y del ZnO de pigmentar la matriz polimérica gracias a su alto índice de refracción y el tamaño de nanopartícula. Las nanopartículas de SiO_2 no presentan una interacción significativa con este rango de longitud de ondas.

Abstract

In this work, the study of the effect of TiO₂, ZnO and SiO₂ nanoparticles on the photo-selectivity of infrared, ultraviolet and visible radiation in a co-extruded three layered polyethylene film for greenhouse applications was proposed. LLDPE master batches with 50% concentration of nanoparticles were fabricated. The experiment divides into three parts, in the first part two films were developed, a single layer blown film with all the nanoparticles mixed and a three layered film in which the outer layer had TiO₂, the middle layer had ZnO and the inner layer had SiO₂ nanoparticles. For the second part three thin blown films were developed, each film had a different nanoparticle; this was done to make combinations between the films to define the optical, mechanical and thermal properties and their interaction with UV, IR and visible radiation. In the third part, multilayer films with a preset order of layers determined in the second experimental part were developed; the concentration of nanoparticles in each layer varied to observe interaction changes with the UV, IR and visible radiation. All the films were around 150µm thick and were characterized via UV-Vis spectroscopy, IR spectroscopy (FTIR), visible light spectroradiometry and the optical properties (transmission, haze and clarity) were evaluated. An artificial weathering test was carried out for all films. The elongation property was used to monitor degradation. It was found that TiO₂ and ZnO nanoparticles are opaque to UV radiation thanks to the absorption mechanisms of semiconductor nanoparticles, as the UV absorption increases compared to the control film. When the TiO₂ and ZnO nanoparticles are present in the multilayer film the UV absorption peaks shift to a midpoint wavelength. The UV-Vis spectroscopy shows that rutile TiO₂ nanoparticles absorb the most UV radiation. The thermicity of the film increases with SiO₂ concentration, so it is easier to keep the temperature inside a greenhouse. The visible range is affected to some range by the nature of the TiO₂ and ZnO particles of pigmenting the polymer matrix due to the high refractive index and nanoparticle size. The SiO₂ nanoparticles do not have a significant interaction with this wavelength range (visible).

3. Antecedentes.

3.1 Agricultura protegida.

La agricultura protegida es un tipo de agricultura realizada bajo estructuras construidas por el hombre y usualmente son de materiales poliméricos o vidrio, los cuales tienen la función de mitigar o disminuir los riesgos climatológicos, económicos o de limitación de recursos naturales; además de permitir el desarrollo de cultivos fuera del ciclo natural y enfrentar con éxito plagas y enfermedades¹. La importancia de los invernaderos va en aumento debido a los cambios climáticos, y aunque han estado presentes durante algún tiempo, es necesario utilizar la tecnología actual para mejorar los productos ya existentes. Regularmente los invernaderos están constituidos por varios materiales que le dan su estructura, apariencia y funcionalidad. Las poliolefinas como el polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polímeros de etileno con acetato de vinilo (EVA) y acrilato de butilo (EBA)², utilizándose en forma de lámina o película son fundamentales para el correcto funcionamiento ya que son la barrera que protege a los cultivos de la intemperie.

Estas películas se encuentran expuestas por largos periodos tanto a radiación solar como a los efectos de precipitación y condensación, y una de las características de estas películas es la permeación de la radiación solar para que las plantas puedan realizar los procesos bioquímicos necesarios; sin embargo, al estar expuestas las películas sufren degradación que se ve influenciada por la temperatura y la humedad del medio ambiente.

3.2 Espectro electromagnético.

El espectro electromagnético es la distribución energética del conjunto de ondas electromagnéticas. Una onda electromagnética se define como la propagación simultánea de los campos eléctrico y magnético producidos por una carga eléctrica en movimiento llamada fotón y tienen como característica ser tridimensionales debido a que se propagan en las tres direcciones del espacio, no necesitan un medio para propagarse³. Las ondas electromagnéticas se diferencian entre ellas por la longitud de onda (λ) o por la frecuencia (f) y la velocidad de propagación depende del medio, por lo tanto, a menores longitudes de onda transporta mayor energía⁴.

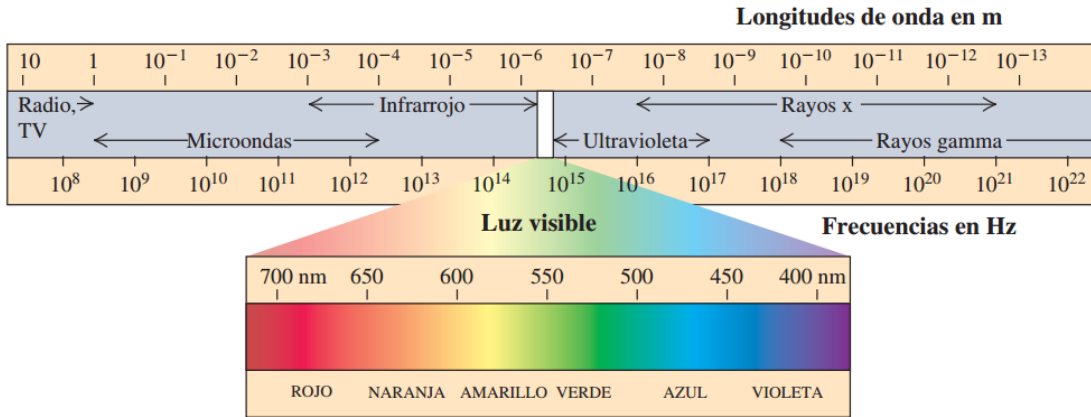


Figura 1. Espectro electromagnético.

En la figura 1 se representa una porción del espectro electromagnético, sobresaltando la región de la luz visible. Este es un tipo de radiación electromagnética que va de 380 a alrededor de 760 nm y al ser una radiación no ionizante, no afecta las estructuras moleculares. La retina del ojo cuenta con conos y bastoncillos que recogen esta parte del espectro electromagnético y gracias a efectos fotoeléctricos, transforman estas longitudes de onda en impulsos eléctricos que son enviados al cerebro para crear la sensación del color⁵, teniendo mayor sensibilidad en el color verde. La región visible del espectro electromagnético incluye todos los colores que pueden ser producidos por un haz de luz monocromático. Las longitudes de onda separadas por colores se muestran en la figura 2. Esta radiación tiene gran importancia en la agricultura protegida, se le llama también zona fotosintéticamente activa o radiación PAR por sus siglas en inglés y se presenta como luz directa o luz difusa, esta última es la que incide sobre los objetos desde múltiples ángulos proporcionando una iluminación más homogénea y por ende sombras menos intensas. La radiación PAR, sobre todo las regiones azul y roja del espectro visible, es absorbida gracias a la fotosíntesis en forma de energía química latente⁶ por foto-receptores específicos en las plantas, encargados de los procesos foto-morfológicos como el crecimiento y la floración. Un ejemplo de esto es la forma de utilizar la energía absorbida correspondiente al color azul por los foto-receptores, esta promueve la extensión y crecimiento del tallo⁷. En promedio, el 47% de la radiación solar pasa a través de la capa de ozono⁶ y solo el 45% de esa radiación que pasa a través de la capa de ozono es del espectro visible, el porcentaje restante proviene de radiación UV, IR

y de ondas de largo alcance⁸. En la tabla 1 se muestran las longitudes de onda correspondientes a cada zona de interés del espectro electromagnético.

COLOR	F	λ
Violeta	668-789 THz	380–450 nm
Azul	606-668 THz	450–495 nm
Verde	526-606 THz	495–570 nm
Amarillo	508-526 THz	570–590 nm
Naranja	484-508 THz	590–620 nm
Rojo	400-484 THz	620–750 nm

Figura 2. Longitudes de onda por color del espectro visible.

Tabla 1. Tipos de radiación⁹.

Tipo de Radiación	Abreviatura	Longitud de onda λ (nm)
Radiación Ultravioleta (UV)	UVC	$100 \leq \lambda \leq 280$
	UVB	$280 \leq \lambda \leq 315$
	UVA	$315 \leq \lambda \leq 400$
Radiación Visible	Radiación Visible o PAR	$380 \leq \lambda \leq 760$
Radiación Infrarroja (IR)	IR cercano o NIR	$760 \leq \lambda \leq 1400$
	IR medio o MIR	$1400 \leq \lambda \leq 3000$
	IR lejano o LIR	$3000 \leq \lambda \leq 1000000$

La radiación infrarroja es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la radiación visible. Esta se divide en tres zonas dependiendo de su longitud de onda; puede ser radiación infrarroja cercana, mediana o lejana y están distribuidas entre los 760 y 1000000 nm¹⁰. Es denominada también radiación térmica porque cualquier cuerpo con temperatura mayor a 0°K la emite y es típicamente absorbida por moléculas cuando cambian sus movimientos rotacionales o vibratorios³. Se le atribuye todo el calor transmitido por radiación, aunque esto sea erróneo ya que solamente el 50% del calor generado en el planeta es generado por este tipo de radiación, el resto se le atribuye a la luz visible¹¹. A los polímeros les afectará la radiación IR únicamente si el calor transmitido por este tipo de radiación es tal

que alcance la temperatura necesaria para tener algún cambio en el polímero. Por otra parte, se ha visto que aumentar el número de ondas infrarrojas afecta la velocidad de crecimiento de los tallos de las plantas. Del mismo modo, demasiada radiación infrarroja aumentará el calor y cambiará el medio ambiente de las plantas¹².

La zona de radiación ultravioleta, comprendida entre los 100 a 400 nm tiene un papel importante en la degradación de polímeros¹³, lesiones oculares y cutáneas¹⁴ y para evitar la proliferación de patógenos¹⁵ debido a que la energía transportada por estas ondas electromagnéticas es del mismo orden de magnitud que la energía de activación de varios compuestos orgánicos¹⁶. Se divide en tres zonas, la región UVC comprendida entre 100 y 280 nm que es filtrada por la capa de ozono y no alcanza la superficie terrestre, la región UVB comprendida entre 280 y 315 nm y la región UVA que va de 315 a 400 nm⁹. Una pequeña parte de la región UVB es absorbido por la capa de ozono, sin embargo este tipo de radiación UV es la responsable de la mayor parte de los daños biológicos causados por la luz solar, y por último la región UVA que causa bronceados en la piel y daños crónicos si penetra el tejido conjuntivo¹⁷. Algunas plagas de cultivos necesitan de esta radiación para ver, por lo que al impedir el paso de la radiación UV dentro del invernadero se mitigan este tipo de plagas².

3.3 Polietileno.

El polietileno es un polímero termoplástico semicristalino no polar y ramificado en cierto grado, pertenece a la familia de las poliolefinas y es químicamente el polímero más simple. Se sintetiza mediante polimerización radicalica, aniónica o catiónica de monómeros de etileno, cada polimerización genera un polietileno de mayor o menor peso molecular y de diferente distribución de pesos moleculares¹⁸.

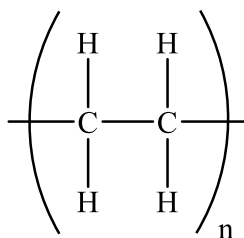


Figura 3. Unidad repetitiva del polietileno.

La figura 3 es un esquema representativo de la unidad repetitiva del polietileno, está formada por dos átomos de carbono con configuración sp^3 y cuatro átomos de hidrógeno y con una fuerza de enlace C – C y C – H de 347 y 414 KJ/mol respectivamente. Esta molécula o unidad repetitiva se une a otra de manera indefinida para formar cadenas de polietileno¹⁹. Al alcanzar las cadenas de polietileno diferente grado de polimerización, se tiene diferente peso molecular. Las diferentes cadenas se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares débiles de tipo Van der Waals, haciendo del polímero un material blando con un punto de fusión relativamente bajo. Los polietilenos no tienen una estructura regular sino ramificada, por lo que es imposible hablar sobre tacticidad. Una forma de clasificar el polietileno es por su densidad, la cual es un buen indicativo sobre la estructura del polímero. Las propiedades de los diferentes tipos de polietileno varían acorde a la separación entre cadenas dada por el grado de empaquetamiento que es determinado por la longitud de las ramificaciones; la densidad es un buen indicativo de la estructura del polietileno ya que una mayor densidad indica menor volumen libre al existir ramificaciones más cortas y menos frecuentes, por consecuencia, las cadenas poliméricas se encuentran más cerca entre ellas. En la tabla 2 se indica la clasificación de los polietilenos según su densidad¹⁸.

Tabla 2. Clasificación del polietileno según su densidad.

Tipo de polietileno	Densidad (g/cm³)	Ramificaciones
Polietileno de baja densidad (LDPE)	0.910 - 0.940	Cortas y largas
Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	0.915 - 0.925	Controladas
Polietileno de alta densidad (HDPE)	≥0.941	Pocas y cortas

El polietileno de baja densidad (LDPE) tiene ramificaciones tanto cortas como largas, obtenidas por reacciones secundarias existentes durante la polimerización a altas presiones²⁰, mientras que el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene pocas y cortas como consecuencia de su polimerización a presiones bajas. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es un copolímero²¹ comprendido por moléculas lineales de etileno y olefinas como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno²² y cuenta con una mayor resistencia a la tensión, impacto y punción que el LDPE²³. En la figura 4 se muestra una representación de las ramificaciones del polietileno.

El grado de cristalinidad del polietileno también está relacionado con la densidad debido a que la cristalinidad, que es el grado de orden estructural de un sólido, varía con la cercanía de las cadenas.

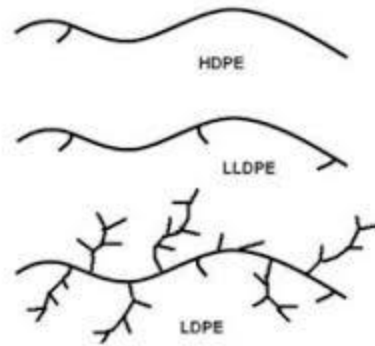


Figura 4. Esquemmatización de las ramificaciones del polietileno.

Por ser un material semi-cristalino, el polietileno cuenta con una zona cristalina y una zona amorfa que se representan en la figura 5. Al aumentar la temperatura del polímero se alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g); la T_g es considerada una transición de segundo orden porque existen cambios en la capacidad calorífica, compresibilidad y expansión térmica²⁴. En la T_g las cadenas moleculares disponen de mayor energía para realizar movimientos moleculares de corto y largo alcance como pueden ser vibracionales, de flexión y reptación que causan el reblandecimiento del material. Al seguir calentando el material, los movimientos que estaban delimitados a segmentos pequeños de unidades repetitivas avanzan hacia segmentos de mayor tamaño logrando moverse con libertad en movimientos conjuntos²⁰ hasta llegar a la temperatura de fusión (T_m); por tratarse de un material semi-cristalino, no se tiene una temperatura exacta de fusión sino un rango. En este punto la estructura del polímero colapsa y las cadenas adquieren gran movilidad. Por esta razón el procesado y transformación de polímeros semi-cristalinos, como puede ser la mezcla entre ellos, debe realizarse por encima de la temperatura de fusión.

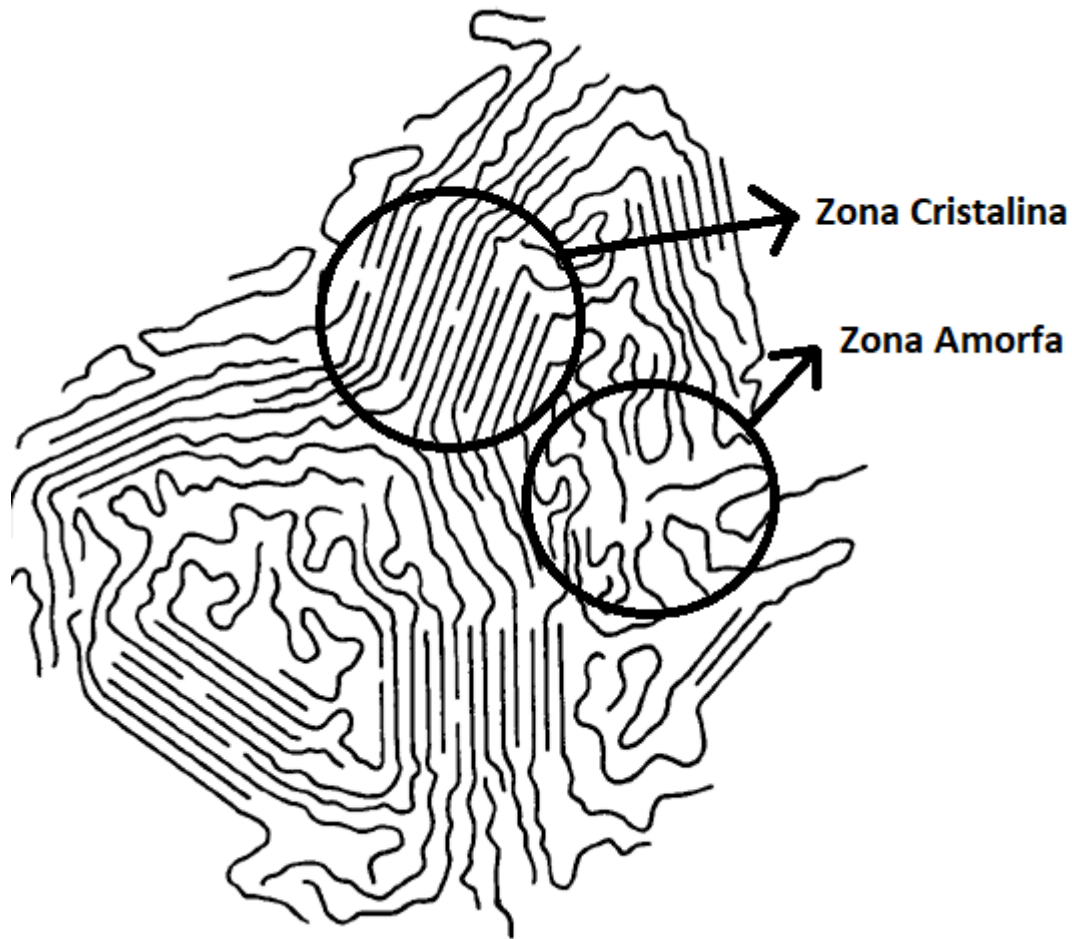


Figura 5. Representación esquemática de la zona cristalina y zona amorfa en el polietileno.

Las mezclas LDPE con LLDPE en forma de película tienen muchas aplicaciones, una de ellas es como cubierta de invernaderos. Generalmente se usan mezclas ricas en LDPE o LLDPE mientras que las que contienen de 40% a 60% de LDPE no son comunes²⁵. Las películas de invernadero tienen espesores entre los 70 μ m y los 200 μ m²⁶ y son producidas mediante un proceso de extrusión de película soplada o de película plana, esta película puede ser de una sola capa (monocapa) o ser una película estructurada por varias capas (multicapa).

Ambos procesos de extrusión de película monocapa inician dentro de un extrusor que funde, mezcla, transporta y empuja el material a través de un orificio a un dado que le da la forma deseada; la diferencia entre procesos radica en el dado. En la figura 6 se muestran ambos procesos.

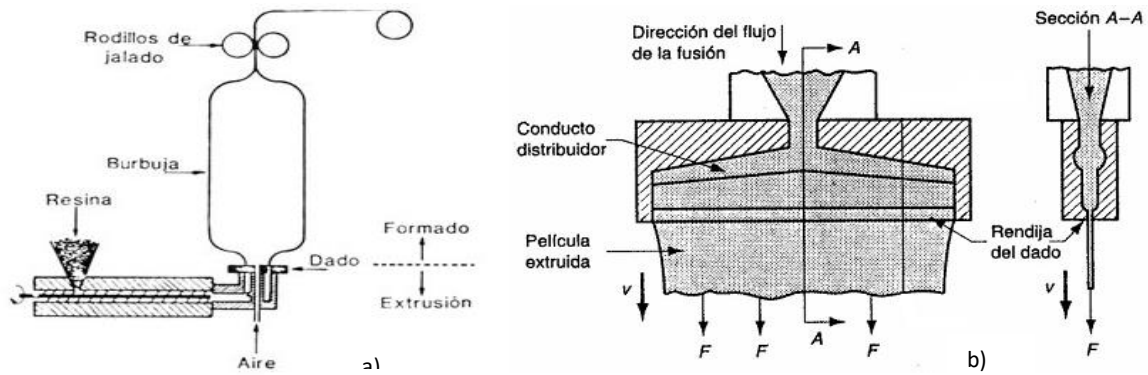


Figura 6. Proceso de extrusión a) de película soplada y b) de película plana.

En el proceso de extrusión de película soplada, al salir el plástico del dado se inyecta aire por la parte inferior del dado y es jalado mediante un par de rodillos, creando una burbuja gracias al sello que hacen los rodillos sobre la película. Tanto el jalado como la velocidad de extrusión y la relación de soplado son importantes en la determinación de dimensiones de la burbuja. El dado del proceso de película plana, a diferencia del dado de extrusión de película soplada, no se le inyecta aire, sino que el plástico se distribuye mediante unos canales distribuidores que dependiendo del diseño delimitan el ancho de la película. El espesor es dado por la velocidad de extrusión y la velocidad de jalado; el jalado se realiza con un sistema de calandra que se compone de dos pares de rodillos. El primer par de rodillos consta de uno de mayor tamaño de temperatura controlable sobre el cual cae el material fundido y uno de menor tamaño, el material pasa entre ellos y es transportado hacia el siguiente par de rodillos que presionan al material una última vez para después ser embobinado. Mediante el uso de un Manifull multicapa (unión y distribución de los flujos) antes del dado para película co-extruida se pueden obtener películas multicapa en ambos procesos, estas están estructuradas por películas individuales o capas que mejoran las propiedades de la capa individual.

3.3.1 Degradación del polietileno.

Las películas plásticas al estar expuestas a la intemperie sufren una degradación constante, resultado de un ataque químico y/o físico que depende del medio ambiente y a menudo es causado por la combinación de agentes de degradación, lo cual puede involucrar varios mecanismos tanto físicos como químicos²⁷. La intemperie es particularmente dañina para los materiales orgánicos como el polietileno porque combina los efectos foto-químicos

y foto-físicos de los fotones de la radiación UV con el efecto oxidativo del oxígeno de la atmósfera y los efectos hidrolíticos del agua; esto deriva en una pérdida de propiedades afectando el correcto desempeño del material, sin embargo, la degradación no es exclusiva de la intemperie y puede ser causada también por calor (termo degradación), luz (foto degradación), radiación ionizante (radio degradación), acción mecánica o por interacciones biológicas (biodegradación) y sus combinaciones¹³.

El polietileno es un polímero saturado con enlaces C-C y C-H, los cuales absorben radiación en $\lambda < 200$ nm, por lo que debería de ser transparente a la luz terrestre. Sin embargo, la existencia de impurezas durante la síntesis y la oxidación del polímero durante el procesado, al igual que el uso de aditivos durante el mismo, dan lugar a grupos cromoforos que absorben luz en λ mayores. La probabilidad de que un fotón absorbido produzca un cambio químico en una molécula depende principalmente de los procesos foto-físicos que siguen de la absorción¹³. La absorción de luz resulta en la transición de un electrón entre dos niveles de energía, singulete cuando los spines de los electrones están emparejados o triplete cuando los spines de los electrones están sin emparejar. La molécula excitada puede deshacerse de la energía por relajación vibracional y emisión para regresar del estado excitado, ya sea triplete o singulete, a su estado base. Cuando el tiempo de vida de un estado excitado es suficientemente largo, este puede participar en varias transformaciones químicas, como lo es la disociación de enlaces mediante un proceso homolítico para producir radicales libres como producto foto químico. Estos radicales interactúan con el oxígeno presente en la atmósfera, el cual al ser un triplete donde dos electrones no tienen pareja este participa como una especie de radical libre, en lo que se conoce como degradación oxidativa; en la figura 7 se representa este mecanismo de degradación, donde R^{\bullet} es un radical, RO_2^{\bullet} es un radical oxidativo y RH es una macromolécula adecuada. El producto de esta reacción es un hidroperóxido, el cual es la principal fuente de radicales al ser inestable térmica y fotolíticamente, y separarse homolíticamente para dar lugar a dos radicales.

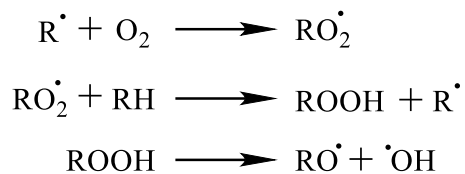


Figura 7. Mecanismo de degradación oxidativa.

En la intemperie, la oxidación trabaja en conjunto con la radiación UV, generando radicales e introduciendo grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo, peróxido y cetonas al polímero. Al exponerse a la luz, estos grupos absorben fotones de λ adecuadas que rompen enlaces C – C. Existen dos mecanismos principales que explican este tipo de degradación foto oxidativa; Norrish I, en el cual hay generación de radicales sin corte de cadena y Norrish II, en el cual hay corte de cadena. Se representan químicamente en las figuras 8 y 9.

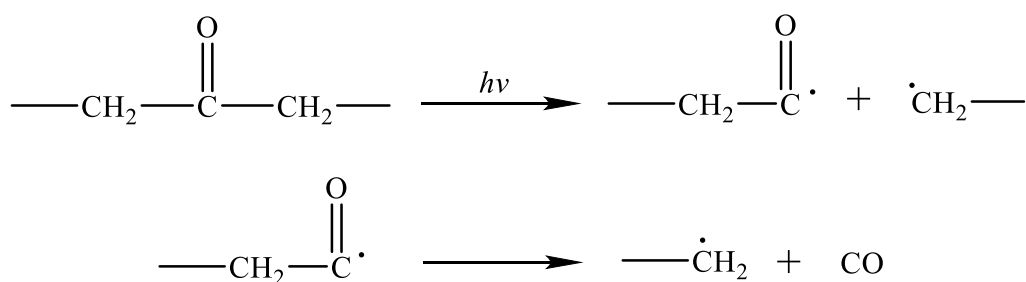


Figura 8. Mecanismo de degradación Norrish I.

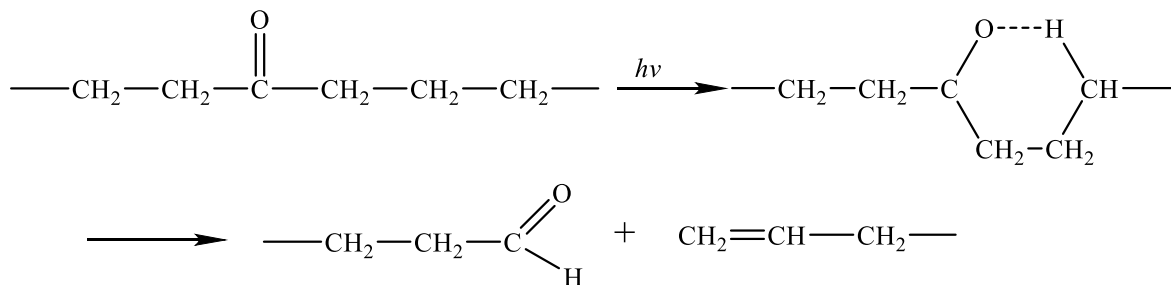


Figura 9. Mecanismo de degradación Norrish II.

Como resultado de estos mecanismos de degradación se tiene una disminución del peso molecular si existe corte de cadenas, así como un aumento si existe entrecruzamiento de cadenas, existe la separación de pequeñas moléculas como agua, monóxido y dióxido de carbono y la formación de dobles enlaces en la cadena principal, así como despolimerización. Esto en un invernadero repercute en fragilidad al perder sus propiedades mecánicas debido al entrecruzamiento y el corte de cadenas, y en el cambio de color de la película que afecta las propiedades ópticas. Las mezclas poliméricas tienen menor estabilidad a la luz que los componentes por separado, por lo que se utilizan estabilizadores UV para asegurar su funcionamiento. Entre ellos están los estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) y pigmentos o partículas que funcionan como pantalla a la radiación UV, desactivadores del estado excitado (Quenchers), descomponedores de hidroperóxidos y recolectores de radicales. Algunos de los efectos macroscópicos de la degradación sobre el polietileno son cambios de color, pérdida de brillo, fragilidad, disminución de propiedades mecánicas como tensión, punción e impacto.

3.4 Nanopartículas.

Una partícula de tamaño nanométrico (nanopartícula) es aquella en la que una de sus dimensiones mide al menos 100 nm y dependiendo de su forma donde estos pueden ser 0D, 1D, 2D o 3D²⁸. Están compuestas por tres capas, primero la capa superficial que puede ser modificada con pequeñas moléculas, iones metálicos y polímeros. Segundo la capa intermedia, que es químicamente diferente al núcleo de la partícula y por último el núcleo que es la parte central de la partícula y usualmente es lo que se conoce como la nanopartícula en sí. Se pueden dividir en nanopartículas de carbono, metálicas, cerámicas, semiconductoras, poliméricas y líquidas. Estas son de mucha importancia en el ámbito de la investigación porque son el vínculo entre los materiales en masa y las estructuras moleculares o atómicas, el tamaño de estas puede influenciar en sus propiedades fisicoquímicas por ejemplo modificando sus propiedades ópticas, físicas y hasta mecánicas.

El control de las propiedades ópticas en materiales semiconductores es resultado del confinamiento del par electrón – hueco. Cuando dos átomos se unen, comparten sus orbitales atómicos para formar orbitales moleculares de baja (homo) y alta (lumo) energía y los electrones de valencia ocupan los nuevos orbitales, disminuyendo la energía del sistema. Al

aumentar el número de átomos involucrados en el enlace hasta ser un sólido, los niveles de energía de los electrones que contribuyen al enlace desarrollarán un continuo virtual de niveles de energía conocido como banda de valencia, del mismo modo los orbitales de mayor energía se unirán para formar una banda continua de estados energéticos sin ocupar llamada banda de conducción²⁹. El grado de superposición entre los diferentes tipos de orbitales dependen de su posición y simetría, por lo que, la variación de energía con la simetría traslacional adopta una forma diferente para cada banda. Como consecuencia, la separación entre lo más alto de la banda de valencia y lo más bajo de la banda de conducción depende de este número cuántico; a esta separación entre bandas se le conoce como band gap.

Al hacer incidir luz sobre un material semiconductor puede ocurrir fotocatalisis si los fotones absorbidos por el material son de mayor tamaño que el band gap. La absorción de radiación UV excita a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco positivo en la banda de valencia. Los electrones excitados resultantes en la banda de conducción y los huecos positivos permiten una transferencia de carga a la superficie del material, lo que facilita la oxidación de las moléculas que lo rodean³⁰. Sin embargo, la separación de electrones y huecos es estable solo por decimas de nanosegundos antes de que se aniquilen mutuamente en un proceso llamado recombinación. Los dos tipos de recombinación principales son por liberación de energía radiativa (fotoluminiscencia) y sin liberación de energía radiativa²⁹.

3.4.1 Nanopartículas de dióxido de titanio.

El dióxido de titanio es un material semiconductor polimorfo, a tamaño nanométrico se encuentra en forma de anatasa y rutilo; ambos con una estructura cristalina tetragonal, siendo diferente entre ellas la localización de los iones de Ti^{4+} y O^{2-} , la figura 10 muestra ambas estructuras. Tradicionalmente el dióxido de titanio ha sido utilizado como pigmento por su habilidad de opacar a los materiales en los cuales es utilizado. La gran diferencia entre utilizar dióxido de titanio en escala micro y nanométrica es que en escala nanométrica el dióxido de titanio no presenta la opacidad y tinte característica que se presenta en escala micrométrica³¹. Cuando el tamaño de partícula se vuelve más pequeño que el tamaño óptimo de dispersión de luz, aproximadamente la mitad de la longitud de onda, la luz visible es transmitida y las partículas parecen transparentes.

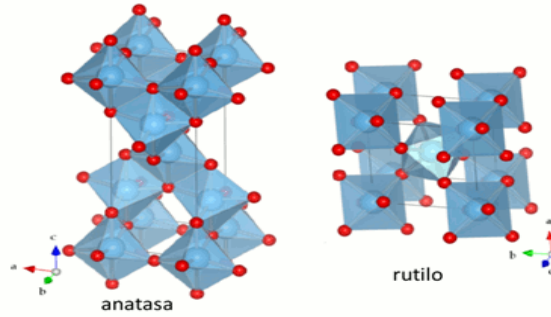


Figura 10. Estructuras cristalinas del TiO_2 .

Al ser iluminadas las nanopartículas de dióxido de titanio con energía mayor que su band gap, por ejemplo, con una longitud de onda más corta que el límite de absorción del material³², los electrones absorben la energía del fotón y cruzan el espacio entre bandas produciendo los pares electrón – hueco. En este punto pueden recombinarse para evitar la degradación del material que rodea a la partícula de titanio o los electrones pueden ser capturados por los absorbentes que rodean a la partícula de titanio e iniciar las reacciones de reducción – oxidación (redox), en otras palabras, fungir como catalizador de la degradación. El dióxido de titanio es estimulado por la luz UV para generar varias especies activas de oxígeno como $\text{O}_2^{\bullet -}$, HOO^\bullet y HO^\bullet que inician la degradación. La reacción del oxígeno del ambiente con los electrones de la banda de conducción es un paso clave y se esquematiza químicamente en la figura 11.

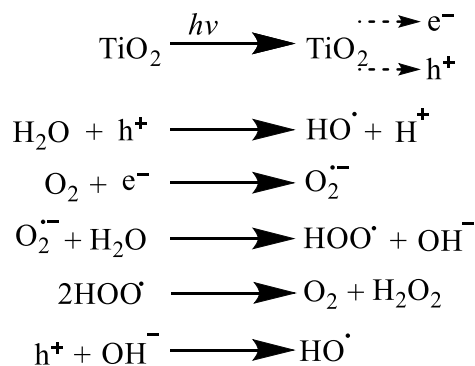


Figura 11. Fotocatálisis del TiO_2 a la intemperie.

La fotocatalisis del TiO_2 se da principalmente en la forma anatasa debido a un mayor band gap (3.75 eV)³³ que el de la fase rutilo (3.25 eV)³³; al tener un band gap mayor, se reduce la luz que puede ser absorbida pero puede elevar los niveles máximos de energía de la banda de valencia a niveles potenciales para generar reacciones redox de moléculas adsorbidas, facilitando la transferencia de electrones de la partícula a las moléculas³⁴. Por otra parte, el rutilo al tener un menor band gap tendrá una mayor probabilidad de recombinación electrón – hueco; lo que puede derivar en propiedades de escudo a la radiación UV gracias a la absorción de “n” fotones por una partícula fotocatalítica en lugar de la absorción de un fotón por cada una de las “n” partículas³⁰. El dióxido de titanio funciona como pantalla a la radiación UV principalmente mediante la absorción mientras que la dispersión y reflexión son significativos únicamente en la banda donde el TiO_2 tiene poca o nula absorción aunque tiene un índice de refracción más alto que la mayoría de semiconductores³².

3.4.2 Nanopartículas de óxido de zinc.

El óxido de zinc tiene una estructura cristalina tipo Wurzita, la cual se compone de dos estructuras cristalinas hexagonales interpenetradas donde cada una consiste de un tipo de átomo, zinc u oxígeno, la figura 12 presenta un esquema de la estructura cristalina. Se considera un semiconductor gracias a su amplio band gap de 3.37 eV ³⁵ y ha sido utilizado ampliamente en celdas solares, diodos emisores de luz, nano medicinas, como protector contra la radiación UV, etc. debido a sus propiedades fotoquímicas, eléctricas, catalíticas y óptico-electrónicas.

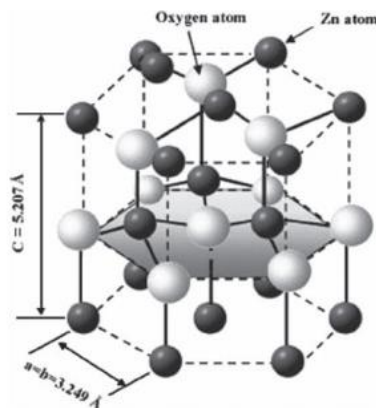


Figura 12. Estructura tipo Wurzita del ZnO.

De manera similar al TiO₂, puede existir fotocatalisis al hacer incidir un haz de luz solar sobre una partícula de ZnO. Los pares electrón – hueco viajan a la superficie de la nanopartícula y reacciona con las moléculas adsorbidas, generando especies como O₂^{•-}, peróxidos y radicales hidroxilo³⁶, en la figura 13 se esquematiza la actividad fotocatalítica de una nanopartícula de ZnO.

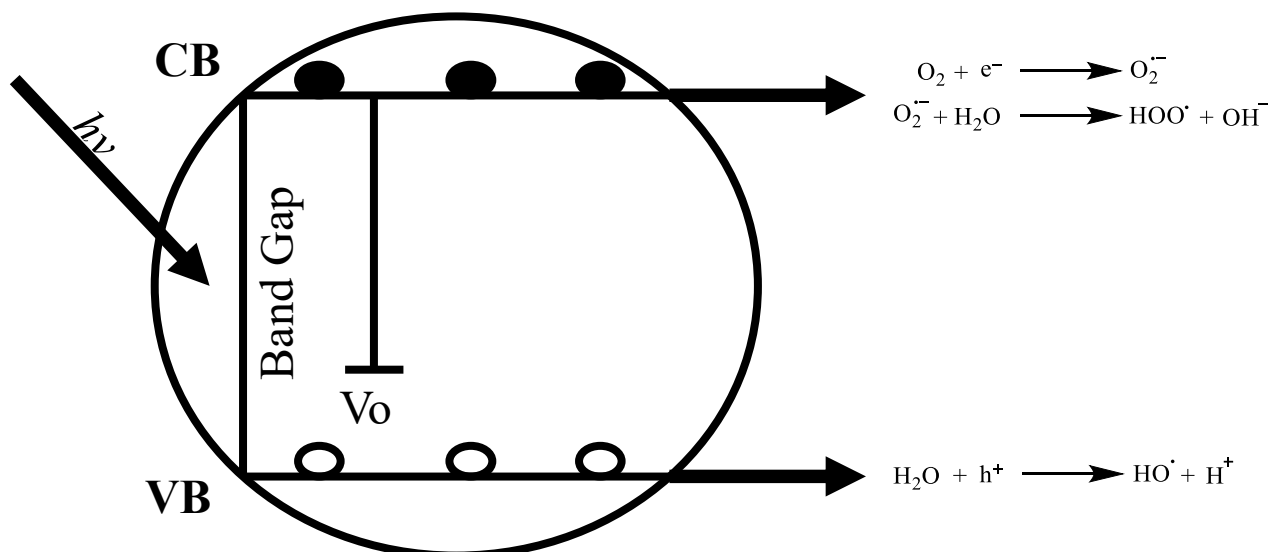


Figura 13. Actividad fotocatalítica del ZnO.

Las vacancias del oxígeno actúan como una trampa de electrones, permitiendo a los huecos libres difundirse a la superficie del semiconductor y participar en la oxidación de moléculas orgánicas. Además, la disminución en la densidad electrónica conlleva un aumento en la acidez de los grupos hidroxilo, lo que mejora la actividad fotocatalítica. Favorecer la recombinación electrón – hueco significaría por consecuencia una menor tasa de oxidación de las moléculas adsorbidas.

3.4.3 Nanopartículas de dióxido de silicio.

El dióxido de silicio (SiO₂) es un material polimorfo que presenta una coordinación tetraédrica con cuatro átomos de oxígeno rodeando al átomo central de silicio. Todas las formas cristalinas de este material involucran unidades tetraédricas de SiO₄. Las nanopartículas de SiO₂ presentan buenas propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas que son diferentes a sus contrapartes de mayor tamaño gracias a la relación área superficial sobre volumen³⁷. Se utilizan en aparatos electrónicos, aislantes y catalizadores. Se tienen pocos

estudios acerca de las propiedades ópticas de las nanopartículas de sílice a comparación de otras propiedades³⁸. A diferencia de las foto reacciones que se dan en la superficie de semiconductores como TiO₂ y ZnO, el SiO₂ es un aislante y provee únicamente superficies no reactivas³⁹, lo que otorga buena foto estabilidad.

3.5 Películas nanocompuestas.

Un nanocompuesto polimérico es un material donde el o los componentes de una, dos o tres dimensiones menores a cien nanómetros se encuentran dispersos en una matriz polimérica. Un material nanocompuesto difiere de un material compuesto por el gran área superficial que tienen las nanopartículas a comparación de las partículas micrométricas, esto significa que al adicionar una pequeña cantidad de nanopartículas existe un efecto observable sobre las propiedades del compuesto⁴⁰. Combinando metal y polímero se mejoran las propiedades ópticas de los nanometales y alteran el comportamiento mecánico del polímero, con pequeños cambios en la fracción metálica del nanocompuesto así como el tamaño y la forma de la partícula pueden llevar a cambios drásticos en las propiedades ópticas y térmicas, incluso con pequeñas cantidades de nanopartículas⁴¹. Sin embargo, la dispersión homogénea y uniforme de las nanopartículas en una matriz polimérica continúa siendo un tema de investigación debido a que, las fuerzas cohesivas entre partículas influyen de una manera importante a la formación de aglomerados de partículas. La morfología final se da por el balance entre el rompimiento y la coalescencia de los aglomerados de partículas, y es la morfología final la que determina el funcionamiento correcto de la mezcla.

En agricultura protegida, las propiedades mecánicas y ópticas de las películas de invernadero son de suma importancia; las propiedades mecánicas dictan la respuesta de la película al estrés generado por las variaciones térmicas y los fenómenos meteorológicos mientras que los cultivos dependen de las propiedades ópticas de la película al determinar la cantidad de radiación solar que reciben las plantas. Estas propiedades evolucionan con el tiempo a causa de la radiación solar, el calor y los microorganismos¹³.

En estudios anteriores⁴²⁻⁴⁴ se han realizado películas y recubrimientos nanocompuestos para aplicaciones en invernaderos. Espejo y colaboradores⁴² realizaron películas monocapa nanocompuestas cada una con una nanopartícula diferente, ya fuera TiO₂, ZnO o SiO₂. Encontraron que existe una mejora considerable en las propiedades

ópticas, por parte del TiO_2 disminuye la transmisión de luz visible y UV, el ZnO bloquea el paso de radiación UV y el SiO_2 pierde un poco de transparencia y presenta buena termicidad. El-Bashir y colaboradores⁴³ prepararon una solución nanocompuesta de polimetilmetacrilato (PMMA) fluorescente con nanopartículas de TiO_2 , ZnO y SiO_2 , se probó pintando una película de PVC y monitoreando el crecimiento de las plantas dentro de un invernadero; encontraron resultados similares a los presentados por Espejo para cada nanopartícula. Por otra parte, Scaffaro y colaboradores⁴⁴ utilizaron arcillas de montmorillonita exfoliada en una matriz de LDPE, encontrando un comportamiento interesante del nanocompuesto al aumentar la capacidad de generar el efecto invernadero.

Con este trabajo se busca entender el efecto que tendrá la incorporación de nanopartículas de TiO_2 , ZnO y SiO_2 sobre las propiedades ópticas de películas multicapa de polietileno. Se busca generar conocimiento sobre la interacción de la radiación UV, visible e IR con la película multicapa nanocompuesta; con lo cual se pueden sentar las bases para el desarrollo de películas inteligentes para uso agrícola.

3.5.1 Degradación de películas nanocompuestas.

Al estar expuestas a la intemperie, las películas nanocompuestas sufren degradación, al coexistir metal con polímero puede ocurrir una sinergia para la degradación; por una parte, está la absorción de radiación UV por las impurezas químicas dentro de la matriz polimérica mientras que por la otra está la fotocatalisis que se puede generar por las nanopartículas al interactuar con la radiación solar, la cual degrada la matriz polimérica por una transferencia de carga. Sin embargo, la degradación en la intemperie es un fenómeno que lleva tiempo, además de que se ve afectada por factores externos como intensidad de la luz, distribución espectral, estación del año y temperatura⁴⁵. Una forma de reproducir la degradación sufrida en la intemperie es mediante el uso de una cámara de envejecimiento acelerado.

3.5.2 Cámara de envejecimiento acelerado.

Son equipos que reproducen las condiciones ambientales a las cuales un material estará expuesto durante su vida a la intemperie mediante el uso alternado de ciclos de radiación UV, humedad y teniendo control sobre la temperatura. Para reproducir la radiación UV existen lámparas UV fluorescentes, de arco de xenón, vapor de mercurio y arco de carbón; son utilizadas dependiendo de la longitud de onda que se intenta reproducir y la

aplicación final del producto⁴⁶. En estudios previos²² se han utilizado lámparas fluorescentes UVA 340 porque tienen poca o nula radiación UV por debajo de los 300 nm y se puede considerar como la longitud de onda de corte para la luz solar terrestre⁴⁷, además permite una mejor correlación de los datos en la intemperie. Existe también la lámpara UVB-313 sin embargo, esta emite su pico de radiación UV por debajo del espectro de la luz del sol, por lo que podría existir degradación por mecanismos que no ocurrirían en la intemperie; en la figura 14 se presenta un esquema de la cámara de envejecimiento acelerado QUV en la cual se utilizan lámparas UV fluorescentes.

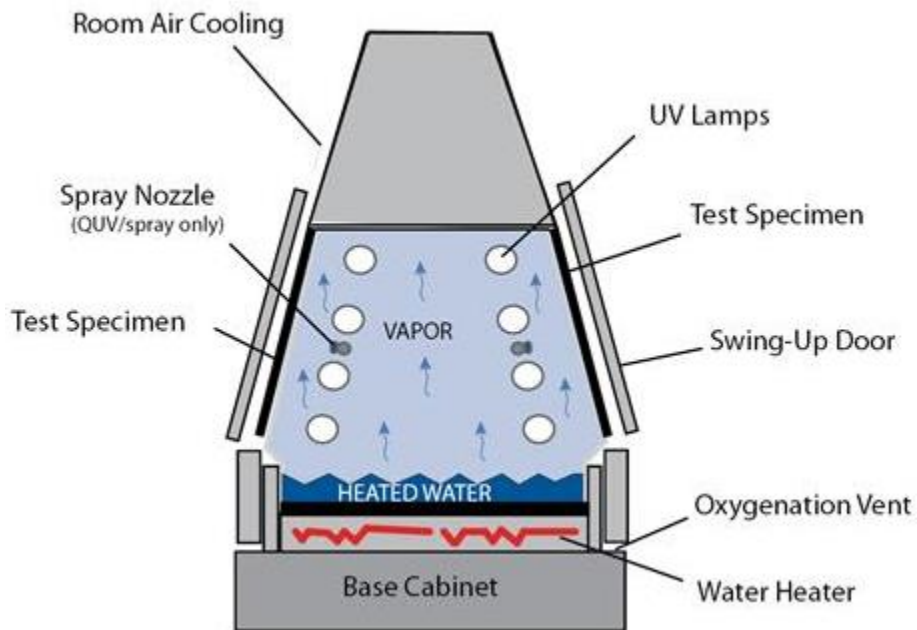


Figura 14. Esquema de cámara de envejecimiento acelerado QUV de Q-Lab.

Sin embargo, se ha encontrado que la degradación en cámaras de envejecimiento acelerado ocurre de 6 a 8 veces más rápido que en la intemperie. Esta diferencia se debe al mecanismo de captación de oxígeno por parte del material debido a que en el envejecimiento acelerado el oxígeno es consumido por las reacciones de propagación, mientras que en la degradación a la intemperie el oxígeno es consumido por una reacción inicial causada por una transferencia de carga entre el oxígeno y el polímero, generando agua⁴⁵.

4. Hipótesis.

En este estudio se propone el uso de nanopartículas metálicas como TiO_2 , ZnO y SiO_2 aprovechando sus diferentes propiedades ópticas para la elaboración de una película estructurada multicapa co-extruida para su utilización en cubiertas de invernadero. Se espera que el uso de estas nanopartículas en una matriz de polietileno a diferentes concentraciones y estructuras de películas co-extruidas permitirá un control de la transmisión de las diferentes radiaciones infrarroja, ultravioleta y visible y por lo tanto controlar las condiciones y la efectividad de la cubierta del invernadero.

5. Objetivos

5.1 Objetivo General.

Estudiar el efecto de nanopartículas de óxidos metálicos en la fotoselectividad de las radiaciones infrarroja, ultravioleta y visible en películas co-extruidas de polietileno para aplicaciones en cubiertas de invernadero.

5.2 Objetivos específicos.

- Seleccionar los tipos de polímero y las nanopartículas metálicas.
- Determinar la metodología de incorporación de las nanopartículas metálicas en la matriz polimérica.
- Establecer las condiciones de procesamiento de las películas co-extruidas.
- Obtención de películas co-extruidas nanoestructuradas a diferentes concentraciones, tipos de nanopartículas y estructura de las capas.
- Determinar el efecto de las diferentes estructuras de las películas en la transmisión de la radiación IR, UV y visible.
- Determinación de propiedades mecánicas de las diferentes estructuras de las películas.

6. Parte Experimental.

6.1 Materiales.

En este trabajo se emplearon mezclas de LDPE y LLDPE con nanopartículas de TiO₂, ZnO y SiO₂ en forma de películas. Los materiales usados en las formulaciones son enlistados a continuación.

- Polietileno de baja densidad PX-20020X de PEMEX⁴⁸.
- Polietileno lineal de baja densidad BDL-92020S de PEMEX⁴⁹.
- Nanopartículas de TiO₂ marca SKYSPRING fase rutilo 99.5%, 20 a 40 nm, cubiertas con SiO₂, altamente hidrofílico.
- Nanopartículas de ZnO marca SKYSPRING, 99.9% de pureza, bloqueador UV, 50 nm.
- Nanopartículas esféricas no porosas de SiO₂ marca SKISPRING, 99.5% de pureza, 20 nm.

6.2 Caracterización de materia prima.

Se realizó la caracterización de los materiales de acuerdo a lo siguiente:

Las nanopartículas se analizaron en un equipo de difracción de rayos X Siemens D500 con fuente de cobre en un rango de 5° hasta 80° para determinar las fases cristalinas. Ambos polietilenos se caracterizaron mediante dos ciclos de calentamiento en un equipo de calorimetría diferencial de barrido TA Instruments DSC2500 para determinar su rango de fusión y cristalización, en la figura 15 se presenta un esquema del equipo DSC. En el primer ciclo se realizó un calentamiento a 10°C/minuto y un enfriamiento de 5°C/minuto con la finalidad de eliminar el historial térmico del material. El segundo calentamiento se realizó a 5°C/minuto. Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel para ambos polietilenos en un equipo PL-GPC 220 GPC de Agilent Technologies. Además, se analizó el índice de fluidez en un plastómetro Dynisco según la norma ASTM D1238⁵⁰.



Figura 15. Equipo DSC2500 de TA Instruments.

6.3 Metodología y caracterización.

El experimento se dividió en tres partes, primero se realizaron películas preliminares monocapa y multicapa, segundo películas monocapa y tercero películas multicapa; la figura 16 muestra un diagrama de flujo de la metodología experimental junto con las caracterizaciones realizadas.

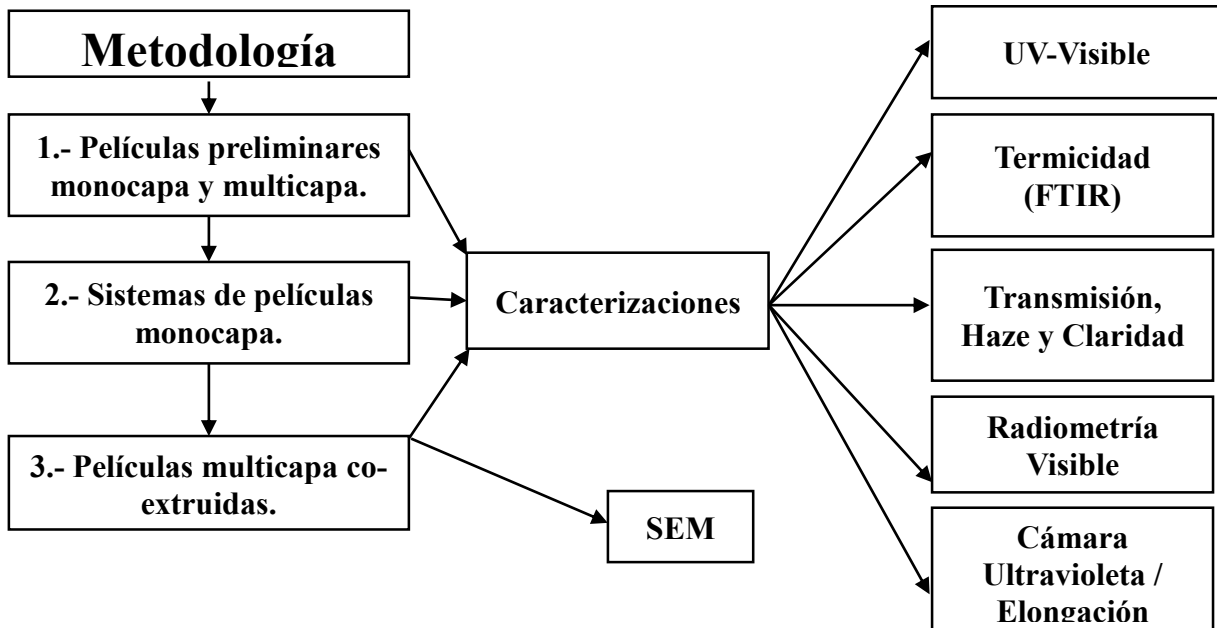


Figura 16. Diagrama de flujo de metodología experimental.

6.3.1 Metodología y caracterización, parte experimental I: Películas multicapa y monocapa.

6.3.1.1 Metodología Parte I.

En la primera parte se dispersaron las nanopartículas en una matriz de LLDPE en un equipo de mezclado de cámara interna Xplore a 190°C, 60 RPM y con un tiempo de mezclado de 10 minutos con la finalidad de tener concentrados de TiO₂ y ZnO al 50% y de SiO₂ al 25% para después diluirse en una mezcla 70% LDPE/ 30% LLDPE; la figura 17 muestra el equipo utilizado para la dispersión de las nanopartículas y los componentes a mezclar.



Figura 17. a) Mezclador doble husillo Xplore. b) Mezcla de nanopartículas con LLDPE previo al procesado.

Se realizó una película multicapa utilizando tres extrusores marca Killion y un dado para película multicapa de tres capas, en donde cada capa contenía una nanopartícula al 2% de concentración, la figura 18 muestra un esquema de la estructura de la película multicapa. Se utilizó un perfil de temperaturas ascendente que se presenta en la tabla 3 junto con las condiciones de procesado. El orden de las capas en la película multicapa fue determinado gracias a estudios previos⁴²⁻⁴⁴, teniendo así en la capa exterior nanopartículas de TiO₂, en la capa intermedia nanopartículas de ZnO y en la capa interior nanopartículas de SiO₂. También se realizó una película monocapa 70% LDPE / 30% LLDPE que contiene las tres nanopartículas al 2% en un extrusor de película soplada C.W. Brabender tipo 05-09-000 con un perfil ascendente de temperaturas a 140°C, 160°C, 180°C y 200°C en el dado; con el fin

de diferenciar la interacción del espectro electromagnético con las películas. También se realizó una película monocapa de control utilizando una mezcla 70% LDPE / 30% LLDPE. El esquema de ambos procesos se presenta en la figura 19. Ambas películas presentan un espesor de alrededor de 150 μm .

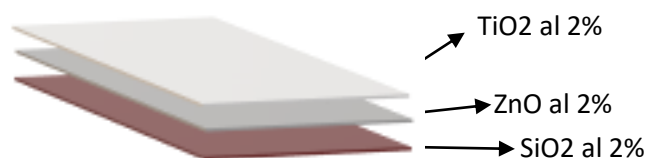


Figura 18. Esquema de película multicapa.

Tabla 3. Condiciones de procesado para película multicapa preliminar.

Extrusor	Nanopartícula	Concentración	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	RPM	Torque
A (cara exterior)	TiO ₂	2%	140, 160, 180, 200	37	4
B (capa media)	ZnO	2%	140, 160, 180, 200	45	4.5
C (capa interior)	SiO ₂	2%	140, 160, 180, 200	75	6.5



Figura 19. a) Proceso de extrusión de película monocapa soplada. b) Proceso de extrusión de película multicapa plana.

6.3.1.2 Caracterización parte I.

La caracterización de ambas películas se realizó determinando las propiedades ópticas visibles según la norma ASTM D1003⁵¹ en un espectrofotómetro Haze Guard Plus de BYK Gardner, se caracterizaron también por espectroscopias UV-Visible en un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 en un rango de 290nm a 800nm y se comparó la absorción de radiación UV de las películas monocapa y multicapa con dos películas comerciales. Se caracterizaron térmicamente según la norma mexicana NMX E178⁵² para determinar la termicidad de las películas en un espectrofotómetro NEXUS 470 FTIR. Además, se determinó cuanta radiación visible pasa a través de ellas utilizando un espectrorradiómetro solar Stellar EPP2000 de StellarNet Inc. con rango de 220 a 1100 nm, como fuente de radiación se utilizaron dos tiras de diodos emisores de luz (LED) que irradian alrededor de 34 W/m² y como detector se utilizó un cable de una sola fibra óptica. Para observar la degradación por la radiación UV de las películas, se enmarcaron dentro de una cámara de envejecimiento artificial acelerado QUV de Q-Lab con lámparas UV 340 UVA y se utilizó el ciclo uno de la norma ASTM G154⁴⁷, que consta de un ciclo de radiación y uno de condensación. En la tabla 4 se mencionan las condiciones de la cámara UV y en la figura 20 se presenta la cámara UV utilizada. Se determinó la pérdida de propiedades mecánicas mediante la medición de la elongación antes y después de la exposición a la radiación UV, se realizaron las pruebas de tensión de acuerdo a la norma ASTM D882 en una máquina de ensayos de tensión Tinius Olsen con mordazas para película y una celda de carga de 5000N y una velocidad de 50mm/min.

Tabla 4. Condiciones del ciclo uno de norma ASTM G154

Ciclo 1 ASTM G154	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Radiación (W/m²)
Radiación	60	8	.89
Condensación	50	4	Rocío con agua



Figura 20. Cámara de envejecimiento acelerado QUV de Q-Lab.

6.3.2 Metodología y caracterización, parte experimental II: Sistemas de películas monocapa.

6.3.2.1 Metodología parte II.

En la segunda parte, se realizó una mezcla de 70% LDPE / 30% LLDPE con cada nanopartícula en una cámara de mezclado interno Brabender utilizando rodillos tipo Roller a 190°C, 60 RPM y 10 minutos de mezclado. La mezcla fue triturada en un molino Brabender para disminuir el tamaño del material y poder procesarlo en el extrusor de película soplada C.W. Brabender 05-09-000 con un perfil ascendente de temperaturas, en la tabla 5 se describen las condiciones de procesado; obteniendo tres películas monocapa de alrededor de 20 μm , cada una con una nanopartícula diferente. Las películas monocapa se unieron mecánicamente mediante cinta adhesiva en la parte superior e inferior de las películas, preparando sistemas de tres capas con las combinaciones entre las películas monocapa y poder determinar un orden de capas para realizar películas multicapa en la tercera parte experimental. Se realizaron seis combinaciones entre las películas monocapa que se enumeran en la tabla 6.

6.3.2.2 Caracterización parte II.

Se caracterizaron en una cámara QUV con lámparas de radiación UV 340UVA y se probó mecánicamente cada capa después de 24, 48 y 72 horas expuestas al ciclo de intemperismo en una máquina de tensión Tinius Olsen para determinar la disminución de la elongación. También se caracterizaron ópticamente en un espectrofotómetro Haze Guard Plus con el fin de determinar la transmisión de luz, el haze y la claridad y en un espectrorradiómetro Stellar para determinar la cantidad de W/m^2 que son transmitidos en el

rango visible. De igual manera se caracterizó en un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-2401PC para establecer los picos máximos de absorción de radiación UV. También se caracterizó térmicamente en un espectrofotómetro NEXUS 470 FTIR para determinar la termicidad de las películas.

Tabla 5. Condiciones de procesado para películas monocapa en extrusor de película soplada Brabender.

Nanopartícula	Concentración	Temperatura (°C)	RPM	Jalado
Control	-	140, 160, 180 y 200	45	20
TiO₂	2%	140, 160, 180 y 200	45	20
ZnO	2%	140, 160, 180 y 200	45	20
SiO₂	2%	140, 160, 180 y 200	45	20

Tabla 6. Combinaciones de películas monocapa unidas mediante un adhesivo mecánico.

Número de sistema					
Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema 5	Sistema 6
TiO ₂	ZnO	SiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	ZnO
ZnO	TiO ₂	TiO ₂	ZnO	SiO ₂	SiO ₂
SiO ₂	SiO ₂	ZnO	TiO ₂	ZnO	TiO ₂

6.3.3 Metodología y caracterización, parte experimental III: Películas multicapa co-extruidas.

6.3.3.1 Metodología parte III.

Para la tercera parte experimental primero se dispersó cada nanopartícula al 50% en una matriz de LLDPE en una cámara de mezclado Brabender con rodillos tipo Roller a 190°C, 60 RPM y 10 minutos de mezclado. La mezcla obtenida se trituró en un molino para disminuir el tamaño del material. Se procesaron 6 películas monocapa al 70%LDPE / 30% LLDPE con diferentes concentraciones de nanopartículas en un extrusor de película soplada Brabender 05-09-000 con un perfil ascendente de temperaturas de 140°C, 160°C, 180°C y 200°C en el dado. En la tabla 7 se describen las concentraciones de las películas monocapa.

Tabla 7. Concentración de películas monocapa para películas finales.

Número de película monocapa	Nanopartícula	Concentración
1	TiO ₂	1%
2	TiO ₂	2%
3	ZnO	1%
4	ZnO	2%
5	SiO ₂	1%
6	SiO ₂	2%

Después se realizaron películas multicapa en un sistema de co-extrusión de película plana con 3 extrusores Killion con perfil de temperaturas de 140°C, 160°C, 180°C y un dado de 3 capas a 200°C, alimentando los extrusores con las películas monocapa previamente realizadas. Se obtuvieron 8 películas multicapa de alrededor de 150 µm donde el TiO₂ siempre se encuentra en la capa exterior, el ZnO siempre es la capa intermedia y el SiO₂ es siempre la capa interior; variando la concentración de nanopartículas en las capas. Se determinó el orden a causa de los resultados de la segunda etapa experimental. En la tabla 8 se dictan las concentraciones de cada capa de cada película multicapa.

Tabla 8. Porcentaje de nanopartículas para cada capa según el número de película multicapa co-extruida.

Nanopartícula	Número de película							
	1	2	3	4	5	6	7	8
% de TiO ₂	1	2	1	1	2	2	1	2
% de ZnO	1	1	2	1	2	1	2	2
% de SiO ₂	1	1	1	2	1	2	2	2

6.3.3.2 Caracterización parte III.

Estas películas multicapa se caracterizaron por ambos lados de la misma forma que las películas anteriores. Se caracterizó ópticamente en un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-2401PC para determinar la cantidad de radiación UV absorbida por las películas. Se caracterizó térmicamente en un espectrofotómetro NEXUS 470 FTIR para

determinar la termicidad de las películas. También se caracterizó en un espectrofotómetro Haze Guard Plus para determinar la transmisión, el haze y la claridad de las películas. Se determinó cuánta radiación pasa a través en un espectrorradiómetro Stellar. Se realizó una fractura criogénica para caracterizar el tamaño de partícula en un microscopio de barrido Jeol JSM 7401F. Las películas se enmarcaron dentro de una cámara QUV con lámparas UV 340 UVA durante 144 horas y se caracterizó la pérdida de la elongación como índice de degradación UV.

7. Análisis de resultados.

7.1 Materia Prima

Los resultados de rayos X se presentan en la figura 21. Los difractogramas muestran la estructura cristalina de las nanopartículas. La nanopartícula de ZnO tiene tres picos principales asociados a los planos (100), (002) y (101) característicos de la estructura wurtzita del ZnO^{53,54}. La nanopartícula de TiO₂ presentó tres picos de difracción en los planos (110), (101) y (111) característicos de la estructura rutilo^{55,56}. La nanopartícula de SiO₂ presenta una región amorfa alrededor de $2\theta = 20$ asociada con la nanopartícula⁵⁷, así como dos picos relacionados a impurezas.

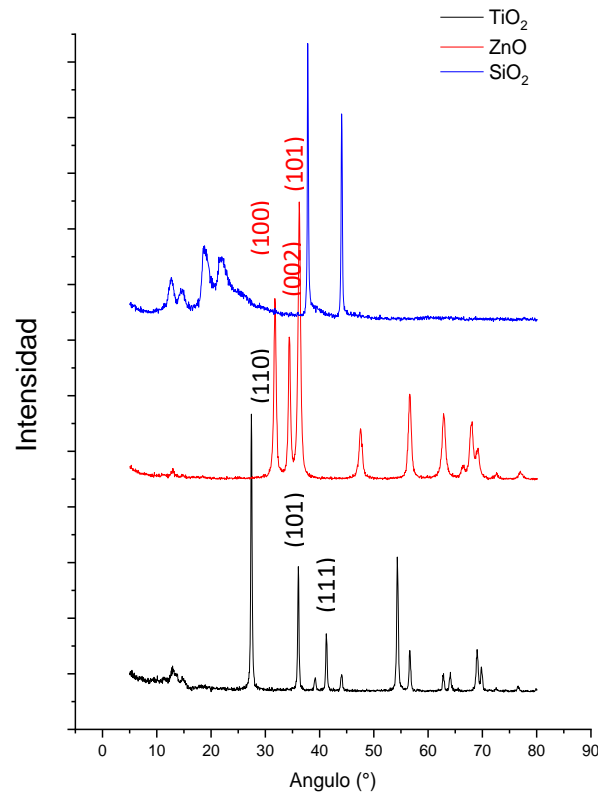


Figura 21. Difractogramas de nanopartículas. De color negro TiO₂, rojo ZnO y azul SiO₂.

Los resultados de DSC de ambos polietilenos concluyeron que se encuentran en el rango de fusión correspondiente a su densidad⁵⁸ con picos de fusión alrededor de 110°C para el LDPE y de 121°C para el LLDPE. La figura 22 presenta el termograma del LDPE y la figura 23 del LLDPE; no existe una diferencia considerable de temperatura entre los picos

de fusión de la primera y la segunda corrida en ningún polietileno. Sin embargo, el pico de fusión en la segunda corrida se vuelve más estrecho debido a una cristalización controlada de las esferulitas en comparación de la cristalización durante la producción del polietileno. Este comportamiento se atribuye a la velocidad controlada de enfriamiento de 5°C/min durante la cristalización después de la primera fusión. El termograma del LLDPE presenta un cambio de pendiente en el rango de fusión correspondiente a la fusión de las ramificaciones del copolímero de buteno del LLDPE.

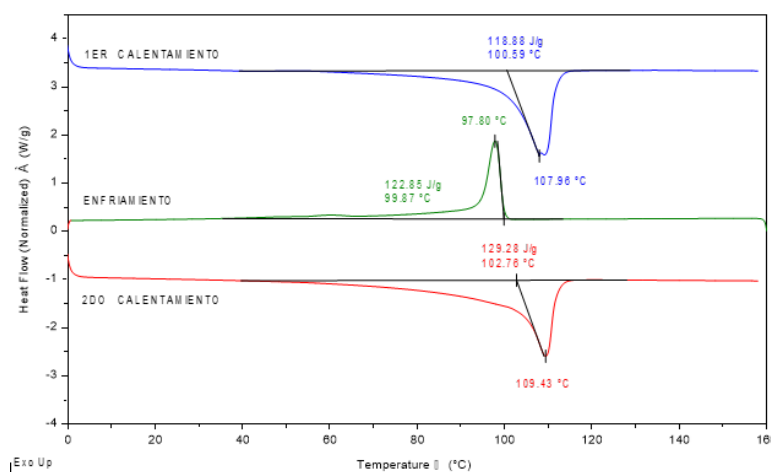


Figura 22. Termograma de DSC del LDPE.

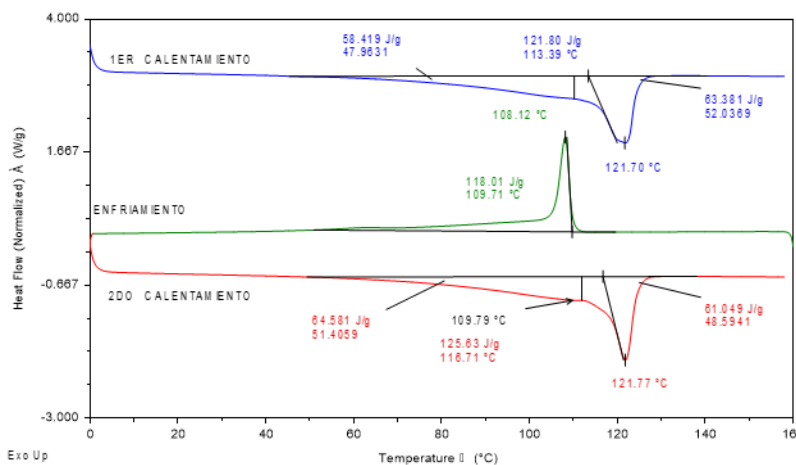


Figura 23. Termograma de DSC del LLDPE.

Los pesos moleculares de las películas obtenidos por GPC para el LDPE un Mw de 153073 g/mol y un Mn de 27936 g/mol. Mientras que para el LLDPE se obtuvo un Mw de 119748 g/mol y un Mn de 35040 g/mol. El resultado del análisis del índice de fluidez para el LDPE resultó de 2.0463 g/10 min, mientras que para el LLDPE fue de 2.1083 g/10 min, siendo muy semejantes entre ellos.

7.2 Análisis de resultados de películas preliminares monocapa y multicapa, parte experimental I.

Los resultados de la espectroscopía UV-visible de las películas monocapa y multicapa de la primera parte experimental se presentan en la figura 24. Se observa cerca del doble de absorción de radiación UV en las películas monocapa y multicapa que en las películas comerciales. Los picos máximos de absorción se encuentran alrededor de 350 nm. En la película multicapa, el lado que contenía las nanopartículas de TiO_2 absorbe una mayor cantidad de radiación UV que el lado que contiene las nanopartículas de SiO_2 (análisis Tukey-Kramer para observar diferencias significativas); esto se debe a que la superficie de la nanopartícula de SiO_2 presenta una superficie no reactiva a la radiación UV⁵⁹, por lo que la primer nanopartícula en funcionar como escudo a la radiación es la de ZnO localizada en la capa intermedia. Las partículas de TiO_2 presentan una buena pantalla a la radiación UV, esto es gracias al menor band gap que el TiO_2 posee a comparación del ZnO . Estos resultados también indican que la capa que va a tener contacto directo con la radiación deberá contener las partículas con mayor interacción con la radiación UV para que la película multicapa tenga un mayor bloqueo de esta radiación.

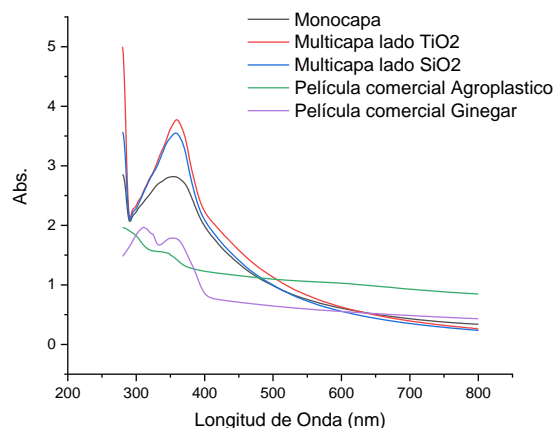


Figura 24. Espectros UV-visible de películas comerciales, monocapa y multicapa.

El análisis de termicidad de las películas realizado mediante FTIR permite calcular la eficiencia de absorción de radiación IR, los espectros FTIR se presentan en la figura 25. En la gráfica se observa la zona térmica que va de 1450 cm^{-1} a 730 cm^{-1} , se tiene poca diferencia de transmisión del haz entre películas, la película monocapa tiene la menor transmisión seguido de la película multicapa probada por el lado que contiene SiO_2 mientras que el lado que contiene TiO_2 presenta la mayor transmisión de las tres. Para determinar la termicidad se realizó una integración de mínimos cuadrados siguiendo la ecuación 1. Los porcentajes de termicidad se presentan en la tabla 9.

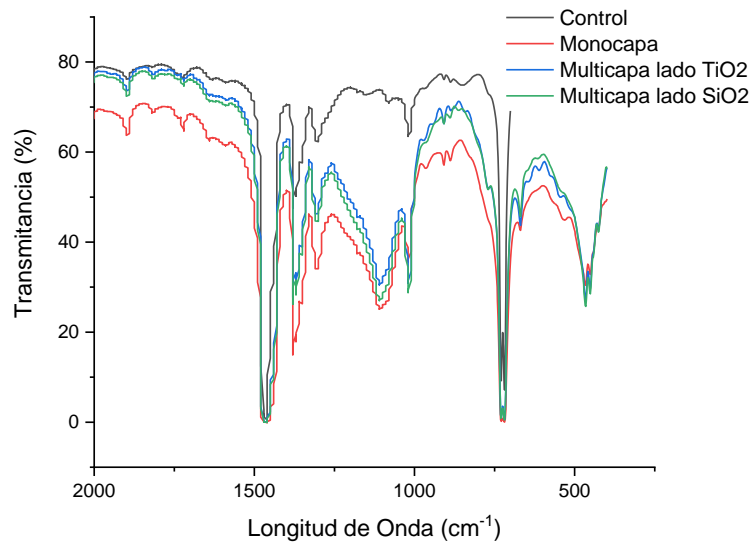


Figura 25. Espectro FTIR en modo transmisión de películas monocapa y multicapa.

Ecuación 1. Transmittancia de la muestra en porcentaje.

$$T = \left(\frac{a}{A}\right) \times 100$$

Donde:

T = transmittancia de la muestra en por ciento.

a = área correspondiente a la superficie limitada por las líneas de transmittancia de 0% y 100%, determinada entre las longitudes de onda de 1450 cm^{-1} y 730 cm^{-1} .

A = área de la superficie entre la línea de 0% de transmittancia a la curva del espectro de la muestra entre las longitudes de onda citadas.

Tabla 9. Promedios de termicidad de películas monocapa y multicapa.

Película	Porcentaje de termicidad (%)
Control	29.50
Monocapa	55.07
Multicapa TiO ₂	46.99
Multicapa SiO ₂	48.49

Existe un aumento de alrededor del 20% en la termicidad a comparación de la película de control. La diferencia de termicidad en la película multicapa entre el lado con nanopartículas de TiO₂ y lado con nanopartículas de SiO₂ se debe a la capacidad de absorción de radiación IR por parte del SiO₂⁶⁰. Al tener el TiO₂ en la capa expuesta directamente a la radiación IR, el SiO₂ es la última capa por lo que la radiación IR interactúa con las primeras dos capas, disminuyendo la capacidad de absorción. La absorción entre las películas monocapa y multicapa por el lado que contiene SiO₂ presentan una ligera diferencia que puede tratarse de una variación en espesores y una mejor dispersión de las partículas en la película monocapa.

Los resultados de la espectrorradiometría visible de las películas multicapa y monocapa se presentan en la figura 26. A diferencia de la luz natural que presenta un máximo en alrededor de 555nm, la luz producida por un diodo emisor de luz (LED) tiene dos picos, uno alrededor de 550nm y el otro alrededor de 400nm. La curva negra es la cantidad de luz visible que capta el cable de fibra óptica del equipo al ser iluminado con la fuente de LED, la curva roja es la película de control. En la película monocapa y la película multicapa evaluada por el lado que contiene nanopartículas de TiO₂ se presenta una disminución en la transmisión de luz visible, sin embargo, al evaluar la película multicapa por el lado que contiene nanopartículas de SiO₂ presenta una menor interacción con la luz visible que aquella película que tiene la primera capa con partículas de TiO₂. Este fenómeno puede asociarse al tamaño de la nanopartícula o también a la capacidad de dispersión de la luz visible del SiO₂, el cual es menor que la nanopartícula de TiO₂, así como a la naturaleza del TiO₂ de pigmentar las películas poliméricas por su alto índice de refracción. La nanopartícula de ZnO, no presenta la misma capacidad de pigmentación que el TiO₂ porque tiene un índice de

refracción menor. Se integró el área bajo la curva para determinar cuanta radiación está siendo transmitida a través de las películas, los resultados se agrupan en la figura 27.

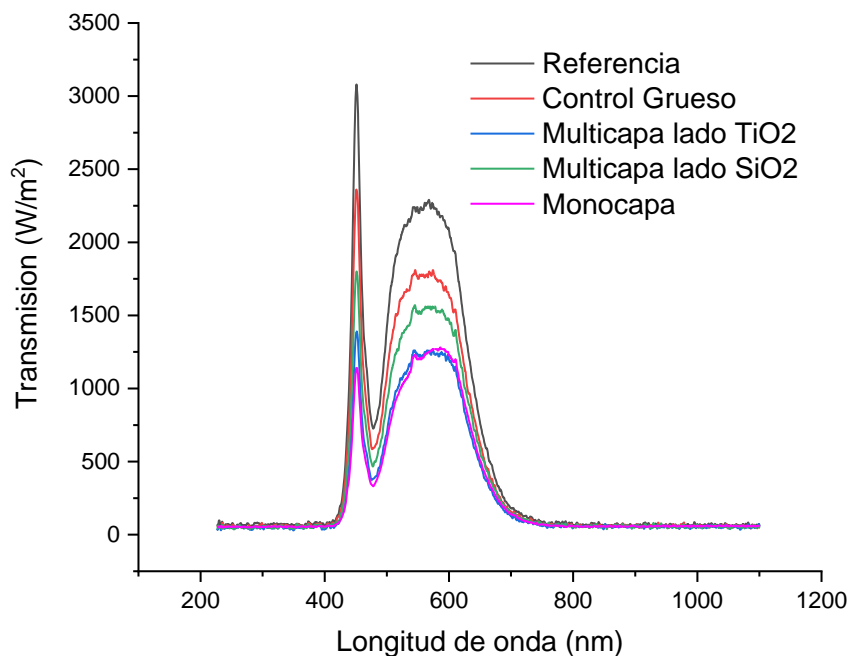


Figura 26. Espectros de radiometrías de películas monocapa y multicapa.

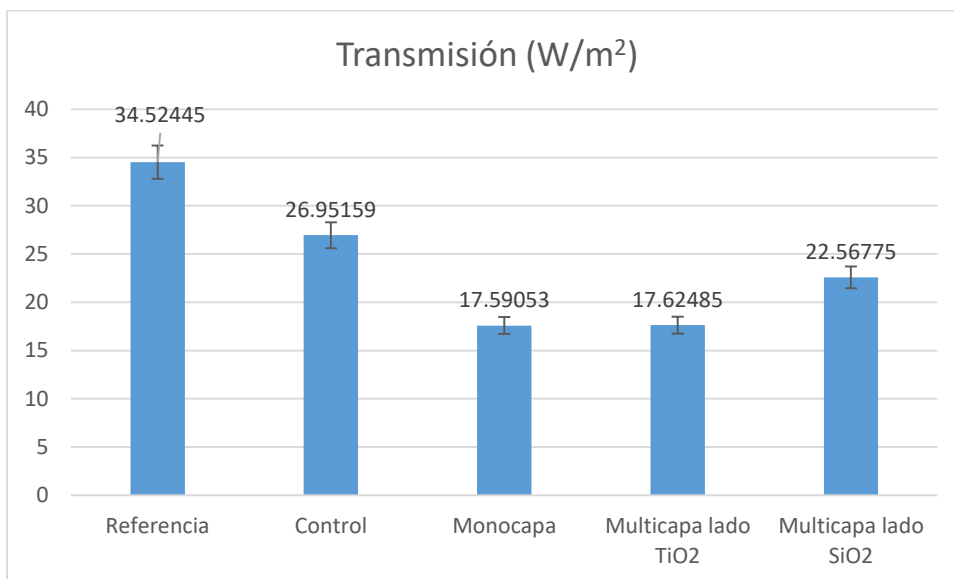


Figura 27. Radiación en W/m^2 transmitida por las películas monocapa y multicapa en radiometrías.

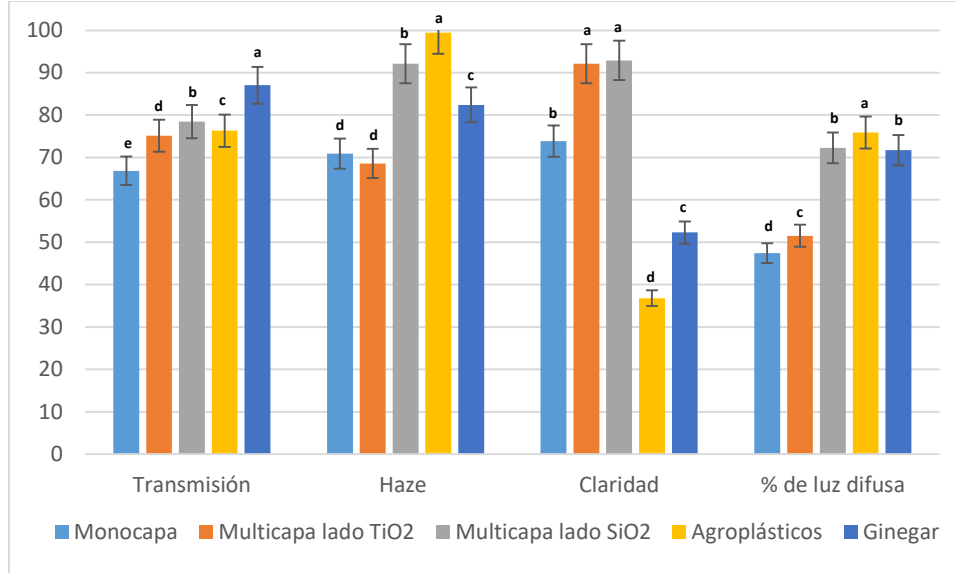


Figura 28. Comparación en gráfica de barras de transmisión, haze, claridad y porcentaje de luz difusa en películas monocapa, multicapa y comerciales.

En la figura 28 se presentan los resultados de transmisión, haze y claridad, las letras encima de las barras de error en la gráfica son el resultado de un análisis Tukey-Kramer para observar si existen diferencias significativas entre muestras, presenta una escala descendente y si se repiten letras es que no existen diferencias significativas. Existe una claridad mayor por parte de las películas monocapa y multicapa a comparación de las películas comerciales. La claridad puede ser tomada como lo contrario a opacidad, que es la capacidad de absorber la luz visible con la que interactúa algún material; por lo tanto, las películas monocapa y multicapa absorben menos luz visible que las películas comerciales. En cuanto a la transmisión, los valores son muy cercanos entre las películas nanocompuestas y las películas comerciales. El haze, que es la cantidad de luz dispersada más de 2.5° con respecto al haz incidente, es similar entre la película monocapa y la película multicapa por el lado del TiO₂ mientras que por el lado del SiO₂ presenta un mayor haze. Esta diferencia de alrededor del 20% puede deberse a la diferencia de tamaños y a la morfología superficial de las nanopartículas; las nanopartículas de SiO₂ tienen el menor tamaño de las tres nanopartículas y según la teoría de dispersión de Rayleigh, la luz dispersada por partículas que son muy pequeñas comparadas con cualquiera de las longitudes de onda hará que varíe la relación de

amplitudes de las vibraciones de la luz dispersa y la intensidad de la luz incidente variará inversamente proporcional a la longitud de onda a la cuarta potencia $(1/\lambda^4)^{61}$, en base a esto, se puede pensar que algunas nanopartículas así como sus aglomerados presentan un diámetro suficientemente grande para interactuar con longitudes de onda del espectro visible e influir en las propiedades ópticas.

Otra opción sería que existiera mayor difracción de la luz por parte de la película nanocompuesta en un sentido que en el otro. El índice de refracción del SiO₂ es de 1.54 aproximadamente mientras que el del ZnO es de 2.4 y el del TiO₂ fase rutilo es de 2.5; la ley de Snell, presentada en la ecuación 2, dicta que, si el índice de refracción del primer material es mayor que el índice de refracción del segundo ($n_1 > n_2$), entonces el ángulo al cual será dispersado el haz al pasar el segundo material será mayor que el ángulo del haz al pasar por el primer material ($\theta_2 > \theta_1$). De modo que, al ser transmitido el haz a través de la película por el lado del SiO₂ y entrar a una capa con diferente índice de refracción, el haz será desplazado ciertos grados, por lo que el detector podría no estar captando toda la luz transmitida.

Ecuación 2. Ley de Snell

$$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2$$

El porcentaje de luz difusa fue calculado con la ecuación 3⁵¹, se observa que las películas monocapa y multicapa por el lado del TiO₂ presentan menor transmisión de luz difusa que la película multicapa por el lado del SiO₂ a causa de la diferencia en haz.

Ecuación 3. Porcentaje de luz difusa

$$\% \text{ de luz difusa} = \frac{\% \text{ Haze} \times \% \text{ Transmisión}}{100}$$

Cuando una película de uso agrícola disminuye por debajo del 50% de sus propiedades mecánicas medidas se considera que está degradada². La figura 29 se presenta la disminución de la elongación con respecto a las horas que las películas estuvieron expuestas a la radiación UV en la cámara de envejecimiento artificial acelerado como índice de degradación. Se observa un aumento en la elongación de las películas nanocompuestas a comparación de la película de control, de la cual la elongación disminuyó hasta el 17% de su valor original después de 144 horas de exposición a la radiación UV. La película multicapa mostró un comportamiento similar para ambos lados, sin embargo, la presencia del TiO₂ como capa externa favorece la degradación después de 100 horas de exposición a la radiación UV. La película monocapa disminuyó hasta el 70% de su elongación inicial, esto puede ser a causa de una sinergia por parte del TiO₂ y del ZnO debido a su alto band gap e índice de refracción⁶².

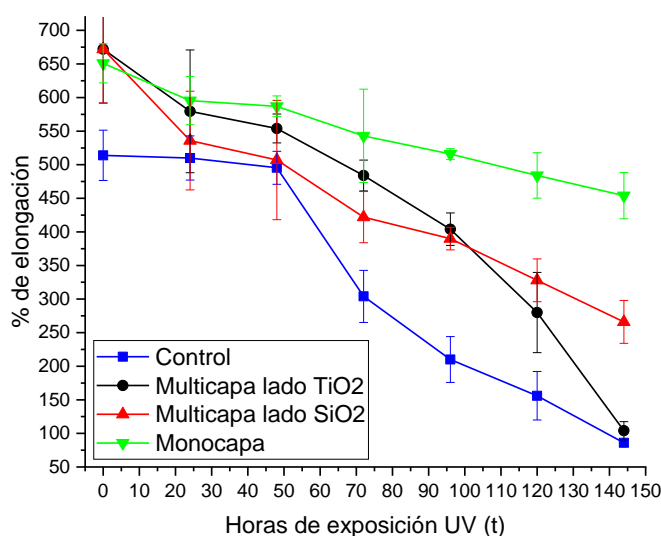


Figura 29. Gráfica de elongación como índice de degradación UV de películas monocapa y multicapa.

7.3 Análisis de resultados de sistemas multicapa formados por películas monocapa, parte experimental II.

En la segunda parte experimental se realizaron tres películas monocapa, cada una con una nanopartícula diferente, a 2% de concentración de partículas cada una. Se hicieron seis sistemas de tres capas con las combinaciones entre las películas nanocompuestas; los sistemas se detallan en la tabla 10.

Tabla 10. Sistemas multicapa formados por películas monocapa.

Número de sistema de películas monocapa	Orden de capas de las películas monocapa en los sistemas		
	Superior (capa 1)	Intermedia (capa 2)	Inferior (capa 3)
Sistema 1	TiO ₂	ZnO	SiO ₂
Sistema 2	ZnO	TiO ₂	SiO ₂
Sistema 3	SiO ₂	TiO ₂	ZnO
Sistema 4	SiO ₂	ZnO	TiO ₂
Sistema 5	TiO ₂	SiO ₂	ZnO
Sistema 6	ZnO	SiO ₂	TiO ₂

Los resultados de la espectroscopía UV-Visible de las películas monocapa delgadas se muestran en la figura 30. Donde se puede observar la existencia de un pico de absorción por parte del TiO₂ alrededor de 340 nm en la zona UV, el rango normal de absorción por parte del TiO₂⁶³, mientras que por parte del ZnO el pico de absorción se encuentra alrededor de 360 nm en la zona UV. Debido a que la banda de valencia del TiO₂ es delgada, posee una alta densidad de estados electrónicos permitiendo una alta probabilidad de absorción de energía de fotones mayores al band gap siempre y cuando el momento de conservación se cumpla⁶⁴. La nanopartícula de SiO₂ no presenta interacción con el espectro UV-Visible, o sea que estas partículas no interactúan en este rango de este tipo de radiación.

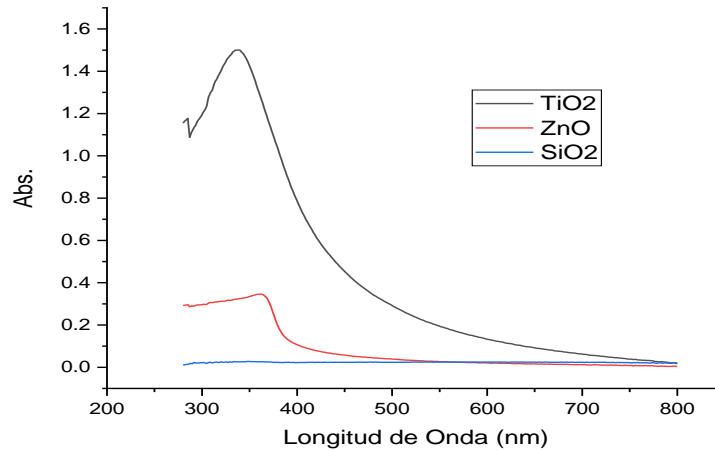


Figura 30. Espectros de absorción UV-Visible de películas monocapa delgadas.

La espectroscopía UV-Visible realizada a los sistemas de películas monocapa presentada en la figura 31 muestra una variación de alrededor de una unidad de absorbancia entre la menor y la mayor absorción por parte de los sistemas monocapa. En la tabla 11 se resume la absorción UV por unidad cuadrada en el rango UV de 290 nm a 400 nm. El sistema 3 es el sistema que más radiación UV absorbe, la primera capa contiene SiO₂, por lo que la primera capa en interactuar con la radiación UV es la capa intermedia que contiene TiO₂. Esto muestra que el sistema con el TiO₂ primero protegerá más contra la luz UV que otro sistema. El sistema 6 es el que menos radiación UV absorbe, y el sistema que menos protección tiene a este tipo de radiación. Esto puede deberse al tamaño de las nanopartículas de ZnO y el band gap⁶⁵. El band gap disminuye al aumentar el tamaño de partícula, lo que disminuye la capacidad de absorción.

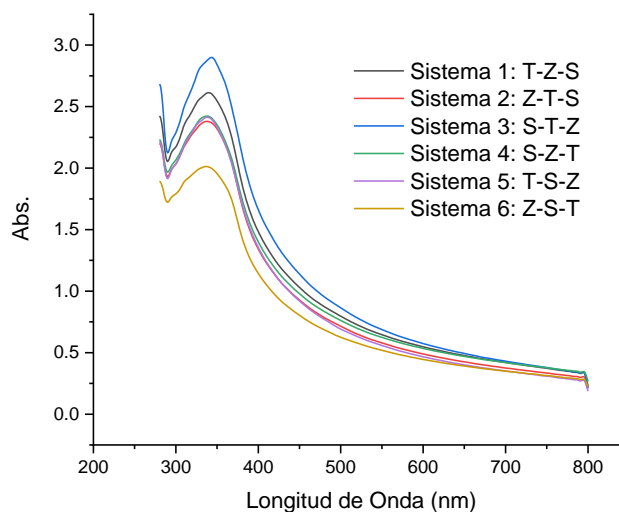


Figura 31. Espectros UV-Visible de sistemas de películas monocapa.

Tabla 11. Absorción de radiación UV por los sistemas de películas monocapa.

Sistemas de películas monocapa	Absorción de radiación UV por unidad cuadrada
Sistema 1: TiO ₂ – ZnO – SiO ₂	246.30665
Sistema 2: ZnO – TiO ₂ – SiO ₂	225.72232
Sistema 3: SiO ₂ – TiO ₂ – ZnO	270.00179
Sistema 4: SiO ₂ – ZnO – TiO ₂	229.88914
Sistema 5: TiO ₂ – SiO ₂ – ZnO	226.8814
Sistema 6: ZnO – SiO ₂ – TiO ₂	192.94759

Los espectros FTIR de las películas individuales con cada nanopartícula se muestran en la figura 32, donde se puede observar como la película que contiene las partículas de SiO₂ presentan un pico muy pronunciado a 1110 cm⁻¹ dentro de la zona térmica, comprendida entre 730 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹. La presencia de la nanopartícula de SiO₂ disminuye la transmisión en esta parte del espectro electromagnético. Esto se relaciona con la naturaleza del SiO₂, de hecho, el pico en 1046 cm⁻¹ corresponde a la resonancia de los enlaces Si – O y también a 9,560 nm en el espectro electromagnético; las películas de invernadero deben tener baja transmisión a longitudes de onda largas, definidas entre 7000 nm y 13,000 nm. El suelo, los cultivos y el equipo dentro del invernadero desprenden este rango de longitudes de onda⁴⁴. Por lo tanto, esta película monocapa con partículas de SiO₂ es la que presenta la mayor termicidad a comparación de las películas con TiO₂ y ZnO, como puede verse en la tabla 12.

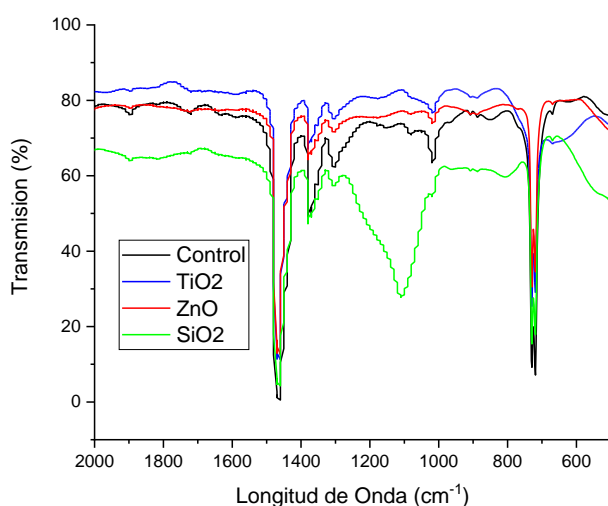


Figura 32. Espectros de FTIR de películas monocapa nanocompuestas.

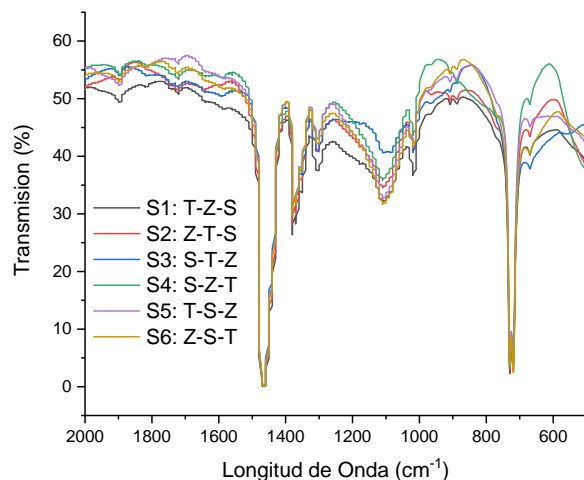


Figura 33. Espectros FTIR de sistemas de tres capas de películas monocapa.

Los espectros FTIR de los sistemas de películas monocapa se presentan en la figura 33. Donde se puede observar como los espectros son muy semejantes en los picos característicos del polietileno y mostrando diferencias en el rango 750 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} . Con respecto a la termicidad que se muestra en la tabla 12, la pérdida de la transmisión de luz IR se debe a las nanopartículas de SiO_2 presentes en los sistemas de películas monocapa. El sistema 1 fue el que presentó mayor termicidad con un 30% más que la película de control. La diferencia de la termicidad entre los sistemas conformados por las películas monocapa se encuentran alrededor del 10% desde el sistema de películas de menor termicidad (sistema 4 y 5) y el sistema de películas de mayor termicidad (sistema 1).

Tabla 12. Termicidad de películas monocapa y de sistemas multicapa conformados por películas monocapa.

Sistemas de películas monocapa	% de termicidad
Control	29.50
Película monocapa TiO ₂	21.50
Película monocapa ZnO	24.44
Película monocapa SiO ₂	45.17
Sistema 1	57.94
Sistema 2	55.58
Sistema 3	53.75
Sistema 4	53.46
Sistema 5	53.46
Sistema 6	53.96

Los espectros de las radiometrías de luz visible son presentados en la figura 34, donde se puede observar la disminución en la transmisión es de alrededor del 45%. Esto se debe tanto al tamaño de partícula del ZnO, como al índice de refracción del TiO₂ y ZnO que hacen que la película nanocompuesta se pigmente. Los sistemas que presentan la mayor transmisión de luz visible son el sistema 4, seguido del sistema 1 y el sistema que presenta la menor transmisión de luz visible es el 2 En la figura 35 se presenta la gráfica de barras de comparación en la transmisión de sistemas de películas monocapa. En promedio hay una transmisión de alrededor de 16 W/m² por los sistemas de películas, existe una variación entre la transmisión de la radiación de alrededor de 1.12 W/m² entre los sistemas.

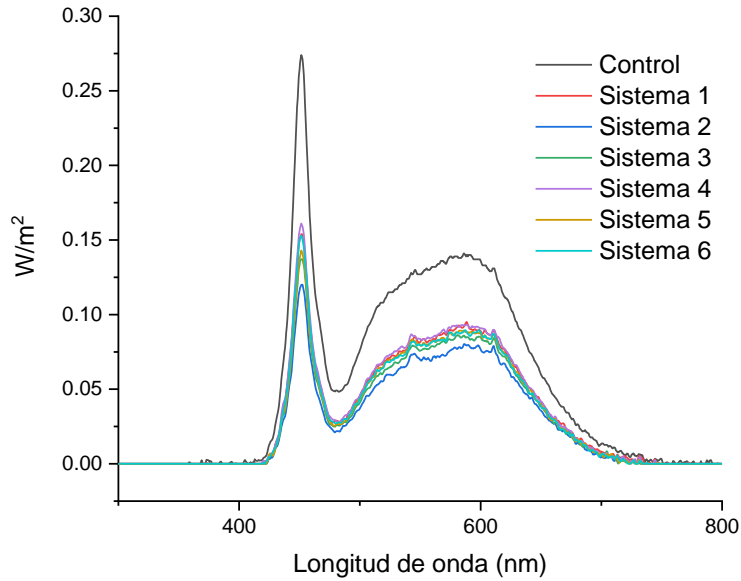


Figura 34. Espectrorradiometrías de sistemas de películas multicapa.

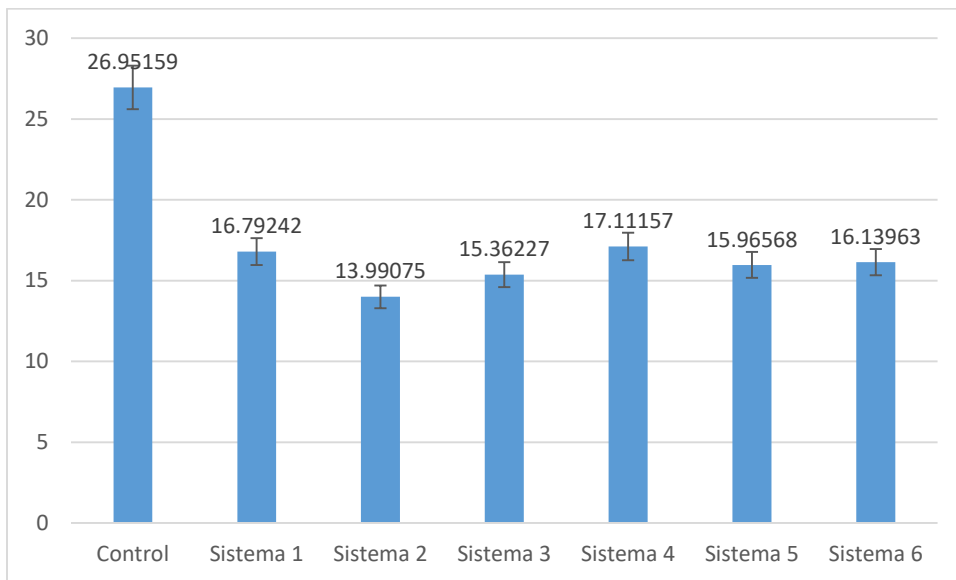


Figura 35. Gráfica de barras de la transmisión de radiación visible en W/m^2 por los sistemas de películas monocapa.

La medición de la transmisión, haz y claridad de los sistemas de películas monocapa se presentan en la figura 36. En transmisión, todos los sistemas de películas monocapa presentaron cerca del 60% de transmisión, al compararla con la transmisión de la película

multicapa de la parte experimental previa se encontró una disminución del 15% que se le atribuye a una diferencia en espesores entre películas. Otro factor para esta diferencia puede ser el cambio de dirección por parte del haz al pasar de un medio a otro, en este caso aire atrapado entre las capas de los sistemas.

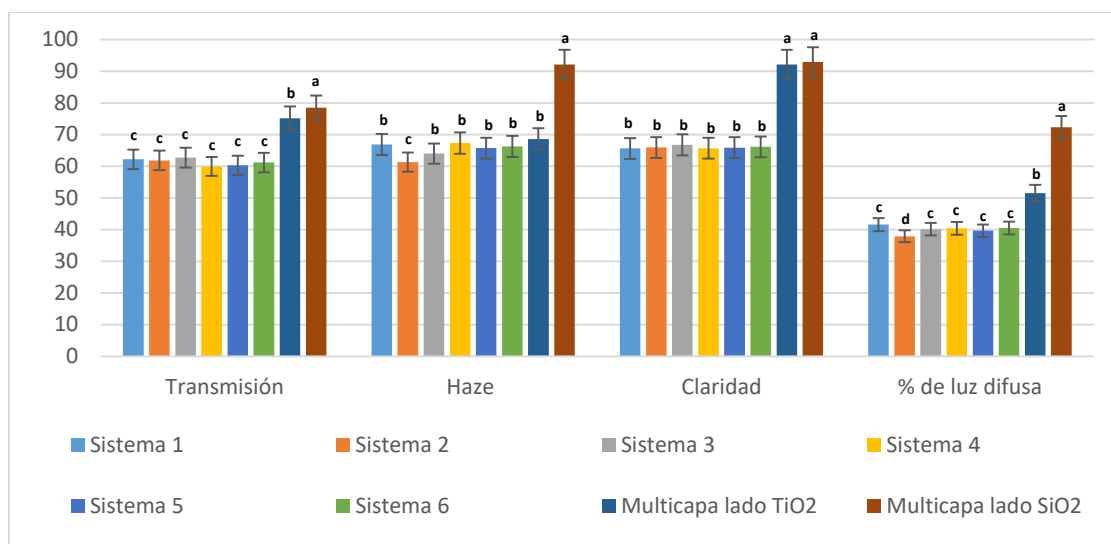


Figura 36. Gráfica de barras de transmisión, haze, claridad y luz difusa de sistemas de películas monocapa.

Se determinó el efecto de la radiación UV en las propiedades mecánicas de tensión de los sistemas de películas monocapa mediante la exposición de los sistemas a un ambiente artificial, donde los sistemas de películas se encuentran expuestos a luz UV, temperatura y humedad, y evaluando la propiedad de tensión a diferentes tiempos de exposición.

Los resultados de elongación se obtuvieron para cada película de cada sistema; en la figura 37 se presenta el comportamiento de la elongación en función del tiempo de exposición en cámara de luz UV donde se observa la disminución de la elongación como consecuencia de la degradación. La película que disminuye más rápidamente la elongación es la película que contiene las nanopartículas de TiO₂ en todos los sistemas, esto debido a que esta nanopartícula interacciona con la luz UV foto-catalizando la degradación del polietileno.

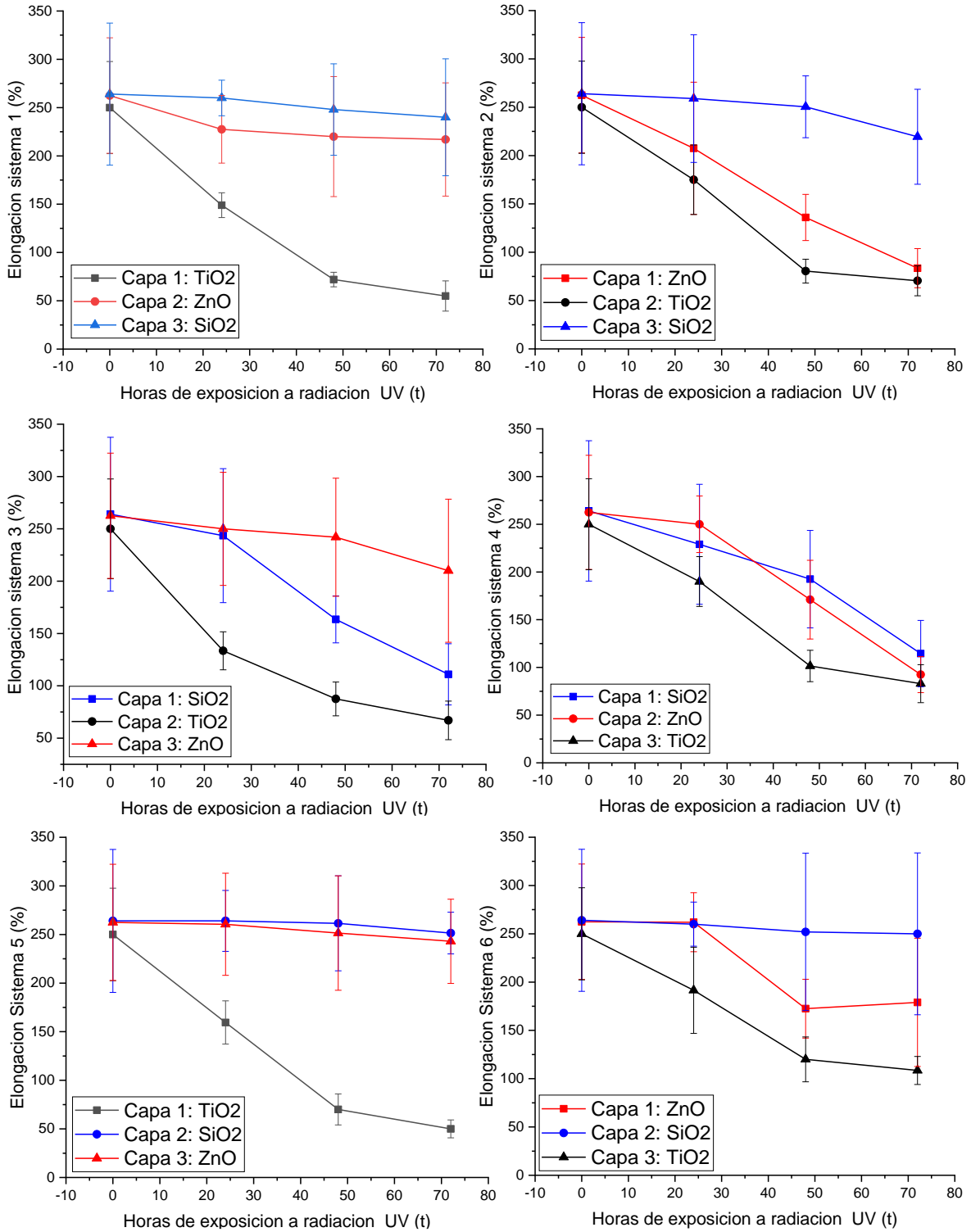


Figura 37. Gráficas de elongación como índice de degradación UV.

La tabla 13 muestra la retención de la elongación inicial por parte de cada capa después de 72 horas de exposición UV, la capa uno o exterior es la que está expuesta directamente a la radiación UV. La elongación de la capa que contiene nanopartículas de TiO₂ disminuyó hasta llegar alrededor del 30% de su elongación, sin importar la estructura del sistema monocapa. No obstante, al ser la capa número uno, el TiO₂ protege de mejor forma a las capas subsecuentes. Esto se puede observar en el sistema uno y en el sistema cinco, en donde las capas intermedias e interior retuvieron más del 80% de su elongación inicial. Este comportamiento puede ser debido a que las nanopartículas de TiO₂ bloquean la radiación UV y no le permiten pasar hacia las demás capas.

Tabla 13. Elongación retenida por los sistemas de películas monocapa después de 72 horas de exposición UV.

Sistemas de películas monocapa	Número de capa		
	Capa 1 (exterior)	Capa 2 (intermedia)	Capa 3 (interior)
Sistema 1: T – Z – S	22%	82.7%	90.9%
Sistema 2: Z – T – S	31.8%	28.2%	83.1%
Sistema 3: S – T – Z	42.1%	26.8%	80%
Sistema 4: S – Z – T	43.4%	35.2%	33.2%
Sistema 5: T – S – Z	20%	95.3%	92.6%
Sistema 6: Z – S – T	64%	86.4%	28.8%

Al no existir interacción de la radiación UV con las nanopartículas de SiO₂, no ocurre fotocatalisis, la degradación sufrida por la película con nanopartículas de SiO₂ se lleva a cabo por medio de impurezas orgánicas procedentes de la polimerización y la degradación ocurre más rápidamente solo en los casos donde esta película con SiO₂ se encuentra expuesta directamente a la radiación UV. Al paso de las 72 horas, las películas de SiO₂ disminuyeron alrededor del 80%. Por parte de las nanopartículas de ZnO, las películas que contienen esta nanopartícula presentan una degradación menor a comparación de las películas de TiO₂, al igual que presentan menor capacidad de pantalla a la radiación UV que las películas de TiO₂. Este comportamiento se observa fácilmente en los sistemas dos, cuatro y seis, en donde la

elongación retenida por la película de ZnO tiene valores muy similares a los de la película de TiO₂ a pesar de que la película de TiO₂ se encuentra en las capas subsecuentes. Una explicación para que se presente menos degradación en la película de ZnO es que este semiconductor presenta un band gap más ancho que la nanopartícula de TiO₂⁶², por lo tanto necesita fotones de mayor energía para elevar los niveles energéticos a niveles potenciales de fotocatalisis.

7.4 Análisis de resultados de películas multicapa, parte experimental III.

En la tercera etapa experimental, se produjeron películas co-extruidas multicapa con un solo orden de capas, TiO₂ en la capa exterior, ZnO en la capa intermedia y SiO₂ en la capa interior (sistema 1). Este orden se seleccionó el TiO₂ como capa exterior por la capacidad de absorción de radiación UV, la partícula de ZnO en la capa intermedia por tener un mayor tamaño de partícula e interactuar en menor medida con la radiación UV que el TiO₂ y las partículas de SiO₂ en la capa interior debido a que es opaco a la radiación IR y la tierra y los elementos dentro del invernadero liberan radiación IR de esta longitud de onda. En esta etapa se busca una relación entre la concentración de nanopartículas de cada capa y las propiedades ópticas y térmicas. Las concentraciones nanopartículas de las películas nanocompuestas se describen en la tabla 14.

Tabla 14. Concentraciones de nanopartículas para las capas de películas multicapa.

Nanopartícula	Número de Película Multicapa							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Capa 1: TiO₂	1%	2%	1%	1%	2%	2%	1%	2%
Capa 2: ZnO	1%	1%	2%	1%	2%	1%	2%	2%
Capa 3: SiO₂	1%	1%	1%	2%	1%	2%	2%	2%

En la espectrofotometría UV-visible, se normalizaron los valores de absorción en un rango de cero a uno de las películas monocapa de TiO₂ y ZnO junto con la película multicapa T8 para comparar el pico de absorción de las películas monocapa con la película multicapa, los espectros se muestran en la figura 38. Existe un desplazamiento del pico de absorción de la película multicapa hacia longitudes de onda intermedias entre los picos de absorción de radiación UV de las películas monocapa; el pico de absorción de la película T8 se encuentra alrededor de 350 nm, del TiO₂ es de alrededor de 340 nm y del ZnO de 360 nm. Lo que puede significar una sinergia en la capacidad de absorción.

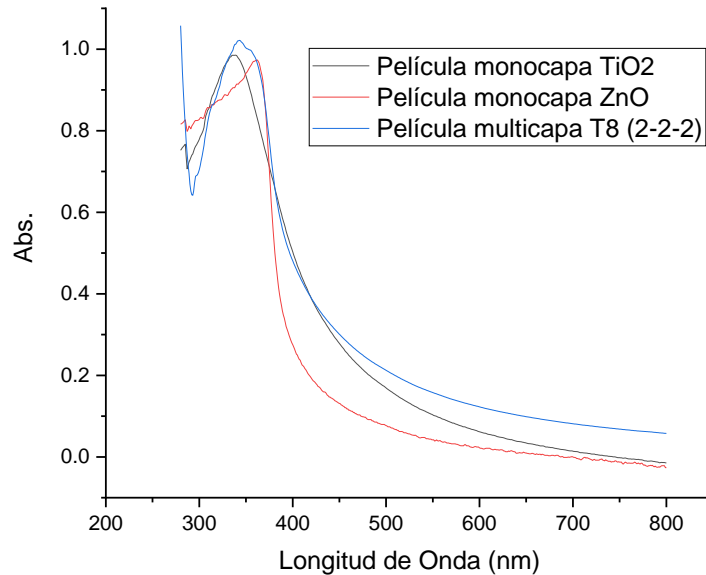


Figura 38. Espectros UV-Visible de películas monocapa de TiO₂ y ZnO y película multicapa T8.

En la figura 39 y 40 se muestran los espectros UV-visible para las películas multicapa caracterizadas, se utilizaron los símbolos T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7 y T8 para indicar que la caracterización se realizó con la capa que contiene TiO₂ expuesta directamente a la fuente de radiación; de igual manera se utilizó S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8 para la caracterización de la capa de SiO₂ expuesta a la radiación. Se observa como las películas T1, T4, S1 y S4 presentan un comportamiento muy semejante ya que ambas tienen las mismas concentraciones de TiO₂ y ZnO, y la T4 y S4 tienen el doble de la concentración de SiO₂ con respecto a la película T1, pero como la nanopartícula de SiO₂ no tiene ninguna interacción en este rango de la radiación UV, no tiene importancia la concentración de este tipo de partículas en la última o primera capa según sea el caso, solo se observa el comportamiento de las nanopartículas de TiO₂ y ZnO en las capas anteriores. También se puede observar un ligero cambio en la forma del pico de algunas películas siendo estos más estrechos en las películas con el SiO₂ como primera capa o directamente expuesta al haz de luz (T4 – S4, T6 – S6, T7 – S7, T8 – S8), pero también se observa en estas mismas películas un incremento en la altura del pico (T8 – S8, T6 – S6, T7 – S7), siendo estas películas las que poseen una mayor concentración de SiO₂. Esto es ocasionado por las ligeras fluctuaciones de espesor entre películas, el cual está relacionado con la capacidad de absorción⁶⁶, al ser las películas con la mayor desviación estándar positiva de espesor, la absorción aumenta.

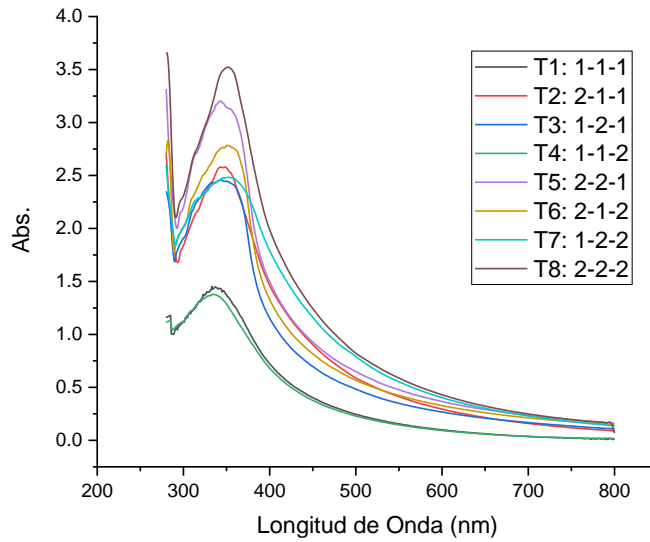


Figura 39. Espectros UV-Visible de películas multicapa (lado TiO_2).

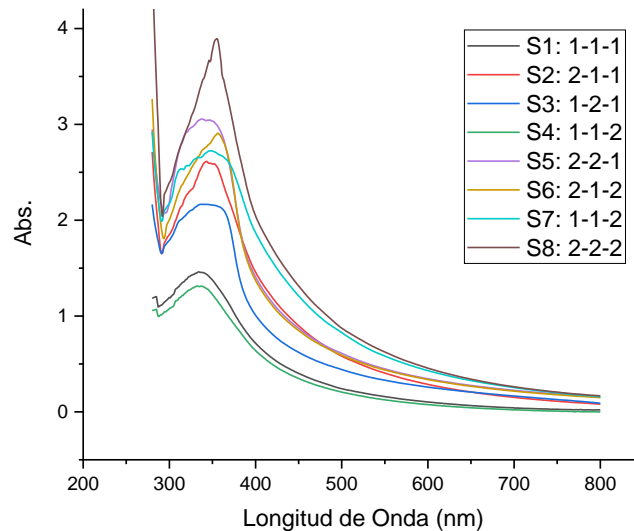


Figura 40. Espectros UV-Visible de películas multicapa (lado SiO_2).

Existe una variación en la capacidad de absorción UV de las películas debido a fluctuaciones en los espesores, se tiene una media de 0.150 mm y un error de ± 0.03 mm. Para determinar cuanta radiación UV es absorbida, se integró la curva de 290 nm hasta 400 nm. En la figura 41 se presenta una gráfica de barras de la cantidad de radiación absorbida por unidad cuadrada.

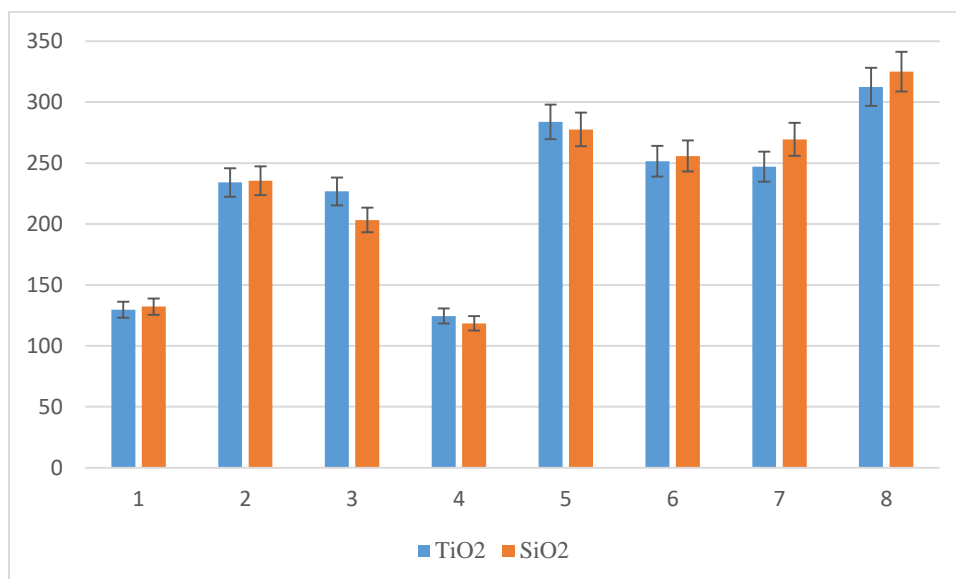


Figura 41. Radiación UV absorbida por unidad cuadrada.

No existe una diferencia en la absorción por el lado del titanio o del silicio, sin embargo, si existen pequeñas diferencias entre las películas nanocompuestas. Un ejemplo de esto es la diferencia que se presenta entre la película T1 y T2, la adición del 2% de la nanopartícula de TiO₂ generó un incremento de cerca del 100% de absorción de radiación UV a comparación de la película T1 que contiene 1% de TiO₂. Comparando la película T1 con la película T3, la adición de ZnO al 2% presenta una absorción similar a la de la película T2 que contiene 2% de TiO₂. La película T4, que contiene 2% de SiO₂ y 1% de las demás nanopartículas, se comporta de manera parecida a la película T1 puesto que el SiO₂ es transparente a la radiación UV. La película T8 tiene la mayor absorción de radiación UV, así como el mayor porcentaje de nanopartículas con 2% en todas las capas; la propiedad de pantalla a la radiación UV incrementa con el aumento en la concentración de nanopartículas de TiO₂. Estos resultados también indican que la cantidad del contenido de las nanopartículas de TiO₂ y ZnO tienen un gran efecto en la absorción de luz UV.

Los espectros FTIR de las películas se observan en las figuras 42 y 43. Se observa una disminución en la transmisión conforme se aumenta la concentración de las nanopartículas. En la zona térmica de 730 cm⁻¹ hasta 1450 cm⁻¹ se observa el pico característico de las nanopartículas de SiO₂ a 1100 cm⁻¹, el cual se incrementa de acuerdo a la concentración de estas partículas de silicio.

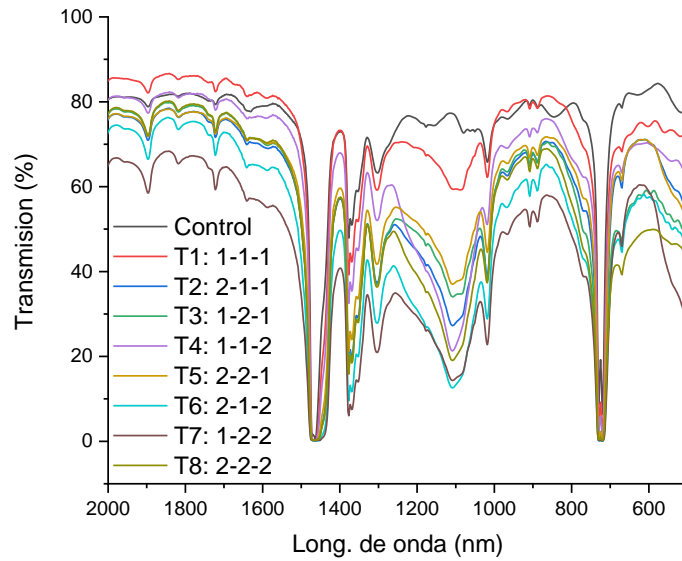


Figura 42. Espectros FTIR de películas multicapa (lado TiO_2).

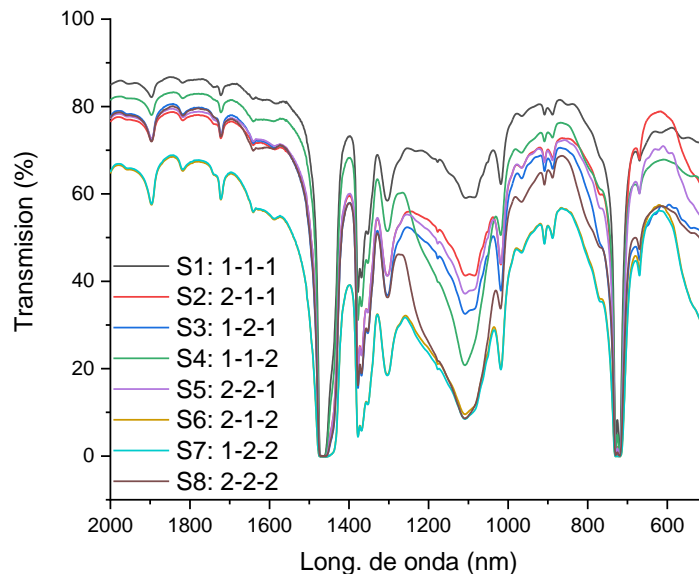


Figura 43. Espectros FTIR de películas multicapa (lado SiO_2).

En la figura 44 se presenta una gráfica de barras y los valores de termicidad para las películas multicapa. Existe un aumento en la termicidad al variar la concentración del SiO_2 de 1% a 2%. La presencia de las nanopartículas de TiO_2 y ZnO no presentan una aportación considerable a la termicidad de los sistemas; las fluctuaciones en los espesores de las películas influyen de manera más considerable ya que está estrechamente relacionado con el efecto térmico⁵².

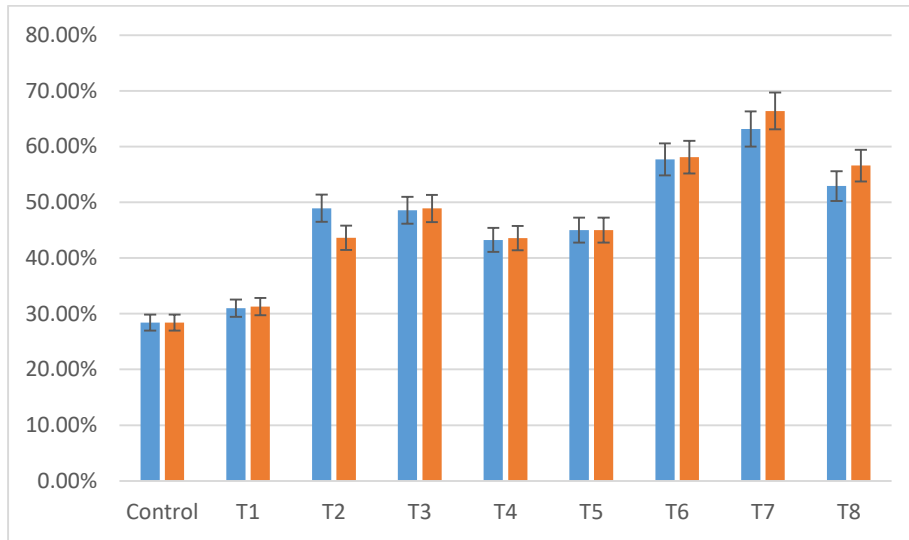


Figura 44. Gráfica de barras de porcentajes de termicidad de películas multicapa.

Las espectrorradiometrías de las películas multicapa se presentan en la figura 45. No hay una disminución considerable de la transmisión de luz visible por parte de las películas nanocompuestas a comparación de la película de control. Sin embargo, sí existe una tendencia descendente en la transmisión de luz con el aumento de contenido de nanopartículas, este efecto se observa de una forma más clara en la figura 46, donde las películas T5 (2-2-1) y T8 (2-2-2) presentan la menor transmisión de luz visible al tener la mayor concentración de nanopartículas de TiO_2 y de ZnO que son las nanopartículas que más absorben la luz visible.

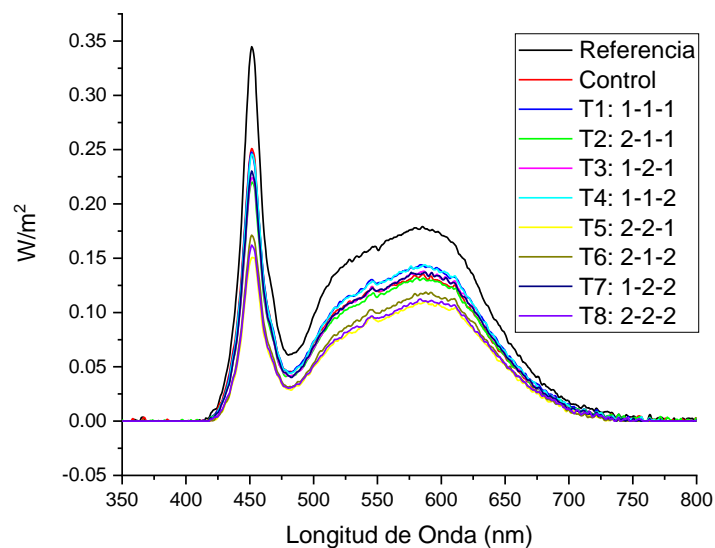


Figura 45. Espectrorradiometrías de películas multicapa (lado TiO_2).

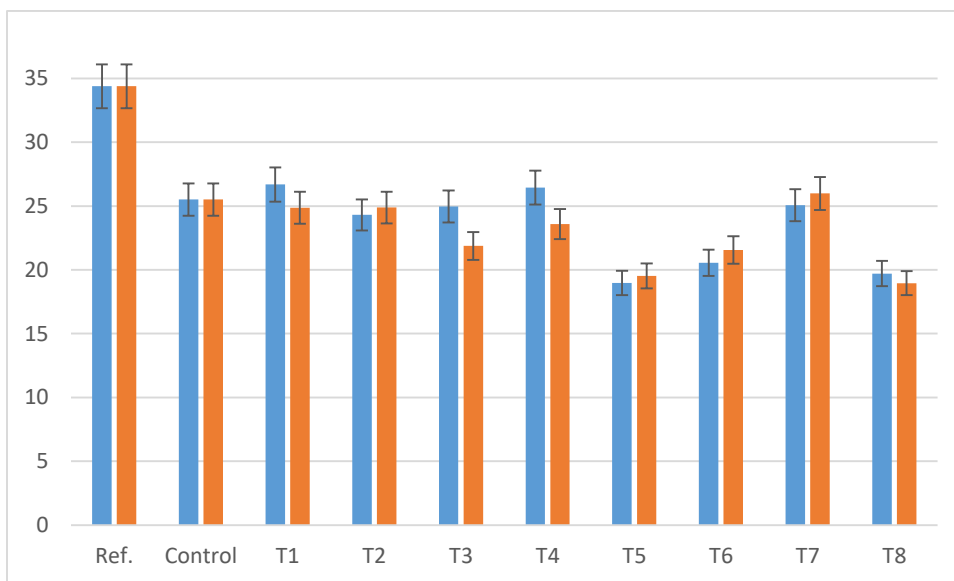


Figura 46. Transmisión de luz visible en W/m^2 de películas multicapa.

Los resultados de transmisión, haze y claridad se presentan en la figura 47 para el lado del TiO_2 y en la figura 48 para el lado del SiO_2 . No hay diferencia entre ellos al interactuar con la luz.

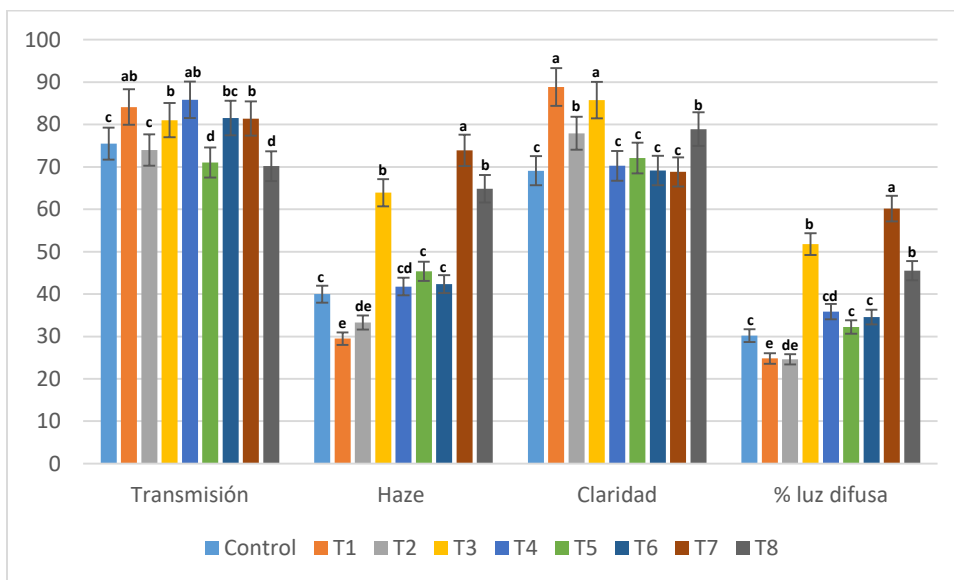


Figura 47. Transmisión, haze, claridad y porcentaje de luz difusa de películas multicapa (lado TiO_2).

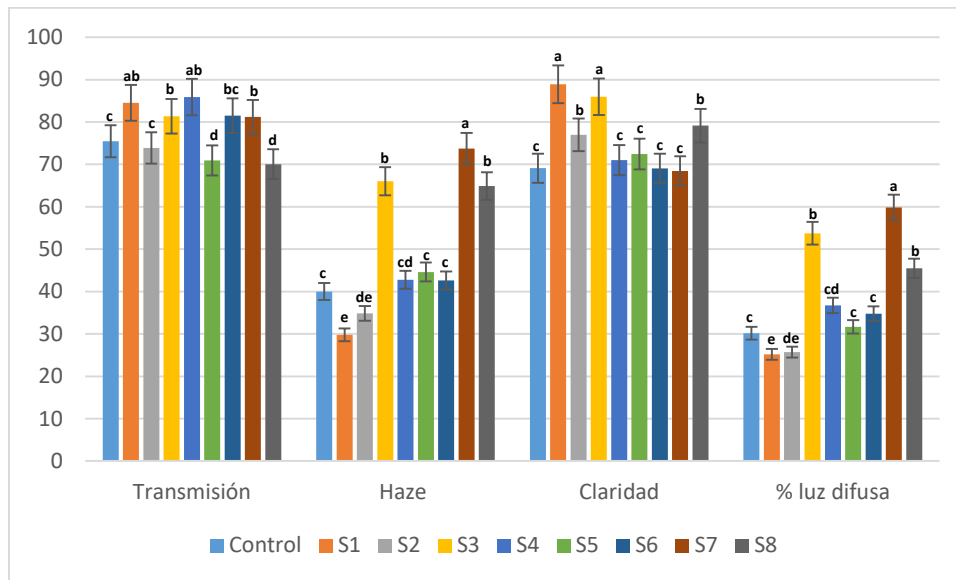
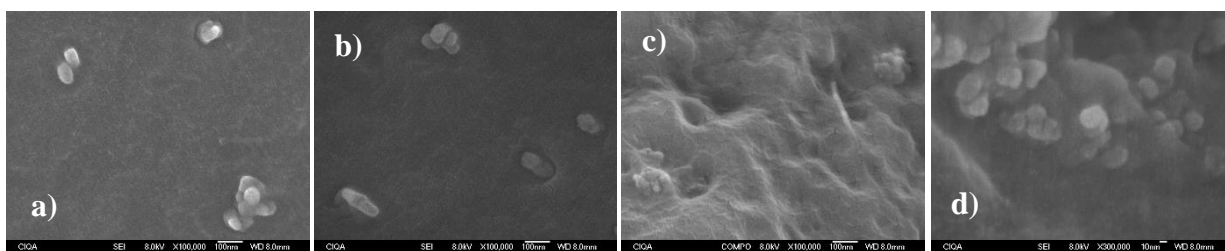


Figura 48. Transmisión, haze, claridad y porcentaje de luz difusa de películas multicapa (lado SiO₂).

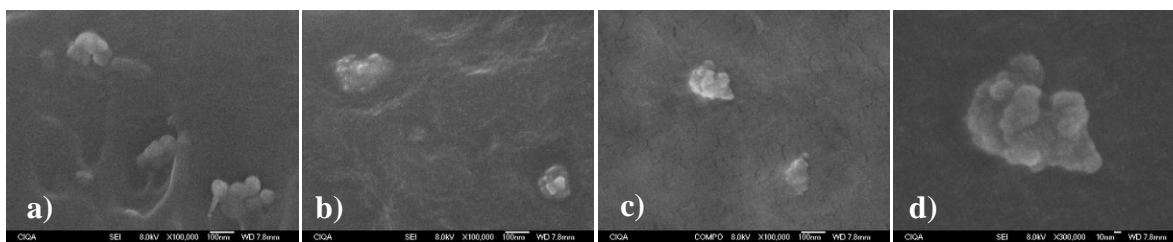
La transmisión de luz visible disminuye, al igual que en las radiometrías, con la adición de TiO₂ y en menor medida con ZnO. La razón de que el TiO₂ pigmenta de una manera más intensa la película polimérica es debido al índice de refracción como se comentó anteriormente. El haze, que determina el contraste de un objeto visto a través de una película, está estrechamente relacionado con la rugosidad superficial y aumenta con el incremento de la rugosidad. La rugosidad superficial se da principalmente por dos mecanismos que pueden ocurrir por separado o al mismo tiempo, el primero es por irregularidades en el flujo ocasionado por el dado y el segundo es por estructuras cristalinas salientes⁶⁷. En este caso particular se da por ambos mecanismos, las ligeras fluctuaciones en el espesor debido a irregularidades en el flujo generan grandes cambios en el haze debido al cambio de espesor. La claridad, que también puede definirse como la resolución del detalle de los objetos al ser vistos a través de las películas nanocompuestas, permanece estable con un promedio de 78% de claridad con una desviación estándar poblacional de 5.7%, la claridad de la película de control es de 75%. El porcentaje de luz difusa aumenta con el aumento de concentración de nanopartículas en general, ciertamente al existir una concentración mayor, existe una relación más grande de área superficial sobre volumen; por lo que la luz interactuará y será dispersada por un mayor número de nanopartículas.

Las películas multicapa T1, T3 y T8 se analizaron mediante SEM, en la figura 49 se presentan las micrografías de la película T1 a x100,000 y x300,000.



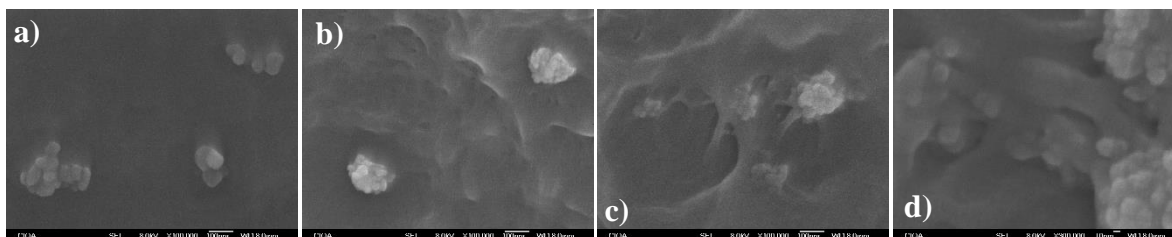
*Figura 49. Micrografías de SEM de película multicapa T1.
a) Capa exterior (TiO_2) a x100,000. b) Capa intermedia (ZnO) a x100,000. c) Capa interior (SiO_2) a x100,000. d) Capa interior (SiO_2) a x300,000.*

La micrografía a) presenta la capa exterior que contiene nanopartículas de TiO_2 , en la parte superior izquierda hay dos nanopartículas que presentan un tamaño de partícula de alrededor de 50 nm, se puede observar un aglomerado de éstas en la parte inferior derecha de la micrografía con un tamaño promedio de 200 nm y en la parte superior derecha hay un aglomerado de alrededor de 100 nm. La micrografía b) muestra la capa intermedia que contiene ZnO , se observan 4 aglomerados pequeños en donde se distinguen nanopartículas individuales de alrededor de 50 nm. La micrografía c) es un extracto de la capa interior que contiene SiO_2 , debido a su pequeño tamaño se realizó una ampliación a x300,000 que se observa en la micrografía d); en los aglomerados se pueden distinguir las nanopartículas de aproximadamente 20 nm de SiO_2 . Es importante una buena dispersión para que las partículas se comporten según la dispersión de Rayleigh y de esta forma evitar la pérdida de las propiedades ópticas.



*Figura 50. Micrografías de SEM de película multicapa T3.
a) Capa exterior (lado TiO_2) a x100,000. b) Capa intermedia (ZnO) a x100,000. c) Capa interior (SiO_2) a x100,000. d) Capa interior (SiO_2) a x300,000.*

En la figura 50 se muestran las micrografías de la película T3. La micrografía a) presenta la capa exterior que contiene nanopartículas de TiO_2 . En la esquina superior izquierda se encuentra un aglomerado de nanopartículas de aproximadamente 200 nm, en el centro se encuentra un aglomerado de 150 nm y en la esquina inferior derecha se encuentra un aglomerado de 250 nm; en este último aglomerado se observan las nanopartículas de alrededor de 50 nm. La micrografía b) muestra la capa intermedia que contiene nanopartículas de ZnO , se ve un aglomerado de alrededor de 100 nm en el que se distinguen nanopartículas de alrededor de 60 nm. A diferencia de la capa intermedia de la película T1 que contiene 1 % de nanopartículas de ZnO , la película T3 contiene 2%, razón por la que existen aglomerados de mayor tamaño. La micrografía c) presenta dos aglomerados de nanopartículas de SiO_2 en la capa interior, el aglomerado de la esquina inferior derecha es de 150 nm y el de la parte superior izquierda de alrededor de 200 nm. En la micrografía d) se observa una magnificación a $\times 300,000$ del aglomerado superior izquierdo de la figura c), se observa que está conformado por varias nanopartículas de SiO_2 de 20 nm.



*Figura 51. Micrografías de SEM de película multicapa T8.
a) Capa exterior (TiO_2) a $\times 100,000$. b) Capa intermedia (ZnO) a $\times 100,000$. c) Capa interior (SiO_2) a $\times 100,000$. d) Capa interior (SiO_2) a $\times 300,000$.*

En la figura 51 se observan las micrografías de la película multicapa T8. En la micrografía a) se observa que la capa exterior que contiene nanopartículas de TiO_2 presenta tres aglomerados, del lado derecho se encuentran dos con un tamaño promedio de 100 nm y del lado izquierdo uno de alrededor de 260 nm formado con nanopartículas de 40 nm a 50 nm. A pesar de tener el doble de concentración de nanopartículas, los aglomerados de la película T8 para la capa exterior son de menor tamaño que en la película T3 y aproximadamente del mismo tamaño que en T1. La micrografía b) muestra la capa intermedia que contiene nanopartículas de ZnO , se observan dos aglomerados de 200 nm formados por nanopartículas de alrededor de 50 nm. Los aglomerados de la capa intermedia de la película

T8 son muy parecidos a los de la película T3 ya que ambas contienen 2% de nanopartículas de ZnO y al compararlo con la película T1 que contiene 1%, se observan aglomerados de mayor tamaño con el aumento de la concentración. La micrografía c) muestra la capa interior que contiene SiO₂, se distinguen cuatro aglomerados con un tamaño promedio de 130 nm, se hizo una magnificación de la zona que se presenta en la micrografía d) para determinar el tamaño de la nanopartícula de SiO₂ que fue de 20 nm.

Estos resultados de las micrografías SEM indican que entre mayor sea la concentración de las películas más difícil es la dispersión en una matriz de polietileno ya que el tamaño de los aglomerados se incrementa.

Se determinó el efecto de la radiación UV en las propiedades mecánicas de tensión de las películas multicapa, mediante la exposición de los sistemas a un medio ambiente artificial, donde los sistemas de películas se encuentran expuestas a luz UV, temperatura y humedad, y evaluando la propiedad de tensión a diferentes tiempos de exposición.

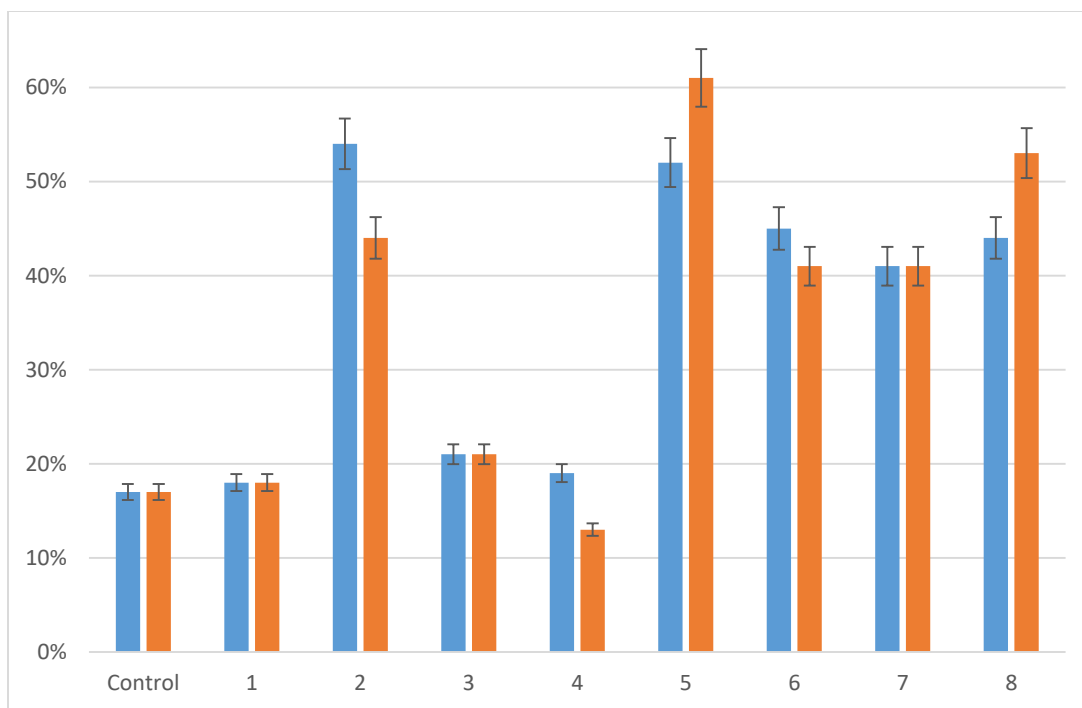


Figura 52. Elongación retenida por las películas multicapa.

Los resultados de elongación se muestran en la figura 52 donde se muestra la elongación retenida por las películas y la figura 53 que presenta las curvas de elongación como índice de degradación; donde la disminución de la elongación de cada película caracterizada por el lado del TiO_2 y del SiO_2 se comparan entre ellas y con la película de control. Las películas T1 y T4 presentaron un comportamiento de disminución de la elongación en función del tiempo de envejecimiento muy semejante, esto debido a que poseen las mismas concentraciones de las partículas de TiO_2 y ZnO al 1%, las películas (T2, S2, T5, S5, T8, S8) que contienen la mayor concentración de TiO_2 y ZnO del 2% en alguna de sus capas son las películas que presentan una retención de la propiedad de elongación indicando con esto una menor degradación sufrida por el polietileno. En la figura 53 se presenta la elongación inicial retenida por las películas multicapa pasadas las 144 horas de exposición a los ciclos de intemperismo acelerado. La película T2 presenta menor degradación que la película de control, esto gracias al aumento de la concentración de nanopartículas de TiO_2 al 2%. La película S2 presenta una degradación similar a la de la película T2 con alrededor de 10% de diferencia en elongación.

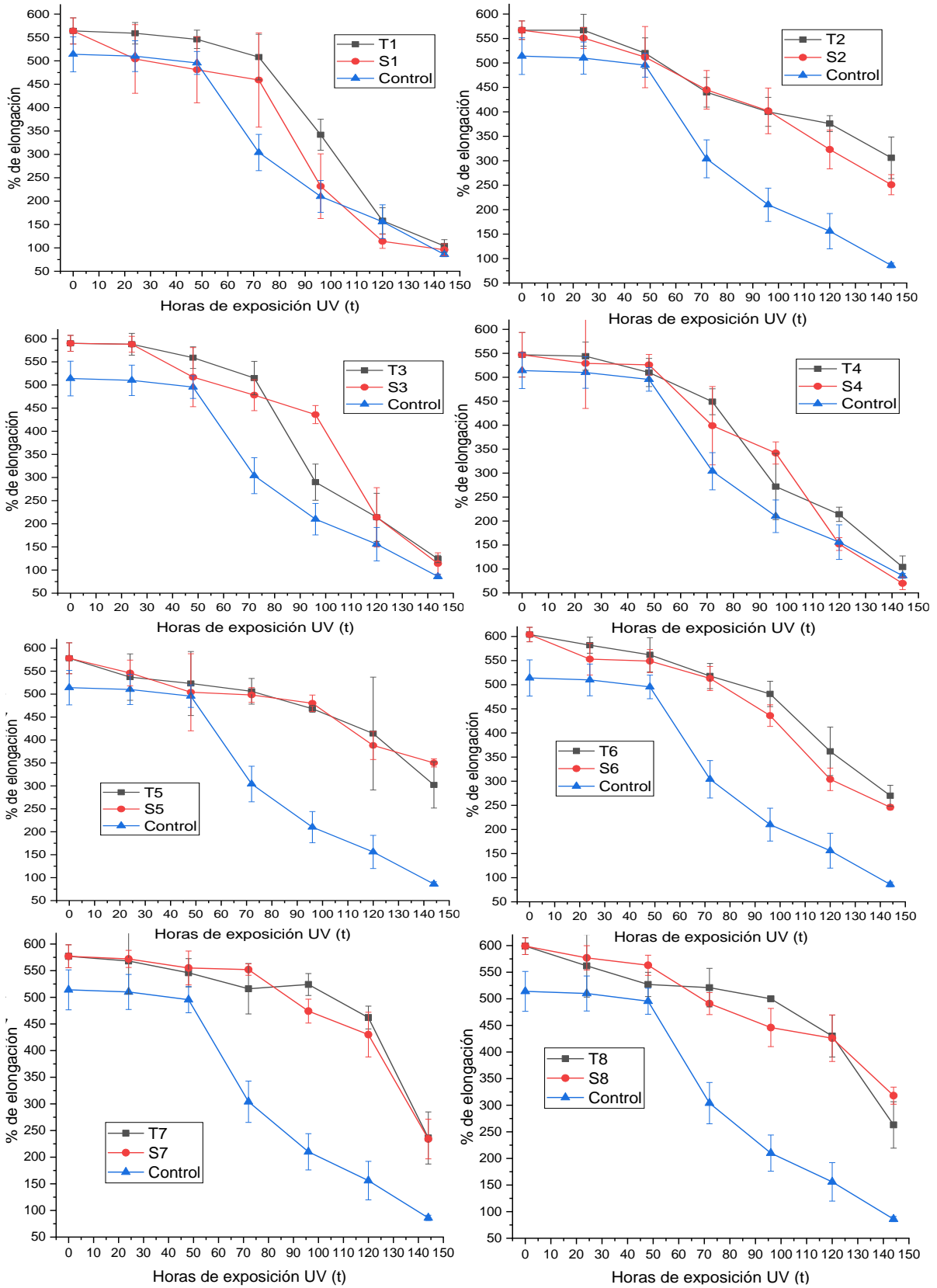


Figura 53. Gráficas de elongación como índice de degradación de películas multicapa.

La película T3 y la película S3 poseen una mayor protección contra la radiación UV que la película de control, sin embargo, ambos disminuyen hasta el 21% de su elongación, casi al mismo punto que la película de control. A las 96 horas de exposición UV existe una diferencia del 25% de elongación entre la película T3 y S3; ocurre un cambio de pendiente de la película T3 y disminuye la elongación más del 50% de una manera similar a la película de control mientras que la película S3 disminuye más del 50% hasta las 120 horas de exposición UV. La película T4 no presenta diferencias con la película S4 y se comportan de una manera similar a la película de control, no obstante, sí existe una diferencia de alrededor del 100% en la elongación entre las películas nanocompuestas y la película de control que se ve más pronunciada entre las 48 y las 120 horas de exposición en la cámara de envejecimiento acelerado. La película T5 tampoco presenta diferencias de la película S5, ambas tienen mejor pantalla a la radiación UV que la película de control con una diferencia entre ellas de aproximadamente 35%. Las películas T6 y S6 tienen mejor protección contra la radiación UV que la película de control y se comportan de manera similar. La película S6 termina con una elongación de 246% que corresponde al 41% de la elongación inicial y la película T6 termina con una elongación de 270% que corresponde al 45% de la elongación inicial. La película T7 y S7 tampoco presentan diferencias en su comportamiento mecánico, ambos tienen buenas propiedades de pantalla a la radiación UV y su elongación final cae al mismo porcentaje de elongación para ambas después de 144 horas de exposición UV, tienen una diferencia del 24% con respecto a la película de control. La elongación mantiene una pendiente ligera y constante hasta las 120 horas de exposición a la radiación UV donde tiene una elongación de 462% que corresponde al 80% de la elongación y disminuye hasta 236% que corresponde al 41% de la elongación inicial de la película nanocompuesta. La película T8 y S8 también presentan mejor propiedad de pantalla a la radiación UV que la película de control por la presencia de nanopartículas de TiO_2 y ZnO al 2% y no presentan diferencias entre ellas. Ambas películas llegan a un punto similar de degradación alrededor del 50% de su elongación inicial pasadas las 144 horas. Cabe recordar que la materia prima no presenta aditivos, razón por la cual la degradación es tan veloz en las películas.

8. Conclusiones.

- Se desarrollaron nanocompuestos de LLDPE / LDPE y nanopartículas de TiO₂, ZnO y SiO₂ para la elaboración de película plana de 3 capas con diferentes concentraciones de nanopartículas en cada capa.
- Las nanopartículas de TiO₂ y ZnO presentaron una relación directa con la absorción de radiación UV, donde el TiO₂ presentó la mayor interacción con la luz UV seguido del ZnO. Por otro lado, las nanopartículas de SiO₂ no presentan interacción en este tipo de radiación.
- Las nanopartículas de SiO₂ presentan una interacción significativa en el rango IR por lo que presenta un efecto importante en la termicidad de las películas. Las nanopartículas de TiO₂ y ZnO no presentaron interacción con la radiación IR.
- Las nanopartículas de TiO₂ y ZnO presentaron interacción con la luz visible, siendo mayor para las nanopartículas de TiO₂. No hay interacción de las nanopartículas de SiO₂ con este rango de longitud de onda (visible).
- Las capas expuestas directamente a la radiación UV que contienen las nanopartículas de TiO₂ o ZnO presentaron la mejor protección para las capas subsecuentes, las nanopartículas de TiO₂ presentaron la mayor protección. Este comportamiento es gracias a su alta interacción con la radiación UV.
- Los resultados de termicidad revelaron que las películas multicapa nanocompuestas son opacas a la radiación IR en el rango LIR gracias a la capacidad de absorción de las nanopartículas de SiO₂ de radiación IR, por lo que podría funcionar como cubierta térmica para invernaderos.
- Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad de utilizar películas multicapa con nanopartículas de TiO₂, ZnO y SiO₂ para aplicaciones en invernadero, las cuales controlen la radiación solar que llega a las plantas, variando la concentración de las nanopartículas en cada capa de la película.

9. Bibliografía.

1. Reséndez M, Durón A, González L. Redalyc Characteristics of protected agriculture and their environment in Mexico. 2011:763-774.
2. Gonzáles Argandar C. Tesis presentada para obtener el grado de maestro en ciencias en agroplasticultura: Evaluación agronómica de películas para invernadero formuladas con nanopartículas de óxido de zinc. 2010.
3. Ordóñez JL. Espectro electromagnético y espectro radioeléctrico: Conceptos básicos. *Autores Científico-Técnicos y Académicos.*:17-31.
4. Andrés Cabrerizo DM, Antón Bozal JL, Barrio Pérez J. *Física y Química*. 4ta ed. (Editex, ed.); 2008.
5. Hernandez E. *Teoría de Los Colores y Tipos de Luz, Facultad de Artes y Diseño, UNAM.*; 2013.
6. Larcher W. *Physiological Plant Ecology: Ecophysiology and Stress Physiology of Functional Groups*. Springer Science & Business Media; 2003.
7. Hart JW. *Light and Plant Growth*. Springer Science & Business Media; 2012.
8. Ross J. *The Radiation Regime and Architecture of Plant Stands*. Springer Science & Business Media; 1981.
9. the International Organization for Standardization. ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories. *Environment*. 2007;(section 5):6-7.
10. Bramson MA. *Infrared Radiation: A Handbook for Applications*. Springer Science & Business Media; 2013.
11. Matthes A. Infrared Radiation. 2014:6-11. doi:10.5772/2031
12. Palmer GD. The Effect of Infrared Light on Plant Growth. *Hunker*. <https://www.hunker.com/12000225/the-effect-of-infrared-light-on-plant-growth>.
13. Feldman D. Polymer Weathering : Photo-Oxidation. *J Polym Environ*. 2002;10(4).
14. Salud OM de la. *Indice UV Solar Mundial.*; 2003.

15. Jordan BR. *UV-B Radiation and Plant Life: Molecular Biology to Ecology*. CABI; 2017.
16. Vázquez M, Hanslmeier A. *Ultraviolet Radiation in the Solar System*. Springer Science & Business Media; 2006.
17. Franco Pallo KP. Análisis Comparativo de Radiación Solar vs Actividad Solar en Quito y Sus Efectos Sobre la Salud en el Periodo 2007-2016. 2017.
18. Peacock AJ. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. Baytown, Texas; 2000.
19. Roca Girón IE. Estudio de las Propiedades y Aplicaciones Industriales del Polietileno de Alta Densidad (PEAD), Facultad de Ingeniería de la Escuela de Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala. 2005.
20. Beltrán M, Marcilla A. Tema 1. estructura y propiedades de los polímeros 1. In: *Tecnología de Polímeros*. ; :13-54.
21. PEMEX. Hoja técnica de LLDPE BDL 92020 S. :página 1. [http://www.ptq.pemex.com.mx/productosyservicios/productos/Polimeros/Documents/Nuevos Polímeros/BDL 92020 S.pdf](http://www.ptq.pemex.com.mx/productosyservicios/productos/Polimeros/Documents/Nuevos%20Polimeros/BDL%2092020%20S.pdf).
22. López Martínez ED. Efecto de la Incorporación de Nanoestructuras de Carbono en Películas de LDPE/LLDPE sobre sus Propiedades y su Foto-degradación. 2018.
23. Chen C, Xu R, Chen X, Xie J. Influence of cocrystallization behavior on structure and properties of HDPE / LLDPE microporous membrane. *J Polym Res*. 2016. doi:10.1007/s10965-016-0935-3
24. McKenna GB. Glass Formation and Glassy Behavior. In: *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reaction & Applications of Polymers*. ; :311-358.
25. Savargaonkar N, Patel R, Karjala T, Salibi P, Liu L. Formulating LLDPE/LDPE Blends for Abuse-Resistant Blown Films. Adapted from paper “Fundamentals of Abuse Performance of LLDPE/LDPE Blends in Blown Film Applications.”

<https://www.ptonline.com/articles/formulating-lldpeldpe-blends-for-abuseresistant-blown-film>. Published 2014. Accessed September 3, 2018.

26. DOW. Películas agrícolas Dow en la tecnificación del campo. *DOW Packag Spec Plast*.
27. White JR, Turnbull A. Review Weathering of polymers : mechanisms of degradation and stabilization , testing strategies and modelling. *J Mater Sci*. 1994;29:584-613.
28. Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog Mater Sci*. 2012;57(4):724-803. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.003
29. Coronado JM, Fresno F, Portela R. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental.*; 2013.
30. Egerton TA. UV-Absorption—The Primary Process in Photocatalysis and Some Practical Consequences. 2014:18192-18214. doi:10.3390/molecules191118192
31. Organization IS. ISO/TS: 11937 Nanotechnologies - Nanoscale titanium dioxide in powder form - Characteristics and measurement. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:11937:ed-1:v1:en>. Published 2012.
32. Yang H, Zhu S, Pan N. Studying the Mechanisms of Titanium Dioxide as Ultraviolet-Blocking Additive for Films and Fabrics by an Improved Scheme OF FABRICS. 2003.
33. Park YR, Kim KJ. Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films : Effects of Co doping. 2005;484:34-38. doi:10.1016/j.tsf.2005.01.039
34. Luttrell T, Halpegamage S, Tao J, Kramer A, Sutter E, Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci Rep*. 2014;4(4043):1-8. doi:10.1038/srep04043
35. Kumar SS, Venkateswarlu P, Rao VR, Rao GN. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Int Nano Lett*. 2013;3(1):30.

doi:10.1186/2228-5326-3-30

36. Kakhaki ZM, Youzbashi A, Naderi N. Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by a One- Step Mechanochemical Synthesis Method. *J Phys Sci*. 2015;26(2):41-51.
37. Dubey RS, Rajesh YBRD, More MA. Synthesis and Characterization of SiO₂Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications. *Mater Today Proc*. 2015;2(4-5):3575-3579. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.098
38. Altman IS, Lee D, Chung JD, Song J, Choi M. Light absorption of silica nanoparticles. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2001;63(16). doi:10.1103/PhysRevB.63.161402
39. Karunakaran C, Dhanalakshmi R, Manikandan G, Gomathisankar P. Photodegradation of carboxylic acids on Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles. *Indian J Chem - Sect A Inorganic, Phys Theor Anal Chem*. 2011;50(2):163-170.
40. Tian Z, Hu H, Sun Y. A molecular dynamics study of effective thermal conductivity in nanocomposites. *Int J Heat Mass Transf*. 2013;61:577-582. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.02.023
41. Srivastava S, Haridas M, Basu JK. Optical properties of polymer nanocomposites. *Bull Mater Sci*. 2008;31(3):213-217. doi:10.1007/s12034-008-0038-9
42. Espejo C, Arribas A, Monzó F, Díez PP. Nanocomposite films with enhanced radiometric properties for greenhouse covering applications. *J Plast Film Sheeting*. 2012;28(4):336-350. doi:10.1177/8756087912439058
43. El-Bashir SM, Al-Harbi FF, Elburaih H, Al-Faifi F, Yahia IS. Red photoluminescent PMMA nanohybrid films for modifying the spectral distribution of solar radiation inside greenhouses. *Renew Energy*. 2016;85:928-938. doi:10.1016/j.renene.2015.07.031
44. Scaffaro R, Botta L, Mantia FP La. Preparation and characterization of polyolefin-based nanocomposite blown films for agricultural applications. *Macromol Mater Eng*. 2009;294(6-7):445-454. doi:10.1002/mame.200900004

45. Gijssman P, Hennekens J, Janssen K. Comparison of UV Degradation of Polyethylene. *Am Chem Soc.* 1996;65(2393):621-636.
46. McKeen LW. 13.6.4.6 Laboratory Accelerated Tests. In: *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*. Vol 13 Measurm. ; 2016:246-252. doi:10.1016/B978-0-323-37126-1.00013-8
47. American Society for Testing Materials. ASTM G154-06: Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials. In: ASTM; 2006:11 pages. <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?G154-06>.
48. PEMEX. *Hoja Técnica de Especificación de Polietileno de Baja Densidad PX-20020X*.; 2002.
<http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Especificaciones/petroquimicos/POLIETILENO PX-20020X.pdf>.
49. PEMEX. *Hoja Técnica Del Polietileno Lineal de Baja Densidad BDL-92020S Copolímero de Buteno*.; 2002.
<http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Especificaciones/petroquimicos/POLIETILENO LINEAL BAJA DENSIDAD BDL-92020S.pdf>.
50. ASTM. ASTM 1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion. 2004.
51. ASTM. ASTM D1003: Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. 2000;06:1-6.
52. NMX-E-178: Plásticos para uso agrícola - efecto térmico en películas plásticas - método de prueba. In: ; 2013:4.
53. Zak K, Press D. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *Int J Nanomedicine*. 2011;(July):4-9. doi:10.2147/IJN.S19693
54. Kihara K, Donnay G. ZnO has the wurtzite-type structure, space group. *Can Mineral*. 1985;23:647-654.
55. Swoer RJ, Stryrrm JR, Lanson C. H in Rutile type compounds: I. Single Crystal

neutron and X-ray diffraction H in rutile-type compounds : study of H in rutile. *Am Mineral.* 1995;80:448-453.

56. Mishra S, Ahrenkiel SP. Synthesis and Characterization of Electrospun Nanocomposite TiO₂ Synthesis and Characterization of Electrospun Nanocomposite TiO₂ Nanofibers with Ag Nanoparticles for Photocatalysis Applications. 2012;(May 2014). doi:10.1155/2012/902491
57. Bonacin JA, Passos RR, Pocrifka LA. Rice Husk Reuse in the Preparation of SnO₂ / SiO₂ Nanocomposite. *Mater Res.* 2015;18(3):639-643.
58. Corporation HHTS. *DSC Measurement of Polyethylene - The Correlation of Polyethylene Density and Melting - Application Briefing.*, 2 (1986).
59. Zhang Y, Yu L, Ke S. TiO₂ / SiO₂ hybrid nanomaterials : synthesis and variable UV-blocking properties. 2011:326-329. doi:10.1007/s10971-010-2395-2
60. Charinpanitkul T, Ruenjaikaen K, Sunsap P, Wijitamornlert A. Optical Transmission of Greenhouse Film Prepared from Composite of Polyethylene and Microsilica. *Ind Eng Chem.* 2007;Vol. 13(No. 6):992-996.
61. Bohren CF, Wiley J. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.*; 1983.
62. Threes G S, Stanislav P. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens : focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol Sci Appl.* 2011:95-112.
63. Nguyen TV, Tri PN, Nguyen TD, Elaidani R, Trinh VT, Decker C. Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings. *Polym Degrad Stab.* 2016. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.002
64. Popov AP, Zvyagin A V, Lademann J, et al. Designing Inorganic Light-Protective Skin Nanotechnology Products Designing Inorganic Light-Protective Skin Nanotechnology Products. *J Biomed Nanotechnol.* 2010;(October). doi:10.1166/jbn.2010.1144
65. Singh M, Goyal M, Devlal K. Size and shape effects on the band gap of

semiconductor compound nanomaterials. *J Taibah Univ Sci.* 2018;3655(May).
doi:10.1080/16583655.2018.1473946

66. Aly SA. INFLUENCE OF FILM THICKNESS ON OPTICAL ABSORPTION AND ENERGY GAP OF THERMALLY EVAPORATED CdS 0.1 Se 0.9 THIN FILMS. 2015;12(10):489-496.
67. Andreassen E, Larsen A. Haze of Polyethylene Films — Effects of Material. *Polym Eng Sci.* 2002;Vol. 42(No.5):1082-1096. doi:10.1002/pen.11014