



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Desarrollo de Películas con Propiedades Predeterminadas por
Modificación Superficial de Poliolefinas**

ANA LUISA GRAFIA

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Desarrollo de Películas con Propiedades Predeterminadas por
Modificación Superficial de Poliolefinas**

ANA LUISA GRAFIA

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar por el grado académico de Doctora en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del CONICET y de la Universidad Nacional del Sur, durante el período comprendido entre Abril de 2008 y Febrero de 2015, bajo la dirección de Silvia Elena Barbosa, Profesora Asociada de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Principal de CONICET.

Ana Luisa Grafia



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

*La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de
.....(.....)*

AGRADECIMIENTOS

“La gratitud es el sentimiento interno de la bondad recibida. El agradecimiento es el impulso natural de expresar ese sentimiento.”

Henry Van Dyke

A Silvia Barbosa, por sobrepasar con cariño su rol de directora.

A Raquel Martini, por compartir todo su conocimiento y experiencias obtenidas durante su desarrollo de tesis, que me permitieron iniciar mis experimentos.

A Gustavo Massimiliani, por ayudarme a concretar los experimentos y por compartir siempre su buen ánimo.

A Ruth Zacur por enseñarme y ayudarme en el uso de equipos y técnicas de caracterización, por su paciencia y por transmitir sin reservas todo su conocimiento.

A Virginia Bianchinotti y Belén Vazquez del LEBBAH (CERZOS-CONICET), por haber llevado a cabo los bioensayos fúngicos y por sus enseñanzas en el tema.

A Liesel Gende de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNMDP por haber realizado los bioensayos con bacterias, a fin de testear la actividad de las películas obtenidas en esta tesis.

A Victoria Arbe, por ayudarme a realizar los ensayos mecánicos, en el marco de los seminarios de la carrera de Ingeniería Química.

A la empresa local, “Poliplas” por haber procesado el polietileno en películas, lo que me ahorró mucho tiempo y trabajo. Por su ayuda desinteresada.

Al grupo de Inti-lácteos de Rafaela por facilitarme la natamicina, material que me permitió realizar parte del trabajo experimental involucrado en la tesis.

A María Julia Yañez y a Carlos Jones, del Laboratorio de microscopía electrónica UAT-CCTBB, por su dedicación y paciencia para caracterizar mis muestras.

A Nora Pascual su ayuda invaluable, siempre con la mejor predisposición a la hora de realizar trámites pertinentes a la beca y al doctorado.

A las secretarías de PLAPIQUI por colaborar en todo lo que se les ha solicitado sin poner impedimentos en ningún momento.

A Yannis Missirlis y Gergios Michanetzis, del laboratorio de biomecánica e ingeniería biomédica de la Universidad Nacional de Patras, por orientarme en el trabajo de investigación y enseñarme nuevas técnicas de caracterización durante mi estadía en Grecia en el marco de una beca Erasmus-Mundus.

A todas las amistades que coseché en estos años, de lugares muy variados pero que se han mantenido muy cerca de mí, dándome las fuerzas para continuar.

A Laura, mi hermana elegida. Gracias por todos esos abrazos.

A Agustina y Yanela, dos hermanas más.

A los mejores compañeros de oficina que me pudieran haber tocado. A Cecilia, a Aníbal, a Erica y a Aldana, por todo lo compartido, desde risas a llantos. A Luciana, Emiliano, Vivina, Carolina, Yamila y a todo el grupo de polímeros, que de una forma u otra, amenizan los momentos difíciles y hacen que el trabajo cotidiano sea muy agradable.

A mis amigos colombianos, por dejarme ser parte de su hermosa familia, por hacerme sentir tan cómoda con ellos. A Pilar, por su alegría tan sincera.

A mis amigas coterráneas en el extranjero, que fueron mi familia y con quienes sigo en estrecho contacto. A Rebeca, a Romina y a Soledad.

A mis padres y mis hermanos, por estar siempre. En especial a mi mamá, Katy, quien me ha “salvado” más de una vez. Sin ella, no lo hubiera logrado. ¡Gracias!

*“No habría creatividad sin la curiosidad que nos mueve y que nos pone
pacientemente impacientes ante el mundo que no hicimos, al que
acrecentamos con algo que hacemos”*

Paulo Freire

RESUMEN

La estrategia industrial actual en el campo de los materiales plásticos de uso masivo (commodities) se enfoca al desarrollo de nuevos productos en función de la necesidad. El mercado de mayor demanda de materiales plásticos es el de envases y es uno de los principales campos de aplicación donde el "enfoque hacia la necesidad" es clave. Particularmente, el mercado de envases de alimentos es el más relevante en volumen y de mucha importancia económica porque cumple un rol fundamental en la conservación de la calidad de los mismos. En tal sentido, la tendencia actual en el desarrollo de los envases es la participación activa del mismo en el mantenimiento o incluso mejora de la calidad del producto envasado. Surgen así conceptos de "envase activo" y "envase inteligente", dentro de estos, en Argentina el mercado más importante lo constituye el Silo Bolsa, para envasado hermético de granos. Este tipo de envases son flexibles, siendo los materiales plásticos en forma de película los que más se utilizan. Dentro de ellos, el uso de polietileno y polipropileno es mayoritario por su muy buena relación costo/performance/sustentabilidad. Sin embargo, estos materiales, carecen de actividad intrínseca (por ej: antimicrobiana) y a su vez, presentan características superficiales que limitan significativamente sus usos en aplicaciones que requieren propiedades específicas. Son químicamente inertes, no polares, de naturaleza hidrófoba y en general, de baja energía superficial, lo que hace que estos materiales presenten problemas de adhesión, pintado, impresión, coloración, que se resumen en una baja compatibilidad hacia sustratos polares. Para solucionarlo debe modificarse la superficie con una tecnología adecuada que pueda ser utilizada en un mercado masivo de materiales de bajo costo. En tal sentido, la tecnología deberá involucrar un proceso sencillo, de bajo costo que sea sustentable y efectivo. Particularmente, los procesos de modificación que pueden acoplarse inmediatamente post-polimerización y/o puedan incorporarse a sistemas continuos de producción como por ej: a la salida del extrusor o de la sopladora, resultan en una alternativa de especial interés

El objetivo general de esta tesis es el desarrollo de películas con actividad superficial modificada a fin de incluir y/o incrementar propiedades específicas para su uso en envases para alimentos y granos; y sin detrimento de las propiedades iniciales de las mismas. Las propiedades de superficie a mejorar se enfocan en la pintabilidad, la actividad antimicrobiana y en la retención-liberación de aromas. Para llevar a cabo los objetivos propuestos, se seleccionaron dos vías principales de modificación: reacción superficial para injertar moléculas específicas y la inclusión de distintos recubrimientos, con partículas minerales y/o con natamicina (sustancia activa antifúngica). Se trabajó con películas de dos tipos de polietileno, lineal de baja densidad (LLDPE) y de baja densidad (LDPE) y con polipropileno (PP). La reacción superficial seleccionada fue la de injerto de moléculas aromáticas mediante

alquilaciones catiónicas de tipo Friedel-Craft, utilizando tricloruro de aluminio como catalizador. Se injertó estireno, ácido salicílico y ácido benzoico. La reacción se llevó a cabo de dos formas distintas, introduciendo la película en una suspensión que contiene la sustancia a injertar y el catalizador, y por atomizado aplicando directamente los reactivos sobre la película ablandada. Las reacciones ocurrieron y fueron exitosas incrementando la pintabilidad de las películas reaccionadas en todos los casos. Las películas se hicieron más hidrofílicas y no perdieron sus propiedades mecánicas ni de barrera. Además los ácidos benzoico y salicílico actúan como muy buen soporte para antifúngicos agregados.

La segunda vía de modificación utilizada, es por inclusión de nanopartículas atomizándolas directamente sobre la superficie. Se consiguen recubrimientos homogéneos, bien dispersos y distribuidos, con muy buena adhesión y que actúan como soporte de drogas activas tales como antifúngicos, aromas y colorantes. Además cambian la actividad superficial por el carácter intrínseco de las partículas y por la inclusión de micro rugosidad en la misma. La inclusión de natamicina, partícula activa y antifúngica, fue también exitosa tanto por el nivel de recubrimiento conseguido como por la conservación de la actividad de la droga. En todos los casos se mantuvieron las propiedades mecánicas y de barrera de las películas iniciales.

Concluyendo, en este trabajo se proponen dos metodologías de modificación de películas poliolefínicas que permiten, según la droga y/o partícula que se use, ajustar y obtener las propiedades superficiales deseadas y sin detrimento de las propiedades mecánicas de base. Estas metodologías son sustentables, particularmente la de atomizado, y pueden ser extendidas a procesos continuos e industriales dado que son sencillas desde el punto de vista operativo, pues involucran modificaciones sobre la película soplada con tratamientos sencillos y de bajo costo. Los objetivos de esta tesis se han alcanzado y los resultados obtenidos demuestran que a partir de ella se originan un amplio abanico de posibilidades de trabajos futuros, algunos de los cuales ya están “en curso”. Es importante destacar que parte de los resultados obtenidos han dado origen al escalado industrial de la metodología y está siendo llevado a cabo en el marco de un proyecto de desarrollo tecnológico conjunto con una empresa multinacional.

ABSTRACT

Current industrial strategy in the field of commodities plastic materials centres on the development of new products according to “market requirements”. The biggest market for plastic materials is packaging, being the main application area where the focus-on-necessity approach is a key one. Particularly, food packaging is relevant in volume and economic importance fulfilling a main role in food quality conservation. Hence, current tendency in packaging development is centred on keeping and improving the quality of the packed product. Thus, concepts such as “active” and “intelligent” packaging emerge, and in Argentina, the most important market is silobag, the hermetic packaging of grains. This is a kind of flexible packaging being plastic films the most used; mostly polyethylene and polypropylene as they present better cost/performance/sustainability relationship. However, these materials lack intrinsic capacity; e.g., antimicrobial; and present superficial characteristics which limit significantly their use in applications requiring specific properties. They are chemically inert, non-polar, and hydrophobic in nature and in general, they present low superficial energy, thus presenting adhesion, painting, impression, coloration problems which sum up as low compatibility to polar substrates. A way of solving these problems is modifying their surface with appropriate technology that can be used in a low cost material massive market. Such technology should involve a simple, economical, sustainable and effective process. Thus, modification processes which can be added immediately post-polymerization and/or can be incorporated to continuous production systems, such as blow extrusion or cast film extrusion are a special interest alternative.

This thesis aims at the development of modified superficial activity films with the objective of including and/or increasing specific properties for the use in food and grain packaging without detriment of their initial properties. Surface properties to be improved are paintability, antimicrobial activity and aroma retention-liberation. To that end, two main modification ways are selected: superficial reaction that allowed for specific molecule insertion and different coating inclusion with mineral particles and/or nantamicyn; i.e.an active antifungal. Two polyethylene (PE) type films were used; linear low density lineal (LLDPE) and low density (LDPE) ones, and polypropylene (PP). The chosen superficial reaction was grafting aromatic molecules through Friedel-Craft cationic using aluminium trichloride as catalyst. Styrene, salicylic acid and benzoic acid were grafted on polyethylene film surface. The reaction was performed in two different ways; namely, in solution, where the grafting substance and the catalyst were dissolved or suspended; and atomized, where the reactive and catalyst were sprayed on the softened surface. The reaction happened and was successful in both cases. As such, antimicrobial activity was included in the films, printability was obtained in all cases,

films became more hydrophilic and no mechanical or barrier properties were lost. Moreover, salicylic acid acts as good support for added antifungals.

The second modification way used is by nanoparticle inclusion on surface. Homogeneous, well dispersed and distributed coating is obtained, presenting good adhesion and acting as active drug support, such as antifungals, aromas and dye. Besides, superficial activity changes by particle intrinsic character and by the inclusion of micro roughness. Nantamicyn inclusion- active antifungal particle-, was also successful both by the coating level achieved and drug activity preservation. In all cases, initial film mechanical and barrier properties were maintained.

Summing up, this work presents two polyolefin film modification methodologies which, depending on active drug or particle to add, allow adjusting and/or obtaining desired surface properties without detriment of base mechanical properties. These methodologies, particularly the atomized one, are sustainable and can be extended to continuous and industrial processes because they include easy processability, low cost as they involve modifications on the blown surface with simple and economical treatments. The aims of this thesis have been met and the obtained results open a wide range of possibilities of future research works, some of which are already in process. It is important to highlight that part of the obtained results have spun at industrial level and they are being developed in the frame of a technology project together with a multinational company.

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Problema bajo estudio	3
1.2 Objetivo General	15
1.3 Objetivos específicos.....	15
1.4 Metodología	16
1.5 Organización de la tesis.....	18
Capítulo 2: Definición del sistema de estudio.....	21
2.1 Selección de los polímeros a modificar.....	23
2.2 Selección del método de modificación superficial	25
2.2.1 Métodos que involucran reacción química superficial	26
2.2.2 Métodos de recubrimiento	33
2.3 Selección de solventes.....	42
2.4 Selección de agentes activos impregnables.....	45
2.5 Definición del sistema de estudio.....	51
Capítulo 3: Experimental	53
3.1 Materiales.....	55
3.1.1 Polímeros.....	55
3.1.2 Reactivos	58
3.1.3 Materiales de recubrimiento	62
3.1.4 Solventes	67
3.1.5 Agentes activos.....	68
3.2 Métodos.....	71
3.2.1 Preparación de películas	71
3.2.2 Experimentos de modificación	73
3.2.3 Experimentos de extracción. Verificación de la ocurrencia de la reacción y/o eficiencia del pegado	80
3.2.4 Experimentos de impregnación con agentes activos líquidos	82

3.2.5	Experimentos complementarios.....	83
3.2.6	Preparación de películas multicapa.....	84
3.3	Caracterización.....	85

Capítulo 4 : Reacciones de injerto. Búsqueda y validación de las condiciones experimentales..... 93

4.1	Efecto del catalizador sobre las películas de polietileno y polipropileno.....	96
4.2	Experimentos iniciales de reacciones de injerto de estireno	101
4.2.1	Actividad del catalizador. Efecto sobre estireno.	101
4.2.2	Injerto de estireno por método de inmersión	105
4.2.2.1	Selección de la metodología de trabajo	105
4.2.2.2	Cinéticas de absorción/desorción de estireno y n-heptano en las películas	108
4.2.3	Injerto de estireno utilizando atomización.....	116
4.3	Experimentos iniciales de injerto de ácidos benzoico y salicílico.....	118
4.3.1	Actividad del catalizador. Efecto sobre los ácidos benzoico y salicílico	118
4.3.2	Efecto del n-heptano sobre los ácidos benzoico y salicílico.....	123
4.3.3	Injerto de ácidos benzoico y salicílico por método de inmersión.....	124
4.3.4	Injerto de ácidos benzoico y salicílico utilizando atomización	126
	SUMARIO	127

Capítulo 5: Resultados I. Injerto de Estireno..... 131

5.1	Injerto de estireno sobre PE ₆₂₀₀ utilizando el método de inmersión	137
5.1.1	Análisis de la estructura química superficial	137
5.1.2	Análisis morfológico	140
5.1.3	Análisis térmico.....	146
5.1.4	Evaluación preliminar de la pintabilidad	147
5.2	Injerto de estireno sobre PE ₂₀₃ utilizando el método de inmersión	149
5.2.1	Análisis de la estructura química superficial	149
5.2.2	Análisis morfológico	152
5.2.3	Análisis térmico.....	154
5.3	Injerto de estireno sobre PE ₂₀₃ utilizando el método de atomizado.....	150
5.3.1	Análisis de la estructura química superficial	157
5.3.2	Análisis morfológico	160
5.3.3	Interacción superficial con agua	163

5.4	Injerto de estireno sobre PP utilizando el método de inmersión	164
5.5	Injerto de estireno sobre PP utilizando el método de atomizado.....	168
	SUMARIO	172

Capítulo 6: Resultados II. Injerto de Ácidos Benzoico y Salicílico 173

6.1	Ocurrencia de la reacción de injerto y caracterización del producto de reacción	176
6.1.1	Análisis químico	176
6.1.2	Influencia de la concentración de catalizador sobre la ocurrencia de la reacción	183
6.1.3	Análisis morfológico y elemental.....	185
6.2	Efecto de la modificación superficial sobre las propiedades finales	189
6.2.1	Energía superficial.....	190
6.2.2	Actividad antimicrobiana	192
6.2.3	Evaluación de las películas modificadas como soporte/vehículo de sustancias activas	194
6.2.4	Propiedades mecánicas	200
6.2.5	Permeabilidad a gases	202
	SUMARIO	203

Capítulo 7 : Resultados III. Recubrimientos con partículas minerales..... 205

7.1	Calidad del recubrimiento	208
7.1.1	Análisis morfológico	208
7.1.2	Análisis químico.....	213
7.1.3	Análisis combinado morfológico-elemental.....	217
7.2	Efecto de la concentración, tipo de partículas y solvente sobre la calidad del recubrimiento	227
7.3	Mecanismos y factores involucrados en la inclusión de partículas	233
7.4	Efecto del recubrimiento sobre las propiedades finales	239
7.4.1	Evaluación del recubrimiento como material soporte/vehículo de sustancias activas	239
7.4.2	Interacción superficial con agua.....	249
7.4.3	Pintabilidad.....	252
7.4.4	Propiedades ópticas: turbidez y color.....	253
7.4.5	Propiedades mecánicas.....	256
7.4.6	Permeabilidad a gases	260

7.5	Películas multicapa.....	262
7.5.1	Análisis morfológico-elemental.....	263
7.5.2	Análisis químico	267
7.5.3	Permeabilidad a gases.....	268
SUMARIO		270

Capítulo 8: Resultados IV. Recubrimientos con natamicina 273

8.1	Factibilidad del recubrimiento.....	279
8.1.1	Atomizado a partir de una suspensión de natamicina en n-heptano	279
8.1.2	Atomizado a partir de una solución-suspensión de natamicina en etanol.....	288
8.2	Análisis de adherencia.....	291
8.3	Propiedades mecánicas	302
8.4	Permeabilidad a gases.....	304
SUMARIO		305

Capítulo 9: Conclusiones y trabajos futuros 307

9.1	Conclusiones.....	309
9.2	Trabajos futuros.....	312

Anexo 317

Bibliografía 331

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presenta el problema que se propone resolver y da origen a los objetivos de la tesis. Se plantea el "por qué" y el "para qué" se lleva a cabo el trabajo de investigación. Se definen los objetivos generales y específicos. Se describe la metodología de trabajo para alcanzar esos objetivos y se resume la organización de la tesis.



1.1 Problema bajo estudio

La estrategia industrial actual en el campo de los materiales plásticos de uso masivo (commodities) se enfoca al desarrollo de nuevos productos en función de la necesidad. En décadas pasadas, el enfoque era inverso, se obtenía un polímero, copolímero, material compuesto, etc. y luego, en función de sus propiedades, se analizaban sus posibles usos y aplicaciones. Sin embargo, a medida que el uso de los plásticos se hizo masivo y sus ventajas comparativas se evidenciaron, la visión cambió. Se analiza la demanda de un determinado producto y a partir de ello, con criterios que incluyen la relación costo-performance-sustentabilidad tanto del producto final como del proceso para obtenerlo, se busca el material plástico o combinación de ellos que mejor cumpla los requisitos. El compromiso entre la economía y la satisfacción del requerimiento técnico es alcanzado frecuentemente mediante el desarrollo de materiales con propiedades predeterminadas y basados en plásticos de consumo masivo [Hanlon, et al., 1998].

A modo de ejemplo de la variación de los enfoques en el tiempo, vale citar que cuando se sintetizaron los copolímeros de etileno-propileno, luego de analizarse sus propiedades, se verificó que tenían muy alta resistencia al impacto y se los usó para requerimientos afines (enfoque hacia el producto). Sin embargo, en 1999 cuando se comenzó a analizar la posibilidad de fabricar catéteres con plásticos, se identificaron requerimientos como flexibilidad, asepsia, hemocompatibilidad y precio del material, antes de seleccionar el polímero y/o mezcla de polímeros para su fabricación. Estos requerimientos se consiguen actualmente con el uso de policloruro de vinilo y/o de polietileno con superficies modificadas. Así entonces, los desarrollos en el campo de los polímeros de uso real y tecnológico se orientan en función de la aplicación final del material [Hudson, 1994; LeMaster, 2007].

Uno de los campos de aplicación de materiales plásticos dónde el "enfoque hacia la necesidad" es clave, es el de envases. La mayoría de los productos comercializados requieren algún tipo de envase y/o empaque para su distribución en un mercado cada vez más amplio y que se incrementa con las tendencias sociales al aumentar el tamaño de las aglomeraciones urbanas. En tal sentido, los envases deben garantizar la conservación de las propiedades de su contenido y minimizar los riesgos de pérdidas, a lo largo de toda la cadena, desde la fabricación del producto hasta el consumo, además de ser atractivos para el consumidor.

El mercado de los materiales plásticos destinados a envases se ha constituido en el de mayor demanda, tanto a nivel mundial como nacional. La **Fig. 1.1** muestra la relación proporcional del uso de los plásticos en distintos mercados a nivel mundial y nacional para los años 2010 y 2007 respectivamente. En Argentina, el 45% en peso del consumo total de plásticos

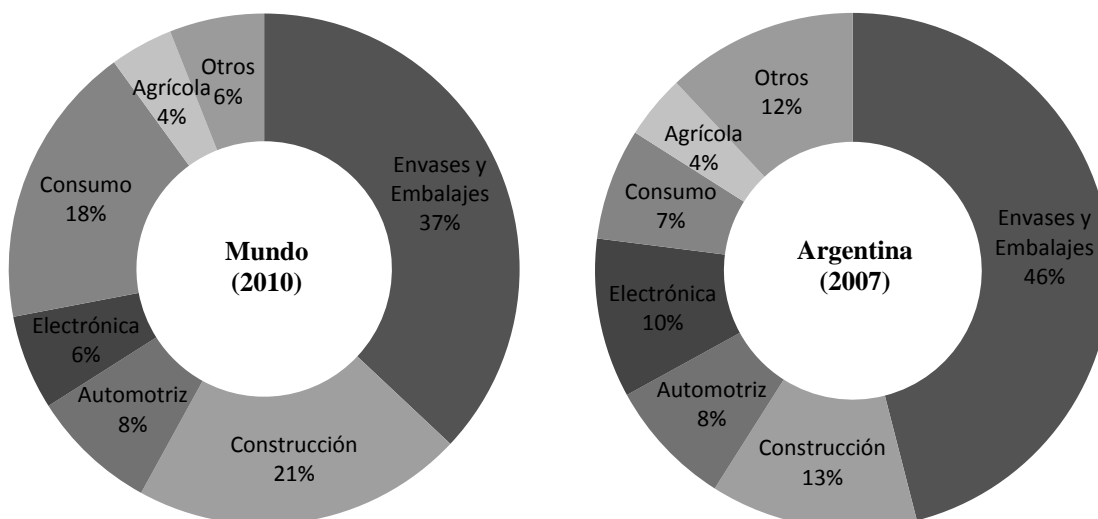


Figura 1.1. Segmentación del mercado de plásticos, según su aplicación, en el mundo y en Argentina [CEP, 2010; CAIP, 2007].

se utiliza en envases y embalajes [CAIP, 2007], mientras que a nivel mundial, este mercado consume el 37% del total [CEP, 2010].

Además, el uso de plásticos en el mercado global de envases crece constantemente en el tiempo. En la **Fig. 1.2** se muestran los consumos relativos de los distintos materiales para envases desde 2003 y 2011, y lo que se proyecta para 2016. Durante el 2003 el mayor consumo corresponde al papel y cartón con un 39% al que le sigue el plástico con un 30%, estos consumos se equipararon en el 2011 con un 35% para ambos materiales en tanto que según la proyección al 2016, la situación se invierte a favor de los plásticos con un 39% frente a un 34% del papel y cartón. Mientras que para todo el período del 2003-2016, los consumos de metales, vidrios y otros materiales son minoría, manteniéndose alrededor del 30%. El consumo de plásticos para envases engloba tanto a los envases rígidos como flexibles, durante el 2011 el segmento de consumo de plásticos rígidos es del 22%, notoriamente mayor que el de plásticos flexibles que es del 13%, sin embargo, la situación se invierte al analizar las tasas de crecimiento del 2009 al 2011, donde los flexibles presentan un crecimiento mayor a la de los rígidos con un 34,2% frente a un 20,7% [PIRA, 2011].

Las principales razones que motivan el crecimiento constante en el uso de materiales plásticos para envases y embalajes frente al papel y cartón, vidrio, metal, etc., son su versatilidad de manufactura y aplicaciones y su muy buena relación costo/performance. Particularmente, la versatilidad de uso de estos materiales es que pueden conseguirse envases muy adecuados a las necesidades específicas de cada producto a conservar. Esta ventaja

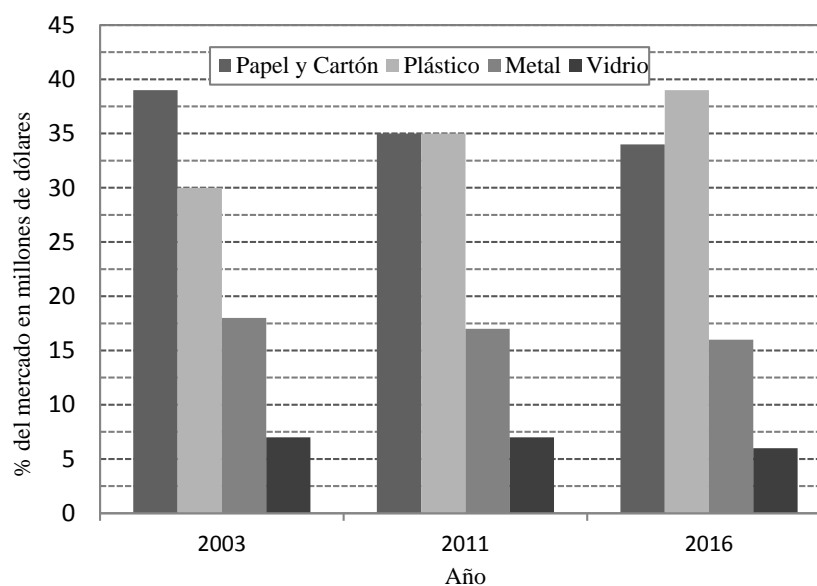


Figura 1.2. Segmentación del mercado de envases según el material utilizado para los años 2003, 2011 y la proyección prevista para 2016 [PIRA, 2011].

relativa, proviene de la conjunción de características como la diversidad de materiales y composiciones, facilidad de moldeo y conformado en una variedad ilimitada de formas y tamaños, son livianos con baja densidad, pueden adecuar las propiedades ópticas en términos de transparencia y brillo a los requisitos específicos del producto, entre otras [Hanlon, et al., 1998].

Dentro del mercado de envases flexibles, el uso de poliolefinas es mayoritario porque además de contar con todas las ventajas que se enumeraron anteriormente, son completamente reciclables haciéndolos muy ventajosos desde el punto de vista de la sustentabilidad [Bisio & Xanthos, 1995]. En la **Fig. 1.3** se muestra el consumo relativo mundial de los plásticos para este tipo de envases en 2009, y es evidente que los más ampliamente utilizados son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), abarcando entre ambas el 85% del mercado [PIRA, 2009]. Cabe destacar, además, que en la actualidad, aproximadamente, el 70% del PE producido en el país (35000 Tn/año) se destina a envases flexibles [Ministerio de Economía, 2014] donde al PE se lo utiliza principalmente en forma de película. Es importante destacar que la petroquímica con la que se producen estas poliolefinas en Argentina es base gas y que gracias a la disponibilidad de shale-gas, se proyecta triplicar su producción para el 2020 [Galuccio, 2014; Lademheim, 2014].

Las poliolefinas PP y PE, destacan por sus excelentes propiedades físicas y químicas, por su bajo costo relativo y facilidad de procesamiento, lo que los convierte en los materiales plásticos con la mejor relación costo/performance. Sin embargo, carecen de actividad intrínseca (por ej: antimicrobiana) y a su vez, presentan características superficiales que limitan significativamente sus usos en aplicaciones que requieren propiedades específicas como por ej.,

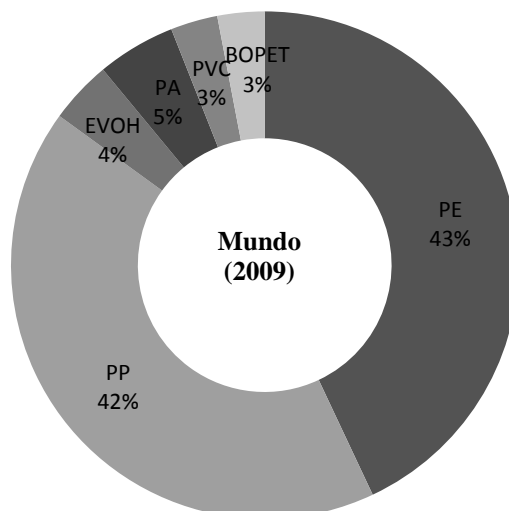


Figura 1.3. Segmentación del mercado mundial de envases flexibles por tipo de plástico para el año 2009 (PE: polietileno, PP: polipropileno, EVOH: etilen-vinil-alcohol, PA: poliamida, PVC: policloruro de vinilo, PET: polietilentereftalato) [PIRA, 2009].

en el campo de los envases activos. La interacción entre el polímero y su entorno, depende en gran parte de la composición y la estructura de la superficie. Debido a que la superficie del PP y PE es químicamente inerte, no polar, de naturaleza hidrófoba y en general, de baja energía superficial, hace que estos materiales presenten problemas de adhesión, pintado, impresión, coloración, que se resumen en una baja compatibilidad hacia sustratos polares [Bergbreiter, 1994]. Para solucionarlo se utilizan tecnologías de modificación superficial que son costosas. Por lo que, el aumento del valor agregado de estos materiales por incorporación de actividades específicas mediante procesos de bajo costo, se ha convertido en foco de gran atención en el desarrollo de materiales [Desai & Singh, 2004; Hoffman, 1995; Ratner, 1995; Özdemir, et. al, 1999; Hoffman, 1996].

El mayor campo de aplicación de los envases es el de alimentos como se muestra en la **Fig. 1.4** donde se grafica el consumo mundial de envases por uso final. Este mercado alcanza el mayor segmento correspondiente a los alimentos, un 42% [PIRA, 2012]. Particularmente, el sector alimentario es de gran importancia en nuestro país, donde la producción agropecuaria es fundamental para el desarrollo de la economía y sustenta la mayor parte de las exportaciones nacionales. Argentina es, según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), el octavo productor mundial de alimentos y según la Organización Mundial de Comercio (OMC), el séptimo [FAO, 2002]. En la campaña 2010-2011, Argentina produjo 98 millones de Tn de granos totales, que corresponden a más del 50% de las exportaciones totales del país [Instituto de Estudios Económicos. Bolsa de Cereales, 2011].

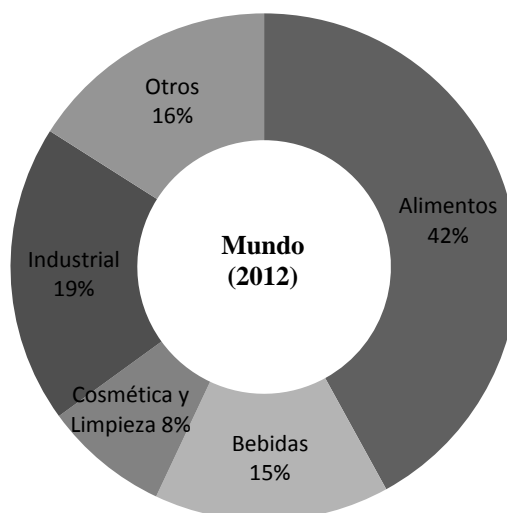


Figura 1.4. Consumo mundial de envases por uso final en porcentaje del beneficio económico global [PIRA, 2012].

Además de granos, la participación activa de las distintas áreas del sector agropecuario, como la agricultura, la ganadería, la granja y lechería, la pesca; y del sector agroalimentario como el aceitero, el harinero, el lácteo, frigorífico, etc, hace que se produzcan una gran variedad de alimentos. Así entonces, Argentina es el mayor exportador mundial de harina y aceite de soja, aceite de girasol, miel, peras y limones, está ubicado dentro de los tres principales productores de cereales y oleaginosas, y es el sexto exportador mundial de carne vacuna. Otros alimentos que destacan por sus grandes volúmenes de producción son: los frutales de pepita, el vino, la carne porcina, la carne aviar, los pescados, crustáceos y moluscos, la leche, etc [INDEC, 2014]. Asimismo, la demanda de alimentos es cada vez más exigente en cuanto a cantidad y calidad. El creciente y continuo aumento de la población mundial ha generado la necesidad de incrementar la producción de alimentos básicos a la vez que aumentan los requisitos de calidad, sanidad e inocuidad, la demanda de certificaciones e implementación de buenas prácticas y trazabilidad de los alimentos [Solbrig, 2008; Henson, 2006].

Es importante destacar que los mayores productores de alimentos básicos son los países en vías de desarrollo, y dónde las pérdidas de alimentos es especialmente grave. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el deterioro en los países en desarrollo alcanza el 30-50%, mientras que en los desarrollados esta cifra se reduce al 2-3%, merced al envasado y a los sistemas de distribución. Sin embargo en los países en vías de desarrollo el mismo organismo estima una pérdida de un 30% de cereales; 40-50% de las raíces, tubérculos, frutas y hortalizas; 20% de las semillas oleaginosas, productos cárnicos y lácteos; 30% de pescado y mariscos [Gustavsson, et al., 2012]. En tal contexto, mejorar la producción agropecuaria es el

factor clave no sólo de la economía local sino también como fuente de abastecimiento de alimentos al mundo. Una de las formas de lograrlo, es mejorando la conservación de los alimentos producidos y así disminuir las pérdidas en forma sustentable. En este ámbito el envasado cumple un rol fundamental.

Así entonces, se pretende que las tecnologías de envasado no sólo protejan a los alimentos, sino que se adecúen a los requisitos de la moderna distribución comercial, faciliten su manipulación, almacenamiento, transporte, preserven sus cualidades nutricionales y organolépticas, que cumplan con las nuevas reglamentaciones y legislaciones relacionadas con los alimentos y con el medio ambiente, que sus costos sean adecuados al producto final y, tanto más, que presenten un cierto atractivo visual para captar la atención del consumidor.

En tal sentido, la tendencia actual en el desarrollo de los envases es la participación activa del mismo en el mantenimiento o incluso mejora de la calidad del producto envasado. Surgen así conceptos de “envase activo” y “envase inteligente”, términos que se refieren a formas de actuación de los envases, que van más allá del uso convencional de actuar como barrera pasiva aisladora del medio exterior y con mínima incidencia sobre el producto envasado. El envase activo, trata de potenciar y aprovechar las interacciones del sistema alimento//envase//entorno actuando de forma coordinada para mejorar la salubridad y la calidad del alimento envasado y aumentar su vida útil. Esta tecnología de conservación de alimentos incluye sistemas destinados a controlar los factores tales como humedad, oxígeno, dióxido de carbono y carga microbiana, los cuales son normalmente responsables de alteraciones del producto final. Para el desarrollo de envases activos se han empleado todo tipo de materiales, pero son los plásticos con los que estas tecnologías encuentran sus mejores posibilidades por ser fácilmente adaptables a los nuevos requerimientos, mediante los que se pueden obtener materiales “a medida” con propiedades predeterminadas. Sin embargo, los materiales plásticos existentes en el mercado aún no ofrecen totalmente las características idóneas para estos fines y la investigación y el desarrollo de películas con aplicaciones específicas es aún un desafío para los investigadores [Brody, 2002; Brody & Marsh, 1997; Rooney, 1995;].

A fin de dimensionar la importancia y la necesidad de estudiar películas para envasado activo, en la **Fig. 1.5** se presenta el crecimiento del mercado mundial de estos envases para la industria alimentaria y de bebidas entre 2004 y 2013. El mercado mundial total de envases activo, inteligente y con atmósfera modificada para alimentos y bebidas experimenta un crecimiento total anual promedio del 6,9%, lo que significaría un aumento de más de seis billones de dólares al sector marcando la tendencia en innovación en el área de envasado [Restuccia, et al., 2010].

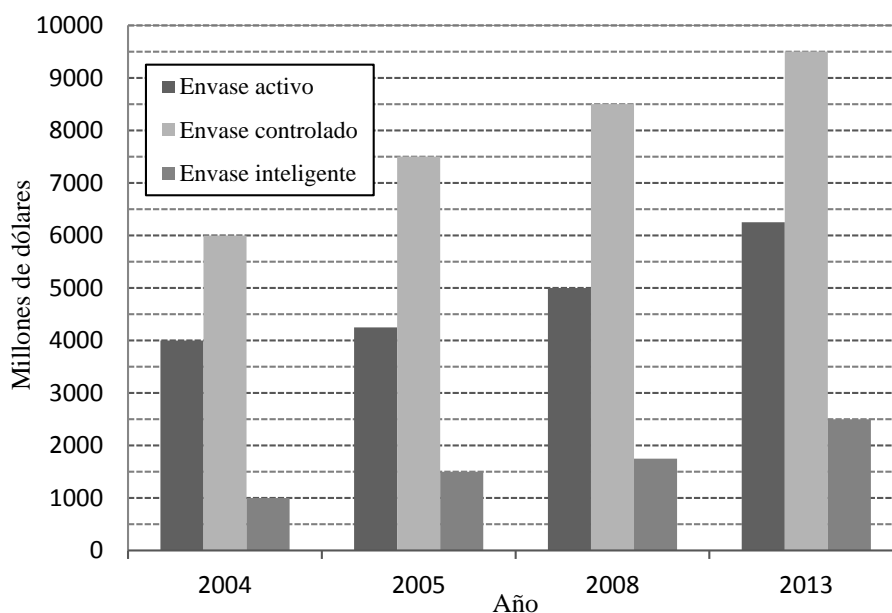


Figura 1.5. Mercado de envases activo, controlado e inteligente en la industria alimentaria 2004-2013 [Restuccia, et al., 2010].

Un mercado muy importante de envasado activo y hermético lo constituye el silo bolsa. Antiguamente, el almacenaje post- cosecha se hacía mediante ensilado en silos fijos de chapa, sin embargo, el crecimiento sostenido en la producción de granos en los últimos tiempos, así como las políticas desarrolladas oficialmente con relación a su comercialización, hacen necesario expandir la capacidad actual de almacenaje. En Argentina, durante la primera década del 2000, el ritmo de crecimiento de la capacidad fija instalada de almacenamiento superó el 27%. Sin embargo, en ese mismo período, la producción de granos creció el 54% [López & Oliveiro, 2008]. Para cubrir este déficit se utilizan instalaciones transitorias, dentro de las que destaca “el silo bolsa”. En la **Fig. 1.6** se muestra la evolución del almacenamiento de granos en silo bolsa. Del total de granos producidos en la campaña 2010-2011, aproximadamente la mitad se almacena en silos bolsa que corresponde a más de 40.000.000 Tn, [Bartosik, 2011]. Para la cosecha de 2012/2013 la cantidad almacenada aumentó, con valores de entre los 50 y 52 millones de Tn [Bertello, 2013].

El silo bolsa es un envase flexible de PE que se describe más adelante. Teniendo en cuenta que en Argentina se produce PE y que el uso de silo bolsa es masivo y crece, desde 1993 se fabrican estos envases en nuestro país. Actualmente esta industria es muy grande y promisoría. Argentina exporta silo bolsa a más de 50 países liderando la comercialización mundial de esta tecnología, con alrededor del 70% del mercado mundial de bolsas plásticas para envasado hermético [Casini, 2012]. De 1993 a 2012, las exportaciones crecieron en cantidad y en valor económico a una tasa promedio anual de 49% y 42%, respectivamente, llegando a

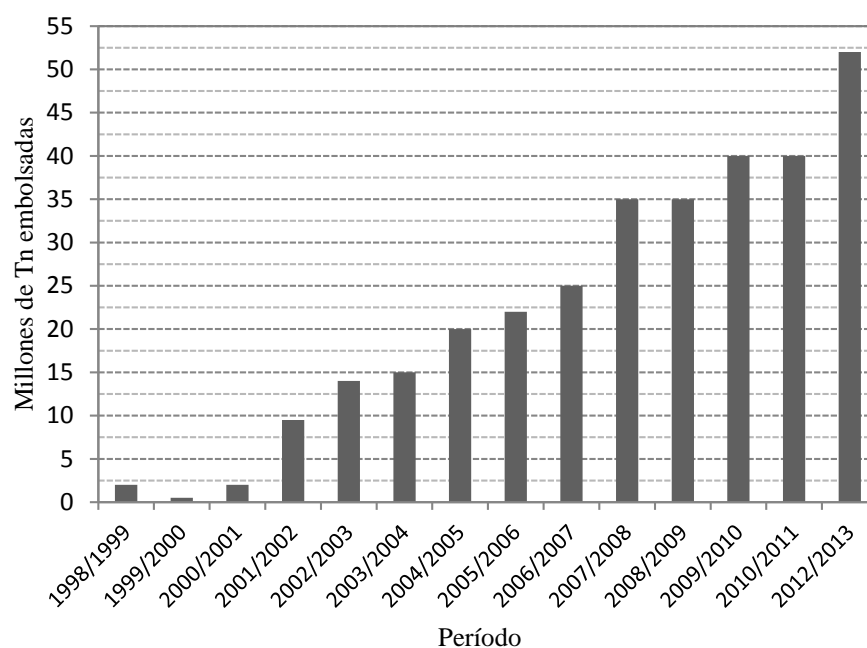


Figura 1.6. Almacenamiento de granos en silo bolsas en Argentina [Bartosik, et al., 2011; Bertello, 2013].

aportar U\$S 50 millones al PBI del país durante el 2013 [INTA, 2014]. Para la campaña 2010/2011 y 2012/2013 se comercializaron localmente alrededor de 400.000 bolsas y se exportó más del 50% de la producción total de bolsas. En la **Fig. 1.7** se presentan las unidades de silo bolsa vendidas en el mercado interno durante los últimos años [Camandone, 2011; Bertello, 2013; Fuentes, 2011; Campo en acción, 2013].

En la **Fig.1.8** se muestra un silo bolsa típico emplazado en un establecimiento rural. La bolsa que constituye el silo, es, básicamente, un envase plástico flexible hermético de gran escala, que se obtiene por extrusión/soplado multicapa de PE de baja densidad con un espesor que varía desde alrededor de los 230 a 250 micrones. Normalmente, es una película tricapa, la capa exterior es blanca y tiene aditivos, filtros de UV y dióxido de titanio para reflejar los rayos solares; la del medio es una capa neutra y la del interior tiene un aditivo (negro de humo), que es protector de los rayos ultravioletas y evita la penetración de la luz. La forma de la bolsa es tubular y se fabrica de distintos tamaños, el más difundido en Argentina es el de 9 pies (2.74 m) de ancho y 60 m de largo con una capacidad de alrededor de 200 Tn de grano. El material de la bolsa es completamente reciclable, y debido a la alta calidad de las resinas que la constituyen, se obtiene un material reciclado de alto valor [Picone, 2014].

El principio básico de conservación que utiliza, es el del almacenamiento hermético, donde se crea una atmósfera automodificada dado que se disminuye la concentración de O₂ y

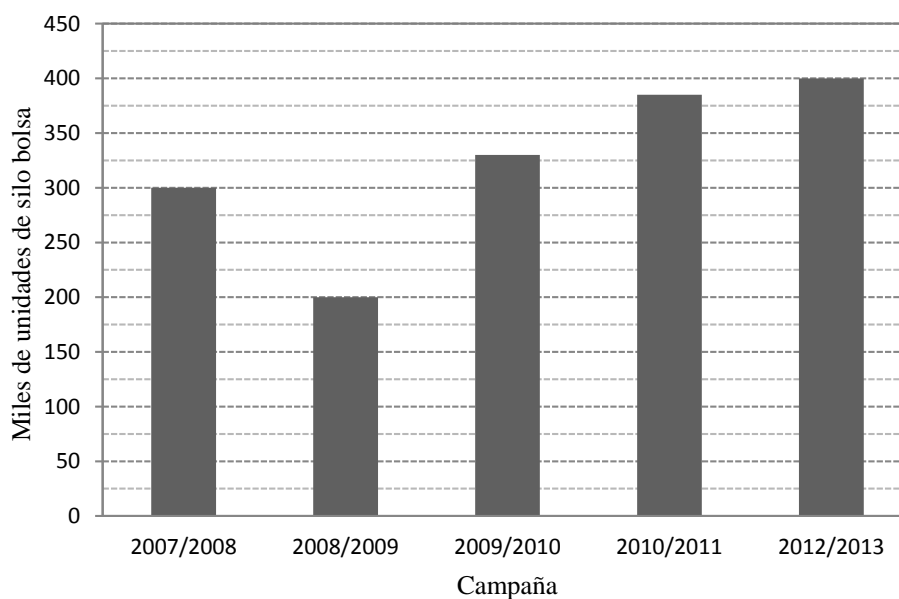


Figura 1.7. Consumo de silos bolsas en Argentina [Bartosik, et al., 2011; Bertello, 2013].

aumenta la concentración de CO_2 por la propia respiración de los granos [Navarro, 2014]. La modificación de la atmósfera interior de las bolsas plásticas crea situaciones muy diferentes de lo que ocurren en un ensilaje tradicional. Al aumentar la concentración de CO_2 y disminuir el porcentaje de O_2 se produce un control sobre la proliferación y el crecimiento de los insectos y sobre los hongos [Navarro & Donahaye, 2005]. Sin ingreso de aire, los insectos adentro de la estructura de almacenamiento mueren por exceso de dióxido de carbono (hipercapnia) y falta de oxígeno (hipoxia) como resultado de la respiración natural del grano, insectos y hongos presentes [De Lima, 1990]. Los insectos son los primeros que sufren el exceso de CO_2 y falta de O_2 , y pueden ser controlados si la concentración de CO_2 es mayor al 15% en la atmósfera interior de la bolsa plástica.

Las ventajas del silo bolsa son evidentes, sin embargo se pierden entre el 5 y el 10% de los granos almacenados específicamente con esta tecnología cuando se rompe la atmósfera hermética [Rodríguez, 2012]. En esos casos, se pierde la calidad de los granos almacenados, y esa pérdida es función de la posible rotura o perforación de la bolsa [De Carli, et al., 2008]. Una vez perforado el silo bolsa, se pierden rápidamente las condiciones de atmósfera modificada y consecuentemente pueden surgir la proliferación de insectos, el desarrollo de hongos y la contaminación por enfermedades fúngicas con la irreparable pérdida de calidad del grano [Miller, 1995; Boutrif, 1995]. La rotura de la bolsa puede ser provocada por condiciones climáticas como por ejemplo granizo [Curró & Seró, 2008] o fuertes vientos que arrojen algún material pesado sobre la bolsa, por animales (roedores, peludos, pájaros, etc) o por el hombre, intencional o accidentalmente [McNamara, et al., 2002]. Los armadillos, como las mulitas y



Figura 1.8. Vista lateral y frontal de un silo bolsa lleno emplazado en el campo.

peludos, no perforan la bolsa en busca de alimento, sino de refugio, pero el daño que ocasionan en la parte baja de la bolsa es el mismo [Abba, 2014].

Es claro entonces que conservar la calidad de los granos evitando el crecimiento de hongos y la proliferación de insectos y/o evitar el deterioro y/o perforación de la bolsa son problemas a resolver. En tal sentido, resulta de especial interés incorporar a la bolsa, actividad antifúngica, fungiestática, insecticida y repelente de alimañas. Dentro de los agentes activos, no gaseosos, fungicidas o fungiestáticos más difundidos para la preservación de granos se encuentran los curasemillas y conservantes. Uno de los curasemillas más ampliamente utilizado para el tratamiento de granos de soja es el *Ritiram Crab* (de *Rizobacter Argentina*), compuesto por una combinación de agentes activos de acción sistémica y de contacto, el Carbendazim y el Tiram respectivamente. El uso de conservantes, también es muy frecuente, siendo de los más utilizados los ácidos orgánicos débiles como el ácido sórbico, el ácido benzoico y el ácido propiónico [Chulze, 2010]. Como alternativa menos tóxica y menos contaminante, actualmente, se plantea el uso de pesticidas naturales. Se han probado y evaluado muchos aceites esenciales para el control de hongos, insectos y como repelentes de alimañas, con buenos resultados [Chulze, 2010; Magan & Aldred, 2007; Nawrot & Harmatha, 1994; Isman, 2006].

Se plantea entonces, como respuesta a tales necesidades, la posibilidad de modificar el material del silo bolsa actual para obtener uno nuevo multi-activo con la combinación de todas las propiedades de interés. Una de las opciones más atractivas es la de lograr un envase tal que interactúe con el producto envasado y con el medio que rodea la bolsa, por ejemplo en el interior, con actividad antifúngica e insecticida mientras que el exterior con actividad repelente de alimañas e insecticida como se esquematiza en la **Fig. 1.9**.

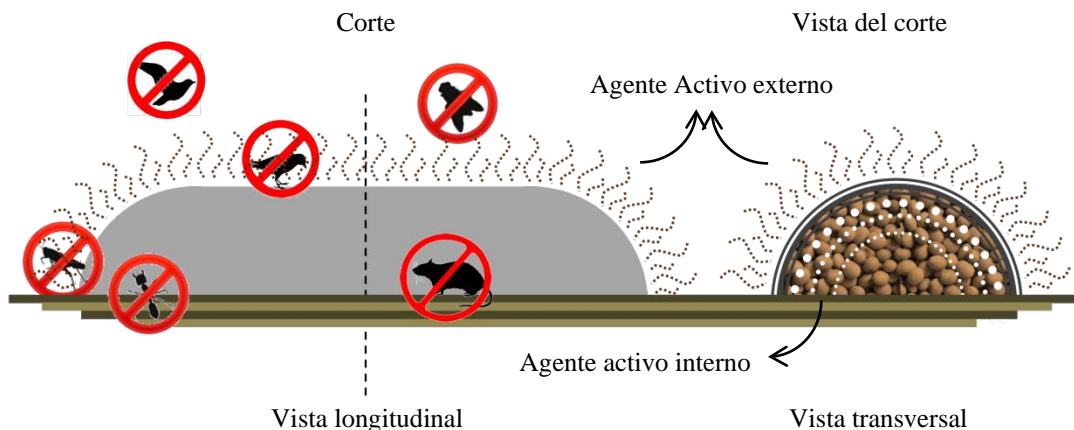


Figura 1.9. Esquema del silo bolsa como envase multi-activo.

La **Fig. 1.10** resume el problema bajo estudio y las variables que están involucradas en el mismo y permite entender en forma global la motivación que da lugar al presente trabajo. Así entonces, teniendo en cuenta la masividad de la aplicación, la técnica que se utilice para lograr la modificación debería ser viable tanto desde el punto de vista del proceso a gran escala como del económico. Asimismo, la modificación superficial de las poliolefinas es una de las alternativas más convenientes que, además, puede ser considerada como una herramienta de doble funcionalidad. Por un lado, se puede conseguir incrementar la energía de superficie y la polaridad, para así mejorar las propiedades de por ej: pintabilidad, printabilidad, tinción, compatibilidad hacia sustancias polares, etc, que son gobernadas predominantemente por las características de la superficie. Por otro, al cambiar las propiedades de superficie, se puede mejorar la compatibilidad hacia otros compuestos de interés como por ej: con actividad antibacteriana, antifúngica, insecticida y/o repelente [Hamel & Rei, 1991]. A su vez que, al reducirse la modificación a una delgada capa superficial, no producen importantes cambios de las propiedades de la matriz. La alteración de propiedades que se desean conservar como las mecánicas y las de reciclabilidad, es muy baja, siendo en la mayoría de los casos despreciable.

Existen numerosas metodologías de modificación superficial de materiales [Desai & Singh, 2004; Özdemir, et. al, 1999; Hoffman, 1996; Hoffman, 1995; Ratner, 1995]. Sin embargo, cualquiera sea la técnica de modificación a utilizar, debe considerarse su factibilidad, costos, practicidad y viabilidad de extensión industrial. Particularmente, los procesos de modificación que pueden acoplarse inmediatamente post-polimerización y/o puedan incorporarse a sistemas continuos de producción como por ej: a la salida del extrusor o de la sopladora, resultan en una alternativa de especial interés. En respuesta a estas necesidades se plantean los objetivos de esta tesis.

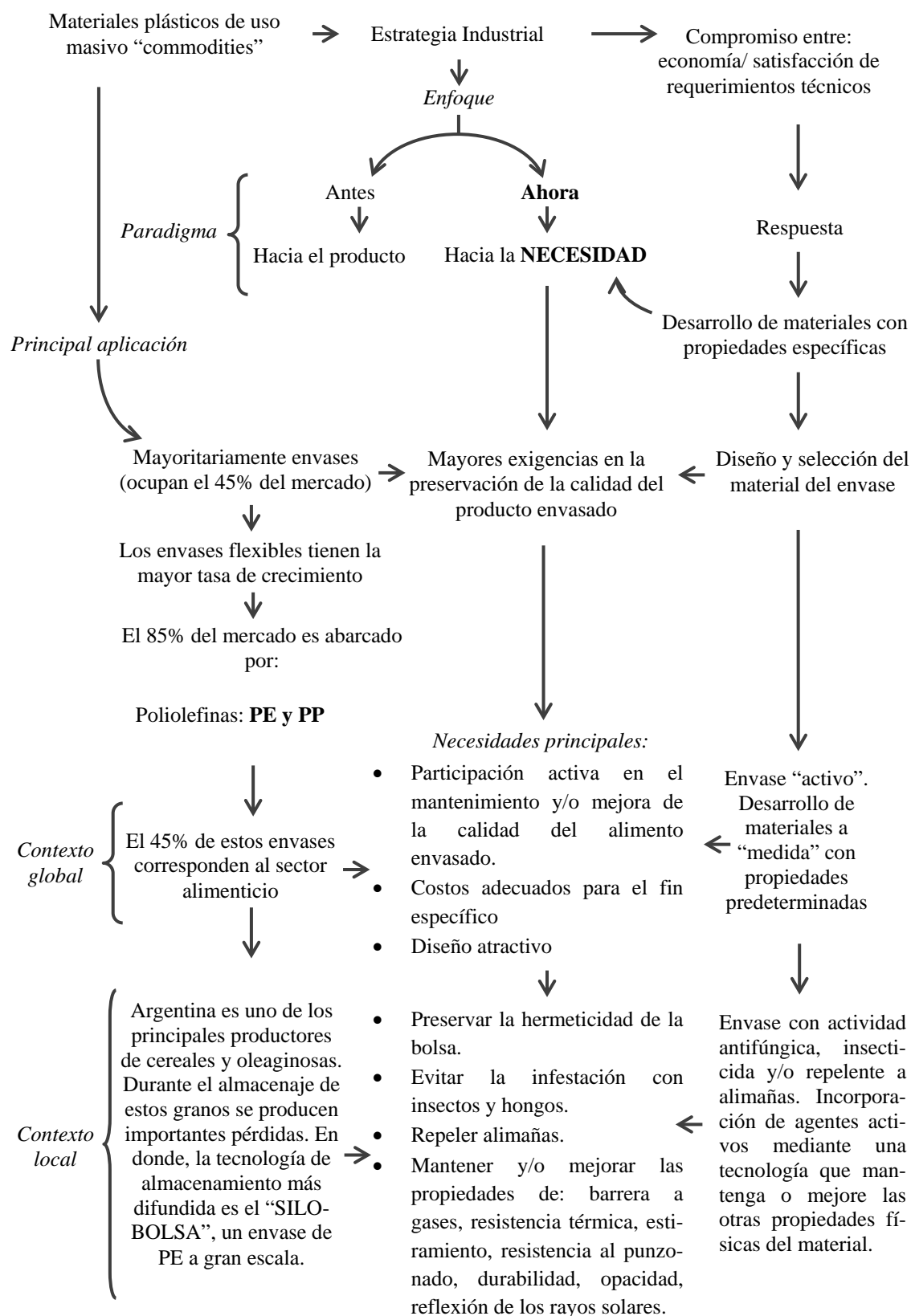


Figura 1.10. Resumen esquemático de la problemática a resolver en el contexto actual de los envases activos.

1.2 Objetivo General

El objetivo general de este trabajo de tesis es desarrollar películas con actividad superficial modificada que le permita incluir y/o incrementar propiedades específicas para su uso en envases para alimentos y granos, sin detrimento de las propiedades iniciales de las mismas. Esta modificación deberá ser realizada con metodologías sencillas, sustentables y de fácil aplicación, a partir de materiales y procesos de bajo costo a fin de incrementar la viabilidad de aplicación tecnológica. Las propiedades que se proponen modificar son pintabilidad, actividad antimicrobiana y retención-liberación de aromas.

1.3 Objetivos Específicos

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar metodologías de modificación superficial por injerto de moléculas específicas, dependiendo de la actividad a incluir, y utilizando reacciones sencillas y de bajo costo.
- Desarrollar metodologías de modificación superficial por recubrimientos con partículas activas por sí mismas o que actúen como agente de modificación y vehículo de sustancias activas mediante métodos sencillo y de bajo costo.
- Optimizar las metodologías de modificación para que el/los métodos puedan extenderse a escala semi-industrial, obteniendo un material repetible, de bajo costo con propiedades constantes y bien caracterizadas.
- Desarrollar películas de bajo costo para el mercado de envases flexibles con capacidades diferenciales e incrementadas respecto de las actuales. Las principales capacidades requeridas son:
 - Antimicrobianas, inhibición de crecimientos de hongos y bacterias en granos y alimentos frescos.
 - retención y liberación controlada de aromas para actuar como perfumes y/o repelentes de insectos y alimañas.
 - energía superficial “a medida” para ajustar la hidrofiliicidad y la pintabilidad a los requerimientos.

1.4 Metodología

Para llevar a cabo los objetivos propuestos, se trabajó con películas de dos tipos de polietileno, lineal de baja densidad (LLDPE) y de baja densidad (LDPE) y con polipropileno (PP). Con LLDPE se tenía en el grupo experiencia de injerto de moléculas aromáticas. El LDPE se eligió en función de su uso en el almacenamiento de granos, es el material usado básicamente en silo bolsa y la hipótesis inicial es que la reacción es factible dado que cuenta con muchos carbonos terciarios. Respecto del PP, se eligió un grado película mayormente usado en envases flexibles

Para la modificación se seleccionaron dos vías principales, la reacción superficial que permitiera injertar moléculas específicas y la inclusión de distintos recubrimientos, con partículas minerales y/o con sustancias activas. La metodología general consiste en llevar a cabo la modificación superficial, seguida de la extracción/lavado de lo no reaccionado/adherido y la caracterización final, en la **Fig. 1.11** se presenta un esquema que la resume:

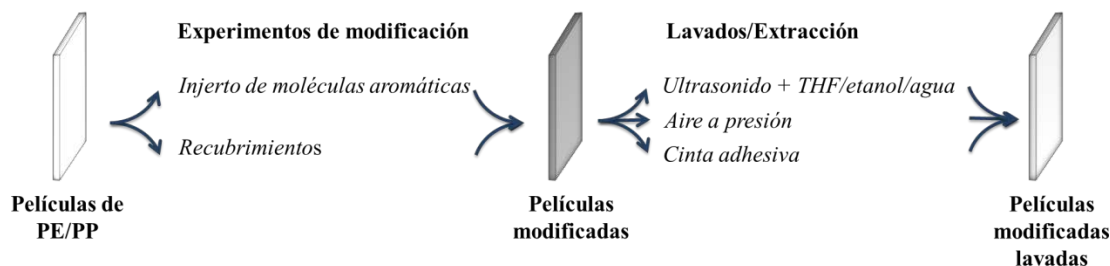


Figura 1.11. Esquema de la metodología general.

La reacción superficial seleccionada fue la de injerto de moléculas aromáticas mediante alquilaciones catiónicas de tipo Friedel Craft, utilizando tricloruro de aluminio (AlCl_3) como catalizador. Como agentes modificantes se trabajó con estireno, ácido salicílico y ácido benzoico. La reacción se llevó a cabo inicialmente sobre las películas inmersas en heptano, dónde se suspendía o disolvía, según correspondiera, la sustancia a injertar y el catalizador. A este método se lo denominó “*método de inmersión*”. La otra metodología utilizada consistió en calentar la película y aplicar el catalizador y la sustancia a impregnar por atomizaciones sucesivas y se lo denominó “*método de atomizado*”. Método de mayores perspectivas de aplicación industrial, por ser más adaptable a sistemas continuos de producción y poder incorporarse a la misma sopladora o a la salida de esta. Por último, las partículas, tanto minerales como las partículas activas (natamicina) se aplicaron, también, por atomizado. La metodología particular de cada modificación se resume en la **Fig. 1.12**.

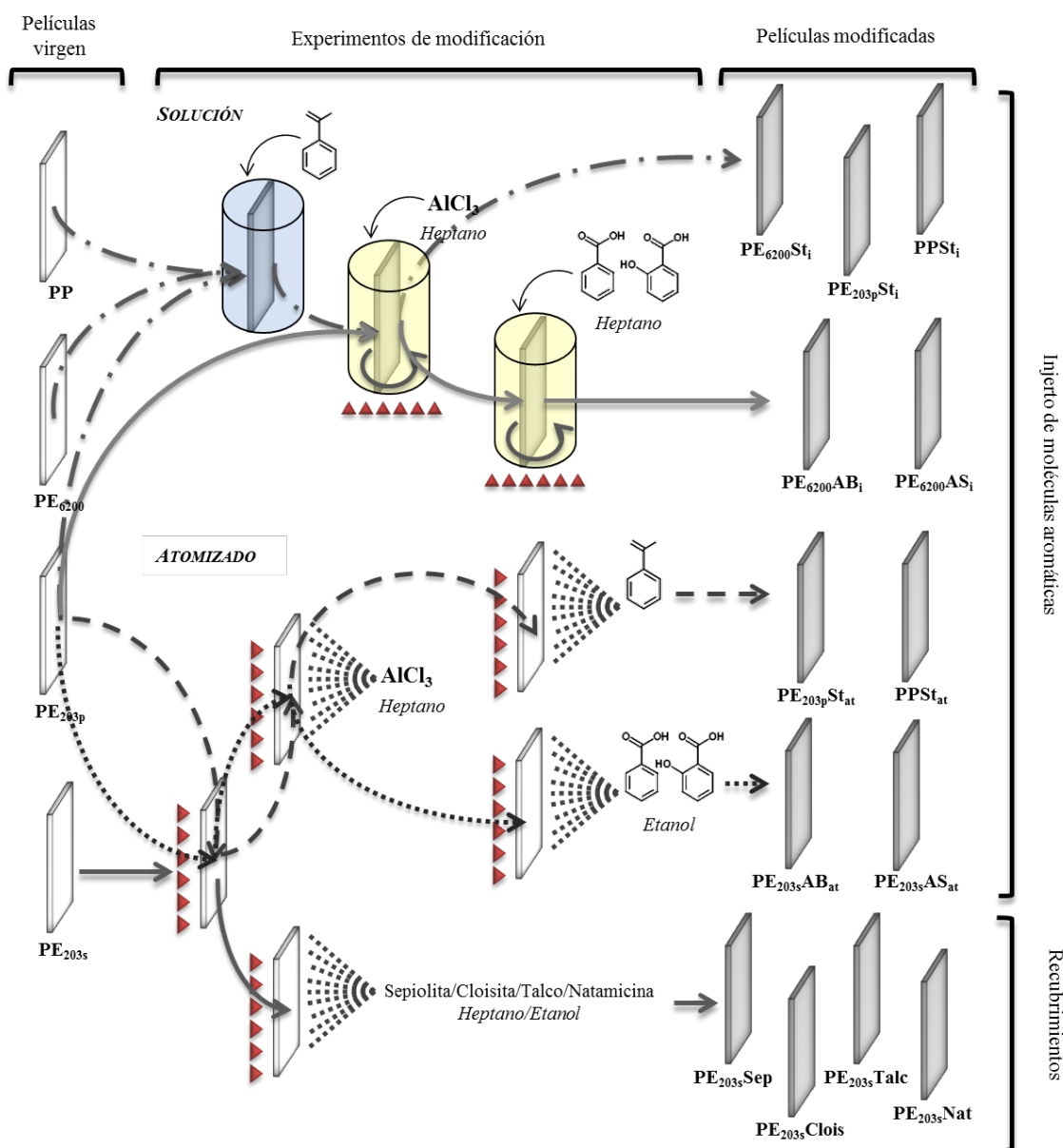


Figura 1.12. Esquema de la metodología global de las metodologías de modificación

Las películas modificadas se caracterizaron por diferentes técnicas a fin de determinar ocurrencia de reacción y eficacia del recubrimiento. Sobre las mismas se midieron propiedades finales como antimicrobianas, de pintabilidad, de retención y liberación de aromas, de color, y de energía superficial, mecánicas y de barrera.

Una vez obtenido el material modificado superficialmente, se les incorporó el agente activo con propiedades antifúngicas (a excepción de la natamicina que es un antifúngico por sí mismo). Finalmente, se evaluó, mediante bioensayos, la capacidad de retención en cantidad y tiempo de los antifúngicos elegidos comparando siempre el material modificado con el material de partida (sin modificar).

1.5 Organización de la tesis

El trabajo de investigación involucrado en esta tesis se presenta en nueve capítulos y un anexo. En la **Fig. 1.13** se muestra un esquema de la organización de la tesis y se destaca la relación entre los capítulos.

En el **Capítulo 1** se presenta la introducción con la descripción de la problemática a resolver y se definen objetivos y metodología. En el **Capítulo 2** se define y selecciona el sistema a estudiar a partir de una revisión bibliográfica que sustenta las hipótesis en que se basa esta tesis, En tanto que, en el **Capítulo 3**, se resumen las especificaciones de los materiales seleccionados y su caracterización; se describen los experimentos de modificación superficial, las técnicas de extracción (lavados) y la impregnación con agentes activos. Finalmente, se listan los análisis aplicados a la evaluación de los resultados, tanto la caracterización realizada como los ensayos de las propiedades finales. Especificando, las condiciones experimentales, de caracterización y de evaluación de propiedades finales utilizadas.

El análisis de los resultados de los experimentos de modificación se discuten en los **Capítulos 4, 5, 6, 7 y 8**. Los primeros tres (**4, 5 y 6**), se refieren a la modificación por reacciones de injerto de compuestos aromáticos, mientras que el **7** y el **8** se refieren a recubrimientos. En el **Capítulo 4**, se presentan y discuten los resultados de los experimentos iniciales de las reacciones de injerto de compuestos aromáticos, en los que validan la selección de los modos y condiciones experimentales. Los resultados de la modificación de las películas de **PE** y **PP** con estireno se muestran en el **Capítulo 5**, donde se analiza la ocurrencia de reacción y se presentan y discuten las características del producto, de la película modificada y en el **Capítulo 6**, se presenta el análisis de la modificación con los ácidos salicílico y benzoico.

La evaluación de la calidad del recubrimiento de las películas de PE con las partículas minerales y su efecto en las propiedades finales, así como también, el análisis de los resultados preliminares de la obtención de películas multicapas con recubrimientos de sepiolita se muestra en el **Capítulo 7**. En tanto que, en el **Capítulo 8**, se presentan y discuten los resultados del recubrimiento de las películas de PE con natamicina. En este caso, dado las características activas intrínsecas de la natamicina, la evaluación de la calidad del recubrimiento se realiza con especial énfasis en la actividad antifúngica de las mismas. También se evalúa el efecto de la modificación en las propiedades mecánicas y de barrera.

Finalmente, las conclusiones generales y los trabajos futuros se plantean en el **Capítulo 9** y en el anexo I, se incluyen la descripción y el fundamento de las técnicas de caracterización.

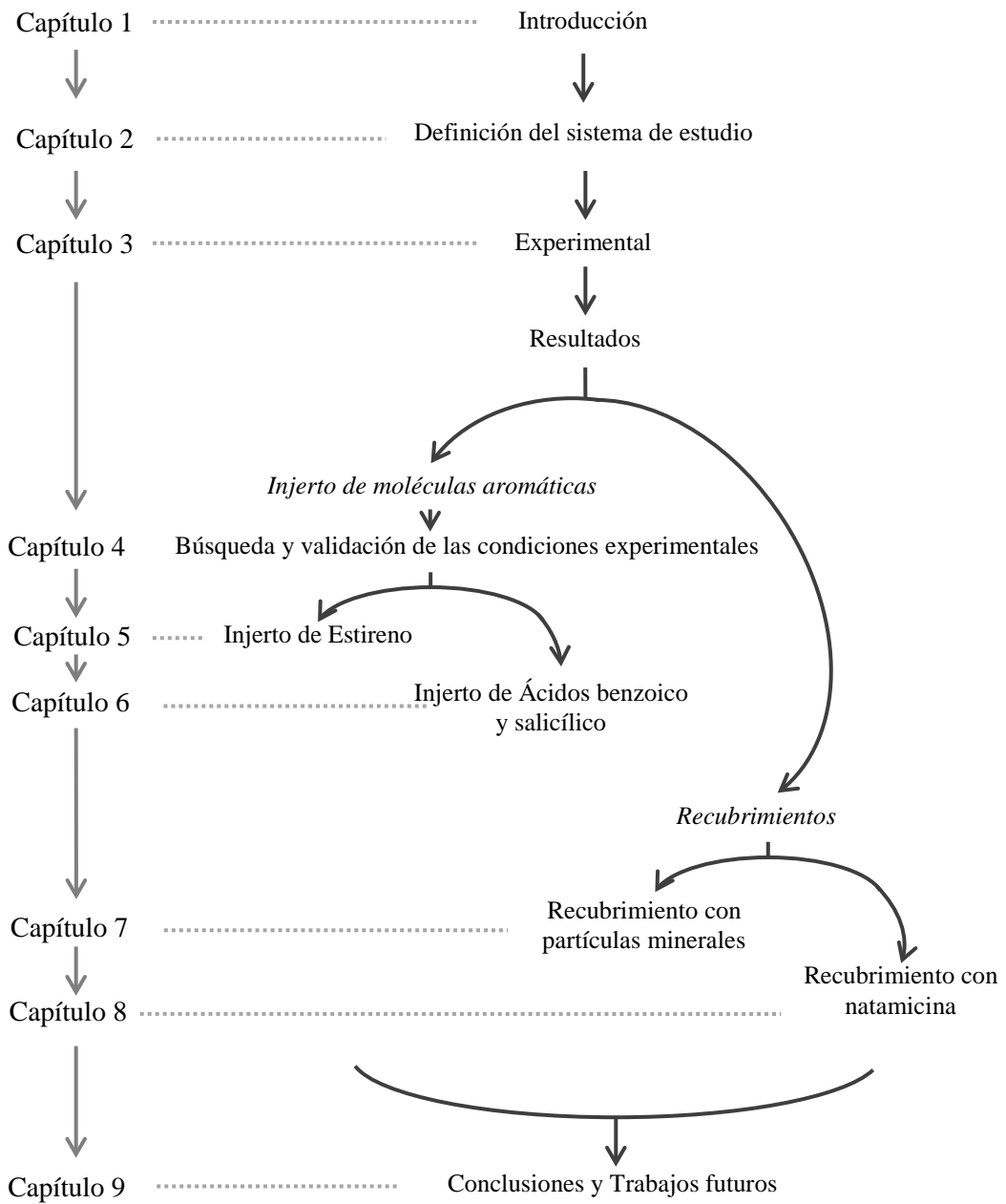
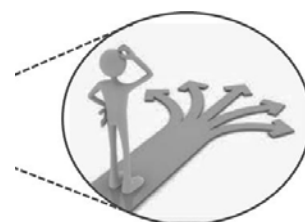


Figura 1.13. Esquema que sintetiza la organización de la tesis

Capítulo 2

Definición del Sistema de Estudio

Este capítulo presenta la delimitación del sistema de estudio, la definición de los materiales y de los métodos de modificación a utilizar. Para ello, se exploran distintas alternativas de modificación que permitan responder a los objetivos de la tesis y se selecciona la que se llevará a cabo. Los criterios de selección tienen en cuenta los antecedentes en el área de envases de alimentos, su accesibilidad-disponibilidad, viabilidad experimental, costos y perspectivas de aplicación industrial. Particularmente, el análisis de los antecedentes en el área de interés, se realiza en base a experiencias dentro del mismo grupo de investigación y en base a una revisión bibliográfica exhaustiva.



2.1 Selección de los polímeros a modificar

La composición elemental del polietileno (PE) y del polipropileno (PP) es de C e H, y su estructura química es de las más simples posibles como se muestra en la **Fig. 2.1**. Ambas moléculas se componen de una cadena principal formada exclusivamente de átomos de C. En el PE, de esta cadena penden solo átomos de H, mientras que en el PP estos átomos de H se alternan con grupos metilos (-CH₃) a uno u otro lado de la cadena. Se representan, respectivamente, con la unidad repetitiva [CH₂-CH₂]_n y [CH₂CH(CH₃)]_n.

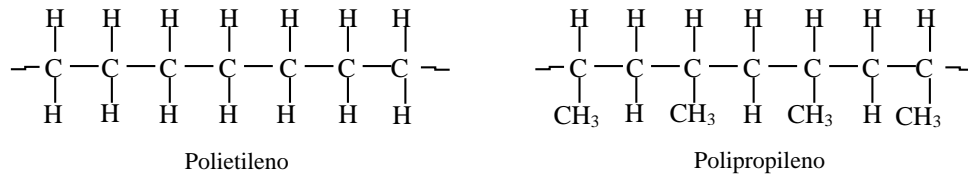


Figura 2.1. Estructura química de PE y PP.

El PE se clasifica según su densidad en: *Polietileno de Alta Densidad* (PEAD o HDPE en inglés), que incluye bajo nivel de ramificaciones y por lo tanto altas densidades (~ 0.94 g/cm³), *Polietileno de Baja Densidad* (PEBD o LDPE en inglés) con un alto nivel de ramificaciones, tanto largas como cortas; *Polietileno lineal de baja densidad* (PELBD o LLDPE en inglés), que es un polímero lineal, con un significativo número de ramificaciones cortas, hechas por copolimerización de etileno con olefinas más largas y *Polietileno de ultra alto peso molecular* (UHWPE). La estructura de cadena de cada uno de ellos se muestra en la **Fig. 2.2**. Las propiedades y por lo tanto los usos del PE dependen significativamente de variables tales como la longitud y tipo de ramificación, la estructura del cristal y el peso molecular.

El PP es una resina termoplástica disponible en un amplio rango de formulaciones, desde el homopolímero, el copolímero al azar y el copolímero de impacto hasta resinas altamente especializadas para aplicaciones ingenieriles. El homopolímero de PP tiene una dureza y una resistencia térmica superiores a las del PE de alta densidad, pero una resistencia al impacto inferior y se vuelve quebradizo por debajo de ~0°C. Las propiedades del PP dependen enormemente del tipo de tacticidad que presenten sus moléculas. Cuando todos los grupos metilo están del mismo lado de la cadena principal, se habla de “PP isotáctico”, cuando están alternados a uno y otro lado de “PP sindiotáctico”, cuando no tienen un orden aparente de “PP atáctico”. En la **Fig. 2.3** se esquematizan estos estereo-isómeros. La forma isotáctica es la de mayor grado de cristalinidad, luego la sindiotáctica, en tanto que, el PP atáctico presenta baja cristalinidad dado que carece de ordenamiento espacial. Una de las mayores aplicaciones es en envases y recipientes para alimentos tanto rígidos como flexibles.



Figura 2.2. Estructura de cadena de diferentes polietilenos.

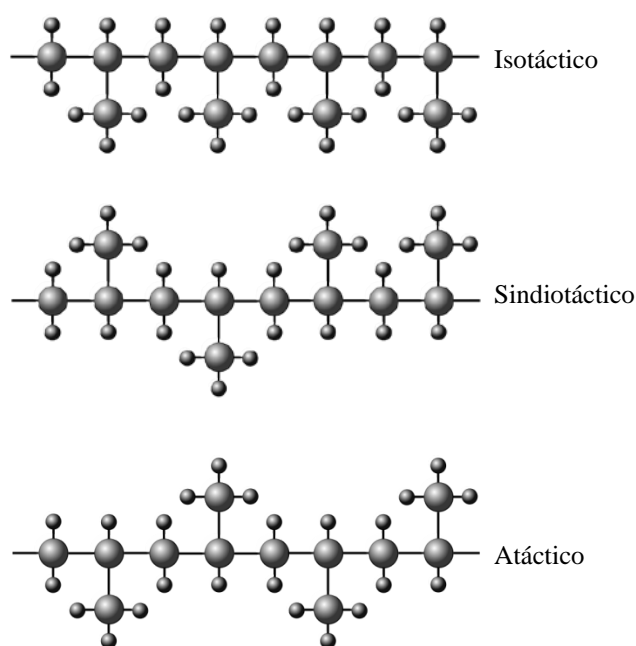


Figura 2.3. Estéreo-isómeros de PP, las esferas mayores representan el C, y las menores el H.

Se seleccionaron dos tipos de PE y un PP. Los PEs elegidos son fabricados por *Dow-Polisur*, uno *lineal de baja densidad* con el que se tienen antecedentes de trabajo en reacciones de modificación del tipo de las que interesan en esta tesis [Martini, 2007, Diaz, 2004] y otro de *baja densidad*, ambos utilizados en la fabricación de silos bolsa. El PP elegido es un homopolímero isotáctico de grado película, suministrado por Petroquímica Cuyo S.A.I.C., sobre el que también se tienen antecedentes en trabajos de investigación dentro del mismo grupo [Martini, 2007, Diaz, 2004]. En la **Tabla 2.1** se resumen: el nombre comercial, las características generales y los usos recomendados por el fabricante de los tres materiales seleccionados.

Tabla 2.1. Resumen de las características generales y usos de las poliolefinas seleccionadas

Nombre comercial	Características generales	Usos recomendados por el fabricante
LLDPE 6200	Producido mediante el proceso Gas Phase. Esta resina presenta propiedades superiores a las de un PE convencional de similar índice de fluencia y densidad. Entre las ventajas pueden mencionarse su mayor rigidez, buena resistencia a bajas temperaturas, excepcional brillo y reducido alabeo en piezas de grandes dimensiones.	<ul style="list-style-type: none"> • Artículos de bazar; • Juguetes; • Recipientes para alimentos; • Cajas y bandejas; • Tapas; • Base para Masterbatch; • Apto para contacto con alimentos.
LDPE 203	Producido mediante el proceso de alta presión. Esta resina presenta buen balance de procesabilidad y de propiedades mecánicas.	<ul style="list-style-type: none"> • Película termocontraíble; • Película para uso agrícola; • Bolsas industriales; • Soplado cuerpos huecos, juguetes, envases de uso general; • Apto para contacto con alimentos.
PP 1102 H	Homopolímero de alto peso molecular que presenta buena rigidez, buena procesabilidad, estabilidad al fundido y transparencia de contacto.	<ul style="list-style-type: none"> • Uso principal: Extrusión/soplado; • Extrusión de caños y láminas para termoformado; • Películas para múltiples usos; • Soplado de recipientes; • Cintas para tejer, monofilamentos y flejes de embalaje.

2.2 Selección del método de modificación superficial

Teniendo en cuenta el objetivo de esta tesis, se seleccionará un método de modificación superficial de películas. Los métodos de modificación en masa son mucho más complejos y de difícil procesabilidad cuando se pretende obtener envases flexibles [Desai & Singh, 2004; Hoffman, 1996; Ratner, 1995]. Las ventajas de la modificación en superficie de la película soplada respecto de la modificación en masa y luego el soplado se resumen a continuación:

- Existe una gran variedad de técnicas de modificación que pueden adaptarse a las distintas necesidades específicas, logrando las propiedades deseadas sin detrimento o alteración de las de la matriz.
- La materia prima, utilizada como “modificador”, por ej: compuestos con la propiedad específica deseada, se utilizan en mucha menor cantidad, lo que implica

una disminución del costo final al compararse con la cantidad que se requeriría en la modificación en masa.

- Muchas de las técnicas son fácilmente acopladas a procesos continuos de producción, de forma que no alteran la productividad y el rendimiento de los mismos.

Varios procesos químicos o físicos pueden ser utilizados para modificar la superficie de los polímeros, incluso los llamados “polímeros no reactivos” como lo son el PE y el PP, de gran inercia química superficial [Desai & Singh, 2004]. Los métodos de modificación superficial llevados a cabo en esta tesis, se seleccionaron teniendo en cuenta dos vías principales: Por un lado, métodos que involucran una reacción química superficial y por el otro, métodos de modificación física que involucran el recubrimiento de la superficie con distintas partículas. La selección específica del tipo de modificación se realizó en base al análisis comparativo de las ventajas y desventajas de los distintos métodos, los antecedentes dentro del campo de interés, los costos, el alcance a los materiales y equipos necesarios para llevarlos a cabo, la viabilidad de aplicación industrial para la aplicación seleccionada. A continuación, se presenta la discusión de dicha selección por cada una de las vías elegidas.

2.2.1 Métodos que involucran reacción química superficial

Dentro de estos métodos se incluyen, tanto las modificaciones de “injerto” o recubrimientos covalentes, donde una especie química diferente a la del polímero matriz se une químicamente a la superficie del mismo; las que modifican directamente la superficie del polímero, por ej. reacciones de oxidación y la combinación de ambos. Es válido destacar que la modificación por reacciones de injerto es una de las más versátiles porque ofrece un amplio abanico de posibilidades de modificación adaptándose a distintas necesidades, dependiendo de la molécula que se injerte, [Uyama, et al., 1998; Desai & Singh, 2004]. En particular, la aplicación de las reacciones de injerto en poliolefinas de alta inercia química como PE y PP, es de las más difíciles, pero justamente por eso, para cambiar esa inercia, es de las que más interesan [Desai & Singh, 2004].

Los métodos que se utilizan para llevar a cabo este tipo de modificaciones, pueden agruparse de manera general, en métodos secos y húmedos. El primero de ellos se refiere a aquellos que involucran el uso de gases o energías radiantes, mientras que el segundo a los tratamientos en fase líquida. En la **Tabla 2.2**, se resumen estos métodos, su descripción, ventajas y desventajas. Los métodos que utilizan algún tipo de radiación tienen la capacidad de proporcionar una modificación más precisa de la superficie, sin el requisito de un control

Tabla 2.2. Principales métodos químico-físicos de modificación superficial de polímeros*

Fundamento/descripción /principio	Ventajas	Desventajas
Métodos secos: Tratamientos con gases activos o radiación		
<i>Plasma/ Descarga corona/ Tratamiento de llama/ Radiación UV, gamma y con haz de electrones</i>		
Reacción de la superficie con gases activos o radiación. Se produce funcionalización y/o entrecruzamiento.	<ul style="list-style-type: none"> • La alteración de la superficie se limita a una delgada capa del orden de los nanómetros. • Se pueden introducir una amplia gama de grupos funcionales. • Mayor control de la modificación • Procedimientos simples y rápidos, en general de un solo paso. • Seguros y limpios. 	<ul style="list-style-type: none"> • En general son caros. • Las superficies modificadas, son particularmente inestables. • Pueden afectar las propiedades ópticas de los polímeros. • Algunos, como la radiación UV, no está permitido su aplicación en materiales en contacto con alimentos.
Métodos húmedos – Tratamientos en fase líquida		
<i>Oxidación/ Cloración/ Sulfonación/ Silanización/ Acetilación/ Alquilación</i>		
Generación de grupos reactivos en la superficie del material por reacción con reactivos en medio líquido. El tipo de funcionalización impartida varía de acuerdo al reactivo utilizado.	<ul style="list-style-type: none"> • No requiere equipos especializados. • Más capacidad de penetrar sustratos porosos que el plasma y otras técnicas. • Mayor versatilidad de resultados: se pueden introducir una amplia gama de grupos funcionales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Generan residuos químicos peligrosos. • Pueden provocar un ataque químico irregular de la superficie. • El grado de funcionalización de la superficie, no es repetible.

*Ref. Farris, et al., 2010; Desai & Singh, 2004; Ozdemir, et al., 1999; Chan Ko, & Hiraoka, 1996; Hoffman, 1996 y 1995; Ratner, 1995; Bergbreiter, 1994

riguroso del proceso. Este control, permite disminuir la rugosidad y los daños de la superficie además de los problemas que surgen de una modificación inadecuada. Además, son procesos ambientalmente seguros y limpios, ya que no utilizan soluciones de químicos y por lo tanto no hay generación de residuos líquidos peligrosos. De los más utilizados en la industria del envase y embalaje son los tratamientos de llama y de descarga corona, porque, en comparación con los demás, estos métodos son menos costosos. Sin embargo, las modificaciones introducidas son muy inestables y de corta duración en el tiempo y por lo menos atractivos. Los más utilizados, aunque con mayor costo relativo son los de plasma, especialmente para impresiones. [Ozdemir, Yurteri, & Sdikoglu, 1999].

En cambio, los métodos de la “química húmeda”, son los métodos más antiguos y corrientes que, en general, son muy fáciles de aplicar en el laboratorio, y que, mediante el uso de químicos y solventes específicos, con poca exigencia de equipamiento se consiguen una gran versatilidad de resultados. Seleccionando adecuadamente el compuesto de injertode acuerdo a las propiedades deseadas y la reacción específica que se sea capaz de producir la unión química

necesaria entre dicho compuesto y la matriz polimérica en cuestión, es posible diseñar materiales que satisfagan las necesidades de una determinada aplicación. Además, estas técnicas vienen siendo usadas y perfeccionadas durante años, prácticamente desde los inicios de la química, por lo que son, de las que se tiene mayor experiencia y conocimiento.

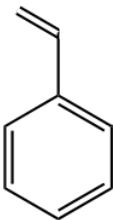
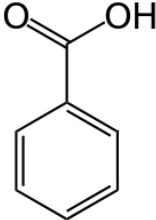
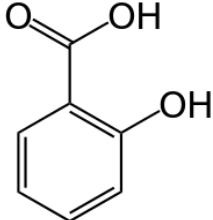
Teniendo en cuenta las capacidades específicas a introducir en las poliolefinas PE y PP para su aplicación en envases de alimentos, compuestos de naturaleza aromática como el estireno, el ácido benzoico y el ácido salicílico resultan muy adecuados como reactivos de injerto. En la **Tabla 2.3** se presenta un resumen de la estructura, las propiedades y usos y la reglamentación relacionada con el uso en contacto con alimentos de los compuestos seleccionados.

El estireno (St) es un monómero aromático, principalmente utilizado para la producción de PS. Dentro de las propiedades del PS, es de especial interés su pintabilidad, ya que esta, es una de las características que, como objetivo de esta tesis, se desea mejorar en las poliolefinas seleccionadas. Los ácidos orgánicos, como el ácido benzoico (AB) y el ácido salicílico (AS), son especialmente atractivos como reactivos de injerto dadas sus propiedades biocidas, especialmente antifúngica, que interesan para la obtención de materiales activos. La principal aplicación del AB, es como conservante de alimentos, y es ampliamente utilizado dado las ventajas en el bajo precio, la fácil incorporación en los productos y la falta de color [Chiple, 2010]. Vale destacar también la aplicación específica en la conservación de la producción agrícola durante el almacenamiento, la que se alinea directamente con los objetivos de esta tesis y la reglamentación sobre el en alimentos del AB.

Los antecedentes del uso del AB como agente activo en polímeros se resumen en la **Tabla 2.4**. Aunque existen publicados varios trabajos al respecto, en ellos la incorporación del AB se realiza en masa o como parte estructural del polímero. No se han encontrado trabajos específicos que lo incorporen sólo de manera superficial al material matriz. Se referencian dos trabajos que utilizan AB con PE como matriz pero ambos utilizan la forma anhidra del AB [Dobias, et al., 2000; Weng & Hotchkiss, 1993]. Los trabajos incluidos en la tabla mencionada han sido realizados con el objetivo de incluir actividad antimicrobiana, especialmente diseñada para la conservación de alimentos.

En la **Tabla 2.5** se resumen los antecedentes del uso del AS como agente activo en materiales poliméricos. La mayor parte de los trabajos citados se enfocan en el desarrollo de materiales activos para aplicaciones biomédicas [Ahamed, et al., 2010; Rosenberg, et al., 2008; Singh, et al., 2007; Pal, et al., 2006; Puttipipatkachorn, et al., 2001; Elvira, et al., 2001;

Tabla 2.3. Estructura química y propiedades de los compuestos seleccionados para el injerto superficial.

Estireno (St)	Ácido Benzoico (AB)	Ácido Salicílico (AS)
Estructura		
		
Propiedades y usos*		
<p>St: monómero de poliestireno. PS: Excelentes propiedades ópticas y de pintabilidad. Usado en envases y embalajes, en artículos de uso técnico y doméstico, etc.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Antifúngico • Antibacteriano • Aditivo conservante, en las industrias de alimentos, cosmética y farmacéutica. Mayormente en productos procesados como bebidas, jugos, productos de panadería, quesos, y otros. • Tiene aplicación agrícola como conservante de frutas, granos, tabaco y alimento para ganado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Antifúngico • Antibacteriano • Antiséptico de acción keratolítica. • Muy utilizado en la industria farmacéutica y cosmética. • Tiene aplicación agrícola como conservante en frutas, como la frutilla, el durazno y el kiwi, entre otros.
Aspectos legales de la aplicación en alimentos**		
<p>St: Tóxico, no comestible PS: No comestible</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Es considerado como GRAS por la FDA. • Aparece en la lista de aditivos alimentarios del CODEX Alimentarius, y del Código Alimentario Argentino. 	<ul style="list-style-type: none"> • Solo se permiten cantidades muy bajas en alimentos, por ser considerado medicamento.
Aspectos legales en envases de alimentos***		
<p>St: Se encuentra en la lista de monómeros y otras sustancias de partida autorizadas sin restricciones y en la lista de polímeros autorizados (como agente entrecruzante), también sin restricciones. PS: Polímero autorizado para contacto con alimentos. Según el Código Alimentario Argentino.</p>	<p>Aceptado como aditivo en envases por el Código Alimentario Argentino.</p>	<p>Aceptado como aditivo en envases en el Código Alimentario Argentino.</p>

* Ref. **St:** Maul, et al., 2011; James & Castor, 2011; **AB:** Cruz-Romero, et al., 2013; Pundir, & Jain, 2011; Chipley, 2010; Chulze, 2010; Kim, et al., 2010; Reddy, et al., 2009; El-Mougy, et al., 2008; Hazan, et al., 2004; Indrayanto, et al., 1999; Abeytunga, et al., 1998; Warth, 1991; Warth, 1991b; Lacey, 1989; Uraih & Offonry, 1981; Tuite & Foster, 1979; Macris, 1975; Chichester & Tanner, 1972; Guzmán Gimenez & Perez Sanchez, 1964; **AS:** Award, 2013; Yin, et. al, 2013; Babalar, et al., 2007; Price, et al., 2000; Tomlinson, et al., 2000; Abounassif, et al., 1994

** Ref. Food and Drug Administration, 2014; Codex Alimentarius 2013; Código Alimentario Argentino, 2014

*** Ref. Código Alimentario Argentino, 2014

Tabla 2.4. Antecedentes del uso de ácido benzoico como agente activo en polímeros.

Matriz	Título del trabajo	Referencia
Incorporado en masa en PE como benzoato anhidro		
LDPE	<i>Properties of polyethylene films with incorporated benzoic anhydride and/or ethyl and propyl esters of 4-hydroxybenzoic acid and their suitability for food packaging</i>	Dobias, et al., 2000
LDPE	<i>Anhydrides as antimycotic agents added to polyethylene films for food packaging</i>	Weng & Hotchkiss, 1993
AB incorporado en masa a matrices poliméricas		
Poli(etilmetacrilato) PEMA	<i>Antimicrobial food packaging materials from poly(ethylene-co-methacrylic acid)</i>	Weng, et al., 1999
Recubrimiento comestible a base de: ácido palmítico o esteárico, metilcelulosa, glicerol, agua destilada y etanol.	<i>Edible coatings as preservative carriers to inhibit yeast on Taiwanese-style fruit preserves</i>	Chen, et al., 1999
Ionómero	<i>Benzoyl chloride modified ionomer films as antimicrobial food packaging materials</i>	Weng, et al., 1997
Síntesis de polímero con grupos de AB pendientes		
Resina de Ácido antranílico/ácido benzoico/formaldehído	<i>Synthesis, characterization, and analytical applications of o-substituted benzoic acid chelating resin</i>	Shah, et al., 2006
Grupos vinílicos de ácido benzoico fueron sintetizados y polimerizados	<i>Antimicrobial activity of phenol and benzoic acid derivatives</i>	Park, et al., 2001

Erdmann, et al., 2000], algunos en la obtención de materiales antimicrobianos [Rosenberg, et al., 2008; Tirrell & Vogl, 1980] y otros para extracción de metales [Gao, et al., 2010; Boussetta, et al., 2008; Shan, et al., 2007; Boussetta, et al., 2007; Boudenne, et al., 2002]. En los trabajos de la **Tabla 2.5** el AS se ha incorporado a los materiales poliméricos en masa, como parte estructural de la cadena polimérica o por reacciones de injerto. No se encontraron antecedentes específicos en PE o PP.

Particularmente, dentro del mismo grupo de investigación, se tienen antecedentes de injerto de estireno en PE y PP, por métodos de la “química húmeda”, aunque aplicados en masa. Los métodos utilizados, se basan en reacciones de copolimerización catiónica, a partir de polímeros, macrómeros o macrómero- monómero catiónicos y ácidos de Lewis y/o Bronsted

Tabla 2.5 Antecedentes del uso de ácido salicílico como agente activo en polímeros.

Matriz	Título del trabajo	Referencia
AS incorporado en masa a matrices poliméricas		
Hidrogel a base de un polisacárido natural	<i>The release dynamics of salicylic acid and tetracycline hydrochloride from the psyllium and polyacrylamide based hydrogels (II)</i>	Singh, et al., 2007
Polivinil alcohol	<i>Polyvinyl alcohol—gelatin patches of salicylic acid: preparation, characterization and drug release</i>	Pal, et al., 2006
Quitosano	<i>Drug physical state and drug–polymer interaction on drug release from chitosan matrix films</i>	Puttipipatkachorn, et al., 2001
Síntesis de polímero con grupos de AS pendientes		
Resina de Ácido antranílico/AS/formaldehído	<i>Synthesis, characterization, metal ion binding capacities and applications of a terpolymer resin of anthranilic acid/salicylic acid/formaldehyde.Iranian</i>	Ahamed, et al., 2010
Poliestireno	<i>Synthesis of Salicylic Acid-Polystyrene Type Chelate Resin with a New Route</i>	Gao, et al., 2010
Poli-anhídrido ésteres basados en AS	<i>Salicylic acidbased poly (anhydride esters) for control of biofilm formation in Salmonella entericaserovar-Typhimurium</i>	Rosenberg, et al., 2008
Copolímero de AS-formaldehído-resorcinol	<i>Studies of chelation ion-exchange properties of copolymer resin derived from salicylic acid and its analytical applications</i>	Shan, et al., 2007
Polímeros de ésteres de anhídrido que se descomponen en AS	<i>Degradable poly (anhydride ester) implants: effects of localized salicylic acid release on bone.</i>	Erdmann, et al., 2000
Grupos vinílicos de AS (síntesis y polimerización)	<i>Preparation and polymerization of methyl 4vinylsalicylate, 4vinylsalicylic acid and 4vinylacetylsalicylic acid</i>	Tirrell & Vogl, 1980
Copolímero de AS-formaldehído	<i>Polymeric ligands. I. Some salicylic acid derivatives</i>	DeGeiso, et al., 1962
AS incorporado en matrices poliméricas mediante reacciones de injerto		
Poli(estireno-co-divinilbenceno)	<i>Salicylic acid and derivatives anchored on poly styrene-co-divinylbenzene resin and membrane via a diazo bridge: Synthesis, characterisation and application to metal extraction</i>	Boussetta, et al., 2008
Poli(estireno-co-divinilbenceno)	<i>Modification of poly (styrene- co-divinylbenzene membrane by grafting of salicylic acid via a ketone bridge</i>	Boussetta, et al., 2007
Poli(estireno-co-divinilbenceno)	<i>Modification of poly (styreneco-divinylbenzene) resin by grafting on an aluminium selective ligand</i>	Boudenne, et al., 2002
Polímeros de hidroxí-etil metacrilato	<i>Incorporation of salicylic acid derivatives to hydrophilic copolymer systems with biomedical applications</i>	Elvira, et al., 2001

como catalizadores [Kennedy & Maréchal, 1982]. Específicamente, los injertos se llevaron a cabo mediante la aplicación de reacciones de alquilación de Friedel-Crafts, catalizadas por AlCl_3 , en fundido [Díaz, 2004; Díaz, et al., 2004; Díaz, et al., 2007] y en heptano supercrítico [Martini, 2007, Martini, et al., 2012]. Los antecedentes específicos de este tipo de reacción aplicada a la compatibilización de PS y PE o PP se listan en la **Tabla 2.6**.

La reacción de Friedel-Crafts es básicamente una reacción de sustitución electrofílica aromática en la cual se utilizan como catalizadores ácidos de Lewis. Fue ampliamente estudiada y aplicada sobre compuestos aromáticos a los que se deseaba sustituir un hidrógeno del anillo aromático por un grupo alquilo (R). Carrick, [1970] aplicó esta reacción a polímeros en 1970.

Tabla 2.6. Antecedentes de injerto de estireno/PS en PE/PP aplicando la reacción Friedel-Crafts.

Sistema	Título del trabajo	Referencia
PS/PE	<i>Reactions of polyolefins with strong Lewis acids</i>	Carrick, 1970
PS/PE	<i>In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel–Crafts alkylation through reactive extrusion</i>	Sun, et al., 1998
PS/PE	<i>Polyolefin/polystyrene in situ compatibilization using Friedel–Crafts alkylation</i>	Sun & Baker, 1997
PS/PE	<i>Effect of addition of graft copolymer on the microstructure and impact strength of PS/LDPE blends</i>	Barentsen, et al., 1974
PS/PE	<i>Mechanical properties of polystyrene/low density polyethylene blends</i>	Barentsen & Heikens, 1973
PS/PE	<i>Particle dimensions in polystyrene/polyethylene blends as a function of their melt viscosity and of the concentration of added graft copolymer</i>	Heikens & Barentsen, 1977
PE/PS	<i>Morphology, structure, and properties of in situ compatibilized linear low density polyethylene/polystyrene and linear low density polyethylene/high-impact polystyrene blends</i>	Gao, et al., 2003
PP/PS	<i>Polypropylene/polystyrene blends: In situ compatibilization by Friedel-Crafts alkylation reaction</i>	Díaz, et al., 2004
PE/PS	<i>Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior</i>	Díaz, et al., 2007
PE/PP/PS	<i>Compatibilización de mezclas de PE, PP y PS. Aplicación de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts. Tesis Doctoral en Química</i>	Díaz, 2004
St/PE	<i>Grafting of Styrene onto polyethylene in near critical media</i>	Martini, et al., 2012
PE/PP/PS/St	<i>Solubilización selectiva de polímeros comerciales a alta presión y temperatura: aplicación a la separación de mezclas y a reacciones de copolimerización. Tesis Doctoral en Ingeniería Química</i>	Martini, 2007

Estudió la alquilación de PE sobre el anillo aromático del PS en solución, utilizando como solvente ciclohexano a ebullición (81°C) y AlCl_3 como catalizador. El producto obtenido fue un copolímero por injerto del tipo PE-g-PS. Posteriormente, otros investigadores aplicaron la reacción de Friedel-Crafts sobre polímeros en estado fundido (~180°C) [Sun & Baker, 1997; Sun, et al., 1998]. Respecto al sistema catalizador, Carrick, [1970] empleó AlCl_3 y BF_3 . Este último no presentó reactividad apreciable. En el trabajo de Sun & Baker, [1997], se probaron diferentes catalizadores (AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{AlCl}_2$, SnCl_4 , FeCl_3), y co-catalizadores (estireno, 1-cloropentano, PVC, H_2O) concluyéndose que se injertaba mayor masa de PS con AlCl_3/St . Donde el estireno (St) actúa como co-catalizador proveyendo cationes que atacan al PE para formar el macrocarbocatión. El AlCl_3 es uno de los ácidos de Lewis de mayor poder catalítico, más conocido, estudiado y usado [Thomas, 1941].

Teniendo en cuenta, la experiencia en el grupo de trabajo sobre la reacción de Friedel-Crafts, catalizada con AlCl_3 , aplicada a los pares PS/PP y PS/PE, la sencillez operativa para llevar a cabo la reacción, el alcance de los materiales necesarios y el bajo costo de los mismos, es que se selecciona la modificación superficial por esta vía. Y, considerando también que los ácidos benzoico y salicílico, son de naturaleza aromática, en principio, se podría aplicar la misma reacción que la propuesta para el injerto de estireno. Considerando, además, la accesibilidad de los mismos, los costos y la fácil extensión de los experimentos de reacción con estos reactivos sólidos, es que se han seleccionado también como posibles “modificadores”, como compuestos a injertar.

2.2.2 Métodos de recubrimiento

Los materiales recubiertos son materiales compuestos donde se aprovechan las propiedades de un segundo material que se deposita en la superficie del primero, material matriz o “sustrato” formando una capa superficial que se denomina recubrimiento o revestimiento (en inglés: *coating*). Los recubrimientos son aplicados mediante distintos procesos, en forma de líquidos, gases o sólidos. En muchos casos, los recubrimientos se realizan para mejorar propiedades de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, mojabilidad, resistencia a la corrosión, al desgaste y al rayado, entre otras. En algunos casos, particularmente en procesos de impresión y fabricación de dispositivos semiconductores, en los cuales el sustrato es un disco de material semiconductor, el recubrimiento es una parte esencial para la funcionalidad del producto terminado.

Una de las clasificaciones más generales de los procesos de recubrimiento de película delgada es en las cuatro categorías que se resumen en la **Tabla 2.7**. Es importante aclarar que no

hay un único esquema que pueda definir con precisión y clasificar todos los procesos de recubrimiento [Martin, 2009]. La razón fundamental es que existe superposición en los mecanismos involucrados en los procesos de recubrimiento así como también, técnicas de deposición híbridas. De todos los procesos listados en la **Tabla 2.7**, tanto la deposición atómica como las técnicas de modificación superficial pueden involucrar alteración de la química superficial y los más destacados de ambos fueron discutidos anteriormente. En esta sección, se hace énfasis en los procesos de recubrimiento que no modifican adrede la química superficial del sustrato. Dentro de estos últimos, es importante distinguir entre “recubrimiento o revestimiento” e “impresión”. El término “impresión” hace referencia al método por el que una capa de tinta se transfiere desde un sello a un sustrato al que se fija mediante presión. Un buen ejemplo de ello es un sello de oficina que hace precisamente eso. Por el contrario, los términos recubrimiento o revestimiento, se utiliza para describir un proceso por el cual una capa de tinta o de otra sustancia se transfiere al sustrato, esencialmente, por vertido, pintado, pulverizado, *casting*, laqueado, barnizado o esmaltado sobre la superficie. El uso de la palabra “impresión” también puede implicar la formación de un patrón complejo sobre la superficie impresa, mientras que esto no se infiere del uso de la palabra recubrimiento. Por tanto, las técnicas de impresión incluyen: la serigrafía, tampografía, huecograbado, felxografía, e impresión off-set y las técnicas de recubrimiento, incluyen: *spin coating*, *doctor blading*, pintado, *spray* (atomizado), *slot-die*, *curtain coating* (recubrimiento por ranura), *slide coating* (recubrimiento

Tabla 2.7. Procesos de deposición superficial de película delgada.*

Técnica	Descripción
Deposición atómica	Los átomos depositados condensan y migran hacia sitios de nucleación y crecimiento formando una película sobre un sustrato. Estos átomos, a menudo, no adoptan las configuraciones de energía más bajas, lo que resulta en una estructura final con altas concentraciones de imperfecciones. Dentro de esta categoría se incluyen técnicas como la evaporación térmica, la atomización catódica, especies químicas vaporizadas, especies de plasma o especies iónicas en un electrolito (electrodeposición).
Deposición de partículas	Utilizan partículas en estado fundido o sólido, en donde, la microestructura formada por las partículas depositadas depende de cómo han solidificado o sinterizado.
Recubrimientos en masa (<i>Bulkcoatings</i>)	Consisten en la aplicación de grandes cantidades de material de recubrimiento sobre la superficie del sustrato de una sola vez, por ej: pintado.
Modificación superficial	Involucran tratamientos iónicos, térmicos, mecánicos o químicos que alteran la composición o las propiedades superficiales.

*Ref: Martin, 2009

por cortina), *knife-over-edge coating* (recubrimiento por cuchilla de aire) y recubrimiento por inmersión. La única técnica que podría pertenecer a ambas categorías es la de impresión por inyección de tinta [Krebs, 2009].

Teniendo en cuenta, que para la obtención de un recubrimiento para fines de envase activo no es necesario un patrón complejo sobre la superficie del sustrato, sino sólo que la técnica elegida sea adaptable a la deposición de materiales activos, es que se descartan las técnicas específicas de impresión. Para la selección del proceso de recubrimiento más apto para el fin deseado, Martin, [2009] sugiere tener en cuenta los siguientes factores:

1. Material a depositar
2. Velocidad de deposición
3. Limitaciones impuestas por el sustrato, por ej. máxima temperatura de deposición
4. Adhesión del material depositado al sustrato
5. Potencia de descarga de material de recubrimiento
6. Pureza del material a depositar
7. Aparatología requerida y disponibilidad de la misma
8. Costo
9. Consideraciones ecológicas
10. Abundancia y disponibilidad del material de recubrimiento

Por otro lado, Krebs, [2009] postula que un “proceso ideal” debería solucionar el procesamiento de todas las capas sobre sustratos flexibles combinando la menor cantidad de etapas de recubrimiento como sea posible. El proceso debería estar libre de productos químicos tóxicos, tener bajo impacto ambiental y el producto obtenido ser reciclable. En este contexto son especialmente atractivos los métodos de atomizado (del inglés *spray*) de partículas porque poseen importantes ventajas operativas, gran versatilidad de materiales a depositar y son de los más simples y de bajo costo. El fundamento de la técnica de basa en el pulverizado de un sólido a partir de una solución y/o suspensión. Cuando un líquido excede cierta velocidad crítica, se rompe en pequeñas gotitas, es decir, atomiza, y en virtud de la velocidad alcanzada (adquirida desde una corriente de aire a alta presión) impactan con distinta fuerza sobre el sustrato donde finalmente quedan retenidas.

La diversidad de partículas que pueden depositarse con esta técnica es muy amplia. De acuerdo a la finalidad del recubrimiento, se podrían clasificar en dos tipos fundamentales: aquellas que pueden actuar como “soporte” de otras sustancias activas y aquellas que son intrínsecamente activas. Dentro de las primeras, destacan partículas minerales como silicatos (ej: arcillas, talcos, sepiolitas, etc) las cuales, además de su bajo costo, poseen la principal

ventaja de altas capacidades de absorción, lo que las hace materiales muy idóneos para efectuar la acción de “soporte”. Considerando además, la accesibilidad local y las experiencias dentro del mismo grupo de investigación, se han elegido una sepiolita, un talco, y una montmorillonita [Grafia, et al., 2014; Castillo, 2010; Martini, et al., 2013]. Por otro lado, como partícula activa, se seleccionó trabajar con natamicina, un antifúngico muy usado en la industria alimenticia y del que se tienen varios antecedentes de su aplicación en envases de alimentos. A continuación, se profundiza sobre las propiedades de cada tipo de partícula y sobre los antecedentes en relación a su uso en materiales poliméricos.

En la **Tabla 2.8** se resumen las principales características de las partículas minerales, sus propiedades y usos, y la absorción de agentes activos, así como también de colorantes, ya que es de gran interés para la función soporte. Por otro lado, estas partículas poseen una gran inercia química, lo que les permite actuar como portadora de plaquicidas o como excipiente de productos farmacéuticos sin alterar dichas sustancias activas [Alvarez, 1984].

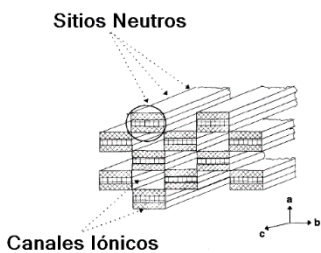
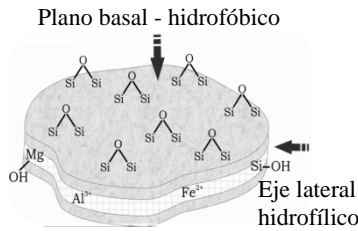
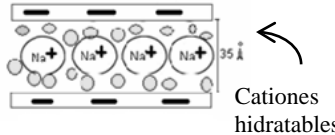
La capacidad de “hincharse” de los minerales arcillosos por la adsorción y absorción de fluidos se debe a sus estructuras de gran área superficial y alta porosidad [Hensen & Smit, 2002]. La absorción es la penetración de moléculas de fluido dentro de la estructura de un sólido, mientras que la adsorción implica algún tipo de interacción entre las moléculas de un fluido y la superficie sólida. Ambos tipos de fenómenos tienen lugar cuando se usan sepiolitas, talcos o montmorillonitas como absorbentes. La estructura de cada uno de los minerales seleccionados se describe muy brevemente en la **Tabla 2.9**.

El empleo de partículas minerales en polímeros se ha ampliado con fines cada vez más diversos en los últimos años. Tradicionalmente, los polímeros han sido modificados con cargas minerales y/o refuerzos con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas, o simplemente para reducir costos. El grupo Toyota, en la década de los 90, desarrolla los primeros nanocompuestos (materiales en los que la carga tiene al menos una dimensión nanométrica) de polímero con arcilla, obteniendo una mejora sustancial en las propiedades térmicas y mecánicas a concentración muy baja de la carga inorgánica. Desde entonces, se ha impulsado fuertemente el desarrollo científico y tecnológico en esta área. Además de las propiedades mecánicas y térmicas, se ha logrado mejorar las propiedades de barrera y se han diversificado las aplicaciones finales. Dos ramas de especial interés, de acuerdo a los objetivos de esta tesis, es el desarrollo de materiales activos que combinan el uso de partículas minerales con el agregado de agentes activos y los materiales que aprovechan las propiedades de absorción de colorantes de las partículas con fines de mejora de pintabilidad/printabilidad.

Tabla 2.8. Partículas minerales: sepiolita, talco y montmorillonita.

Propiedades y usos		Referencias
Las aplicaciones industriales, se basan principalmente en las propiedades de sorción, reológicas y catalíticas. Entre ellas:		Alvarez, 1984
<ul style="list-style-type: none"> • construcción, pinturas • productos de limpieza, de farmacia y de cosmética • alimentos y agricultura • como agentes decolorantes, coadyuvantes de filtración, agentes anti-aglomerantes, transporte de residuos fitosanitarios • como carga en polímeros 		Galan, 1996 Bergaya, et al., 2011 Viseras & Lopez-Galindo, 1999
Absorción de compuestos activos		Referencias
Partícula	Agente activo	
Arcillas	Drogas farmacéuticas	Aguzzi, et al., 2007
Montmorillonita	Aceites esenciales	Kinninmonth, y otros, 2013
Absorción de compuestos activos: agroquímicos		Referencias
Partícula	Agente activo	
Varios minerales arcillosos	Pesticidas varios	Cornejo, et al., 2008 Sanchez-Martin, et al., 2006
Minerales del suelo	Carbendazim	Paszko, 2006
Montmorillonita	Carbendazim	Cancela, et al., 1992
Minerales del suelo	Thiram	Varverde-García, et al., 1988
Sepiolita	Thiram	González-Pradas, et al., 1987
Montmorillonita y kaolin	Fungicidas de benzimidazol	Aharonson & Kafkafi, 1975
Absorción de compuestos activos: colorantes		Referencias
Partícula	Colorante	
Talco	Azul de metileno	Grafia, et al., 2014
Montmorillonita	Iónicos y no iónicos	Yin, et al., 2013
Minerales arcillosos	Azul de metileno	Sharma, et al., 2011; Liu & Zhang, 2007
Sepiolita	Azul de metileno	Küncek & Sener, 2010
Minerales arcillosos y otros	Azul de metileno	Rafatullah, et al., 2010
Bentonita, sepiolita y zeolita	Azul de metileno y verde malaquita	Oguz & Askin, 2009
Montmorillonita	Azul de metileno	Almeida, et al., 2009
Sepiolita	Azul de metileno y violeta de metilo	Ozdemir, et al., 1999 Ruiz-Hitzky & Serratos, 1998
Aspectos legales en envases de alimentos		Referencias
Aceptado como materia prima, carga mineral en envases		Código Alimentario Argentino, 2014

Tabla 2.9. Resumen de la estructura y características generales de: Sepiolita, Talco y Montmorillonita.

Partícula		
Sepiolita*	Talco**	Montmorillonita***
Morfología		
Acicular	Laminar	Laminar
Relación estructura/ capacidad de absorción		
<p>Es uno de los filosilicatos de mayor capacidad de absorción. Su estructura anisotrópica similar a las de agujas con alta área específica, poros y canales iónicos zeolíticos, con gran cantidad de grupos oxidrilos que permiten que una gran cantidad de agua o sustancias polares sean absorbidas.</p> 	<p>De carácter predominantemente hidrofóbico, tiene mayor afinidad para la absorción de compuestos apolares. El plano basal, el de mayor tamaño, posee grupos neutros de siloxano superficiales y baja energía superficial, y el plano lateral es hidrofílico con alta energía superficial.</p> 	<p>Las capas que la forman, se organizan en paralelo, unidas predominantemente por fuerzas de tipo Van del Wals que tienen excesiva carga negativa. Para contrarrestar esta carga tiene la propiedad de absorber cationes y agua en la intercapa por medio de sus cationes hidratables.</p> 

* Bergaya, et al., 2011; Galan, 1996; Alvarez, 1984

**Bergaya, et al., 2011; Malandrini, et al., 1997; Van Oss&Giese, 1995; Yariv, 1992

***Bergaya, et al., 2011

El empleo de partículas minerales en polímeros se ha ampliado con fines cada vez más diversos en los últimos años. Tradicionalmente, los polímeros han sido modificados con cargas minerales y/o refuerzos con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas, o simplemente para reducir costos. El grupo Toyota, en la década de los 90, desarrolla los primeros nanocompuestos (materiales en los que la carga tiene al menos una dimensión nanométrica) de polímero con arcilla, obteniendo una mejora sustancial en las propiedades térmicas y mecánicas a concentración muy baja de la carga inorgánica. Desde entonces, se ha impulsado el desarrollo científico y tecnológico en esta área. Además de las propiedades mecánicas y térmicas, se ha logrado mejorar las propiedades de barrera y se han diversificado las aplicaciones finales. Dos ramas de especial interés, de acuerdo a los objetivos de esta tesis, es el desarrollo de materiales activos que combinan el uso de partículas minerales con el agregado de agentes activos y los materiales que aprovechan las propiedades de absorción de colorantes de las partículas a fines de mejorar la pintabilidad/ printabilidad.

En la **Tabla 2.10** se citan trabajos de nanocompuestos con matriz de PE y PP cuyo objetivo es mejorar la pintabilidad del material matriz; conseguir materiales que utilizan las partículas como soportes de agentes activos y como constituyentes de recubrimientos. En el

Tabla 2.10. Trabajos que incluyen partículas minerales en polímeros.

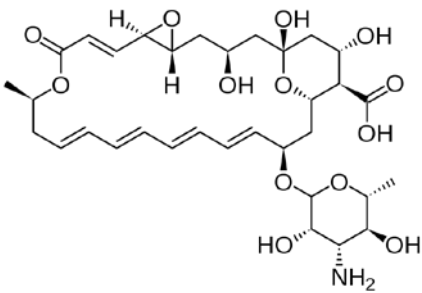
Matriz	Partícula	Título del trabajo	Referencia
Nanocompuestos			
Polímeros varios- Poliiolefinas	Minerales arcillosos	<i>Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview</i>	LeBaron, et al., 1999
		<i>Preparation and Characterization of PolyolefinBased Nanocomposite Blown Films for Agricultural Applications</i>	Scaffaro, et al., 2009
LDPE compatibilizante: PE injertado con anhídrido maleico	Montmorillonita modificada orgánicamente	<i>Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay nanocomposites</i>	Arunvisut, et al., 2007
LDPE	Montmorillonita modificada orgánicamente	<i>Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites</i>	Malucelli, et al., 2007
Nanocompuestos para mejora de la pintabilidad			
PP	Montmorillonita modificada orgánicamente	<i>Nanoclay-Modified Polypropylene Dyeable with Acid and Disperse Dyes</i>	Fan, et al., 2003
PP	Montmorillonita modificada orgánicamente	<i>Dyeable polypropylene via nanotechnology</i>	Toshniwal, et al., 2007
PP	Montmorillonita modificada orgánicamente	<i>Polypropylene/Modified Nanoclay Composite-Processing and Dyeability Properties</i>	Bahrami & Mirzaie, 2011
Poli(etileno)tereftalato	Tres tipos de montmorillonitas	<i>Effect of nanoclay type on dyeability of polyethylene terephthalate/clay nanocomposites</i>	Parvinzadeh & Moradian, 2012
Materiales activos que utilizan las partículas como soportes de agentes activos			
Cal (mortero)	Sepiolita con biocida	<i>Desarrollo de nuevos morteros de reparación resistentes al ataque biológico: empleo de la sepiolita como material soporte de los biocidas</i>	Ramirez, 1995
Metil-celulosa	Montmorillonita y carvacrol	<i>Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release</i>	Tunç & Duman, 2011
Como constituyentes de recubrimientos			
Polímeros varios	Arcillas	<i>Nanocomposite and nanostructured coatings: Recent advancements</i>	Fernando, 2009
		<i>Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications</i>	Makhlouf & Tiginyanu, 2011
PP	Tinta conteniendo tres tipos de montmorillonitas	<i>Improvement of oxygen barrier of oriented polypropylene films coated by gravure ink containing nanoclays</i>	Park, et al., 2011
Poli(estireno- butadieno)	Pigmentos	<i>Characterization of Barrier Clay Coatings Using AFM and SEM</i>	Vaha-Nissi, et al., 2000

último caso, no se encontraron antecedentes específicos en PE, sí en PP y con tintas con montmorillonita, sin embargo, a diferencia del trabajo propuesto en esta tesis, el recubrimiento del trabajo citado, se realiza con una técnica de huecogrado y con el objeto de mejorar las propiedades de barrera [Park, et al., 2011]. Se seleccionaron sólo algunos trabajos representativos de los últimos 15 años.

Como material intrínsecamente activo a incorporar en forma de recubrimiento sobre las poliolefinas, se seleccionó natamicina(o pimaricina). Este compuesto, a temperatura ambiente, es un polvo blanco cristalino, prácticamente insípido e inodoro, que pertenece al grupo de los antibióticos polienos macrólidos. Se caracteriza por su estructura química con un anillo de lactona macrocíclico, con dobles enlaces C=C conjugados [Brik, 1981]. Es un fungicida de bajo costo, activo frente a hongos y levaduras, que ha sido aislado por primera vez en 1955 a partir de un cultivo de *Streptomyces natalensis*. Por su acción antifúngica se utiliza en medicina y en la conservación de alimentos. Como la natamicina no posee actividad antibacteriana se la puede aplicar a procesos en donde no se desea inhibir el desarrollo de bacterias como por ej, en muchos productos lácteos. En la **Tabla 2.11** se muestra su estructura química y se discuten muy brevemente las principales propiedades y usos generales, y la reglamentación referente a su uso en productos alimenticios.

En la **Tabla 2.12** se listan a modo de compendio, las referencias bibliográficas del uso de natamicina como agente activo en materiales poliméricos. Aunque la mayoría de los trabajos citados tienen aplicaciones a envases de alimentos, algunos de los trabajos tienen aplicaciones en el campo de la medicina [Rajasekaran, et al., 2010]. Trabajos que utilicen como matriz únicamente poliolefinas no se han encontrado. En el trabajo de Cong, et al., [2007], se utiliza

Tabla 2.11. Estructura química y propiedades de la natamicina.

Estructura	Propiedades y usos*
	<ul style="list-style-type: none"> • Componente antibiótico en formulaciones de tópicos contra infecciones fúngica de la piel. • Aditivo de alimentos, principalmente como un antifúngico en quesos, productos cárnicos, vinos y jugos de frutas. • Efectivo contra una gran variedad de hongos, algas y levaduras.
	Aspectos legales de la aplicación en alimentos**
	<ul style="list-style-type: none"> • Es considerado como GRAS por la FDA. • Aparece en la lista de aditivos alimentarios del CODEX Alimentarius, y del Código Alimentario Argentino.

*Ref. Olle Resa, et al., 2014; Atta, et al., 2012; Welsher, 2010; Davidson, et al., 2005; Stark & Tan, 2003; Reys, et al., 2002; Pedersen, 1992; Brik, 1981; Raab, 1972

** Ref. Food and Drug Administration, 2014; Codex Alimentarius, Actualizado hasta la 36ª Reunión de la Comisión del Codex Alimentarius- 2013; Código Alimentario Argentino, 2014

Tabla 2.12. Trabajos que incluyen natamicina como agente activo en polímeros.

Matriz	Título del trabajo	Referencia
Películas de gliadina-cinamaldehídoreticulado	<i>Functional properties and antifungal activity of films based on gliadins containing cinnamaldehyde and natamycin</i>	Balaguer, et al., 2014
Nanohidrogeles de poliisopropilacrilamida	<i>Development of Active and Nanotechnology-based Smart Edible Packaging Systems: Physical-chemical Characterization</i>	Cerqueira, et al.2014
Películas a base de polímeros de alginato y quitosano	<i>Evaluation of the antimicrobial potential of alginate and alginate/chitosan films containing potassium sorbate and natamycin</i>	Silva, et al., 2013
Poly(N-isopropylacrylamide)	<i>Use of Poly(N-isopropylacrylamide) Nanohydrogels for the Controlled Release of Pimaricin in Active Packaging</i>	Fuciños, et al., 2012
Geles a base de alginato y pectina	<i>Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications</i>	Bierhalz, et al., 2012
Quitosano	<i>Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese</i>	Fajardo, et al., 2010
Policloruro de vinilo (PVC)	<i>Polymer films releasing nisin and ornatamycin from polyvinylchloride lacquer coating: Nisin and natamycin migration, efficiency in cheese packaging</i>	Hanusova, et al., 2010
Eudragit, hidroxipropil-metil celulosa y ftalato de acetato de celulosa	<i>Design and evaluation of polymeric controlled release natamycin ocular inserts</i>	Rajasekaran, et al., 2010
Películas a base de polímeros de celulosa	<i>Development and evaluation of active packaging for sliced mozzarella preservation</i>	dos Santos Pires, et a., 2008
Biopolímeros a base de gluten y metil celulosa	<i>Antifungal activity of biopolymers containing natamycin and rosemary extract against Aspergillus niger and Penicillium roquefortii</i>	Türe, et al., 2008
Quitosanoy PE (ULMW)	<i>Use of surface coatings with natamycin to improve the storability of Hami melon at ambient temperature</i>	Cong, et al., 2007
Películas a base de polímeros de celulosa	<i>Development and evaluation of antimicrobial natamycin-incorporated film in gorgonzola cheese conservation</i>	de Oliveira, et al., 2007
Caseina	<i>Properties of kashar cheese coated with casein as a carrier of natamycin</i>	Yildirim, et al., 2006

PE, de ultra bajo peso molecular (PE-ULMW), al que la natamicina es incorporada en masa. Por otro lado, en el trabajo de Hanusova, et al., [2010], utilizan a la natamicina en matriz de PVC para recubrimiento de películas de PE. En ninguno de estos trabajos se incorpora directamente la natamicina de superficialmente a poliolefinas, siendo este aún una alternativa con importantes ventajas.

2.3 Selección de los Solventes

Para llevar a cabo tanto los experimentos de reacción como los de recubrimiento es necesario el uso de solventes. Siendo, la función principal del solvente la de actuar como medio de transporte de los reactivos o partículas, utilizadas como “modificadores”, y como medio de reacción facilitando el contacto con el polímero, sin intervenir activamente como reactante o alterar químicamente los materiales. Para lograr el éxito de las modificaciones propuestas y cumplir con las funciones requeridas para tal fin, resulta fundamental la interacción del solvente tanto con los polímeros “material a modificar” como con “los modificadores”. En cuanto a la primera, un buen solvente debe ser capaz de penetrar, difundir y contribuir a la movilidad de las cadenas de polímero y así hacer que este se encuentre lo más accesible posible para el modificador. Mientras que, en relación a la interacción con los modificadores, en los casos de llevar a cabo una reacción química, es necesario que el solvente disuelva los reactivos en tanto que en los casos de recubrimiento con partículas se necesita que el solvente actúe como buen dispersante de las mismas.

El desempeño del solvente como medio de transporte y de reacción depende de sus propiedades intrínsecas y de las interacciones con los materiales involucrados en la modificación. La regla simple “similar disuelve a similar” puede aplicarse sólo hasta cierto grado en los polímeros. Generalmente, el solvente está mucho más expandido que el polímero debido al tamaño de sus moléculas. Así, una solución de un polímero en un solvente químicamente homólogo de bajo peso molecular no tiene diferencias en las energías de contacto, pero sus volúmenes libres son distintos y comienzan a tener consecuencias termodinámicas importantes [Patterson, 1969]. Sin embargo, a temperaturas por debajo de la fusión del polímero, estos solventes de bajo peso molecular, muchas veces, son capaces de difundir en el polímero lo que resulta muy conveniente como medio de transporte y también, son capaces de hincharlo de modo de permitir cierta movilidad a las cadenas poliméricas. Además de la estructura química, el estado físico del polímero es importante en la interacción con los modificadores. La movilidad de las cadenas aumenta con la temperatura, comenzando, en el caso de los polímeros semicristalinos, como es el caso del PE y PP, por encima de sus correspondientes T_g, dónde comienzan a moverse las cadenas amorfas, pero sólo después de la temperatura de onset (comienzo de la campana de fusión cristalina) las cadenas que están formando cristales tienen movilidad [Van Krevelen, 1997]. Por lo tanto, se busca trabajar a la temperatura más alta posible, siempre que por el tipo de modificación superficial se mantengan los polímeros en estado sólido, trabajando por debajo de su temperatura de fusión, siendo así la temperatura uno de los mayores limitantes en la selección del solvente.

Los experimentos de modificación se llevan a cabo básicamente mediante dos metodologías principales: por inmersión de la película en soluciones o dispersiones de los “modificadores” o por atomizado de estas mezclas sobre las películas, en ambos casos se trabaja con calefacción continua. En el caso de la inmersión, la temperatura de ebullición del solvente no debe ser superior a la de fusión de los polímeros, en tanto que durante los experimentos que involucran atomizado, el solvente debe evaporarse rápidamente de la superficie. A su vez, por resultar tóxicos, no deben quedar residuos de solvente en el material modificado por lo que es conveniente que el solvente volatilice total y rápidamente a temperatura ambiente. En todos los casos, por cuestiones de seguridad se debe trabajar lo más lejos posible de la temperatura de auto-ignición de los solventes empleados. Además de lo ya expuesto, para selección del solvente deben tenerse en cuenta los costos, accesibilidad, posibilidades de recuperación y referencias de trabajo experimental.

Como experiencia previa se tiene que, en dos tesis desarrolladas dentro del mismo grupo de investigación, las que se tienen de referencia de la reacción de injerto de la presente tesis, y en las que se usan los mismos materiales (a excepción del LDPE 203) se ha utilizado heptano como solvente [Díaz, 2004; Martini, 2007]. Particularmente, Martini, [2007] presenta un detallado análisis teórico de la solubilización selectiva de polímeros, en donde hace referencia a los sistemas PP/n-heptano y PE/n-heptano.

A la temperatura de trabajo, la materia prima seleccionada no es soluble en n-heptano, sin embargo, éste es capaz de difundir entre las cadenas de polímero, hinchándolo y ablandándolo. De este modo, se facilita el acercamiento y por lo tanto la interacción de los polímeros con los “modificadores”. Se han realizado numerosos estudios sobre la difusión de n-heptano en PE y PP, [Lützow, et. al, 1999] estudian la difusión de tolueno y n-heptano en PEs de diferente cristalinidad realizando experimentos de sorción gravimétrica a 70°C (temperatura muy cercana a la del experimento de inmersión). Asfour et al., [1989] analizan la dependencia del coeficiente de difusividad con la forma y el tamaño del penetrante a distintas temperaturas, para lo cual realizan experimentos de desorción gravimétrica de n-heptano y otros en películas de LDPE de 150µm de espesor. Long, [1965] discute un modelo de permeabilidad líquida en películas de PP utilizando n-heptano como uno de los líquidos orgánicos modelo.

En cuanto a la selección del etanol como solvente, se priorizó la alta solubilidad de los ácidos benzoico y salicílico sobre la capacidad del etanol de penetrar y difundir en las poliolefinas. Pinsky, [1957] ha estudiado las velocidades de permeación de varias clases de líquidos orgánicos donde las más bajas, corresponden a líquidos altamente polares como lo es el etanol, creciendo en el siguiente orden: alcoholes < ácidos < nitro derivados < aldehídos y cetonas < ésteres < hidrocarburos < hidrocarburos halogenados. Hilton & Nee, [1978], reportan los

valores del porcentaje de penetración de varios vapores orgánicos en envases flexibles de poliolefinas, entre ellos, un $61,4 \pm 3,6\%$ para etanol en un LDPE y un $0,5 \pm 0,02\%$ en un PP.

En la **Tabla 2.13**, se resumen las propiedades de interés de los solventes, tales como las temperaturas de ebullición y de autoignición de los solventes, que pueden ser un limitante de las temperaturas de trabajo y las solubilidades de los distintos compuestos elegidos a incorporar por reacción o recubrimiento. Uno de ellos, el estireno, es el único líquido, por lo que puede usarse puro y no en solución, por esta razón no se informan los límites de solubilidad del mismo en los solventes de modificación. Luego de la modificación, para extraer de las películas todo el excedente no reaccionado o no adherido, las películas modificadas se lavan con solventes. En particular, los oligómeros de estireno o el PS son solubles en tetrahidrofurano [Brandrup & Immergut, 1975], por lo que éste se utiliza para solubilizar el PS no injertado como se explicará más adelante. Para los ácidos benzoico y salicílico, dado la alta solubilidad en etanol, este pareciera el más adecuado. En tanto que la para las partículas de recubrimiento, natamicina (+ lactosa) y minerales, se elige agua. Solvente en que, la natamicina es ligeramente soluble, la

Tabla 2.13. Resumen de las propiedades físicas de los solventes involucrados en los experimentos de modificación y lavados y las solubilidades de los “modificadores”.

Solvente	N-heptano	Etanol absoluto	Tetrahidrofurano (THF)	Agua	
Propiedades físicas					
Temperatura de ebullición	98.4 °C	78.5 °C	66 °C	100 °C	
Temperatura de autoignición	204 °C	425 °C	321 °C	-	
Solubilidad(25 °C)					
Estireno			<i>soluble</i>	-	
Ácido Benzoico [Beerbower, et al., 1984; Indrayanto, et al., 1999]	10 g/l	585 g/l	-	-	
Ácido Salicílico [Barra, et al., 2000; Abounassif, et al., 1994]	1 g/l	370 g/l	-	-	
Natamicina [Brik, 1981]	<i>Muy soluble</i>	<i>poco</i> 0.54 g/l	-	0.030 g/l	
Lactosa [Brittain, et al., 1991; Machado, et al., 2000; Peña, et al., 2000]	<i>Insoluble*</i>	<i>Muy soluble</i>	<i>poco</i>	-	190 g/l
Partículas minerales (sepiolita, talco y arcilla)	<i>Insoluble</i>	<i>Insoluble</i>	<i>Insoluble</i>	<i>Insoluble</i>	

*La fracción soluble es tan baja que no llega a detectarse evaporado con el método de “light scattering” [Peña, et al., 2000].

la lactosa muy soluble y las partículas insolubles.. Teniendo en cuenta que la lactosa no es activa, sino que funciona como excipiente, el tratamiento de lavado con agua removería solo a ésta, y se espera que la película tratada “retenga” la sustancia activa (natamicina).

2.4. Agentes activos impregnables

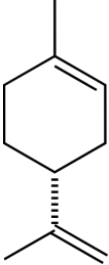
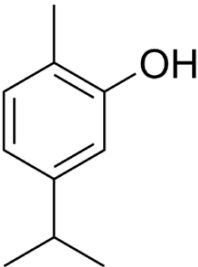
En los últimos años, las exigencias en la producción de alimentos con imagen “verde”, con el menor impacto ambiental y con menos aditivos sintéticos es cada vez más fuerte. En este sentido, productos como los aceites esenciales cobran relevancia al ofrecer una alternativa natural a los conservantes sintéticos. Los aceites esenciales, son líquidos aceitosos aromáticos obtenidos a partir de material vegetal (flores, brotes, semillas, hojas, ramas, cortezas, hierbas, madera, frutos o raíces). Pueden ser obtenidos por distintos métodos, siendo todavía la destilación el más utilizado [Burt, 2004].

Como agentes activos naturales, a incorporar a las películas modificadas por impregnación se seleccionaron: aceite esencial de limón, y carvacrol. El aceite esencial de limón es el obtenido del material vegetal de plantas de limón, uno de los más ampliamente utilizados y el de mayor producción en Argentina. Particularmente, Argentina es el principal productor mundial de este aceite, liderando el mercado, además, en calidad. En el 2008, la producción argentina de aceite esencial de limón, alcanzó las 3,5 mil toneladas [Bruzone, 2008]. El carvacrol, es uno de los componentes activos presentes en el aceite esencial de orégano y tomillo (~5% y ~75% respectivamente), permitido su uso por el Código alimentario argentino y muy utilizado como aditivo alimentario. La estructura química del limoneno, principal componente del aceite esencial de limón (más de un 90%) [Staroscik & Wilson, 1982], y del carvacrol, ambos terpenos, se muestra en la **Tabla 2.17**, junto con un resumen de las principales propiedades, usos, y aspectos legales relacionados con su aplicación en alimentos.

Con el objeto de disminuir el deterioro de los alimentos causado por microorganismos, diferentes agentes antimicrobianos se agregan directamente en el alimento. Esta manera de incorporar los antimicrobianos presenta varias desventajas:

- Los consumidores prefieren alimentos sin o con el mínimo contenido de aditivos debido a las preocupaciones sobre los efectos secundarios.
- La cantidad de agentes activo agregada al alimento, al ser incorporada en masa resulta exagerada teniendo en cuenta que el deterioro de los alimentos se produce principalmente en la superficie de los mismos.
- Algunos agentes activos, alteran las cualidades organolépticas del alimento.
- Los aditivos sintéticos deben declararse en el envase.

Tabla 2.17. Características de los aceites esenciales.

Estructura	Propiedades y usos*
<p><i>Limoneno (componente principal del aceite esencial de limón):</i></p>  <p><i>Carvacrol:</i></p> 	<p>Propiedades:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Biológicas: antimicrobianas; insecticidas y repelentes. Son efectivos frente a un gran número de organismos: bacterias, virus, hongos, protozoos, parásitos, ácaros, larvas, gusanos, insectos, y moluscos. • Antioxidantes • Analgésico • Antiinflamatorio • Antiespasmódico • Analgésico, etc <p>Usos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Medicina • Cosmética • Agricultura: como conservante durante el almacenamiento de granos (por ej: trigo y maíz), tanto por su acción antimicrobiana como repelente de insectos. • Alimentos <p>Aspectos legales de la aplicación en alimentos**</p> <ul style="list-style-type: none"> • Es considerado como GRAS por la FDA. • Aparece en la lista de aditivos alimentarios como aromatizantes/saborizantes del Código Alimentario Argentino.

* Ref. Bouddine, et al., 2012; Nostro & Papalia, 2012; Regnault-Roger, et al., 2012; Chulze, 2010; Nerio, et al., 2010; Reddy, et al., 2010; Bakkali, et al., 2008; Bluma, et al., 2008; Dubey, et al., 2008; Fisher & Phillips, 2008; Ibrahim, et al., 2008; Koul, et al., 2008; Rajendran & Srinranjini, 2008; Viuda-Martos, et al., 2008; Edris, 2007; Magan & Aldred, 2007; Nikpay, 2007; Isman, , 2006; Santos, 2006; Veldhuizen, et al., 2006; Burt, 2004; Kiskó & Roller, 2005; Lee, et al., 2004; Velluti, et al., 2004; Kalemba & Kunicka, 2003; Olasupo, et al., 2003; Soliman & Badeaa, 2002; Lambert, et al., 2001; Dorman, 2000; Isman, 2000; Ultee, et al., 2000; Cosentino, et al., 1999; Liu & Ho, 1999; Obeng-Ofori & Reichmuth, 1999; Pol & Smid, 1999; Ahn, et al., 1998; Helander, et al., 1998; Montes-Belmont & Carvajal, 1998; Regnault-Roger, 1997; Baratta, et al., 1998; Shaaya, et al., 1997; Daouk, et al., 1995; Kim, et al., 1995; Paster, et al., 1995; Didry, et al., 1994; Su & Horvat, 1987

** Ref. Food and Drug Administration, 2014; Codex Alimentarius, 2013; Código Alimentario Argentino, 2014

Por lo tanto, la incorporación de los agentes activos en el material de envasado como barrera protectora adicional, se está convirtiendo en el método preferido de conservación, el llamado “envase activo” [Sadaka, et al., 2014; Kuorwel, et al., 2011; Mastromatteo, et al., 2010; López-Rubio, et al., 2004; Suppakul, et al., 2003]. Si además se sustituye el uso de aditivos sintéticos por naturales, resulta en una metodología de envasado más ventajosa [Kuorwel, et al., 2011]. Particularmente, el uso de aceites esenciales para tal fin, es una de las formas preferidas de lograr la conservación de alimentos, muy promisorias en esta área que responde a las necesidades y tendencias del mercado de alimentos actual [López-Rubio, et al., 2004]. Tal es la importancia de este tipo de envases activos que se han realizado numerosos trabajos de investigación y desarrollo relacionados.

En la **Tabla 2. 18** se listan trabajos que incluyen aceite esencial de limón o carvacrol como agentes activos en matrices poliméricas. Las matrices poliméricas actúan como “soporte” (del inglés *carrier*) de los agentes activos, para mantener concentraciones altas del agente cerca de la superficie de los alimentos. Existe una amplia diversidad en el tipo de matrices poliméricas utilizadas, desde las sintéticas, que comprenden tanto el PE como el PP, de nuestro interés, como las naturales y hasta las comestibles. Sin embargo, el uso de aceites esenciales en alimentos presenta dos problemas principales, por un lado, se suelen modificar las propiedades organolépticas del alimento, y por otro, no son muy estables en el tiempo. Considerando además que, en general, se trata de productos caros, el diseño de envases que optimicen las cantidades a utilizar y la retención en el tiempo de los aceites es un tema no del todo resuelto y aún uno de los mayores focos de investigación.

Otra de las sustancias elegidas como agente activo, a ser incorporado en las películas modificadas, es el ácido nonanoico o pelargónico. El ácido nonanoico es un ácido graso, de nueve carbonos que se produce naturalmente como éster en el aceite de *pelargonium* y se encuentra en casi todas las especies de vegetales y animales, incluso en muchos alimentos [Ricke, 2003]. El ácido nonanoico se usa en variadas aplicaciones industriales, por sus propiedades antimicrobianas es usado, en el tratamiento de maderas como antifúngico, también presenta propiedades de herbicida en conjunto con glifosato y repelente en los spray pimienta. En la **Tabla 2.19**, se muestra su estructura química y se resumen las propiedades y usos, y los aspectos legales sobre su uso en alimentos, y en envases de alimentos.

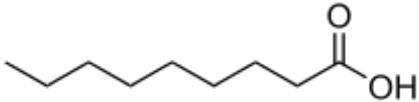
En materiales poliméricos como agente activo no se encontraron trabajos publicados específicos del uso de ácido nonanoico, sin embargo, sus propiedades antimicrobianas y su aceptación para uso en envases de alimentos, hacen de este una buena alternativa como tal.

Entre los fitosanitarios de mayor uso en el sector agrícola argentino, se encuentran los curasemillas, fungicidas y acaricidas, después de los herbicidas e insecticidas [Pórfido, 2014]. Dentro de los curasemillas más recomendados se encuentran los de doble acción, que combinan acción sistémica con de contacto. Los fungicidas de acción sistémica, se aplican sobre la planta o mediante su riego y se transportan al sistema vascular. Los de contacto, cubren una superficie y así evitan la entrada del hongo. Una combinación comercial de ambos es la de carbendazim (o carbendacima) que tiene acción sistémica y tiram, de contacto. El compuesto carbendazim es un fungicida bencimidazólico de amplio espectro y de acción sistémica. El tiram es un dimetil dítio carbamato usado como fungicida de contacto para prevenir la infección de semillas. En la **Tabla 2.20** muestran la estructura química de ambos compuestos y se resumen las propiedades y usos, y la reglamentación en alimentos. Vale aclarar que, si bien estos productos no son aptos para el consumo humano, se permite hasta una concentración máxima de residuo en los alimentos.

Tabla 2.18. Trabajos que incorporan aceite esencial de limón o carvacrol en polímeros.

Aceite esencial de limón		
Matriz	Título del trabajo	Referencia
Quitosano	<i>Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries</i>	Vu, et al., 2011
LDPE, Policaprolactona	<i>Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers</i>	Del Nobile, et al., 2009
Gel de alginato de sodio	<i>Innovative active packaging systems to prolong the shelf life of mozzarella cheese</i>	Conte, et al., 2007
Carvacrol		
Quitosano	<i>Antimicrobial efficiency of carvacrol vapour related to mass partition coefficient when incorporated in chitosan based films aimed for active packaging</i>	Kurek, et al., 2013
Película a base de manzana y tomate	<i>Sensory evaluation of baked chicken wrapped with antimicrobial apple and tomato edible films formulated with cinnamaldehyde and carvacrol</i>	Du, et al., 2012
metil celulosa	<i>Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite</i>	Tunç & Duman, 2011
Parafina sólida	<i>Active paraffin-based paper packaging for extending the shelf life of cherry tomatoes</i>	Rodríguez-Lafuente, 2010
Película comestible a base de manzana	<i>Storage stability and antibacterial activity against Escherichia coli O157: H7 of carvacrol in edible apple films made by two different casting methods</i>	Du, et al., 2008
Almidón modificado	<i>Antimicrobial paper based on a soy protein isolate or modified starch coating including carvacrol and cinnamaldehyde</i>	Ben Arfa, et al., 2007
PP	<i>Mathematical model to describe the release of an antimicrobial agent from an active package constituted by carvacrol in a hydrophilic EVOH coating on PP.</i>	Cerisuelo, et al., 2012
PP	<i>Characterization and antimicrobial activity studies of PP films with carvacrol and thymol for active packaging</i>	Ramos, et al., 2012
PP	<i>The antimicrobial activity of micro encapsulated thymol and carvacrol</i>	Guarda, et al., 2011
PP	<i>Effect of mixed antimicrobial agents and flavors in active packaging films</i>	Gutierrez, et al., 2009
PP y copolímero de PE/EVOH	<i>Development of flexible antimicrobial films using essential oils as active agents</i>	López, et al., 2007
LDPE	<i>Release of naturally derived antimicrobial agents from LDPE Films</i>	Cran, et al., 2010
HDPE	<i>Migration study of carvacrol as a natural antioxidant in high-density polyethylene for active packaging</i>	Peltzer, et al., 2009
LDPE montmorillonita	<i>Nanocomposite polymer films containing carvacrol for antimicrobial active packaging</i>	Persico, et al., 2009

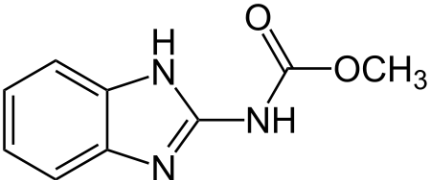
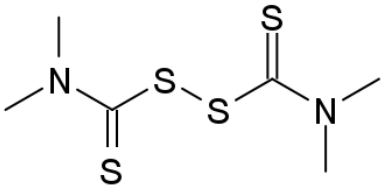
Tabla 2.19. Características del ácido nonanoico.

Estructura	Propiedades y usos*
	Propiedades: <ul style="list-style-type: none"> • antimicrobiano, principalmente antifúngico y repelente Usos: <ul style="list-style-type: none"> • lubricantes • cosmética • saborizante de alimentos • ingrediente repelente en los spray de pimienta • antifúngico en el tratamiento de maderas • como herbicida junto con el glifosato. • Como conservante en granos (potencial aditivo de ensilados)
	Aspectos legales de la aplicación en alimentos**
	Aparece en la lista de aditivos alimentarios del Código Alimentario Argentino
	Aspectos legales en envases de alimentos **
	Aceptado como aditivo en envases en el código alimentario argentino

*Ref. Urbanek, et al., 2012; Clausen, et al., 2010; Coleman, Yang, et al., 2010; Månsson, et al., 2006; Aneja, et al., 2005; Ricke, 2003; Chadeganipour & Haims, 2001; Breeuwer, et al., 1997; Noureddini & Rempe, 1996; Thornton, 1963; Woolford, 1975

** Ref. Código Alimentario Argentino, 2014

Tabla 2.20. Características de carbendazim y Tiram.

Estructura	Propiedades y usos*
<p><i>Carbendazim</i></p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Antifúngicos de amplio espectro, que combinan la protección contra los hongos que están en la semilla (Carbendazim) y evitan el efecto negativo sobre la implantación del complejo fúngico del suelo (Tiram). • Usados principalmente en agricultura para el tratamiento de semillas (curasemillas).
<p><i>Tiram:</i></p> 	Aspectos legales de la aplicación en alimentos** Dependiendo del alimento, se permiten concentraciones de hasta los 30mg/kg de Tiram, y de hasta 15 mg/kg de Carbendazim.

* Ref. *Carbendazim* y *Tiram*: Bapurayagouda & Sajjan, 2011; Díaz de Ackermann & Pereyra, 2010; Zhang, et al., 2009; Zilli, et al., 2009; Rossi & González, 2008; Caballo, et al., 2005; Oddino, et al., 2005; Gisi, et al., 1985

Carbendazim: Reddy, et al., 2009; Davidse, 1986; Diwivedi, et al., 2008; Russell, 2005; D'Mello, et al., 1998; Rama et al., 1985; Hans, et al., 1981; Edgington, et al., 1980

Tiram: Zhang, et al., 2009; Stenersen, 2004; Sharma, et al., 2003; Rangaswamy, et al., 1971

** Ref. Código Alimentario Argentino, 2014

Los fungicidas, se aplican localmente a las semillas mediante pulverizado, rociado o revestimiento/recubrimiento. El recubrimiento de semillas consiste en colocar una capa delgada y uniforme de un polímero, conteniendo el agente activo, a la superficie de la semilla. Esta tecnología es muy eficiente en la protección de la semilla, ya que combina los tratamientos para evitar enfermedades por el efecto de los agentes activos, y para evitar daños mecánicos, por cambios de temperatura y humedad por el efecto de los polímeros. Los polímeros utilizados son adhesivos orgánicos, amidas, resinas naturales, azúcares, gelatinas, mucílagos vegetales, etc, con o sin colorantes. Los detalles específicos sobre la formulación de los mismos son generalmente secretos comerciales. En la **Tabla 2.21**, se listan algunos trabajos de investigación que utilizan carbendazim y/o tiram como agentes activos en polímeros, específicos para el recubrimiento de semillas o para otros fines de materiales activos antifúngicos.

Tabla 2.21. Trabajos que incluyen Carbendazim y/o Tiram como agente activo en polímeros.

Matriz	Título del trabajo	Referencia
Carbendazim y Tiram		
<i>Disco Agroblyue (Incotec)</i>	<i>Efeito do tratamento das sementes de soja com fungicidas e período de armazenamentona resposta da planta inoculada com Bradyrhizobium</i>	Pereira, et al., 2010
<i>Disco Agroblyue (Incotec)</i>	<i>Fungicide treatment by film coating and soybean seed inoculation with Bradyrhizobium</i>	Pereira, et al., 2009
Carbendazim		
PE (MDPE)	<i>Effects of anti-bacterial agents, sample preparation and contact time on anti-bacterial efficacy in MDPE film</i>	Chammanee, et al., 2009
Poli(etilen-co-vinil alcohol) y resina epoxi	<i>Antifungal effect of carbendazim supported on poly (ethylene-co-vinyl alcohol) and epoxy resin</i>	Park, et al., 2001
Tiram		
Hidrogeles de almidón y alginato	<i>The controlled and sustained release of a fungicide from starch and alginate beads</i>	Singh, et al., 2009
Hidrogeles a base de almidón-alginato-arcilla	<i>Controlled release of the fungicide thiram from starch–alginate–clay based formulation</i>	Singh, et al., 2009
Hidrogeles a base de almidón y poli-metil-metacrilato	<i>In vitro release dynamics of thiram fungicide from starch and poly (methacrylic acid)-based hydrogels</i>	Singh, et al., 2008
Hidrogeles a base de almidón	<i>Controlled release of thiram fungicide from starch-based hydrogels</i>	Singh, et al., 2007

2.5 Definición del Sistema de estudio

En la **Fig. 2.3** se muestra un resumen esquemático de los materiales, las vías de modificación, los compuestos “modificadores” y de los agentes activos seleccionados en función del objetivo y de las variables definidas.

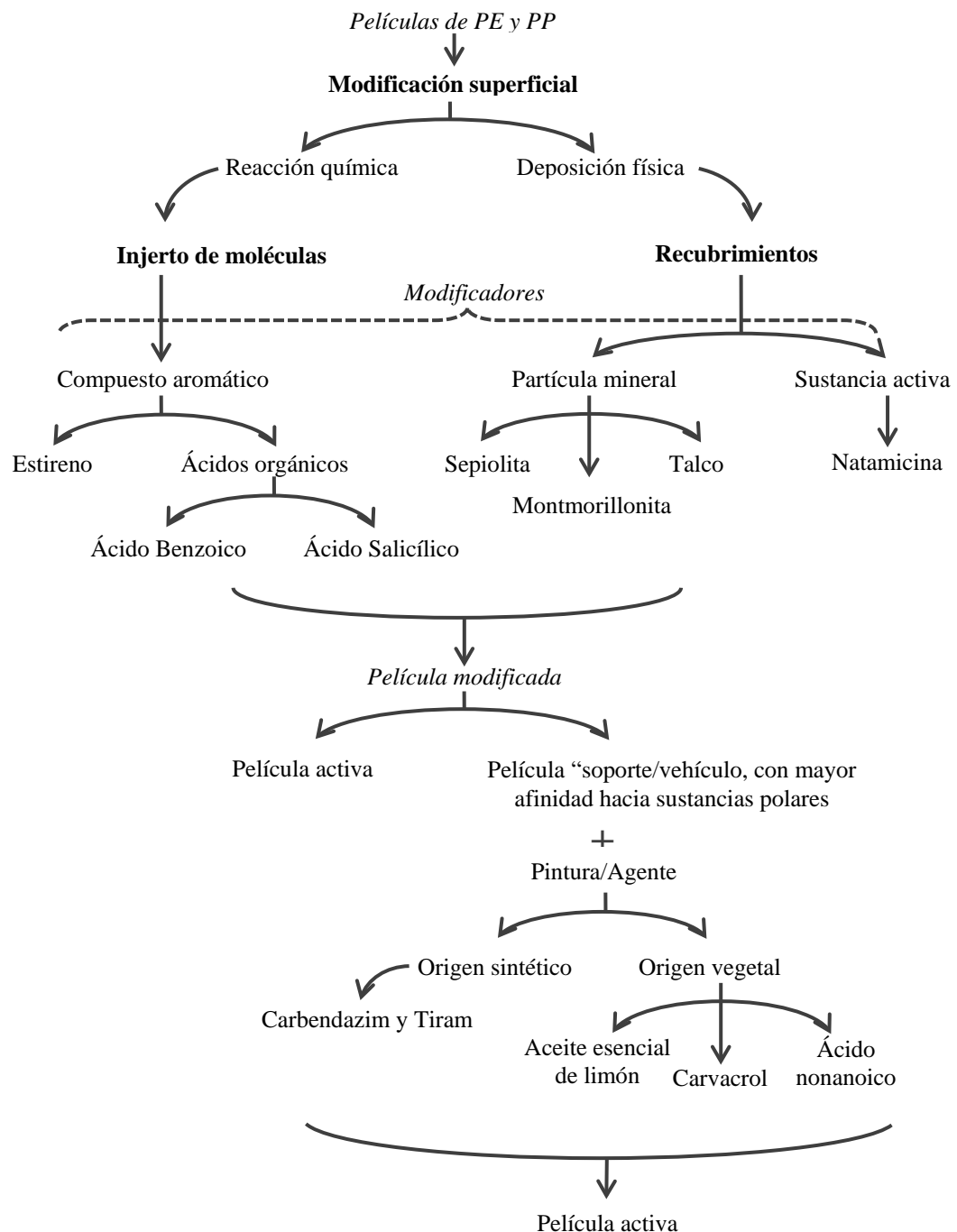


Figura 2.3. Resumen del sistema bajo estudio que incluye los materiales y las vías de modificación seleccionadas

En primera instancia se realizó la selección de la materia prima específica y la forma física más conveniente sobre la que se va a modificar. Luego, se definieron las dos vías principales de modificación, la de reacción química y la de recubrimiento por deposición física de partículas. A su vez, se seleccionaron los compuestos “modificadores”, los cuales, por sus atributos particulares, brindan solución a las necesidades planteadas en los objetivos de esta tesis. Una vez obtenida la película modificada, se contempla la posibilidad de que estas no resulten activas, como se espera del injerto de estireno y del recubrimiento con partículas minerales, pero con una superficie muy mejorada en cuanto a polaridad y energía superficial, lo que las hace más a fin a otras sustancias activas. Por lo que, estas superficies, se plantean como aprovechables para su uso “soporte” de otras sustancias activas. Este segundo grupo de sustancias activas, serán incorporadas a las películas ya modificadas por métodos muy sencillos, como puede ser una simple impregnación. Finalmente se obtienen así películas modificadas por distintas alternativas y con distintas propiedades y características que serán estudiadas. En **Fig. 2.4** se muestra un esquema que resume la idea de la “modificación superficial” pretendida, donde se incluyen las vías de modificación, los “modificadores” y la película como “soporte” de los compuestos de interés.

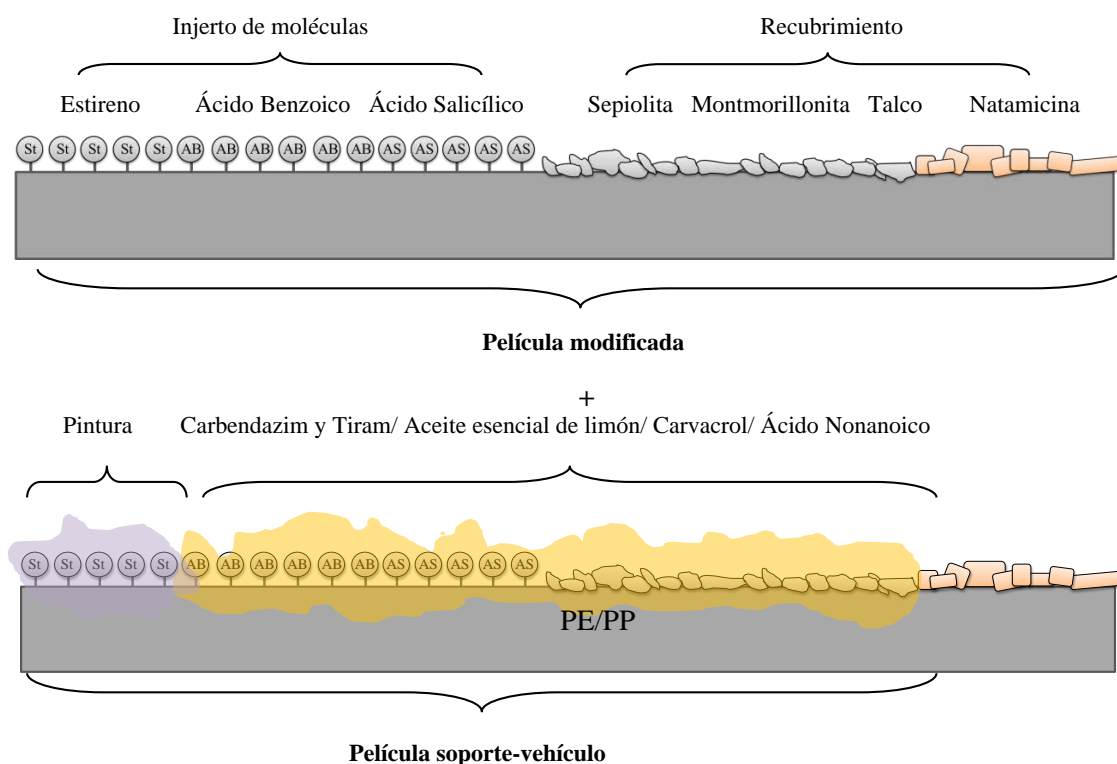


Figura 2.4. Esquemas ilustrativos de la vista transversal de las películas modificadas.

Capítulo 3

Experimental

En este capítulo se especifican los materiales seleccionados con sus principales características técnicas y fisicoquímicas. Se describen los experimentos de modificación superficial con sus condiciones y las distintas caracterizaciones llevadas a cabo sobre materias primas y productos a fin de evaluar el éxito de las modificaciones realizadas. Por último, se listan todos los experimentos de caracterización, incluyéndose la metodología diseñada a "medida", las técnicas empleadas, las condiciones específicas y los equipos utilizados.



3.1 Materiales

3.1.1 Polímeros

Se utilizaron dos polietilenos distintos, grado película, provistos por Dow-Polisur: uno de baja densidad lineal y otro de baja densidad y un polipropileno de Petroquímica Cuyo S.A. La nomenclatura que se utiliza para identificarlos en toda la tesis y las especificaciones comerciales y técnicas de las poliolefinas elegidas se detallan en la **Tabla 3.1**. Las curvas de distribución de peso molecular para cada polímero se muestran en la **Fig. 3.1.**, los valores de los pesos moleculares promedio y su polidispersión se listan en la **Tabla 3.2.**, los termogramas correspondientes en la **Fig. 3.2.**, en tanto que en la **Tabla 3.3.** se detalla la información obtenida en ellos. En la **Fig. 3.3.** y en la **Tabla 3.4.** se muestran los espectros FTIR y la asignación de las principales bandas características, respectivamente.

Tabla 3.1. Especificaciones comerciales y técnicas de los polímeros usados.

Nomenclatura	PE₆₂₀₀	PE₂₀₃	PP
Material	PE de baja densidad lineal	PE de baja densidad	PP grado inyección homopolímero isotáctico
Nombre comercial	LLDPE 6200	LDPE 203	PP 1102 H
Fabricante	Dow-Polisur	Dow-Polisur	Petroquímica Cuyo
Composición	Buteno-1, con etileno CAS: 25087-34-7 Cantidad: > 98,0%	Eteno, homopolímero CAS: 9002-88-4 Cantidad: >98,0%	PP, homopolímero CAS: 009-003-07-0 Cantidad: >95,0%
Índice de fluencia	20 g/10 min (190 °C/2.16 Kg)	16 g/10 min (190 °C/2.16 Kg)	1.8 g/10 min (230 °C/2.16 Kg)
Densidad	0.927 g/mL	0.921 g/mL	0.946 g/mL

Tabla 3.2. Pesos moleculares y polidispersión de los polímeros usados.

Polímero	PE₆₂₀₀	PE₂₀₃	PP
M_n [g/mol]	18000	22500	67800
M_w [g/mol]	53000	229300	345500
PD	2.94	10.1	5.1

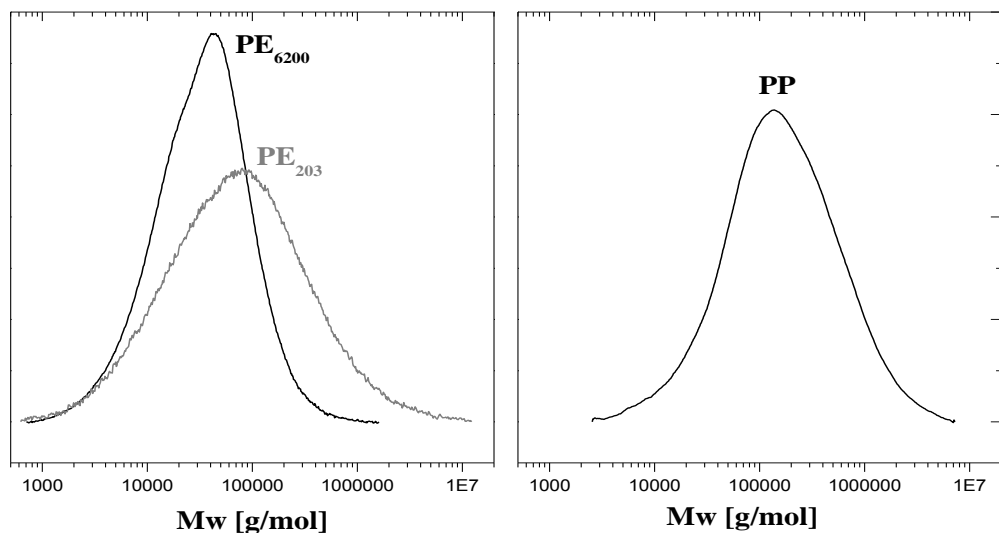


Figura 3.1. Curvas de distribución del peso molecular de los polímeros usados.

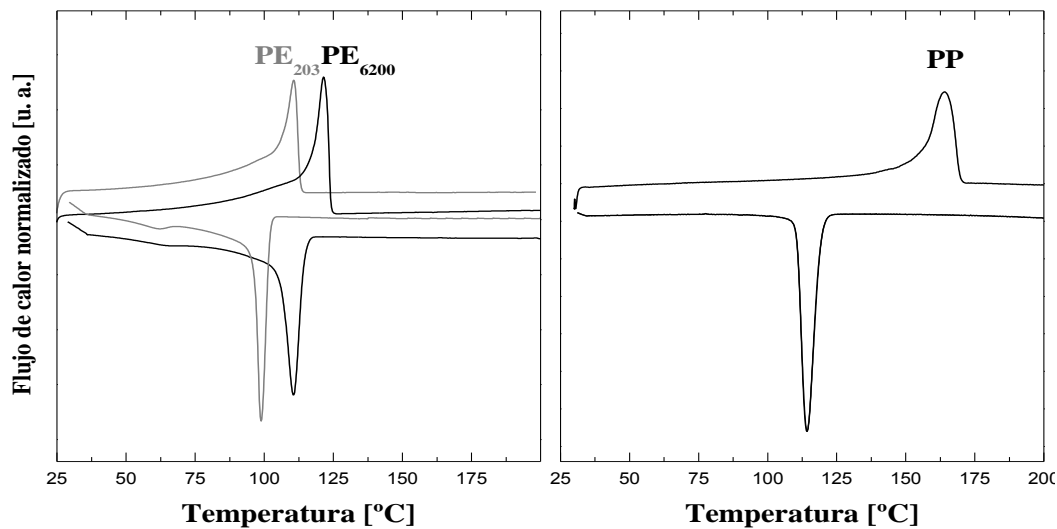


Figura 3.2. Termogramas de los polímeros usados.

Tabla 3.3. Temperaturas y entalpías de cristalización y fusión, y porcentaje de cristalinidad de los polímeros usados.

Polímero	PE ₆₂₀₀	PE ₂₀₃	PP
T _r [°C]	121	110	164
ΔH _r [J/g]	125	114	92.3
T _c [°C]	111	99	114
ΔH _c [J/g]	107	81	93.34
X%*	43	39	44.78

* Calculado considerando el valor de PE 100% cristalino ΔH₁₀₀ = 292 J/g y de PP 100% cristalino ΔH₁₀₀ = 207.1 J/g [Wunderlich, 1990]

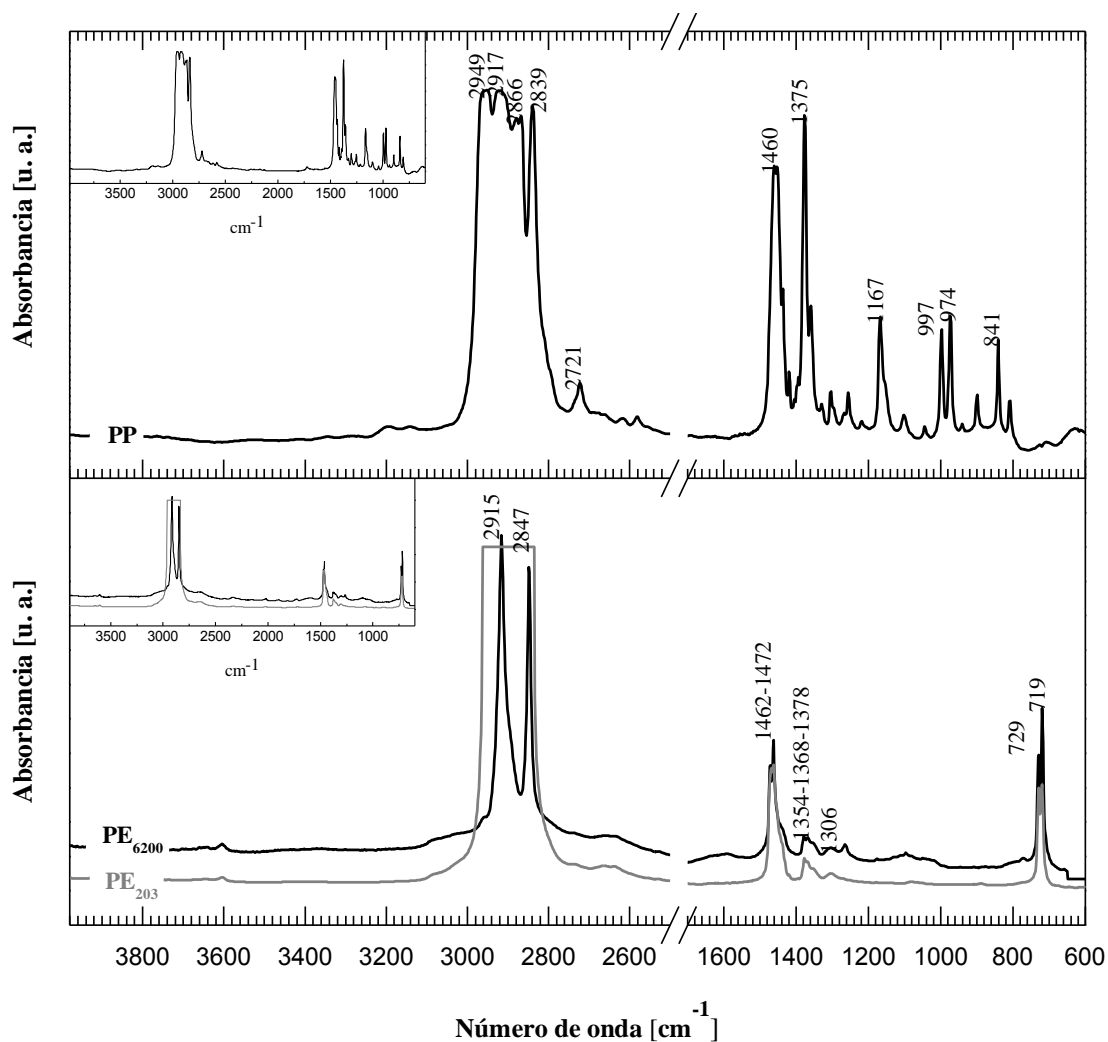


Figura 3.3. Espectros FTIR de los polímeros con identificación de las principales bandas de absorción.

Tabla 3.4. Asignación de las principales bandas de absorción de los polímeros.

Frecuencia [cm^{-1}]		Asignación*
PE	PP	
	2949 y 2917	CH_3 vibraciones de tensión simétricas
2915		CH_2 vibración de tensión antisimétrica
	2866	CH_3 vibraciones de tensión antisimétricas
2847	2839	CH_2 vibración de tensión simétrica
	2721	CH_3 vibración de flexión simétrica – acoplamiento de bandas
1472 y 1462		CH vibraciones de deformación
	1460	CH_3 vibración de flexión antisimétrica
1378	1375	CH_3 vibración de flexión simétrica

Tabla 3.4 (continuación). Asignación de las principales bandas de absorción de los polímeros.

Frecuencia [cm^{-1}]		Asignación*
PE	PP	
1368 y 1354		CH ₃ vibraciones de torsión simétricas (“wagging”)
1303		CH ₃ vibraciones de torsión simétricas (“wagging”)
	1167, 997 y 974	Frecuencias características de los metilos terciarios
729 - 719		CH ₂ vibraciones de balanceo (“rocking”)

*Ref: Gulmine, et al., 2002; Tobin, 1960

3.1.2 Reactivos

Como reactivos de injerto se utilizan los siguientes compuestos aromáticos: estireno (**St**), ácido benzoico (**AB**) y ácido salicílico (**AS**). Las especificaciones de todos los compuestos aromáticos usados se presentan en la **Tabla 3.5**, y sus espectros FTIR en la **Fig. 3.4**. En esa tabla se identifican y señalan las bandas de absorción características de cada uno, destacando las zonas que se atribuyen a la asignación de grupos en común y las específicas de cada compuesto, en tanto que en la **Tabla 3.6**, se listan las bandas características asignadas a cada uno en base a bibliografía.

Tabla 3.5. Especificaciones comerciales y técnicas de los reactivos aromáticos.

Nomenclatura	St	AB	AS
Material	Estireno	Ácido Benzoico	Ácido Salicílico
Fórmula Química	C ₆ H ₅ CHCH ₂	C ₆ H ₅ -COOH	C ₇ H ₆ O ₃
Número CAS	100-42-5	65-85-0	69-72-7
Proveedor	<i>Merk</i>	<i>Merk</i>	<i>Anedra</i>
Pureza	> 99%	Grado pro-análisis (A.C.S.)	Grado reactivo analítico (R.A.)

Como catalizador de las reacciones de injerto se usó tricloruro de aluminio (**AlCl₃**). En la **Tabla 3.7**, se listan las principales especificaciones comerciales y técnicas del **AlCl₃** que se utiliza. La caracterización del material puro se realizó por FTIR. El espectro de absorción obtenido se muestra en la **Fig 3.5**, donde también se señalan las principales bandas características. La asignación de las bandas se realizó en base a referencias bibliográficas y se muestra en la **Tabla 3.8**, donde se resalta la principal banda característica de este compuesto.

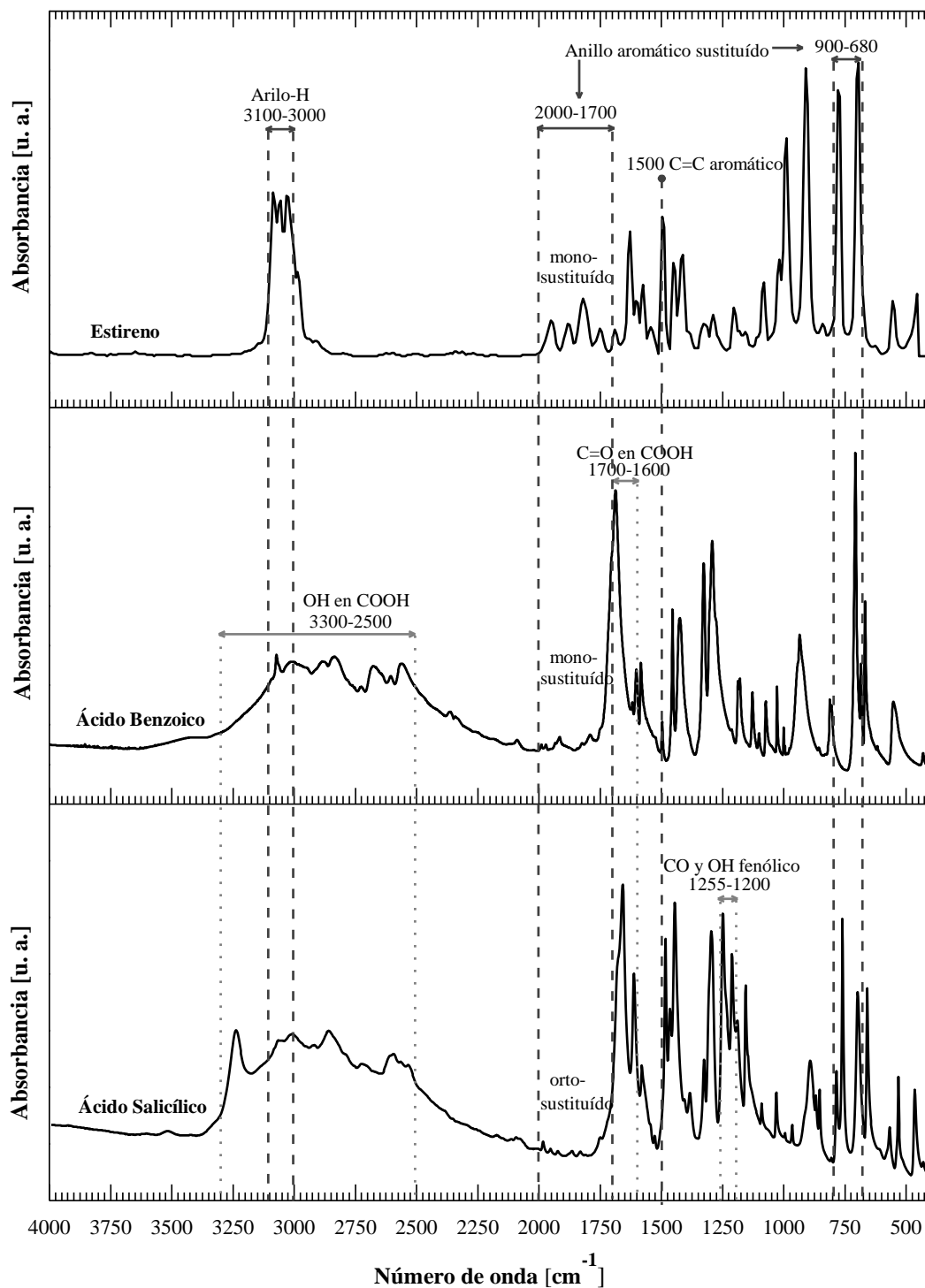
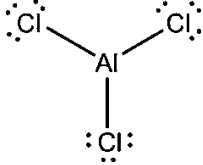


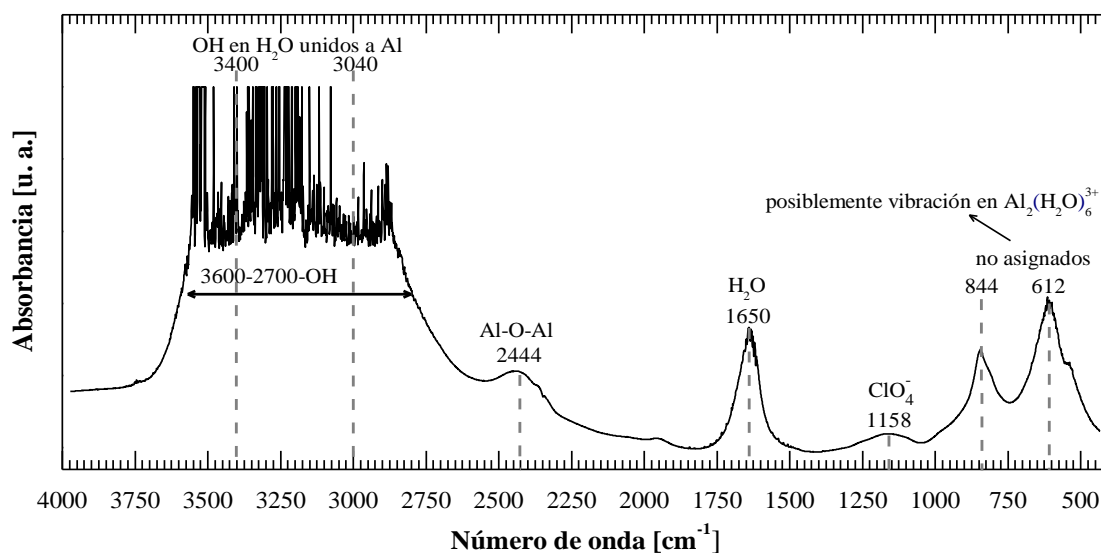
Figura 3.4. Espectros FTIR de: estireno, ácido benzoico y ácido salicílico, con identificación y asignación de las principales bandas de absorción características.

Tabla. 3.6. Asignación de las principales bandas de absorción de los reactivos aromáticos.

Frecuencia [cm^{-1}]			Asignación	Referencias
St	AB	AS		
3079 3055 3025	3072 3009	3063	CH vibraciones de tensión del anillo aromático (3100-3000)	Silverstein, et al., 1991; Hesse, et al., 1995; Abounassif, et al., 1994; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997
	2836 2676 2560	3238 3007 2858 2593	OH de ácido carboxílico (3300-2500)	Hayashi & Kimura, 1966; Indrayanto, et al., 1999; Abounassif, et al., 1994; Boczar, et al., 2006
1945 1874 1819	1990 1971 1915 1791	1982 1922 1865 1831	Sobretonos y vibraciones de combinación del anillo aromático sustituido (2000-1700)	Silverstein, et al., 1991; Hesse, et al., 1995; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997
	1685	1657	C=O de ácidos libres	Hayashi & Kimura, 1966; (Abounassif, et al., 1994)
1627 1597 1573	1602 1584	1612 1578 1526	C=C vibraciones de tensión en anillo aromático (1600-1500)	Silverstein, et al., 1991; Hesse, et al., 1995; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997
1498	1496	1483 1465	C-C en anillo aromático	Hayashi & Kimura, 1966; Indrayanto, et al., 1999; Abounassif, et al., 1994; Boczar, et al., 2006; Guan, et al., 2007; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997
1444 1512	1454 1424	1444	CH ₂ vibración de tijera en el anillo	Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997
		1383 1249	OH aromático (grupo fenilo) vibración de tensión	Yost, et al., 1990
	1326 1292	1325 1295	C-O en COOH acoplamiento de vibraciones de tensión	Hayashi & Kimura, 1966
1287 1079 1017	1179 1128 1100 1073 1000	1210 1188 1155 1090	C-H vibraciones de tijera en el plano (1300-1000)	Silverstein, et al., 1991; Hesse, et al., 1995; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997
	1027	1027	=CH vibración en plano	Yost, et al., 1990
987 905			CH en el anillo aromático	Silverstein, et al., 1991; Hesse, et al., 1995; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997
	935	965	OH deformaciones fuera del plano	Hayashi & Kimura, 1966; Boczar, et al., 2006
	811 707	892 867	CH fuera del plano, vibraciones de tijera	Indrayanto, et al., 1999
768 695	685	760 698 660	CH vibraciones fuera del plano anillo aromático monosustituído 770-685	Indrayanto, et al., 1999; Guan, et al., 2007; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997

Tabla 3.7. Especificaciones comerciales y técnicas del catalizador.

Fórmula química	AlCl_3
Estructura química	
Número CAS	100-42-5
Forma física	Polvo anhidro
Proveedor	<i>Merk</i>
Pureza	> 98%

**Figura 3.5.** Espectro FTIR del AlCl_3 .**Tabla 3.8.** Asignación de las principales bandas de absorción del AlCl_3 .

Frecuencia [cm^{-1}]	Asignación*
3600-2700	OH de H_2O
3400 y 3040	OH de H_2O unidos al Al
2444	Al-O-Al vibraciones de tensión antisimétricas
1650	H_2O banda característica
1158	ClO_4^-
844 y 612	Posiblemente vibración en $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$

*Ref: Riesgraf & May, 1978; McIntyre, et al., 1982; Rabek & Lucki, 1988

3.1.3 Materiales de recubrimiento

Se utilizan tres tipos de partículas minerales pertenecientes al grupo de los filosilicatos: **sepiolita**, **talco** y **montmorillonita**, y partículas de **natamicina** (o pimaricina) que es un material intrínsecamente activo utilizado principalmente en la industria láctea como antifúngico.

Partículas minerales: Sus especificaciones se resumen en la **Tabla 3.9**. Los espectros de Difracción de Rayos X (DRX) se muestran en la **Fig. 3.6** y los espectros FTIR, que brindan información sobre su estructura química, se muestran en la **Fig. 3.7**. En las mismas se señalan las reflexiones y las bandas características, respectivamente. Se destacan las bandas de absorción correspondientes a los grupos químicos comunes a los tres minerales como las específicas de cada uno de ellos, y se las asocia al grupo químico correspondiente. En la **Tabla 3.10**, donde se incluye la ubicación de los planos basales en 2θ , la distancia interplanar y la referencia bibliográfica que permitió la asignación de las reflexiones del espectro DRX. La asignación de las bandas de absorción, se realiza en base a bibliografía y se sintetiza en la **Tabla 3.11**. La banda de absorción de mayor intensidad, presente en todos los espectros, es la correspondiente al grupo Si-O-Si, que se ubica en una frecuencia de alrededor de los 1000 cm^{-1} . El tamaño de partícula se midió a través del análisis al menos 100 micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En la **Tabla 3.12**, se muestra una selección de las imágenes SEM sobre las que se midió y las curvas de distribución de tamaños.

Tabla 3.9. Especificaciones comerciales y técnicas de los minerales.

Material	Sepiolita	Montmorillonita (Cloisita-Na⁺)	Talco
Fórmula Química	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Proveedor	<i>Tolsa S.A</i> (España)	<i>Southern Clay Products Inc.</i> (EE UU)	<i>Dolomita S. A.</i> (Argentina)

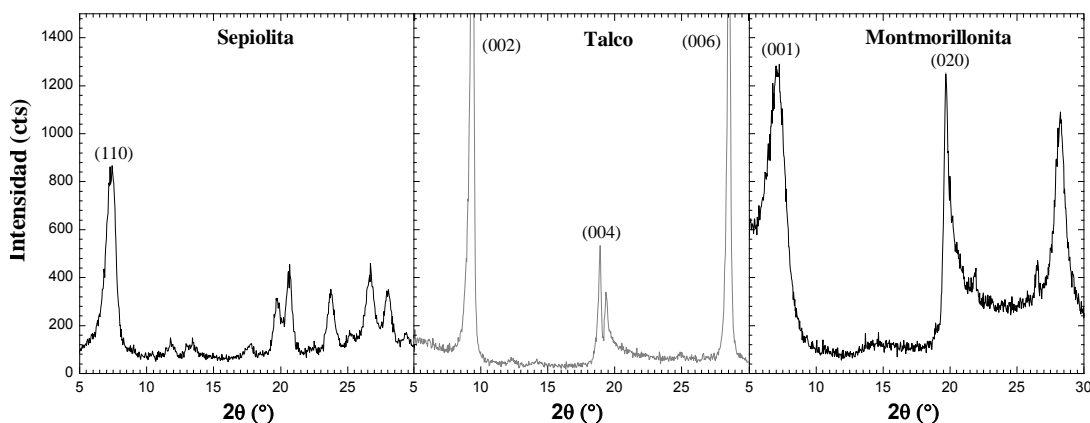


Figura 3.6. Espectros DRX de las partículas minerales elegidas, con identificación de las principales reflexiones características de cada mineral.

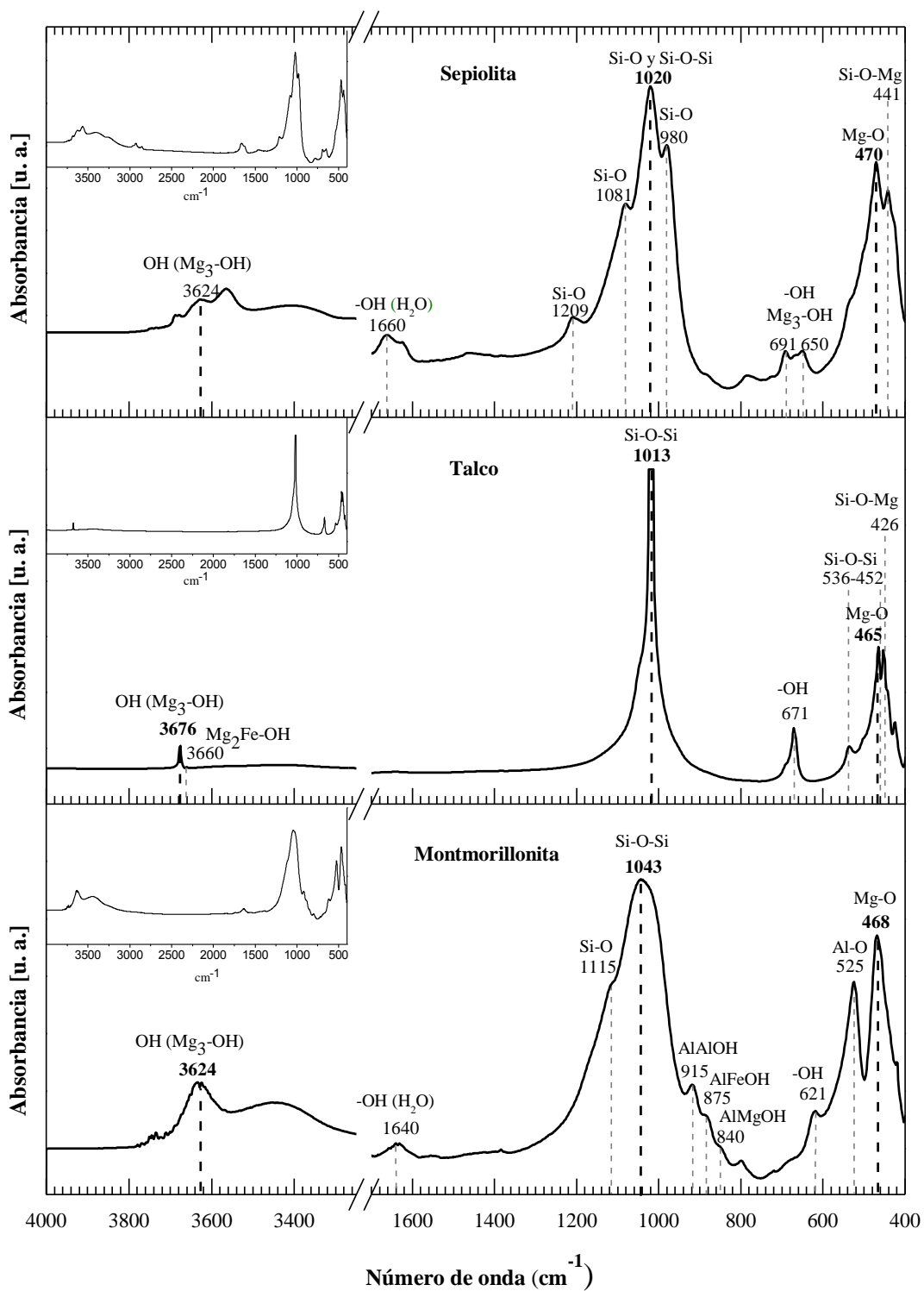


Figura 3.6. Espectros FTIR de las partículas minerales: **sepiolita**, **montmorillonita** y **talco** con identificación y asignación de las principales bandas de absorción características.

Tabla 3.10. Ubicación (2θ) y distancia de los planos basales de los minerales.

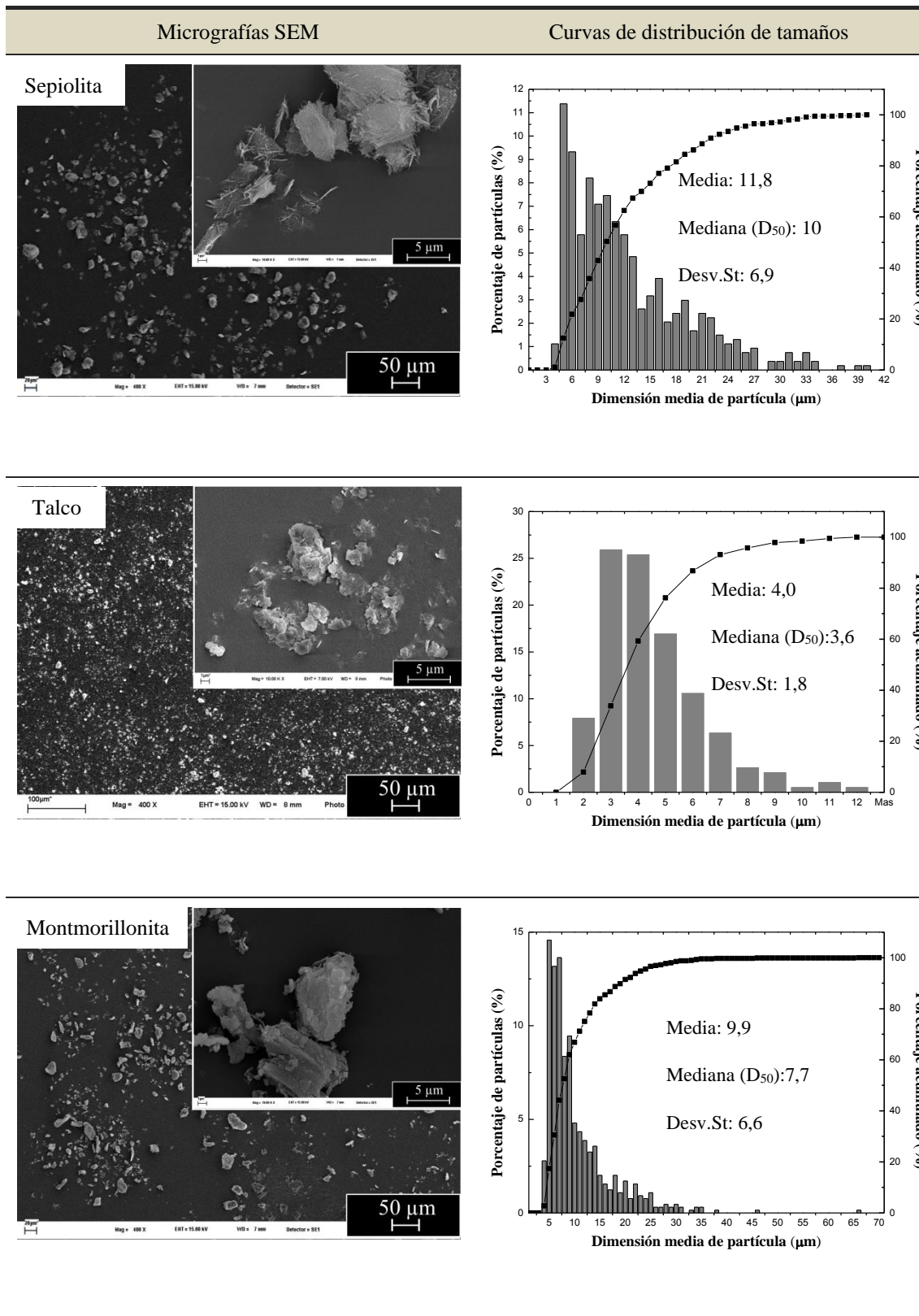
Partícula Mineral	Plano basal	2θ [°]	Distancia [Å]	Referencia
Sepiolita	(110)	7.4	12.77	Yalcin & Bozkaya, 1995
Montmorillonita	(001)	7.2	1.2	Galimberti, 2011
	(020)	19.78	0.45	
Talco	(002)	9.37	9.4	Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, 1980
	(004)	19.07	4.69	
	(006)	28.55	3.12	

Tabla. 3.11. Asignación de las principales bandas de absorción de los minerales.

Frecuencia [cm^{-1}]			Asignación*
Sepiolita	Montmorillonita	Talco	
3624	3624	3676	OH vibraciones de estiramiento pertenecientes a $\text{Mg}_3\text{-OH}$
		3660	$\text{Mg}_2\text{Fe-OH}$
1660			OH vibraciones de deformación en agua
1209-1081-980	1115		Si-O de la capa tetraédrica
1020			Estiramiento de Si-O y de Si-O-Si de la capa tetrahédrica
	1043	1013	Si-O-Si
	915		AlAlOH
	875		AlFeOH
	840		AlMgOH
691-650	621	671	-OH vibraciones “bending” en Mg_3OH
		536-552	Si-O-Mg
	525		Al-O
470	468	465	Mg-O
441		426	Si-O-Mg

*Ref: Beauger, et al., 2013; Yehia, et al., 2012; Castillo, et al., 2011; Mallakpour & Dinari, 2011; Cole, 2008; Patel, et al., 2007; Petit, et al., 2004; Zhao, et al., 2003; Grauby, et al., 1991; Cornejo & Hermosin, 1988; Farmer, 1974; Farmer & Aldrichs, 1968; Farmer & Russel, , 1967; Ishii, et al., 1967; Vedder, 1964; Farmer, 1958

Tabla 3.12. Tamaño de partícula de los minerales.



Natamicina: El reactivo comercial utilizado contiene natamicina mezclada con lactosa en un 50% en peso de cada una. Se presenta en estado sólido y es un importante insumo de la industria láctea¹. Las especificaciones comerciales se resumen en la **Tabla 3.13.**, en tanto que en la **Fig. 3.8.** y en la **Tabla 3.14.** se muestra información sobre su estructura química: el espectro FTIR de la mezcla y la asignación de las bandas características en base a bibliografía, respectivamente.

Tabla 3.13. Especificaciones técnicas de la natamicina comercial.

Composición	50% Natamicina	50% Lactosa
Fórmula química	C ₃₃ H ₄₇ NO ₁₃	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Número CAS	7681-93-8	63-42-3
Forma física	<i>Polvo</i>	

Tabla. 3.14. Asignación de las principales bandas de absorción de la natamicina.

Frecuencia [cm ⁻¹]	Asignación*	
3580	OH hemiacetal	
3500	OH vibraciones de tensión	
3270	NH ₃ ⁺ vibraciones de tensión N-H	
3020	=CH ₃ vibraciones de tensión	
2942	CH ₂ vibraciones de tensión	
3600-2400	-OH de agua	
1715	C=O de éster conjugado, lactona	
1572	CH=CH; COO ⁻	
1380	CH vibraciones de tensión	
1270	Diferentes vibraciones de tensión de C-O	C-O-C de epoxi
1110		C-OH vibraciones de tensión asimétricas
1056		C-O-C
1005	CH vibraciones de deformación en CH=CH	

*Ref: Brik, 1981; Atta, et al., 2012

¹Cortesía de Inti-Lácteos

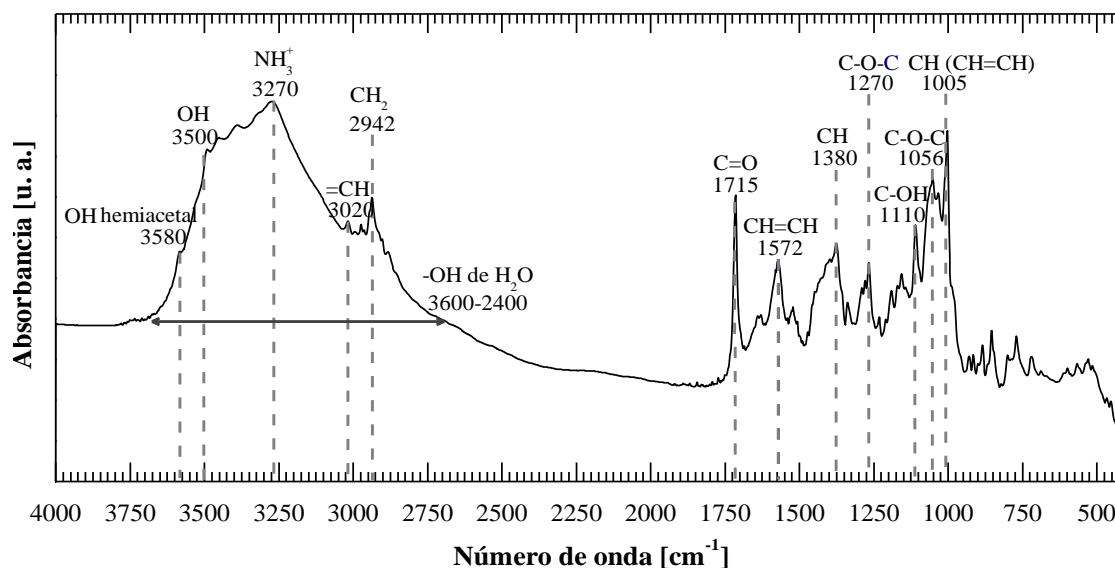


Figura 3.8. Espectro FTIR de la natamicina comercial.

3.1.4 Solventes

Las especificaciones técnicas de los solventes involucrados en los experimentos de modificación se resumen en **Tabla 3.15**. Información particular sobre n-heptano se puede obtener del espectro FTIR que se muestra en la **Fig 3.9**. Se incluye sólo este espectro es el único que se utiliza en análisis comparativos durante la discusión de resultados. En la misma figura se señalan las bandas de absorción características y se las asocia a los grupos químicos correspondientes, en tanto que en la **Tabla 3.16** se asignan dichas bandas en base a bibliografía específica.

Tabla 3.15. Especificaciones comerciales y técnicas de los solventes elegidos.

Solvente	N-heptano	Etanol Absoluto	Tetrahidrofurano (THF)	Agua	Cloroformo
Fórmula química	C ₇ H ₁₆	C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₈ O	H ₂ O	CHCl ₃
Número CAS	142-82-5	64-17-5	109-99-9	7732-18-5	67-66-3
Estado	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Pureza/grado	Pro-análisis (A.C.S.)	Pro-análisis (A.C.S.)	Grado Reactivo analítico (R. A.)	Bidestilada	Grado Reactivo analítico (R. A.)
Proveedor	<i>Cicarelli</i>	<i>Cicarelli</i>	<i>Anedra</i>	<i>Equipo propio</i>	<i>Anedra</i>

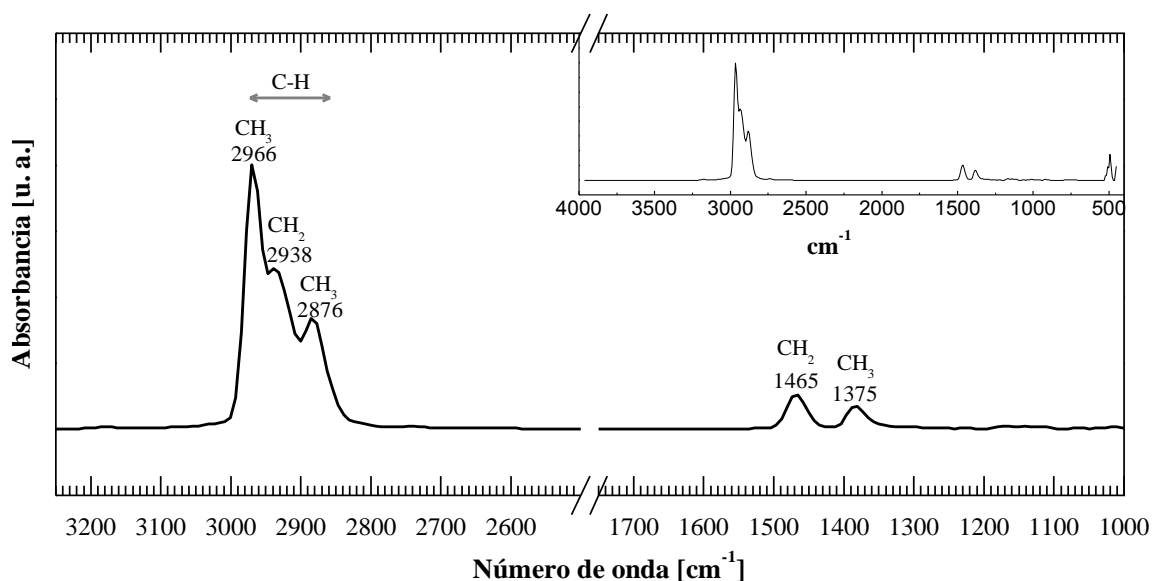


Figura 3.9. Espectro FTIR de n-heptano.

Tabla. 3.16. Asignación de las principales bandas de absorción de n-heptano.

Frecuencia [cm^{-1}]	Asignación*
2966	CH_3 vibraciones de tensión simétricas C-H
2938	CH_2 vibraciones de tensión antisimétricas C-H
2876	CH_3 vibraciones de tensión antisimétricas C-H
1467	CH_2 vibración de flexión antisimétrica
1376	CH_3 vibración de flexión simétrica

*Ref: Hesse, et al., 1995

3.1.5 Agentes activos

En la **Tabla 3.17**, se sintetizan las especificaciones de los cuatro agentes activos utilizados: **aceite esencial de limón**, **carvacrol**, **ácido nonanoico** y el agente de nombre comercial *Ritiram Crab*, compuesto por los principios activos **tiram** y **carbendazim**. La composición del aceite esencial de limón que se muestra en la **Tabla 3.18**, fue obtenida por cromatografía gaseosa, donde se evidencia que el limoneno es componente mayoritario, con un porcentaje de casi el 70%. Por otro lado, la composición de la formulación comercial del *Ritiram Crab*, se resume en la **Tabla 3.19**.

En la **Fig. 3.10**, se muestra el espectro FTIR del aceite esencial de limón, con la identificación y asignación de las principales bandas características. Se señala especialmente la

banda a 888 cm^{-1} por ser la más intensa del limoneno. En la **Tabla 3.20** se lista la asignación de dichas bandas de absorción en base a bibliografía. Cabe destacar que sólo se incluyen los datos de FTIR del aceite esencial de limón porque se utilizará como referencia en el análisis de la retención en la película.

Tabla 3.17. Especificaciones comerciales y técnicas de los agentes activos seleccionados.

Agente activo	Aceite esencial de limón	Carvacrol	Ácido nonanoico	Tiram + Carbendazim
Pureza	Ver composición química en Tabla 3.19	98%	96%	Ver composición química en Tabla 3.20
Proveedor	<i>Productores de Tucumán</i>	<i>Aldrich</i>	<i>Aldrich</i>	<i>RitiramCrab/Rizobacter Argentina</i>

Tabla 3.18. Composición del aceite esencial de limón*.

Componente	Porcentaje [%]
Limoneno	67.83
β -pineno	15.61
α -terpineno	8.50
α -pineno	2.33
β -mirceno	1.51
α -citral	1.41
β -citral	0.96
Terpinoleno	0.37
Otros varios – no identificados	1.48

* Datos obtenidos por análisis cromatográfico

Tabla 3.19. Composición del agente activo de nombre comercial: *Ritiram Crab*.*

Compuesto	Concentración [g/mL]	Equivalencia en grado técnico [gr]
Tiram: Bisulfuro de tetrametilcarbamilo	100	10.4
Carbendazim: 2-Metoxicarbamoil + benzimidazol	100	10.2
Ingredientes inertes: humectantes	800	-

* Informada en la etiqueta/hoja del producto

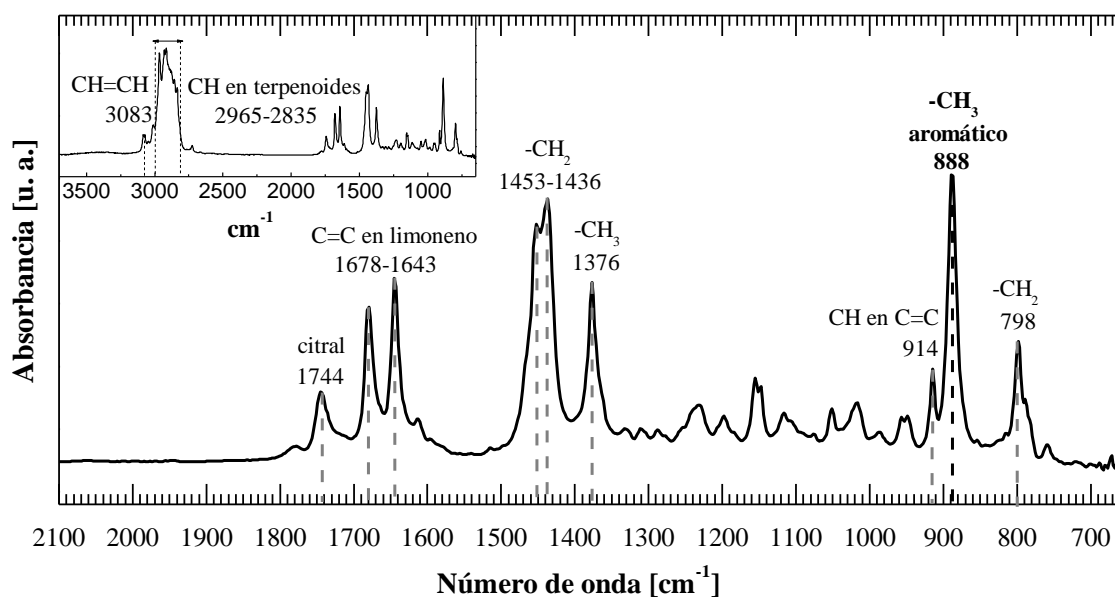


Figura 3.10. Espectro FTIR del aceite esencial de limón.

Tabla. 3.20. Asignación de las principales bandas de absorción del aceite esencial de limón.

Frecuencia [cm^{-1}]	Asignación*
3083	CH=CH, vibración de valencia -CH asociado a dobles enlaces
2965-2835	-CH ₂ y -CH ₃ vibraciones de valencia simétricas y antisimétricas en terpenoides
1744	Vibraciones de la molécula de citral
1678-1643	C=C vibraciones características de la molécula de limoneno
1453-1436	-CH ₂ vibraciones de deformación
1376	-CH ₃ vibración de deformación plana simétrica
914	-CH vibración fuera del plano unido a un C=C
888	-CH₃ aromático, vibración fuera del plano (la banda más intensa del limoneno)
798	-CH ₂ vibración fuera del plano "rocking"

*Ref: Schulz, et al., 2002; García Alcolea, 1970

3.2 Métodos

El trabajo experimental involucra varias etapas, el primer paso en la obtención de las películas modificadas es la preparación de las películas a partir de los pellets de PE₆₂₀₀, PE₂₀₃ y PP. Estas serán las películas a modificar. Inicialmente y con el objeto de determinar las condiciones experimentales adecuadas de los experimentos de modificación, se realizaron experimentos exploratorios que se describen en el **Capítulo 4**. Con las condiciones especificadas, se llevaron a cabo los experimentos de modificación propiamente dichos. Para verificar la eficacia de dichas modificaciones, las películas modificadas se someten a tratamientos de extracción mediante lavados apropiados para cada tipo de modificación. Finalmente, las películas son impregnadas con los agentes activos líquidos y caracterizadas como se describe más adelante. Se llevan a cabo además otros experimentos complementarios, que son básicamente modificaciones incompletas o pasos intermedios, y se describen en la sección dónde se analizan los resultados. Paralelamente, y como experimento preliminar, se prepararon películas multicapa de dos y tres capas.

Las etapas nombradas se resumen en:

1. Preparación de las películas
2. Experimentos iniciales
3. Experimentos de modificación
4. Tratamientos de lavados
5. Impregnación con agentes activos
6. Experimentos complementarios
7. Preparado de películas multicapa

3.2.1 Preparación de películas

Las películas de PE y PP se obtuvieron por moldeo por compresión (proceso discontinuo) y por extrusión/soplado (método continuo) a partir de pellets. El primero se llevó a cabo en las propias instalaciones de la Planta Piloto, obteniendo de cada ensayo una película cuadrada 15x15cm, mientras que la película soplada se obtuvo, gracias a la colaboración de una empresa fabricante de bolsas de PE de Bahía Blanca, *Poliplas S.A.*

En la **Tabla 3.2.1** se resumen los equipos, procesos, condiciones utilizadas y películas obtenidas, con su denominación. Se incluye también el espesor que se determinó utilizando con un micrómetro *MahrMillimar C 1208p* rovisto de una Sonda Inductiva que permite medir distintas zonas del área de la película y establecer un promedio.

Tabla 3.21. Resumen de los procesos de preparación de películas.

Moldeo por compresión			Extrusión/soplado		
Descripción					
<p>Se coloca una cantidad fija de pellets dentro de un marco de aluminio que actúa como molde. Este sistema se coloca entre dos láminas de polietilentereftalato (<i>Mylar</i>), y éstas, a su vez, entre dos placas de aluminio o cobre. El conjunto se sitúa en el centro de los platos calefaccionados de la prensa, se acercan los platos y se incrementa la presión lentamente.</p>			<p>Se extrude el polímero a partir de la fusión de los pellets. El fundido se hace pasar por una boquilla anular insuflando aire en el centro de modo tal que se forma una burbuja con las dimensiones de la película anular requerida. La película se enfría y se recoge en la parte superior para luego ser bobinada.</p>		
Esquema					
Equipo					
Prensa hidráulica calefaccionada xxx			Máquina de extrusión-soplado Vermack VM/HL-40EZ		
Pellets					
PP1102H	LLDPE6200	LDPE203	LDPE203		
Condiciones					
Temperatura [°C]	Presión [kg/cm ²]	tiempo [min]	Temperatura [°C]	Caudal [kg/hr]	Ancho plano [cm]
PP: 210 PE:180	30-50	3-5	210	20	30
Películas preparadas					
PP	PE ₆₂₀₀	PE _{203p}	PE _{203s}		
Espesores promedio					
232 ±18µm	251 ±61µm	284 ±53µm	95 ±12µm		

3.2.2 Experimentos de modificación

La modificación superficial de las películas se lleva a cabo por las dos vías que se discutieron en el capítulo anterior.. Una de ellas, involucra métodos que se enfocan en modificar la química superficial por injerto de moléculas aromáticas y la otra, en modifica la superficie mediante la introducción de materiales particulados en forma de recubrimiento. En todos los casos, los experimentos de modificación se efectúan sobre las películas ablandadas por calor con el polímero en estado semifundido. Esta condición es clave para lograr el éxito de ambas vías de modificación dado que las poliolefinas son semicristalinas y es conocido que los materiales minimizan su reactividad cuando están en el estado cristalino, dónde su entropía es mínima. El calor afecta la movilidad de las cadenas de polímero, incrementándola, y facilita la difusión de los demás reactivos en la matriz polimérica, lo que aumenta el tiempo de contacto entre los reactantes y las probabilidades de reacción. Una vez superada la energía de activación, el aumento de la temperatura en una reacción química actúa como un catalizador, aumentando la velocidad de reacción². En el caso de la modificación por recubrimiento, ésta se basa en el “pegado” de partículas sobre el polímero ablandado. Las partículas adicionadas se sumergen parcialmente en el polímero semifundido, que al solidificar por completo consigue la adhesión de las mismas, restringiendo su movilidad.

Así entonces, se deben seleccionar la temperatura de ablandamiento de las películas a fin de “circunscribirlo” a las cadenas cortas superficiales permitiendo las modificaciones sin cambiar sustancialmente las propiedades mecánicas de la película. En tal sentido el rango de temperaturas, que depende de la poliolefina utilizada, se sitúa entre el 70 y 90% del valor de pico de fusión cristalina. Los rangos específicos para los materiales con los que se trabajó, PE₆₂₀₀, PE₂₀₃ y PP se muestran sobre los termogramas respectivos, en la **Fig. 3.11**.

En la **Fig. 3.12**. se muestra un esquema sintético de las formas de modificación superficial utilizadas. Por cada una de las dos vías de modificación principales, se obtienen, a su vez distintas modificaciones que se pueden agrupar en cuatro formas de modificación generales. Por la vía de reacción química, el injerto de estireno y el injerto de AB/AS y por la vía de los métodos físicos, los recubrimientos con partículas minerales y el recubrimiento con la sustancia activa: natamicina. Para llevar a cabo todas las modificaciones se utilizan dos metodologías experimentales generales: el método en solución y el método de atomizado. Mientras el injerto de moléculas utiliza las dos formas de metodología: solución y atomizado, los recubrimientos utilizan solo el atomizado. Las generalidades de ambas metodologías se describen a continuación.

²El coeficiente de velocidad de reacción k tiene una dependencia con la temperatura, que es dada usualmente por la ecuación de Arrhenius

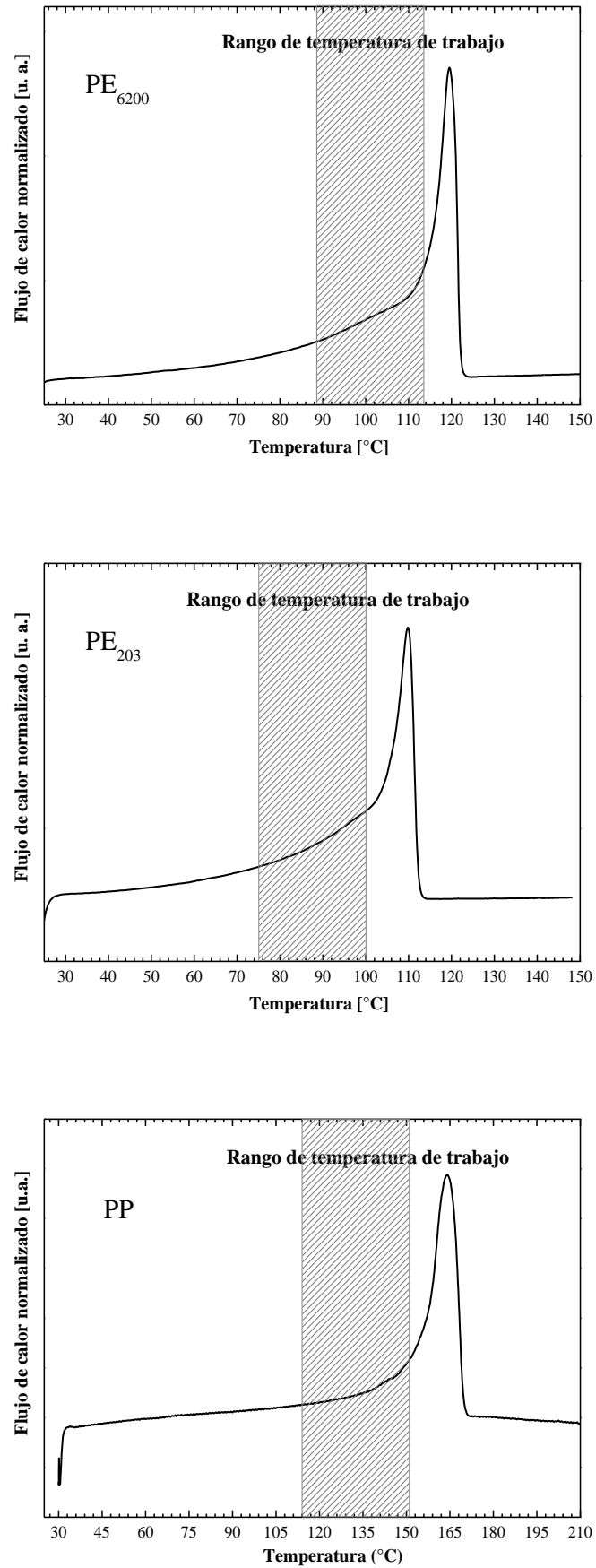


Figura 3.11. Termogramas de PE₆₂₀₀, PE₂₀₃ y PP donde se señalan los rangos de temperatura de trabajo.

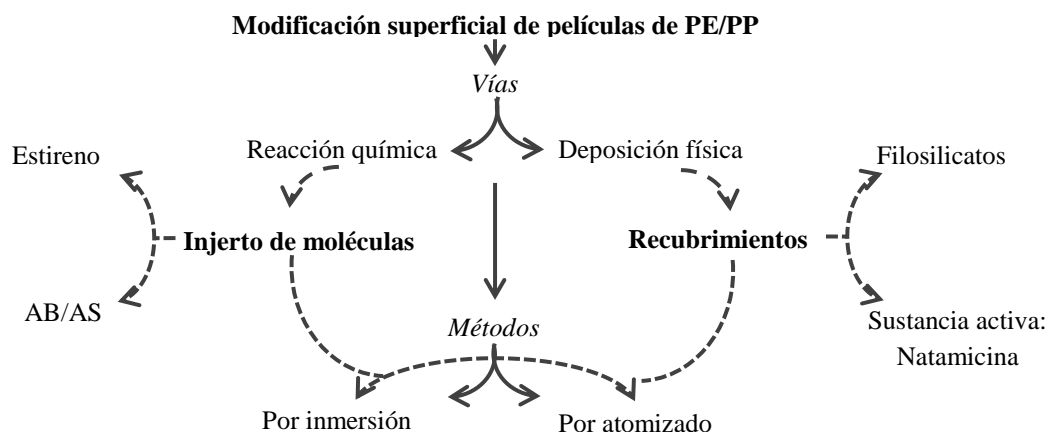


Figura 3.12. Esquema de las formas de modificación superficial que se utilizan.

Por inmersión: la película a modificar, previamente impregnada en el caso de las reacciones con estireno, se colocan en un recipiente conteniendo solvente a la temperatura de trabajo, e inmediatamente son agregados los reactivos, en agitación y bajo calefacción que mantiene la temperatura constante. En la **Fig. 3.13**, se presenta un esquema del sistema experimental utilizado. Como fuente de calor se utilizó una placa calefactora, como recipiente de la suspensión se utilizaron vasos de precipitados, para la agitación se utilizaron agitadores magnéticos y perlas de vidrio, para disminuir las pérdidas por evaporación se utilizó una cubierta de papel de aluminio. La temperatura del experimento se testeó utilizando una termocupla, con el sensor en contacto directo con la suspensión de reactivos. Una vez finalizado el experimento de modificación, las películas se retiran del solvente y mantienen bajo campana para asegurar la evaporación de los restos de solvente antes de la caracterización de las mismas. Este proceso dura siete días, tiempo que se probó suficiente para la desorción de los solventes³.

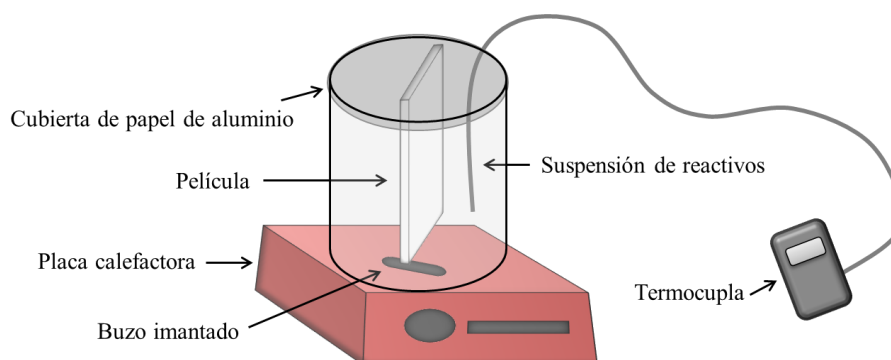


Figura 3.13. Esquema del sistema experimental de modificación en solución.

³ Ver Capítulo 4. Reacciones de injerto. Búsqueda y validación de las condiciones experimentales. Sección 4.2.2.2

Por atomizado: Las películas se precalientan sobre placa calefactora y bajo calefacción constante. Se atomiza sobre las mismas una suspensión conteniendo los reactivos y/o partículas de recubrimiento como se esquematiza, en la **Fig. 3.14**. Teniendo en cuenta que el atomizado es manual, para garantizar una concentración uniforme de la sustancia atomizada y su “homogeneidad”, se sigue un camino constante que recorre toda el área a tratar. Como equipo atomizador se utilizó un aerógrafo con capacidad de hasta 25 mL, conectado a la corriente de aire a presión del laboratorio y como porta muestra se utilizaron láminas de aluminio. La medición de temperatura es constante durante todo el experimento y se realiza indirectamente, ya que, el sensor de la termocupla se localiza entre la lámina de aluminio del porta muestra y la superficie de la placa calefactora. Esta temperatura medida es la informada y difiere en aproximadamente 10 °C con la de la superficie de la película, lo que se corroboró midiendo directamente la superficie a intervalos de tiempo constante. (no se mide directamente esta porque se deforma la película con el sistema con el que se cuenta. Una vez finalizado el atomizado, las películas tratadas pueden usarse inmediatamente, pues el solvente se vaporiza durante el atomizado.

Las especificaciones técnicas de la atomización usada son:

- Equipo atomizador con boquilla de abanico convencional, ángulo de 120°
- Presión de atomización: 3 bar
- Distancia de atomizado: 15 cm
- Caudal de atomización: 6 mL/minuto
- Temperatura de la corriente de atomización: ambiente

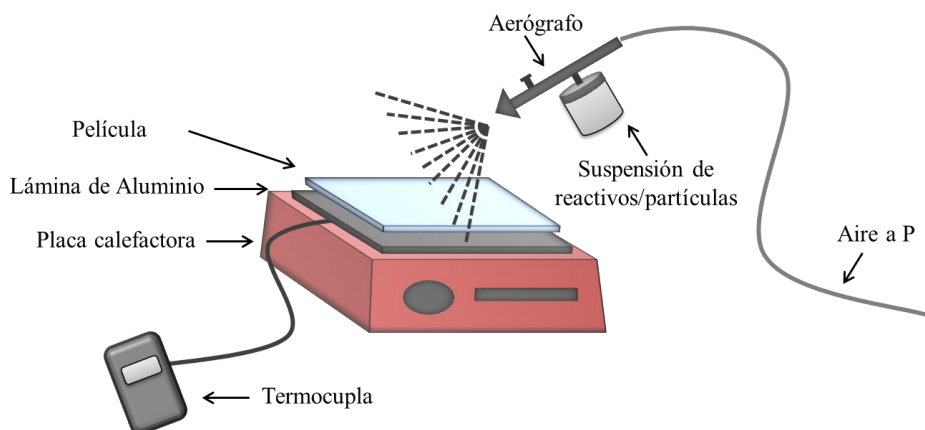
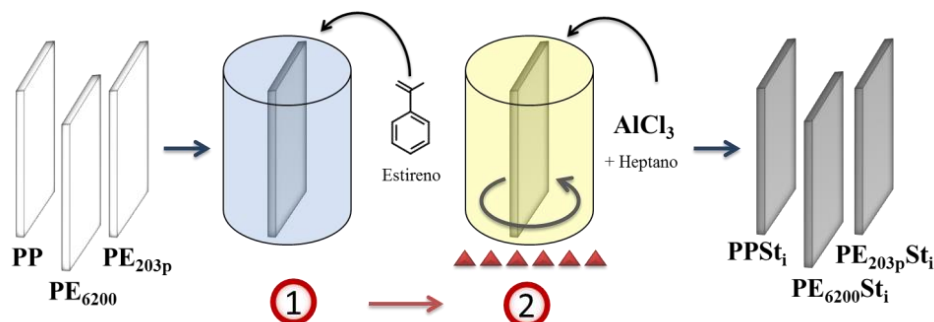


Figura 3.14. Esquema del sistema experimental de modificación por atomizado.

Los detalles particulares de cada experimento de modificación y las condiciones específicas se resumen en las **Tablas 3.22 a 3.35**.

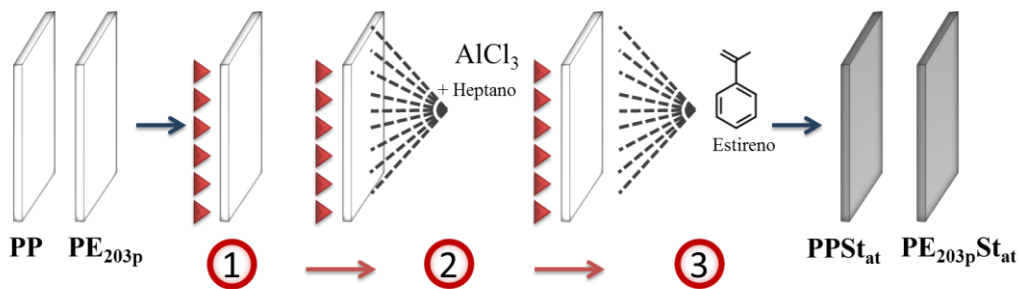
Tabla 3.22. Resumen y condiciones experimentales de las reacciones de injerto de estireno.

Método por inmersión:



Películas	PP; PE₆₂₀₀ y PE_{203p} de 45cm ² (9x5 cm)		
Etapa	1 Impregnación con estireno	2 Agregado del catalizador en suspensión con heptano bajo calefacción y agitación continua	
Reactivos	Estireno	AlCl ₃	Heptano
Cantidad	Cantidad necesaria para cubrir las películas	mg	mg/mL
		400 700	3 3
Temperatura [°C]	Ambiente	PP: 95 PE₆₂₀₀: 80 PE_{203p}: 65 Y 75	
Tiempo[<i>min</i>]	300	8	

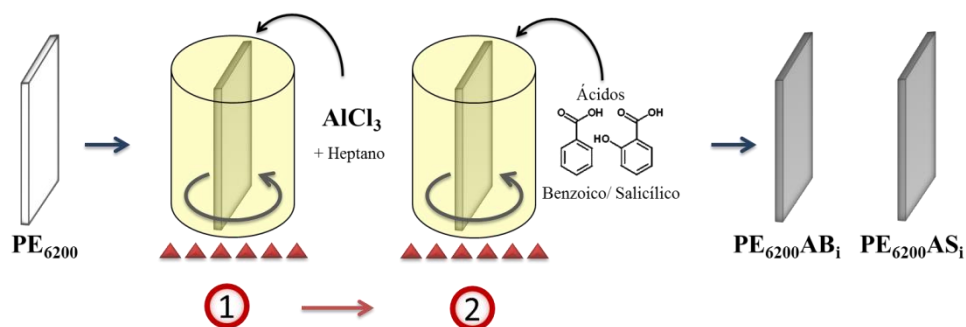
Método de atomizado:



Películas	PP y PE_{203p} de 100 cm ² (10x10 cm)			
Etapa	1 Calefaccionado de la película	2 Atomizado de una suspensión de AlCl ₃ en heptano		3 Atomizado del estireno
Reactivos	-	AlCl ₃	Heptano	Estireno
Cantidad	-	mg	mg/mL	mL
		155	6	25
Temperatura [°C]	Desde T ambiente hasta 110	110		110
Tiempo [<i>min</i>]	5 a 10	4		4

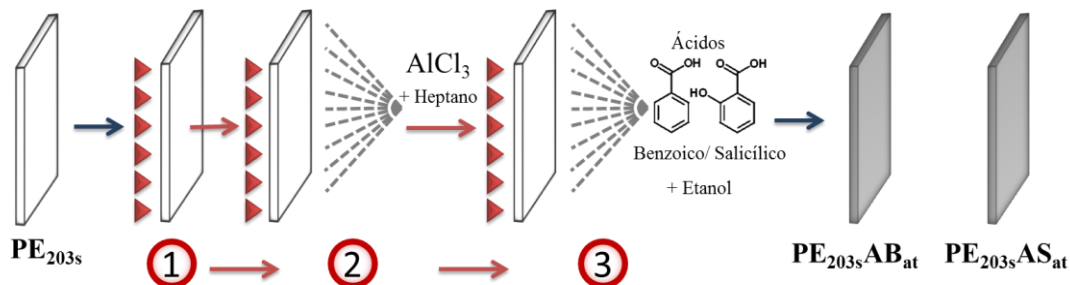
Tabla 3.23. Resumen y condiciones experimentales de las reacciones de injerto de AB y AS.

Método por inmersión:



Películas	PE ₆₂₀₀ de 45 cm ² (9x5 cm)					
Etapas	① Agregado del catalizador en suspensión con heptano bajo calefacción y agitación continua			② Incorporación del AB o el AS manteniendo la calefacción y la agitación de suspensión.		
Reactivos	AlCl ₃		Heptano	AB		AS
Cantidad	mg	mg/mL	mL	mg	mg/mL	mg
	1150	3	350	1150	3	1150
Temperatura [°C]	80			80		
Tiempo [min]	3			8		

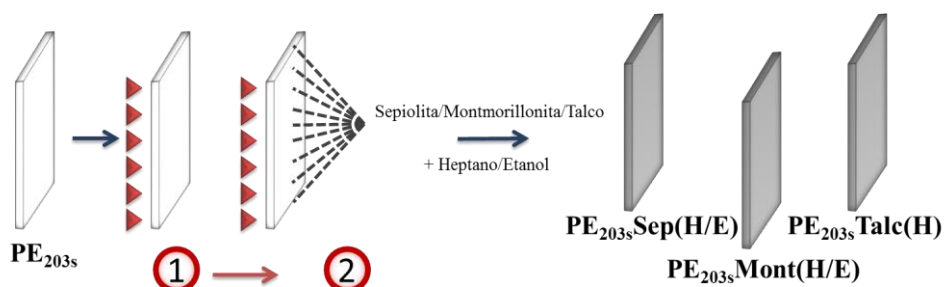
Método de atomizado:



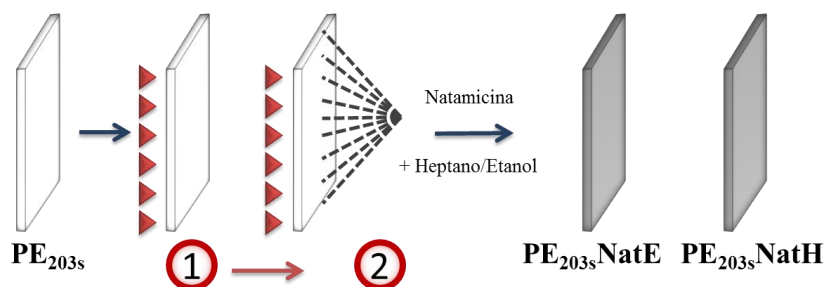
Películas	PE _{203s} de 225 cm ² (15x15 cm)					
Etapas	① Calefaccionado de la película		② Atomizado de una suspensión de AlCl ₃ en heptano		③ Atomizado de una solución de AB o AS en etanol	
Reactivos			AlCl ₃	Heptano	AB/AS	
Cantidad			mg	mg/mL	mg	mg/mL
			300	12	1000	40
			150	6		
			077	3		
Temperatura [°C]	T ambiente-110		110		110	
Tiempo [min]	5 a 10		4		4	

Tabla 3.24. Resumen y condiciones experimentales de los recubrimientos con partículas.

Método de atomizado:



Películas	PE _{203s} de 225 cm ² (15x15 cm)									
Etapas	1 Calefacción de la película			2 Atomizado de los filosilicatos en suspensión con heptano o etanol						
Solventes	-			Heptano (H): 25mL / Etanol (E): 25mL						
Minerales				Sepiolita		Talco		Montmorillonita		
Cantidad	mg		mg/mL		mg/mL		mg		mg/mL	
			H		E		H		H	
	150		6		6		150		6	
	50		2		2		-		-	
	10		0.4		0.4		-		-	
5		-		0.2		-		5		
Temperatura [°C]	25 a 110			110						
Tiempo [min]	5 a 10			4						

Tabla 3.25. Resumen y condiciones experimentales de los recubrimiento con natamicina.**Método de atomizado:**

Películas	PE_{203s} de 225 cm ² (15x15 cm)		
Etapas	1 Calefacción de la película	2 Atomizado de natamicina en suspensión en heptano o etanol	
Solventes	-	Heptano (H): 20 mL / Etanol (E): 20 mL	
Cantidad	mg	mg/mL H	mg/mL E
	400	20	20
	100	5	5
	50	2.5	-
	40	2	-
	30	1.5	-
	20	1	-
	10	0.5	-
5	0.25	-	
3	0.15	-	
Temperatura [°C]	25 a 110	110	
Tiempo [min]	5 a 10	4	

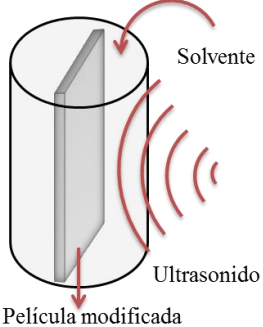
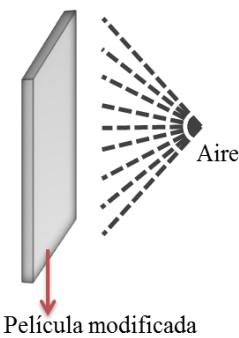
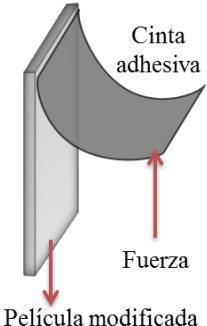
3.2.3. Experimentos de extracción. Verificación de la ocurrencia de la reacción y/o eficiencia del pegado

Con el objeto de extraer, de las películas modificadas, todo el material que no se encuentre suficientemente injertado, fijado, o adherido a la matriz polimérica, se efectúan experimentos de “lavado” sobre las mismas tratándolas en condiciones “adversas”. En el caso de las películas modificadas por reacción química, el proceso “lavado” consiste en la extracción, las películas con solventes afines que solubilizan a los reactivos utilizados. De esta manera se asegura que lo que queda sobre las películas está “químicamente” pegado a las mismas.

Los “lavados” aplicados a las películas recubiertas con partículas y/o natamicina, son tratamientos abrasivos, que permiten limpiar el “excedente” de material incorporado a la superficie y además, obtener una idea de la magnitud de las fuerzas de adhesión de las partículas a la matriz. Se llevan a cabo tres tipos de tratamientos: con solvente y ultrasonido, con aire a

presión y por arrancado con cinta adhesiva. La descripción y las especificaciones de cada uno, se resumen en la **Tabla 3.26**.

Tabla 3.26. Resumen de los métodos de lavado de las películas modificadas.

Esquema	Descripción				
Ultrasonido + solvente					
 <p>Solvente</p> <p>Ultrasonido</p> <p>Película modificada</p>	<p>Las películas modificadas se sumergen en un recipiente conteniendo el solvente respectivo, el cual se introduce en un baño ultrasónico. Para las películas modificadas por reacción, se utilizan solventes en los que los reactivos de injerto son solubles y en el caso de los recubrimientos se utiliza agua, como medio abrasivo más común respecto del uso final para el que se desarrollan las películas.</p>				
	Especificaciones				
	Películas	PPSt_i PE₆₂₀₀St_i PE_{203p}St_i PPSt_{at} PE_{203p}St_{at}	PE₆₂₀₀AB PE₆₂₀₀AS PE_{203S}AB PE_{203S}AS	PE_{203s}SepH/E PE_{203s}MontH/E PE_{203s}Talc	PE_{203s}NatE PE_{203s}NatH
	Solventes	THF	Etanol	Agua	
	Tiempo	2 hs			
	Temperatura	ambiente			
Barrido con aire a presión					
 <p>Aire</p> <p>Película modificada</p>	<p>Las películas recubiertas se fijan a una superficie desde sus extremos y se las someten a una corriente de aire a alta presión. Para dispersar dicha corriente sobre la superficie modificada de las películas, se utiliza el aerógrafo utilizado para la atomización pero con sólo aire, moviéndolo de forma tal que el aire recorre toda la superficie.</p>				
	Especificaciones				
	Películas	PE_{203s}Sep PE_{203s}Mont PE_{203s}Talc	PE_{203s}NatE PE_{203s}NatH		
	Presión de aire	5 bar			
	Tiempo	5 minutos			
Temperatura	ambiente				
Ensayo con cinta adhesiva					
 <p>Cinta adhesiva</p> <p>Fuerza</p> <p>Película modificada</p>	<p>Sobre la superficie de las películas recubiertas con natamicina, se pega una cinta adhesiva de papel, se frota por encima de esta para asegurar el contacto entre ambas caras y se retira la cinta con un movimiento brusco.</p>				
	Especificaciones				
	Películas	PE_{203s}NatE PE_{203s}NatH			
	Tiempo	instantáneo			
Temperatura	ambiente				

3.2.4 Experimentos de impregnación con agentes activos líquidos

La incorporación de los agentes activos a las películas modificadas, se realiza en dos pasos:

- ① *Impregnación*: se lleva a cabo sumergiendo las películas en un recipiente cerrado y oscuro conteniendo cada uno de los agentes activos, todos ellos líquidos. Se lo deja el tiempo necesario para asegurar la saturación.
- ② *Ecurrido*: se “seca” el excedente del agente activo con un papel tissue, presionando suavemente ambas caras de las películas.

En la **Fig. 3.15** se muestra un esquema de la incorporación de agente activo, en tanto que en la **Tabla 3.27** se resumen las condiciones de la misma con la nomenclatura usada. Se utilizaron cuatro agentes activos impregnando cinco películas diferentes, por lo que se obtuvieron doce películas impregnadas para caracterizar. En la **Fig. 3.16**, se muestra un esquema de todas las incorporaciones de agente de activo que se realizan, diferenciando las películas tratadas en cada caso.

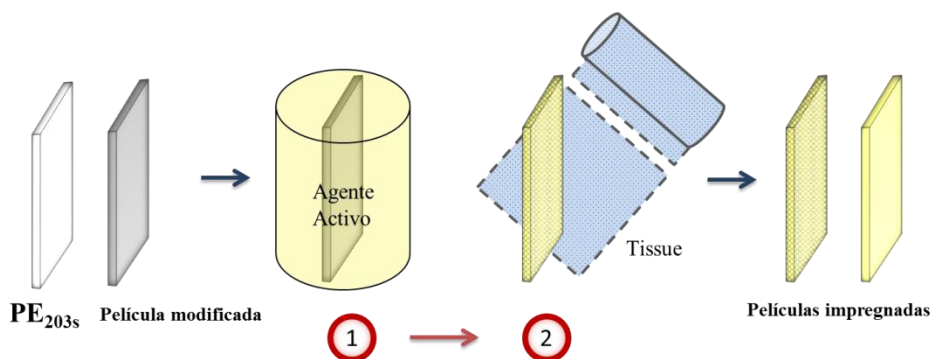


Figura 3.15. Diagrama de flujo de la incorporación del agente activo.

Tabla 3.27. Especificaciones de las condiciones de incorporación de los agentes activos.

Películas	PE _{203s} PE _{203s} AB _{at-lav} PE _{203s} Sep	PE _{203s} PE _{203s} AB _{at-lav} PE _{203s} Sep PE _{203s} Mont PE _{203s} Talc	PE _{203s} PE _{203s} Sep	PE _{203s} PE _{203s} AB _{at-lav} PE _{203s} Sep
Agentes activos	Aceite esencial de limón	Carbendazim + Tiram	Carvacrol	Ácido nonanoico
Concentración	Puro	75% en agua	Puro	Puro
Tiempo	5 horas			
Temperatura	ambiente			

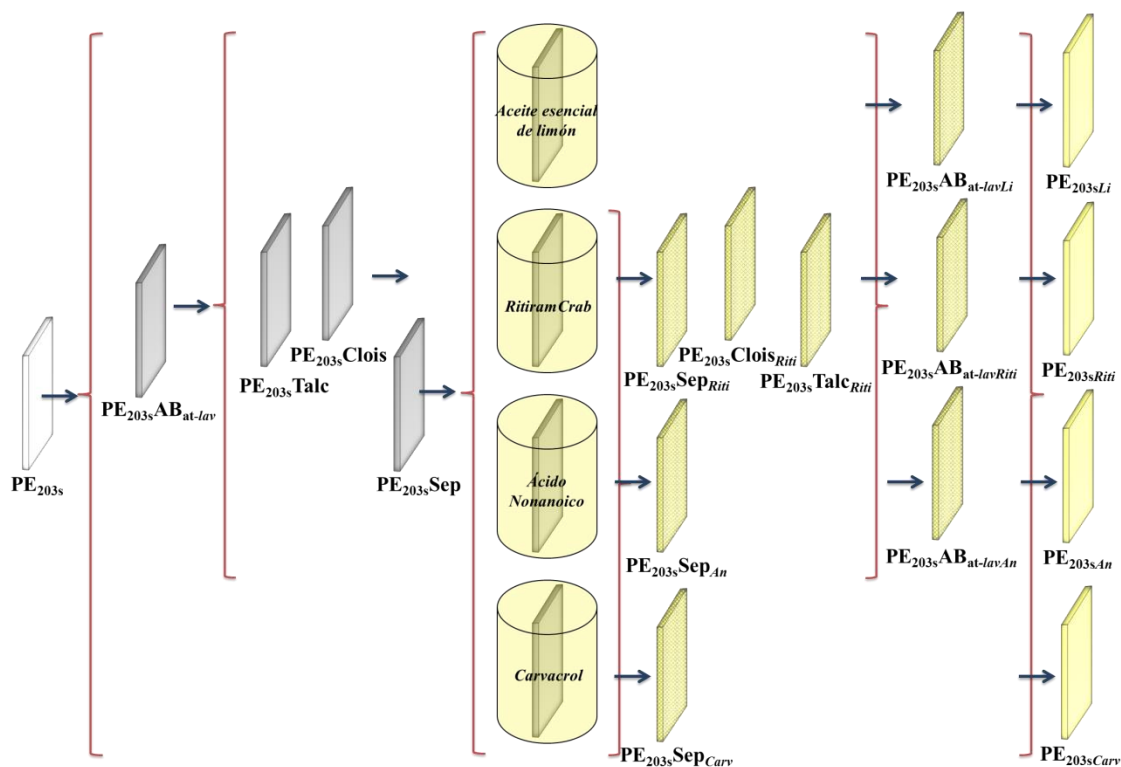


Figura 3.16. Esquema diferenciado de la incorporación de agentes activos con la nomenclatura correspondiente.

3.2.5 Experimentos complementarios

Con el objeto de analizar el efecto independiente de los pasos intermedios en la modificación por atomizado, se llevan a cabo dos tipos de tratamiento: *Tratamiento con calor* (paso ①), y *Tratamiento con calor y atomizado con solventes* (paso ① + ②). Estos experimentos se esquematizan en la Fig. 3.17 y se detallan en la Tabla 3.28. El primero de ellos, consiste en calefaccionar las películas hasta las condiciones finales respetando tiempo y temperatura empleados durante la modificación. El segundo, consta de dos etapas, la inicial es igual al experimento anterior, en tanto que la segunda es el atomizado del solvente: heptano o etanol en las mismas condiciones que las utilizadas durante los experimentos de modificación, con la diferencia de que los solventes se encuentran libres de reactivos o partículas.

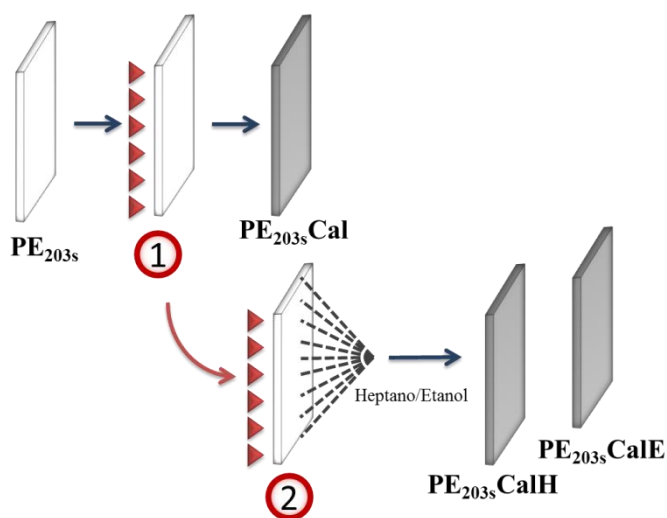


Figura 3.17. Diagrama de flujo del tratamiento térmico y atomizado con solventes.

Tabla 3.28. Especificaciones del tratamiento térmico y atomizado con solventes.

Películas	PE _{203s}	
Etapas experimental/ descripción	① Calefaccionado de la película	② Atomizado de heptano o etanol
Tiempo [min]	5-10	4-10
Temperatura [°C]	25°C a 130°C	130°C

3.2.6 Preparación de películas multicapa

La preparación de las películas multicapas con recubrimientos de partículas minerales intercaladas entre las capas de PE consiste en el “apilado” de dos a tres películas modificadas o no y según se quiera preparar películas bicapa o tricapa. Este conjunto de películas se colocan entre láminas de polietilentereftalato (Mylar), y estas a su vez, entre dos placas de aluminio o cobre. Este sistema se mantiene en posición nivelada y sin peso agregado, dentro de una estufa con circulación de aire a temperatura constante. En la **Fig. 3.18** se muestra un esquemáticamente la preparación de las películas y en la **Tabla 3.29** las condiciones de preparación.

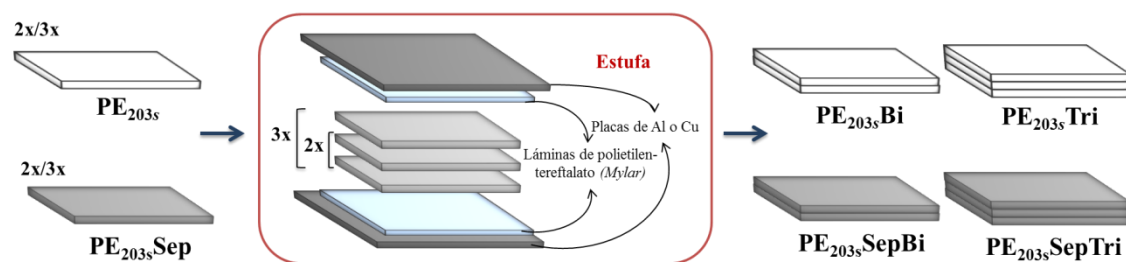


Figura 3.18. Diagrama de flujo del preparado de películas multicapa.

Tabla 3.29. Condiciones utilizadas en la preparación de películas multicapa.

Tiempo [h]	5			
Temperatura [°C]	140-150			
Presión	Sin peso agregado			
Películas	PE_{203s}		PE_{203sSep}	
Numero de capas	2	3	2	3
Películas multicapas	PE _{203sBi}	PE _{203sTri}	PE _{203sSepBi}	PE _{203sSepTri}
Espesores promedio [μm]	217 \pm 29	348 \pm 40	257 \pm 11	362 \pm 25

3.3. Caracterización

Se utilizaron diversas técnicas para caracterizar los materiales, evaluar la efectividad de las modificaciones superficiales y sus efectos sobre las propiedades finales de las películas. En esta sección se describe la metodología de caracterización utilizada y las condiciones operativas, en tanto que los fundamentos teóricos de las mismas se describen sintéticamente en el anexo.

En la **Tabla 3.30** se resumen las técnicas específicas con que se caracterizaron los materiales de partida. Se separa por tipo de técnica, incluyendo el objetivo de la misma, el equipo utilizado, las condiciones y comentarios específicos pertinentes en cada caso. Cabe destacar que también se caracterizaron por FTIR, lo que permitió precisar su estructura química mediante la asignación de las principales bandas de absorción a los grupos químicos correspondientes en cada caso. Estos espectros se constituyeron en parámetros de comparación durante el análisis de las películas modificadas. Las condiciones se especifican más adelante

Tabla 3.30. Caracterización efectuada sobre los materiales de partida.

Material	Polímeros: PE₆₂₀₀, PE₂₀₃ y PP	
Determinación	Curva de distribución de pesos moleculares y valores promedios, Mn, Mw y PD	
Técnica	Cromatografía por permeación de geles (GPC)	
Equipo	<i>GPC Waters Scientific modelo 150-CV</i>	
Condiciones	Temperatura: 130°C; Solvente: 1,2,4 triclorobenceno (0.012% BHT); Caudal: 1 mL/min; Columnas: PolymerLaboratories 20 µm (PLGel) Mixed-A x 3; Patrón: PS 980-7.5x10 ⁶	
Determinación	Temperaturas y entalpías de cristalización y fusión, y porcentaje de cristalinidad	
Técnica	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*	
Equipo	<i>Calorímetro Perkin Elmer Pyris I</i>	
Condiciones	Con el fin de borrar la historia térmica de las muestras, se realizó un barrido inicial desde 30°C hasta 220°C, con una rampa de temperatura de 10°C/min. Posteriormente, las muestras se enfriaron a 30°C y nuevamente se realizó el calentamiento hasta 220°C, conservando en ambos pasos la misma velocidad de enfriamiento/calentamiento.	
Material	Partículas minerales: Sepiolita, Montmorillonita y Talco	
Determinación	Cristalográfica	
Técnica	Difracción de Rayos X (DRX)	
Equipo	<i>Phillips PW1710 Based con ánodo de cobre con monocromador curvo de grafito</i>	
Condiciones	Se usó radiación de CuK α ($\lambda=1,54^\circ$), voltaje de 45 Kv y corriente de filamento de 30 mAmp. Los valores de 2θ abarcaron de 3° hasta 60°.	
Determinación	Tamaño de partícula [Hegel, et al., 2014]	
Técnica	Microscopía electrónica de Barrido (SEM) / Procesamiento de imágenes	
Equipo	<i>Microscopio: Jeol 35 CF</i>	<i>Programa: AnalySIS2.1 (Soft-imaging - GmbH)</i>
Condiciones	Las muestras fueron previamente metalizadas con Au en un sputtercoater (<i>Pelco 91000</i>). El microscopio se operó a 15kV.	Para obtener las curvas de distribución de tamaños se analizaron de 200 a 500 partículas por muestra.

*Esta caracterización también se realizó sobre las películas de homopolímeros y modificadas, sin embargo no se muestran las curvas obtenidas, por no variar considerablemente respecto de las curvas de las materias primas, sino que se menciona la conclusión obtenida de las mismas.

Con el fin de verificar el éxito de las modificaciones propuestas y el efecto de los distintos tratamientos efectuados sobre el material de partida, se analizan los materiales obtenidos en las diferentes etapas experimentales. En la **Tabla 3.31** se las resume destacando el tipo de análisis realizado en cada una.

Tabla 3.31. Resumen de las etapas analizadas.

Etapas experimentales	Descripción	Caracterización	Ensayos de actividad
1-Preparación de las películas	Sección 3.2.1	X	
2- Experimentos iniciales	Capítulo 4	X	
3- Experimentos de modificación	Sección 3.2.2	X	X
4- Lavados	Sección 3.2.3	X	X
5- Impregnación con agentes activos	Sección 3.2.4		X
6- Experimentos complementarios	Sección 3.2.5	X	
7- Preparado de películas multicapa	Sección 3.2.6	X	

La metodología de caracterización para la determinación de la ocurrencia de las reacciones de injerto y/o para el análisis de la calidad de la cobertura de los recubrimientos de las películas modificadas involucra un análisis comparativo previa remoción (lavado) de todos los reactivos "físicamente" adheridos (para las reacciones de injerto) o de las partículas no pegadas para los recubrimientos. Así, los resultados de las modificaciones de las películas, se analizan, en todos los casos, comparando los resultados de la caracterización de las películas base (material de partida – blanco), las películas modificadas y las modificadas que han sido sometidas a los tratamientos de lavados. Las técnicas, equipos y condiciones de caracterización se resumen en la **Tabla 3.32**.

Las propiedades finales de las películas modificadas que se evaluaron son las que se desea modificar como la actividad superficial y las que se deberían conservar como la performance mecánica. Todos los ensayos efectuados, la técnica específica utilizada el equipo y condiciones se listan en la **Tabla 3.33**. La superficie de las películas es la interface en que estas interactúan con otras sustancias y es aquí donde gobiernan las propiedades relacionadas con la actividad superficial. Los ensayos de ángulo de contacto y de energía de superficie, permiten inferir si hubo un cambio en la actividad específica de la superficie a causa de la modificación.

Para testear el desempeño en aplicaciones específicas para las cuales se orienta el desarrollo de los materiales de esta tesis, se determinan cambios en:

- pintabilidad, de manera preliminar utilizando pintura al agua y acrílica, y
- tinción con colorantes, utilizando azul de metileno,
- propiedades antimicrobianas:
 - antibacterianas frente a *Escherichia coli* y *Staphiloccocus aureus*
 - antifúngicas frente a *Aspergillus niger*

- -capacidad de retención y liberación de aromas, utilizando aceite esencial de limón como aroma modelo.

Estas técnicas se emplean para testear el desempeño de las películas modificadas como materiales activos en sí mismos o como vehículos de determinados agentes activos. Paralelamente, se testean: las propiedades mecánicas (ensayo de tracción), las propiedades ópticas y las de difusión de O₂ y vapor de H₂O, con el objeto de verificar que no se alteren en perjudicialmente.

Tabla 3.32. Análisis de la ocurrencia de las reacciones de injerto y/o de la calidad de la cobertura de los recubrimientos.

Determinación	Química Estructural - Identificación de grupos		
Técnica	Espectroscopia Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)		
Equipo	<i>FTIR-Nexus</i>	<i>Micro FTIR-ATR ThermoNicolet Continuum</i> Equipo de FTIR con microscopio óptico acoplado.	
Modo	Transmisión	Transmisión	Reflexión – ATR
Tipo de muestras	Películas transparentes; Pastillas de KBr con un 1% de las muestras sólidas o con una gota de muestras líquidas.	Gotas de las muestras líquidas; cortes transversales de muestras en ultramicrotomo.	Superficies de películas y de polvos/ partículas.
Condiciones	Resolución de 4 cm ⁻¹ , 10 barridos, Rango de 400 a 4000 cm ⁻¹	Resolución de 4 cm ⁻¹ , 50 barridos, Rango de 400 a 4000 cm ⁻¹	Resolución de 4 cm ⁻¹ , 500 barridos, Rango de 650 a 4000 cm ⁻¹
	Para verificar la repetitividad y uniformidad de los resultados, en cada análisis se tomó un mínimo de 3 espectros por tipo de muestra y en distintas zonas de la misma.		
Determinación	Química – Identificación de compuestos aromáticos		
Técnica	Prueba de identificación de aromáticos de cloroformo y cloruro de aluminio		
Equipo	Insumos: Cloroformo y AlCl ₃ Material de laboratorio: Vasos de precipitados, placa para agitación magnética.		
Condiciones	Temperatura ambiente en agitación continua		
Determinación	Degradación inerte y oxidativa		
Técnica	Análisis Termogravimétrico (TGA)		
Equipo	<i>Termobalanza TGA, TA Instruments</i>		
Condiciones	Calentando desde temperatura ambiente hasta 600°C a razón de 10°C/min en atmósfera inerte		

Tabla 3.32 (continuación). Análisis de la ocurrencia de las reacciones de injerto y/o de la calidad de la cobertura de los recubrimientos.

Determinación	Morfología superficial y análisis elemental
Técnica	Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis de rayos X Dispersivo en Energía (SEM-EDX)
Equipo	<i>SEM JEOL-35 CF equipado con detector de electrones secundarios y sistema de EDX, EDAX DX-4(para detectar elementos desde B hasta U, con una penetración de 1um)</i>
Condiciones	Se tomaron imágenes y, se llevaron a cabo análisis EDX directamente sobre las superficies de frente y de fractura criogénica de cada película (previamente metalizadas con Au en un sputter coater (Pelco91000)).Sobre una misma microárea, dónde se tomó una imagen de SEM, se llevaron a cabo análisis de EDX.
Determinación	Morfológico
Técnica	Microscopía Óptica (MO)
Equipo	<i>Microscopio óptico ZeissPhomi III POL</i>
Condiciones	Se utilizó en modo transmisión y en modo reflexión a diferentes magnificaciones. Las imágenes fueron adquiridas mediante un sistema de cámara conectado en línea al microscopio. Se observaron muestras de películas sin ningún tratamiento especial y también cortes realizados en un ultramicrotomo con N ₂ líquido (<i>Crio-ultramicrotomoLeica</i>).
Determinación	Morfológica
Técnica	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
Equipo	<ul style="list-style-type: none"> • <i>JEOL JSM-35 CF</i> • <i>EVO 40XVP, ZEISS EVO Series Scanning Electron Microscopes,</i>
Condiciones	Las muestras se irradiaron con 15kV y fueron previamente metalizadas con Au en un sputter coater (Pelco91000). Se observaron filosilicatos y películas, sus superficies de frente y, en algunas de ellas, se observaron también las superficies de fractura criogénica (fracturadas bajo N ₂ líquido).
Determinación	Morfológica
Técnica	SEM-Tinción con Rutenio
Equipo	<i>EVO 40XVP, ZEISS EVO Series Scanning Electron Microscopes,</i>
Condiciones	Para el teñido de las muestras se obtuvo RuO ₄ a partir de 0.02g de tricloruro de rutenio (RuCl ₃) con 2 mL de hipoclorito de sodio (NaOCl). La reacción se realizó dentro de un recipiente herméticamente cerrado durante 90 minutos. Las imágenes de las muestras teñidas, se registraron utilizando el haz de electrones secundarios y también retrodifundidos. Las muestras se irradiaron con 15 kV y fueron previamente metalizadas con Au en un sputter coater (Pelco91000).
Determinación	Morfológica, Topográfica y Rugosidad
Técnica	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*
Equipo	<i>Microscopio de Fuerza Atómica multimodo, Nanoscope III, Santa Bárbara, CA.</i>
Condiciones	Usado en modo de contacto estándar con cantiléver y tips integrados de Si ₃ N ₄ de aproximadamente 5nm de alto (<i>Digital Instruments, Santa Bárbara, CA.</i>).

*Caracterización realizada en el laboratorio de Biomecánica de la Universidad de Patras, Grecia, durante una estada de investigación.

Tabla 3.33. Evaluación de las propiedades finales.

Propiedad	Actividad superficial – Interacción interfacial entre una superficie sólida y un líquido	
Técnica	Ángulo de contacto	
	<u>Método directo*</u> - Sistema goniométrico: medidas realizadas sobre la imagen de perfil de la gota	<u>Método indirecto</u> – dimensiones de la gota: medidas realizadas sobre la imagen superior de la gota, asumiendo sección circular de la gota
Equipo	<i>Goniómetro: CAM 100- KSV Instrument Ltd</i>	<i>Microscopio óptico ZeissPhomi III POL</i>
Condiciones	Se midieron más de 20 gotas de 10 µl cada sobre cada tipo de muestra. Se testearon tres líquidos: Agua desionizada (<i>obtenida en el propio laboratorio</i>), glicerol anhidro (<i>ultra Fluka</i>) y di-yodometano (<i>99% de Merck</i>).	Se midieron más de 50 gotas sobre cada muestra de 0.2 µl de agua bidestilada.
	En ambos métodos las mediciones se realizaron apenas luego de depositar la gota en la superficie. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.	

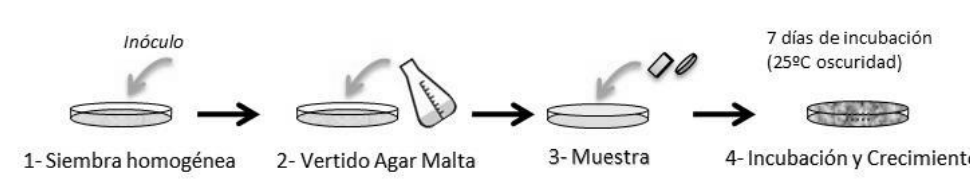
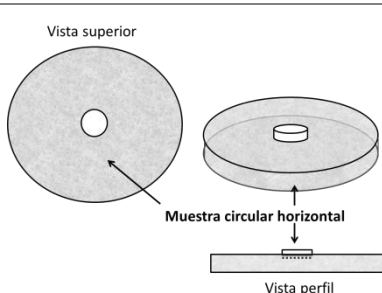
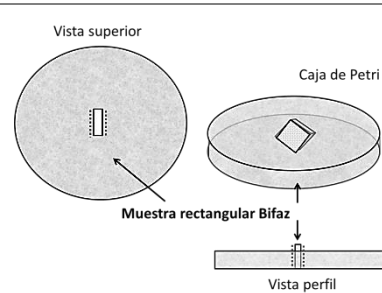
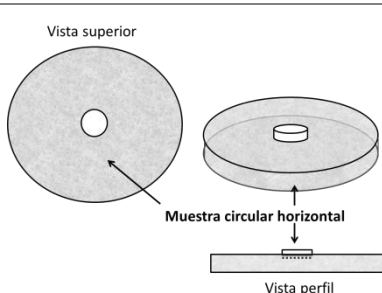
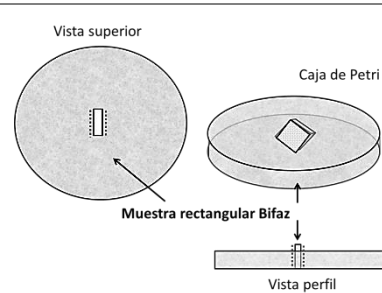
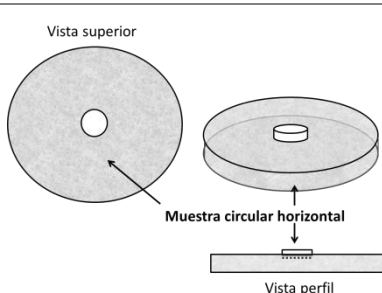
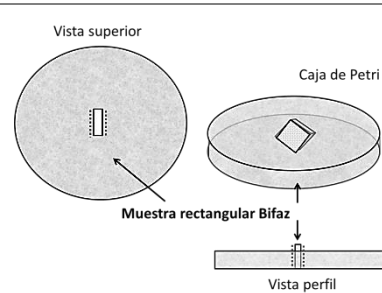
Propiedad	Actividad superficial –Energía de superficie	
Técnica	Cálculo de la Energía de superficie a partir de las medidas de ángulo de contacto*	
Equipo	<i>KSV 100 software (KSV Instrument Ltd)</i>	
Condiciones	Se utilizaron los datos de ángulo de contacto obtenidos por el método directo y con los tres líquidos usados. Los parámetros calculados son: <ul style="list-style-type: none"> • Componente dispersiva del cálculo de la energía superficial γ_s^d [mJ/m] • Componente polar del cálculo de la energía superficial γ_s^p [mJ/m] • Energía superficial total γ_s^t [mJ/m] • Energía crítica de superficie γ_c [mJ/m] Se utilizó el método OWRK [Owens & Wendt, 1969]. Las ecuaciones básicas empleadas para el cálculo de los parámetros de energía libre de superficie se encuentran en el Anexo.	

Propiedad	Pintabilidad	
Técnica	Pintado de la superficie de películas con pintura al agua (témpera) y acrílico	
Equipo	Insumos: Pintura al agua (tempera) color rojo y pintura acrílica color azul, agua Otros: esponja, cámara fotográfica digital	
Condiciones	La pintura se esparció con una esponja procurando obtener una superficie con un cubrimiento lo más homogéneo posible. Se realizó una inspección visual exhaustiva de las superficies de las películas pintadas y se fotografiaron con cámara digital.	

Propiedad	Capacidad de teñido con colorantes	
Técnica	Teñido con azul de metileno	
Equipo	Insumos: Azul de metileno grado reactivo analítico de <i>Anedra</i> y agua Material de laboratorio	
Condiciones	Las películas se sumergen en una solución concentrada de azul de metileno y luego de 1 día se retiran, secan rápidamente con papel tissue y se dejan bajo campana hasta el día siguiente. Las películas teñidas se inspeccionan visualmente y se fotografían con cámara digital.	

*Ensayos realizados en el laboratorio de Biomecánica de la Universidad de Patras, Grecia.

Tabla 3.33 (continuación). Evaluación de las propiedades finales.

Propiedad	Actividad antimicrobiana (antifúngica frente a <i>Aspergillus niger</i> . y antibacterianas frente a <i>Escherichia Coli</i> y <i>Staphilococcus aureus</i>)				
Técnica	Bioensayo*: método de difusión en agar, (evaluación del halo de inhibición)				
Equipo	Insumos: Cepa de <i>Aspergillus niger Sp.</i> , <i>Escherichia coli</i> , y <i>Staphilococcus aureus</i> , agar malta (para inóculo fúngico), Plate Count Agar –Merck (inóculo bacteriano), cápsulas de Petri, otros. Equipos: Estufa de incubación, Autoclave				
Condiciones	<p><u>Inóculo Fúngico:</u> <i>Aspergillus niger Sp.</i> <u>Inóculo Bacteriano:</u> <i>Escherichia coli</i>, y <i>Staphilococcus aureus</i></p> <p>El inóculo se siembra por vertido con agar malta. Luego, las muestras se colocan en la placa sembrada y se incuban 7 días a 25°C, en oscuridad. El ensayo se puede resumir en 4 pasos, que se esquematizan en la siguiente figura:</p>  <p>Las muestras a testear se colocaron de dos formas distintas en la placa de Petri:</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="text-align: center;">  <p>Muestra circular horizontal</p> </td> <td style="text-align: center;">  <p>Muestra rectangular Bifaz</p> </td> </tr> <tr> <td> <p><i>Forma convencional:</i> preferentemente, la muestra a testear se recorta en forma circular. La cara modificada se ubica hacia abajo, en contacto directo con el agar.</p> </td> <td> <p><i>Forma vertical:</i> se recortan dos porciones rectangulares de muestra y con cinta bifaz se adhieren a un cubre objetos con la cara modificada orientada hacia el exterior, en contacto con el agar.</p> </td> </tr> </table> <p>Cada ensayo se realizó por triplicado y se midieron los halos de inhibición utilizando un calibre.</p>	 <p>Muestra circular horizontal</p>	 <p>Muestra rectangular Bifaz</p>	<p><i>Forma convencional:</i> preferentemente, la muestra a testear se recorta en forma circular. La cara modificada se ubica hacia abajo, en contacto directo con el agar.</p>	<p><i>Forma vertical:</i> se recortan dos porciones rectangulares de muestra y con cinta bifaz se adhieren a un cubre objetos con la cara modificada orientada hacia el exterior, en contacto con el agar.</p>
 <p>Muestra circular horizontal</p>	 <p>Muestra rectangular Bifaz</p>				
<p><i>Forma convencional:</i> preferentemente, la muestra a testear se recorta en forma circular. La cara modificada se ubica hacia abajo, en contacto directo con el agar.</p>	<p><i>Forma vertical:</i> se recortan dos porciones rectangulares de muestra y con cinta bifaz se adhieren a un cubre objetos con la cara modificada orientada hacia el exterior, en contacto con el agar.</p>				
Propiedad	Retención de aromas				
Técnica	FTIR in-situ [Cava, et. al, 2004]				
Equipo	<i>Espectrómetro Nicolet 520-FTIR</i>				
Condiciones	<p>Porciones de película, se mantuvieron sumergidas en aceite esencial de limón, 7 días a temperatura ambiente dentro de un recipiente cerrado color caramelo (en ensayos anteriores se verificó que en estas condiciones se logra el equilibrio). Luego, se retiraron del frasco y con papel tissue se removió el exceso de aceite (considerado a éste como tiempo cero de desorción) e inmediatamente se colocaron en la cámara de FTIR en corriente constante de N₂.</p> <p>Se tomaron espectros cada 5 minutos durante 2 horas. Como medida de la cantidad desorbida se eligió la banda de limoneno ubicada a 888cm⁻¹ y se calculó At/Ae, donde At es la absorbancia a tiempo t y Ae, la absorbancia a saturación o equilibrio (considerada a tiempo cero), para todos los intervalos de tiempo.</p>				

*Ensayos realizados con colaboración del Laboratorio de Estudios Básicos y Biotecnológicos en Algas y Hongos, LEBBAH, CERZOS, CONICET, Bahía Blanca

Tabla 3.33 (continuación). Evaluación de las propiedades finales.

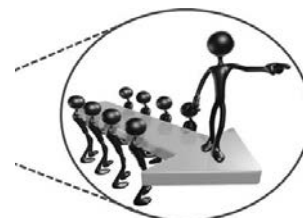
Propiedad	Propiedades ópticas
Técnica	Medición del color y la turbidez
Equipo	<i>Colorímetro Hunter-Lab</i>
Condiciones	Se registraron las coordenadas L, a,b de la escala de color Hunter; la diferencia total de color (ΔE) y la turbidez como % de Haze. Porciones de películas modificadas y sin modificar de distintas zonas se colocaron en el colorímetro para su determinación, colocando la cara modificada siempre en la misma orientación. Se registraron al menos 5 determinaciones por tipo de muestra.
Propiedad	Propiedades mecánicas: curva tracción – deformación
Técnica	Ensayos de tracción
Equipo	<i>Máquina Universal Instron</i>
Condiciones	Temperatura ambiente, con velocidad de estiramiento de 5mm/min sobre muestras rectangulares de 50x10 mm. Se realizaron 10 ensayos por cada muestra. Los datos de cada ensayo se adquirieron y fueron procesados de forma automática por el programa BlueHill, que registra los valores de tensión-deformación y realiza el cálculo de las propiedades. Las propiedades mecánicas determinadas fueron: Módulo Elástico (E), Tensión de Fluencia (σ_y), Tensión de rotura (σ_r) y Elongación a la rotura (ϵ_b).
Propiedad	Propiedades difusivas
Técnica	Ensayo de la permeabilidad al oxígeno
Equipo	<i>Permeador Mocon Ox-Tran 3/21</i>
Condiciones	Siguiendo la norma ASTM 3985, los análisis fueron realizados durante 3 horas a 23°C y 7.6%RH. Las películas se cortaron circularmente y se colocaron entre dos placas de aluminio con un área de exposición a los gases de 5 cm ² . Un sensor coulombimétrico mide la cantidad de oxígeno transmitido.
Propiedad	Propiedades difusivas
Técnica	Ensayo de la permeabilidad al vapor de agua
Equipo	<i>Permeador Mocon Permatran-W 3/33</i>
Condiciones	Siguiendo la norma ASTM F1249-90 los análisis fueron realizados durante 3 horas a 25°C y 50%RH Las películas se cortaron circularmente y se colocaron entre dos placas de aluminio con un área de exposición a los gases de 5 cm ² . Un sensor coulombimétrico mide la cantidad de vapor de agua transmitido.

Capítulo 4

Reacciones de Injerto.

Búsqueda y Validación de las Condiciones Experimentales

En este capítulo se presentan los experimentos iniciales de las modificaciones planteadas. Se presenta una breve descripción de la parte experimental de cada metodología en forma conjunta con el análisis de los resultados. Se estudia el efecto de la interacción entre los distintos componentes del sistema y de las condiciones experimentales a fin de seleccionar las más adecuadas para el éxito de las reacciones propuestas. Básicamente se evalúa la acción del catalizador en los sistemas de reacción y las condiciones de las metodologías, de inmersión y de atomizado.



En la **Fig. 4.1** se resumen esquemáticamente la organización de la información que se presenta en este capítulo, incluyendo metodología, sistemas estudiados y efectos analizados.

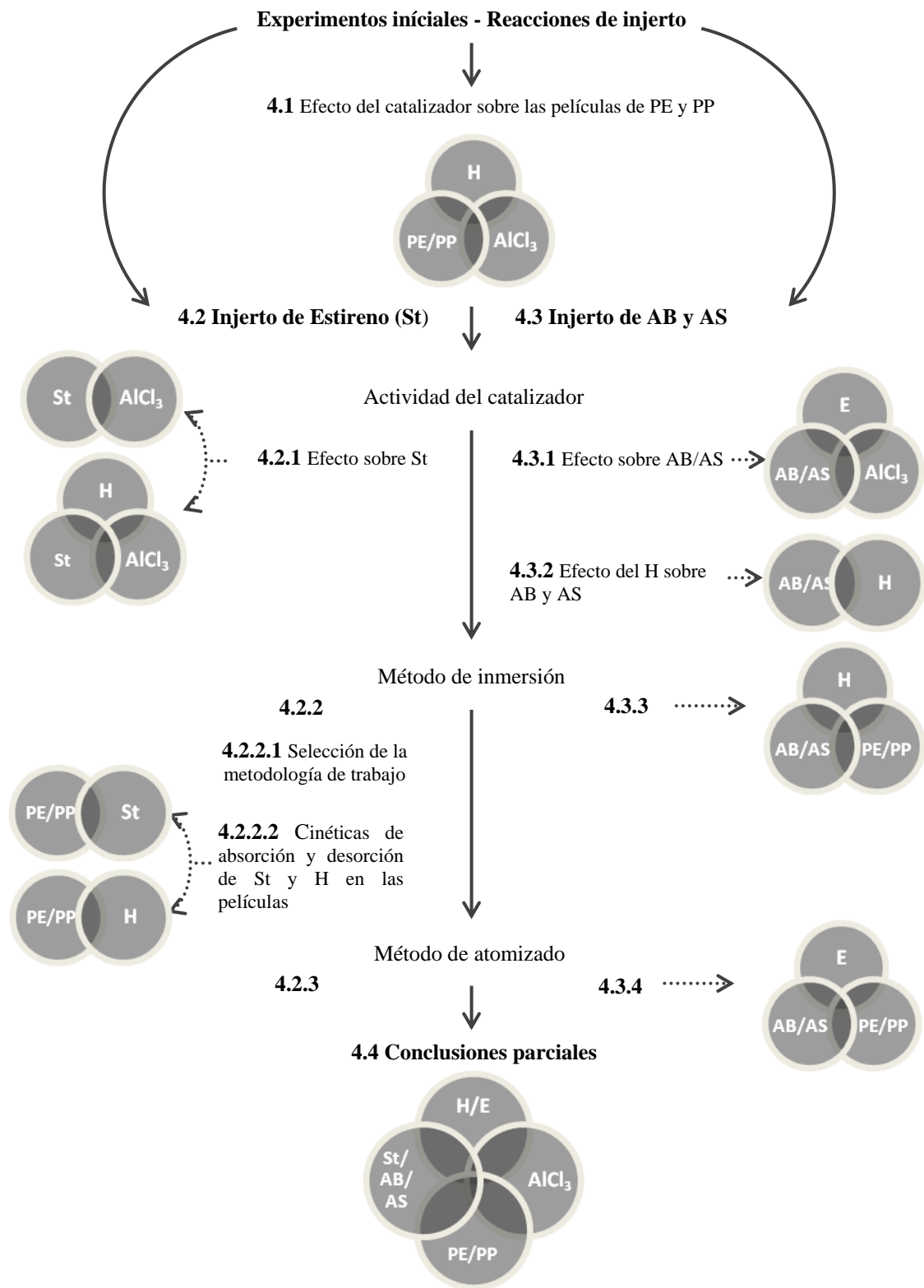


Figura 4.1. Síntesis de los métodos explorados y fenómenos asociados, sus secciones y los sistemas analizados en este capítulo (St: Estireno, H: n-heptano, E: etanol).

4.1 Efecto del catalizador sobre las películas de polietileno y polipropileno

El análisis del efecto de esta etapa individual de reacción sobre las películas de partida, se realiza para:

a) Conocer las consecuencias del ataque catalítico tales como, posible degradación del polímero, cambios morfológicos en la superficie, alcance y homogeneidad del ataque, etc. Esta información es imprescindible para ajustar las condiciones de reacción pues es objetivo del proyecto conservar las propiedades de la película inicial

b) La obtención y caracterización de las películas atacadas solamente por el catalizador, dado que se utilizarán como "blanco" de comparación en experimentos de reacción posteriores a fin de distinguir efectos del proceso de modificación respecto del producto de reacción.

Por otra parte, como se explica en el Capítulo 3⁴, las películas modificadas por la reacción de injerto de estireno, son sometidas a una extracción con THF a fin de solubilizar y remover el estireno monómero y polimerizado no injertado en la superficie de las películas. Por esta razón, algunas películas atacadas con AlCl_3 también fueron sometidas a este tratamiento, para analizar la posible remoción del catalizador remanente, su efecto y tener otro "blanco de comparación" para el análisis del producto de reacción. Cabe destacar que la cantidad de catalizador usada en estas pruebas es más alta que la sugerida para reacciones análogas pero en otros sistemas reactivos [Diaz, 2004; Martini, 2007]. Esta elección se hizo a fin de tener un parámetro de "máxima agresión" sobre las películas.

Las películas de **PP**; **PE₆₂₀₀** y **PE₂₀₃** se sumergieron en un recipiente conteniendo n-heptano a 80°C con temperatura controlada y agitación continua. Inmediatamente se agregó el catalizador y se lo dejó 10 minutos. Una vez finalizado el experimento, las películas fueron sometidas a evaporación del solvente residual. Sobre una de estas muestras, denominada **PE₆₂₀₀AlCl₃**, se realizó una extracción con THF colocándola en un recipiente conteniendo el solvente a temperatura ambiente manteniéndola bajo ultrasonido durante 2 hs. En la **Fig.4.2** se resume el experimento descrito anteriormente, en tanto que las condiciones se especifican en la **Tabla 4.1**. La extracción con THF se llevó a cabo bajo ultrasonido a efectos de facilitar la remoción de todos los restos de catalizador o material removible que se haya generado durante la reacción.

⁴Capítulo 3: Experimental. Sección 3.2.3

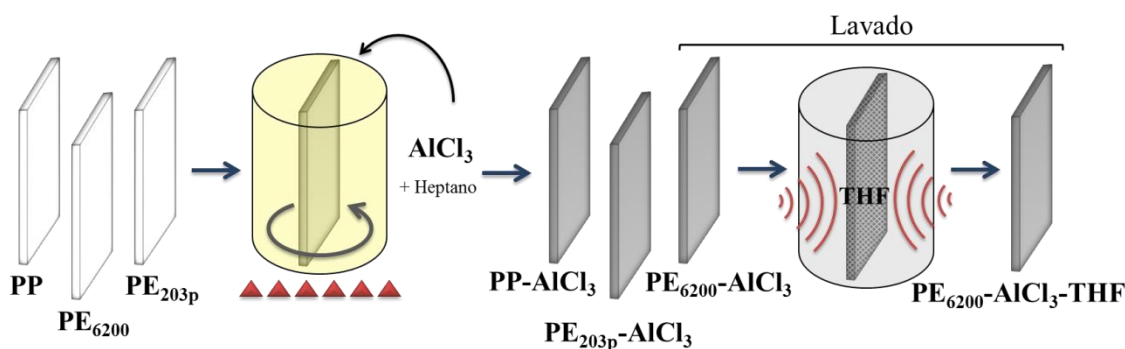


Figura 4.2. Diagrama de Flujo del experimento para analizar el efecto del catalizador sobre las películas bajo estudio.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales del experimento película + catalizador en solución.

Variable	Condiciones		
Películas iniciales	PP; PE ₆₂₀₀ y PE _{203p}		PE ₆₂₀₀ -AlCl ₃
Tamaño de película	45cm ² (9x5 cm)		45cm ² (9x5 cm)
Experimento	1-Agregado de catalizador		2-Extracción
Reactivos	AlCl ₃	Heptano	THF
Cantidad	1000 mg	350 mL	Cantidad necesaria para cubrir las películas
Agitación	Magnética intensa sin vórtice.		Ultrasonido
Temperatura [°C]	PP: 95 PE ₆₂₀₀ : 80 PE _{203p} : 75		Ambiente
Tiempo [min]	8		120
Películas finales	PP-AlCl ₃ ; PE ₆₂₀₀ -AlCl ₃ ; PE _{203p} -AlCl ₃		PE ₆₂₀₀ -AlCl ₃ -THF

Las películas resultantes, se caracterizaron comparativamente por FTIR. El estudio se profundiza sobre las películas de PE, a las que se le analizó además la morfología y el contenido químico-elemental de su superficie por SEM-EDX. En la **Fig. 4.3** se muestran los espectros FTIR de todas las películas de partida y se los compara con los de las atacadas con catalizador (**a: PP** y **PP-AlCl₃**; **b: PE₆₂₀₀** y **PE₆₂₀₀-AlCl₃** y **c: PE₂₀₃** y **PE₂₀₃-AlCl₃**). Se incluye además el espectro del catalizador (**Fig. 4.7d**). Se observa que los espectros de las películas tratadas presentan todas las bandas de los polímeros de partida y nuevas bandas que son atribuibles al AlCl₃. De estas bandas, las más fácilmente identificables son [Riesgraf & May, 1978; McIntyre, et al., 1982; Rabek & Lucki, 1988]:

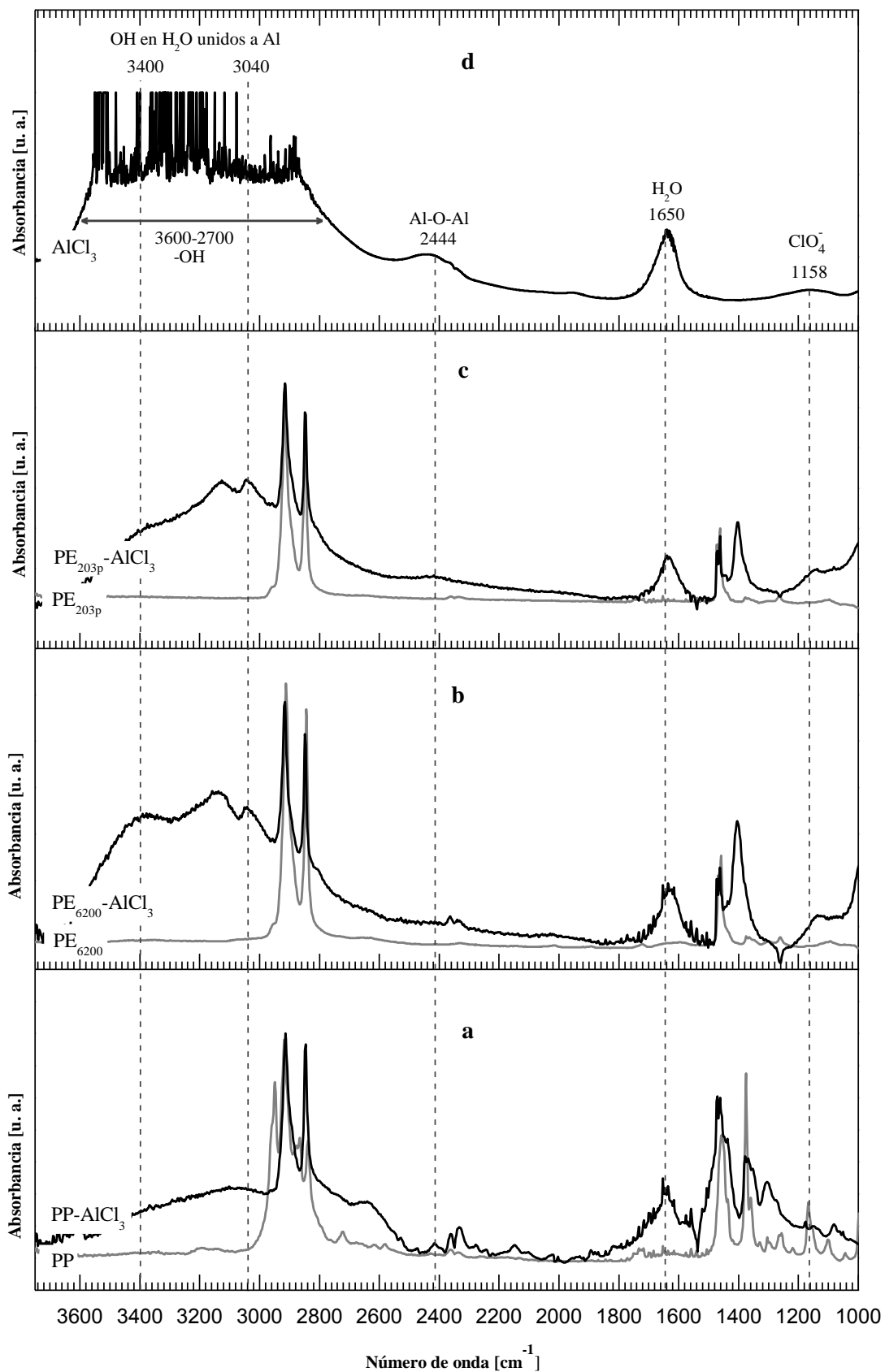


Figura 4.3. Espectros FTIR de los homopolímeros de partida y atacados con el catalizador **a:** PP y PP- AlCl_3 ; **b:** PE_{6200} y $\text{PE}_{6200}-\text{AlCl}_3$, **c:** PE_{203} y $\text{PE}_{203}-\text{AlCl}_3$, y **d:** AlCl_3 .

- 1158 cm^{-1} asignada al grupo ClO_4
- 1650 cm^{-1} característica de H_2O absorbida,
- 2444 cm^{-1} (de menor intensidad e imperceptible en **PE₆₂₀₀-AlCl₃**) propia de vibraciones de tensión antisimétricas de los enlaces Al-O-Al
- 3400 cm^{-1} y 3040 cm^{-1} asignadas al grupo OH de H_2O unidos al Al (H_2O de hidratación).
- grupo de bandas presentes en el rango de 3600 cm^{-1} a 2700 cm^{-1} del grupo OH en H_2O

Particularmente, los espectros de las películas de PE tratadas con AlCl_3 (**PE₆₂₀₀-AlCl₃** y **PE₂₀₃-AlCl₃**), presentan una banda de absorción adicional, ubicada en 1402 cm^{-1} , que puede atribuirse a la reacción del catalizador con aditivos del PE dado que no se encuentra en PP ni tampoco en las películas reaccionadas que se analizan en los siguientes capítulos.

La ocurrencia de oxidación, producto del tratamiento con AlCl_3 se descarta debido a que no se detecta la banda alrededor de 1715 cm^{-1} típica del grupo carbonilo producido por oxidación en PE [Price, et al., 1996; Rasmussen, et al., 1977; Blais, et al., 1974], reafirmando lo concluido en las tesis de Diaz, [2004] y Martini, [2007]. La formación de nuevos óxidos u hidróxidos durante el experimento, también es descartada ya que ninguna de las bandas de absorción observadas en los espectros de las películas **PP-AlCl₃**, **PE₆₂₀₀-AlCl₃** y **PE₂₀₃-AlCl₃**, son atribuibles a óxidos u hidróxidos que involucren elementos del catalizador. Estas observaciones, en conjunto con la identificación de las principales bandas del espectro del AlCl_3 que se presentan sin modificación en los espectros de las películas tratadas, permiten inferir que gran parte del catalizador no ha reaccionado y queda sobre las películas. Los resultados indican que no se ha producido reacción química entre el AlCl_3 y los polímeros de las películas.

En la **Fig. 4.4** se presentan micrografías SEM de la superficie de las películas **PE₆₂₀₀**, **PE₆₂₀₀-AlCl₃** y **PE₆₂₀₀-AlCl₃-THF**, junto con los respectivos espectros EDX. En el espectro de la película de **PE₆₂₀₀** (**Fig. 4.4.a**) sólo se detecta C, el principal elemento constituyente del PE y la superficie se observa lisa. En los espectros de las películas **PE₆₂₀₀-AlCl₃** (**Fig. 4.4.b**) y **PE₆₂₀₀-AlCl₃-THF** (**Fig 4.4.c**) se identifican, además de C, los dos elementos que componen el AlCl_3 , y O, atribuido a restos de agua de hidratación típica de un material higroscópico como el AlCl_3 de partida. Aunque la composición elemental es la misma en ambas películas, la proporción de los elementos varía (intensidad relativa de los picos C a Al/Cl/O invertida). La intensidad del pico correspondiente a Al es la máxima en **PE₆₂₀₀-AlCl₃**, en tanto que en **PE₆₂₀₀-AlCl₃-THF** el pico de máxima intensidad corresponde a C. Con respecto a la morfología, las superficies son análogas dado que presentan irregularidades similares, sin embargo esta superficie parece más "suavizada" en la película **PE₆₂₀₀-AlCl₃** (**Fig. 4.4.b**) que en la **PE₆₂₀₀-AlCl₃-THF**. Además, sobre la película **PE₆₂₀₀-AlCl₃** se observan estructuras globulares irregulares de distinto tamaño, semejantes a aglomerados, dispersas sobre toda la superficie.

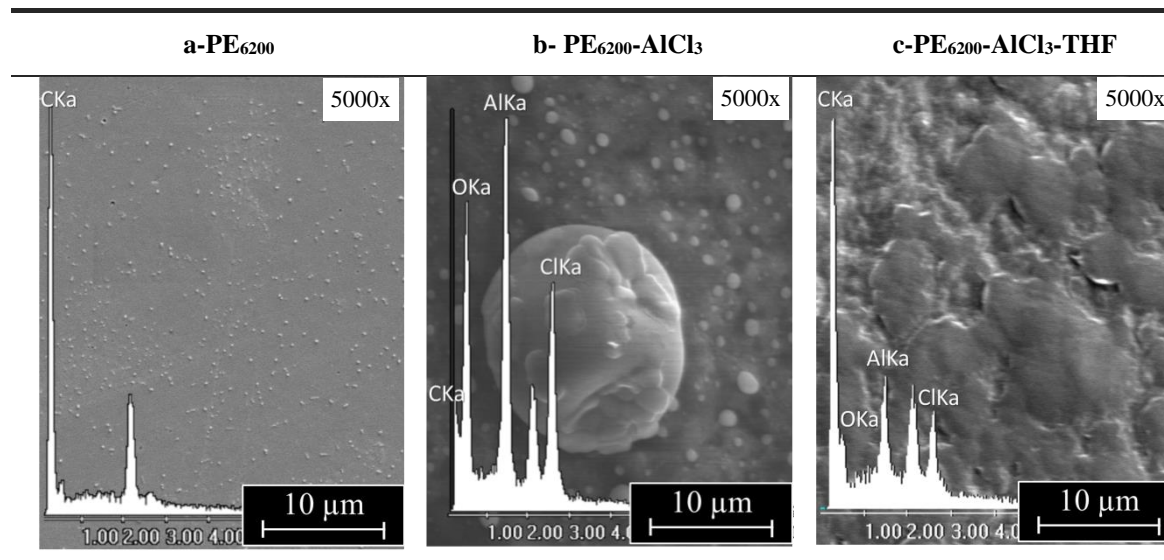


Figura 4.4. Micrografías SEM y espectros EDX de **a:PE₆₂₀₀**; **b: PE₆₂₀₀-AlCl₃** y **c: PE₆₂₀₀-AlCl₃-THF**.

Los espectros EDX de esos glóbulos, realizados sobre los mayores para evitar la detección del fondo polimérico, muestran que sólo contienen Al, Cl y O. En cambio las películas de **PE₆₂₀₀-AlCl₃-THF**, sometidas a extracción, sólo presentan el fondo más irregular y no hay rastros de las estructuras globulares, corroborando que esta capa es de catalizador remanente.

En la **Fig. 4.5** se muestran micrografías SEM de la superficie de las películas de **a-PE_{203p}** (a 2000x) y **b- PE_{203p}-AlCl₃** (a 2000x, 10000 y 17000). Al igual que sobre las películas **PE₆₂₀₀-AlCl₃**, (**Fig 4.4.b**) se observan estructuras globulares de distintos tamaños diseminadas en toda la superficie sobre un fondo irregular. A la mayor magnificación (17000x) se evidencia que cada una de estas estructuras globulares es un aglomerado de estructuras globulares más pequeñas. Es claro que, independientemente del tipo de PE, el ataque es similar en cuanto a productos y homogeneidad. Las muestras de PP no pudieron analizarse por SEM/EDX dado que se cargaban demasiado y las imágenes obtenidas no permitían sacar conclusiones válidas.

El análisis comparativo morfológico-elemental combinado con el químico (FTIR) permite concluir que:

- El ataque del catalizador ha sido homogéneo sobre las superficies analizadas.
- Las películas quedan "recubiertas" por una "capa" homogénea y además quedan estructuras globulares, diseminadas por toda el área analizada. Los glóbulos son removidos por el THF, y a su vez, pareciera disminuir el espesor de la capa, lo que estaría de acuerdo con la menor proporción de elementos del catalizador detectada en el espectro EDX.
- La composición de ambos, capa y glóbulos puede asumirse a catalizador remanente.

Los resultados del análisis de las películas que han sido sometidas al tratamiento con AlCl_3 indican que la cantidad de catalizador utilizada en este ensayo es excesiva. Las bandas del espectro de las películas tratadas atribuidas a grupos de AlCl_3 son mucho más intensas en relación a las de los polímeros de partida y la detección de aglomerados de gran tamaño sobre la superficie de las películas de PE, acusan exceso de AlCl_3 . Sin embargo, no se evidencia alteración química del AlCl_3 que dificulte su poder catalítico durante el tratamiento de agregado del mismo por acción de la temperatura del solvente o de la agitación. Respecto de las matrices poliméricas, se observa una leve variación en la morfología superficial de las películas pero no se ha detectado un efecto de degradación de tipo oxidativa (presencia de carbonilos) aún con las condiciones de catalizador en exceso en las que se ha trabajado. Por otra parte, se verifica un buen alcance y distribución del catalizador sobre las superficies analizadas. Por lo que, en las reacciones de injerto se trabajará a igual temperatura y tiempos pero con una concentración suficiente para la reacción de injerto y menor que la utilizada en este ensayo preliminar, a fin de evitar los excesos y prevenir la degradación superficial.

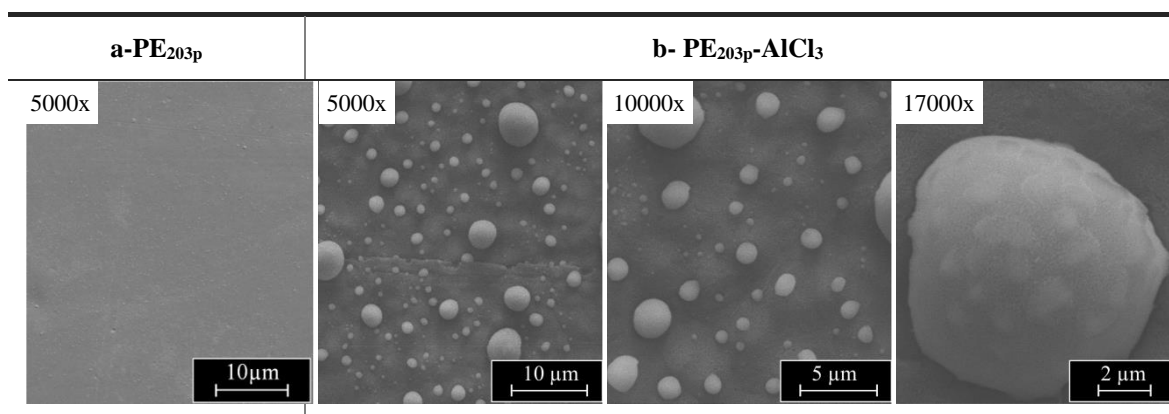


Figura 4.5. Micrográficas SEM de la superficie de las películas de **a: PE_{203p}** y **b: PE_{203p}-AlCl₃**.

4.2 Experimentos iniciales de reacciones de injerto de estireno

4.2.1 Actividad del catalizador. Efecto sobre estireno

Teniendo en cuenta la perspectiva de aplicabilidad industrial que se plantea en esta tesis, se considera que la conservación de la actividad catalítica del AlCl_3 luego de ser almacenado en las mismas condiciones en las que va a ser usado en la reacción, es de suma importancia. A nivel industrial para evitar cortes de producción se supone necesario el almacenaje de cierto stock de catalizador por algún tiempo. Por lo tanto, el tiempo durante el cual se puede conservar el AlCl_3 sin pérdida de actividad influye directamente en la viabilidad del método propuesto a nivel industrial, siendo un fenómeno importante de ser estudiado. Una de las formas de verificar

la actividad del AlCl_3 como catalizador es mediante su capacidad de polimerizar estireno. Esta acción catalítica es ampliamente conocida y utilizada [Wünsch, 2000; Kennedy, 1982; Thomas, 1941] y además es fundamental para el éxito de las reacciones propuestas en esta tesis, en donde no solo se espera el injerto de estireno monómero en PE, sino que también se espera cierta polimerización del mismo.

La actividad del catalizador, el efecto del solvente sobre la misma y la conservación del poder activo luego de ser almacenado, se analizó siguiendo, por FTIR, la polimerización de estireno en presencia de AlCl_3 en los distintos sistemas que se detallan en la **Tabla 4.2**. Como blanco de comparación, y a fin de tener una referencia de la autopolimerización del estireno por calor, se utilizó estireno puro. Teniendo en cuenta que el catalizador se incorpora al medio de reacción como suspensión en heptano se estudiaron tres tipos de mezclas que constituirán los sistemas reactivos. Las mismas se prepararon en recipientes de vidrio con tapa, para evitar evaporación, y se mantuvieron, a temperatura ambiente, al igual que el blanco.

Tabla 4.2. Mezclas de estireno con catalizador.

Sistema	Componentes	Cantidad	Tiempo de almacenamiento (días)	Propósito
Blanco	Estireno	25 mL	0	Referencia de autopolimerización
Mezcla 1	Estireno	25 mL	0	Verificar la actividad del catalizador
	AlCl_3	0.5 g		
Mezcla 2	Estireno	25 mL	0	Evaluar el efecto del solvente en la reacción de polimerización
	AlCl_3	0.5 g		
	Heptano	25 mL		
Mezcla 3	Estireno	25 mL	7	Evaluar la conservación de la actividad durante el almacenaje
	AlCl_3	0.5 g		
	Heptano	25 mL		

Las mezclas luego de cinco horas cambian su viscosidad. Esto es evidente a simple vista moviendo el recipiente que las contiene y/o comprobando su resistencia a fluir al tratar de agitarlas con varilla de vidrio. Este es el primer indicio de polimerización. Sin embargo, en igual tiempo la muestra blanco (haciendo un análisis similar) se mantiene aparentemente con la misma viscosidad de partida (muy baja) mostrando que la autopolimerización no ocurre en ese tiempo. Estas observaciones fueron verificadas por FTIR. El espectro de la muestra "blanco" es idéntico al de estireno de partida, no evidenciándose indicios de polimerización constatables y

confirmando la observación anterior. En la **Fig. 4.6** se comparan los espectros de las mezclas con los del estireno inicial y con el de un poliestireno, donde se señalan bandas de absorción comunes en todos los espectros examinados. En la **Tabla 4.3**, se especifica la identificación y asignación de dichas bandas. Se observa que, en los espectros de todas las mezclas analizadas es posible identificar las bandas de absorción que corresponden al estireno y al poliestireno, de modo que se verifica la actividad catalítica en todas ellas, aún para la mezcla que estuvo almacenada una semana antes de poner en contacto con el estireno monómero.

Al examinar los espectros de las mezclas (**Fig 4.6 a**) y compararlos con los del monómero y polímero respectivo (**Fig 4.6 b**), se identifican claramente bandas correspondientes al poliestireno, lo que permite afirmar que la polimerización ocurre en todos los sistemas. Particularmente, utilizando la identificación de espectros del software *OMNIC E.S.P* del espectrofotómetro Nicolet, se obtiene una coincidencia de un 70% de los espectros de las mezclas con el del poliestireno de su base de datos. De las bandas presentes en los espectros de las mezclas, mientras que a las frecuencias de 3100-3000 cm^{-1} ; 2000-1700 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ; 1496 cm^{-1} y 1452 cm^{-1} son comunes tanto al estireno como al poliestireno, las bandas a 2925 cm^{-1} ; 2847 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} y 1376 cm^{-1} sólo tienen correspondencia con las del espectro de poliestireno. Al grupo de las primeras se les asignan vibraciones del anillo aromático, en tanto que las asignaciones del segundo grupo se refieren a grupos que forman parte de la cadena polimérica. [Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997; Liang & Krimm, 1958]. Del análisis anterior es evidente que la polimerización ocurre, lo que no es claro es si es completa pues hay bandas que son comunes al estireno y el poliestireno, impidiendo separar los espectros.

La intensidad de las bandas adjudicadas al poliestireno y estireno, presentes en los espectros de las mezclas, disminuye en el siguiente orden: *Estireno + AlCl₃* > *Estireno + AlCl₃ + heptano* > *Estireno + [AlCl₃ + heptano almacenado - 1 semana de almacenamiento]*. Este comportamiento denota la eficaz acción catalítica del AlCl₃, mayor cuando se usa puro, un efecto de aparente disminución de la actividad por el solvente y una ligera aún menor actividad en la mezcla almacenada.

Se hace referencia a una disminución “aparente” de la actividad por el agregado del solvente, ya que se usó la misma masa y al relacionarla directamente con la intensidad de las bandas adjudicadas al producto de reacción, y al contrastar con la actividad del AlCl₃ puro, puede deberse al propio efecto “diluyente” de la mezcla con heptano y no a una disminución real. Por otro lado, en la tesis doctoral de Martini [2007], se observó cierto grado de interacción

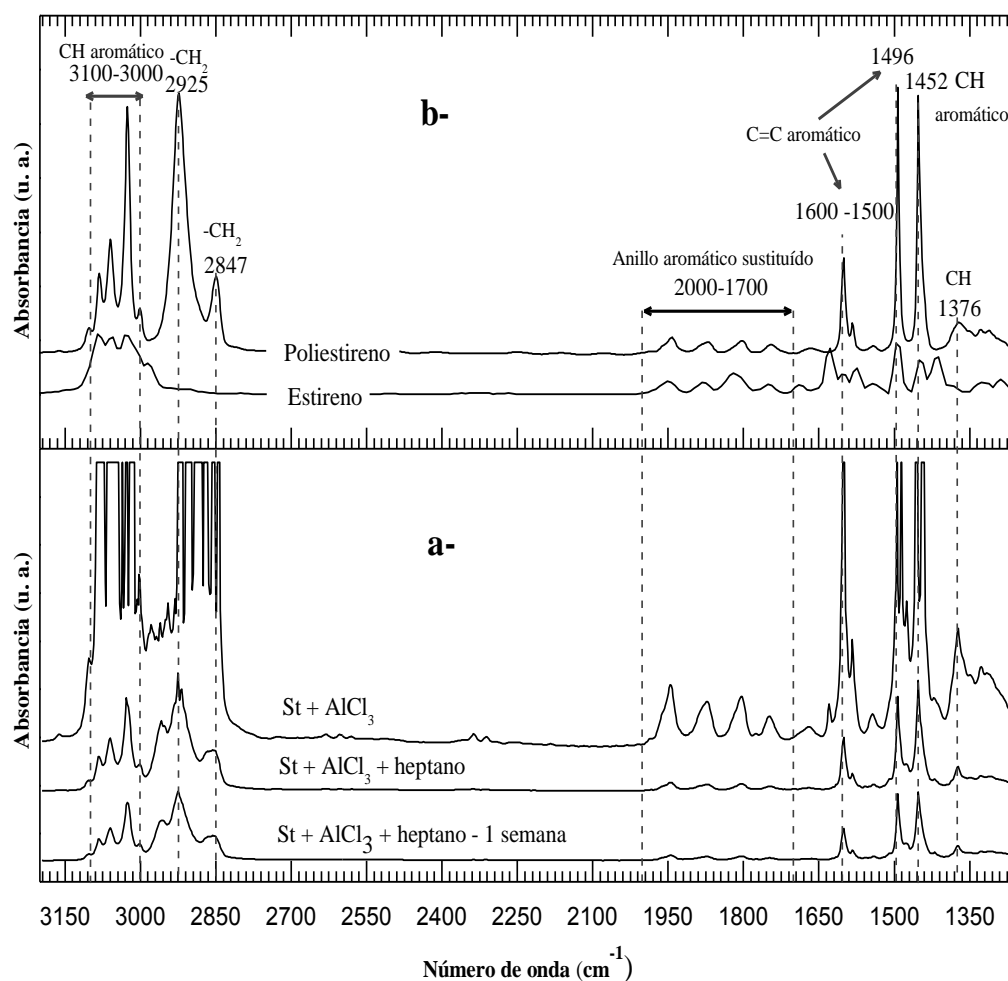


Figura 4.6. Espectros FTIR de **a-** mezclas conteniendo el catalizador y **b-** poliestireno y estireno.

Tabla. 4.3. Identificación y asignación de las principales bandas de absorción de las mezclas asociadas a estireno y poliestireno.

Mezclas	Frecuencia* [cm ⁻¹]		Asignación**
	Poliestireno	Estireno	
3100-3000	3100-3000	3100-3000	CH vibraciones de tensión del anillo aromático
2925	2925		CH ₂ vibración de tensión antisimétrica
2847	2847		CH ₂ vibración de tensión simétrica
2000-1700	2000-1700	2000-1700	Sobretonos y vibraciones de combinación del anillo aromático monosustituido
1600, 1500	1600, 1500	1500	C=C vibraciones de tensión en anillo aromático
1496	1496	1496	C-C en anillo aromático
1452	1452	1452	CH vibración de tensión del anillo en el plano
1376	1376		CH vibración de deformación

*Se resaltan en negrita las bandas que se adjudican únicamente a poliestireno

**Ref: Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997; Liang & Krimm, 1958

del AlCl_3 con heptano, evidenciado por la formación de material tipo gel. Si bien, a partir de esta observación se podría sugerir alguna competencia entre la acción del catalizador sobre el reactivo (estireno) o el solvente (heptano), por el análisis FTIR esta queda descartada. Tanto en el trabajo de Martini [2007] como en el que aquí se presenta, no se observó presencia de cadenas de heptano en los espectros FTIR del sistema estireno/ AlCl_3 /heptano, los que mostraron que el producto estaba compuesto únicamente por poliestireno. Por otra parte, durante el almacenamiento del AlCl_3 en presencia de heptano, son mayores las posibilidades de que el catalizador reaccione parcialmente con los compuestos que entra en contacto, debido principalmente al mayor tiempo en que permanece en esta condición. El AlCl_3 puede llegar a reaccionar con el heptano, como ya se explicó y con la humedad que pueda haberse incorporado, las que podrán ser la causa de la disminución de actividad comparada con la mezcla que se realizó en el momento [Thomas, 1941].

Concluyendo, es clara la evidencia de polimerización en todos los casos estudiados, a pesar de una aparente mayor disminución de la actividad en la mezcla almacenada, quedando demostrado que el catalizador permanece activo en contacto con el solvente y que es posible almacenarlo sin cambios drásticos de su poder activo.

4.2.2 Injerto de estireno por método de inmersión

4.2.2.1 Selección de la metodología de trabajo

Para el diseño de los experimentos de reacción de injerto de estireno en solución se utilizó información de trabajos precedentes del grupo y esa información se completó con experimentos específicos. En la tesis de Martini [2007], se llevaron a cabo una serie de experimentos para comprobar la actividad del catalizador en presencia de n-heptano, solvente que había sido previamente seleccionado como medio de reacción en función de parámetros como costo, punto de ebullición, viscosidad, baja toxicidad, etc. En una serie de experimentos donde se utilizó estireno a presión atmosférica y en medio calefaccionado (40°C) se analizó el efecto del AlCl_3 sobre su polimerización se concluye que el catalizador no tiene efecto alguno sobre el solvente puro, y que conserva su actividad cuando está en suspensión en n-heptano. Informa además que se evidencian la ocurrencia de la homopolimerización del estireno, con AlCl_3 en presencia de n-heptano por cambios de color en las mezclas, lo que está directamente relacionado con la formación de un complejo de color entre el estireno y el catalizador [Rabek & Lucki, 1988] y mediante técnicas espectroscópicas (FTIR). Por otra parte, en el mismo

análisis se muestra que con el uso de solvente se obtiene una consistencia del homopolímero menos dura y frágil, que en ausencia del mismo.

Este análisis previo, avala el uso de n-heptano como solvente en las reacciones de injerto de estireno catalizadas con AlCl_3 . Sin embargo, para hacer extensivo el sistema y diseñar experimentos que permitan injertar estireno sobre las películas de poliolefinas, es imprescindible que estas estén ablandadas en superficie y eso implica utilizar temperaturas mayores como se muestra en el Capítulo 3⁵. En tal sentido se llevaron a cabo una serie de experimentos exploratorios a fin de diseñar el experimento definitivo para la reacción en solución en el laboratorio. Los parámetros analizados fueron:

- Orden de agregado de los reactivos (película y estireno), solvente y catalizador.
- Temperatura
- Tiempo
- Método de incorporación de solvente, catalizador y estireno sobre las películas.

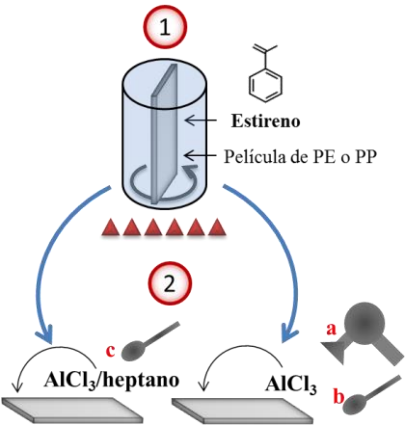
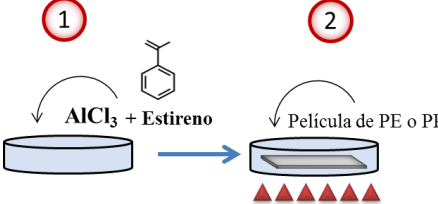
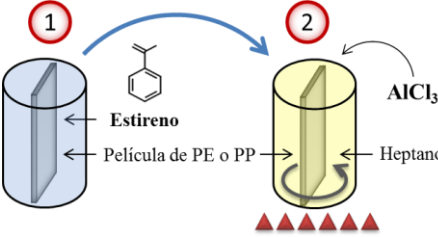
En la **Tabla 4.4** se resumen los experimentos exploratorios incluyendo un esquema, descripción sintética y las observaciones/conclusiones obtenidas de cada uno de ellos.

Los experimentos de reacción que se resumen en la **Tabla 4.4** se pueden agrupar en tres tipos de metodologías, con variaciones dentro de cada una de ellas. Todas estas metodologías involucran más de un paso, variando el orden de aplicabilidad de los reactivos, las temperaturas y los tiempos. Particularmente, el primer paso de la tercera metodología que se presenta en la **Tabla 4.4**, consiste en la impregnación de las películas con estireno. De este paso/etapa se tienen como referencia trabajos anteriores que también han usado la impregnación, hinchamiento o del inglés “swelling” del estireno en polietileno [Yan, et al., 2010] y en polipropileno [Beenen, et al., 1996] para luego realizar la reacción de injerto del estireno. Por otro lado, también se ha estudiado la difusión del estireno en PP y PE, se ha observado un comportamiento de absorción similar entre el estireno, tolueno y benceno, sugiriendo que los derivados sustituidos del benceno se comportan como el mismo benceno [Schlotter, y otros, 1992].

Los principales inconvenientes de los experimentos iniciales (**Tabla 4.4**), son la pérdida de integridad física de las películas, producto de un tratamiento térmico y a un ataque de catalizador, demasiados agresivos. La metodología elegida para continuar con los experimentos

⁵Capítulo 3: Experimental. Sección 3.2.2

Tabla 4.4. Experimentos exploratorios de reacción de injerto de estireno sobre películas de PE y PP.

Esquema	Descripción	Observaciones
	<p>Se colocan las películas de PE₆₂₀₀ o PP dentro de un recipiente conteniendo estireno, bajo agitación magnética a 85°C. Luego de 1 hora, las películas se retiran del recipiente con estireno y se les agrega el AlCl₃ de tres maneras diferentes: utilizando un secador de pelo para esparcir el polvo, y una espátula metálica para colocar el polvo o un barro AlCl₃/n-heptano sobre la superficie de la película caliente.</p>	<p>Las películas de PE₆₂₀₀ pierden su integridad física por el efecto del calor y la agitación en estireno. El agregado de catalizador o barro de catalizador con espátula resulta en una distribución no homogénea en la superficie de la película. El uso de aire caliente con el objeto de distribuir el catalizador seca demasiado la interface y el catalizador se pierde.</p>
	<p>Se mezclan estireno y AlCl₃ en una cápsula de Petri. Luego, se coloca sobre una placa calefactora, y una vez que la mezcla alcanza los 90 °C se introduce la película en la mezcla.</p>	<p>Las películas modificadas resultantes pierden su integridad física.</p>
	<p>Se colocan las películas de PE₆₂₀₀ o PP dentro de un recipiente conteniendo estireno. Luego de impregnarse las películas hasta saturación, se retiran y se sumergen en heptano caliente. Inmediatamente se agrega el catalizador bajo agitación constante.</p>	<p>Dependiendo de la temperatura de la suspensión AlCl₃/n-heptano y de los tiempos de tratamiento, algunas películas pierden mucho su integridad física y otras no. En algunas películas se observa una ligera coloración verdosa, inmediatamente después de ser retiradas del solvente.</p>

de reacción, en base a una serie de ventajas sobre las demás, es la tercera. En principio, mostró indicios positivos de reacción, ya que, se pudo detectar una leve coloración verdosa sobre las películas, lo que, estaría indicando que se forma el complejo de AlCl₃/estireno [Rabek & Lucki, 1988]. Es la que presenta menos inconvenientes, la de mejor distribución del catalizador, en la que la temperatura no va a superar los 98,4°C, (temperatura de ebullición del n-heptano) y es

uno de los experimentos en donde es más fácil controlar la temperatura. Durante los experimentos de reacción se deberán controlar cuidadosamente la temperatura y los tiempos en los que se llevan a cabo a fin de evitar la pérdida de la integridad física de las películas.

En la metodología seleccionada resulta fundamental la impregnación⁶ de las películas con estireno, para que ambos reactivos se encuentren lo suficiente en contacto y también, la impregnación y desorción del solvente, para asegurar que el catalizador que se encuentra suspendido en él tenga accesibilidad a la zona de interface entre ambos reactivos de injerto. Además, las películas finales deben quedar libres de solvente, por lo que resulta muy importante conocer la cinética de desorción del mismo. De esta manera se podrán elegir los tiempos que aseguren que ambos fenómenos se completaron.

4.2.2.2 Cinéticas de absorción/desorción de estireno y n-heptano en las películas

A fin de determinar la cantidad, la velocidad y el tiempo necesario para que el estireno y el heptano lleguen al equilibrio de absorción en las películas de PE₆₂₀₀ y PP, se llevaron a cabo una serie de experimentos gravimétricos sencillos. De igual modo, se determinó la velocidad, la cantidad y el tiempo de desorción.

Experimentos gravimétricos de impregnación y desorción de estireno/heptano: a continuación, se describen brevemente, las condiciones y procedimientos experimentales y se muestran y discuten los resultados con los que se deciden las condiciones que aseguren una adecuada impregnación y desorción de ambos líquidos.

Experimentos de impregnación: múltiples fragmentos tarados de película del mismo tamaño y espesor se introducen en un recipiente conteniendo una cantidad suficiente de estireno/heptano como para cubrir las totalmente. La temperatura se mantiene constante a 25° C y cada 20 minutos se retiran dos fragmentos que son secados rápidamente con un papel tissue para remover el exceso de estireno/heptano y son pesados en una balanza analítica *MettlerAE 163*. El procedimiento se repite hasta que las películas tengan peso constante. El porcentaje de estireno/heptano incorporado se calculó como $(\Delta m_t/m_0) \times 100$, donde Δm_t es la ganancia de peso a tiempo t y m_0 es el peso inicial de la película.

Experimentos de desorción: múltiples fragmentos de películas saturadas de estireno/heptano (después de dos días en contacto), secadas ligeramente con papel tissue se pesan y ese es considerado el tiempo “cero” de desorción. Luego, se extienden sobre papel limpio en mesada

⁶Con el término de impregnación se hace referencia al conjunto de los procesos de adsorción y absorción.

bajo campana extractora y se pesan cada 20 minutos hasta peso constante a 25 °C. El porcentaje de estireno/heptano desorbido se calculó como $(\Delta m_t/m_T) \times 100$, donde Δm_t es la pérdida de peso a tiempo t y m_T es el peso total de la película impregnada a saturación. Los experimentos fueron llevados a cabo a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Para obtener repetitividad, a cada tiempo, se pesaron al menos cinco muestras.

Cinética de impregnación y desorción de estireno: en la **Fig. 4.7** se muestran las curvas gravimétricas de absorción y desorción de estireno en **PE₆₂₀₀** (**Fig 4.7.a**) y en **PP** (**Fig 4.7.b**). Con estas curvas, se determinaron los valores aproximados de cantidad y tiempo necesarios para alcanzar el equilibrio de absorción y desorción, los que se identifican sobre las curvas respectivas. La impregnación de estireno en **PE₆₂₀₀** satura cuando se llega a un máximo de 12% de aumento de peso, y esto lo hace en alrededor de 300 minutos (5 horas), en tanto que desorbe casi la totalidad de estireno (11.5%) en el mismo tiempo. La cantidad absorbida de estireno en **PP**, es un poco menor, de alrededor de un 8.5% en peso, llegado al valor de equilibrio en un tiempo superior al del **PE₆₂₀₀**, cercano a los 400 minutos, aproximadamente al mismo tiempo, se llega al equilibrio de desorción con un 6.5% de pérdida de peso. En base a estos resultados se definieron los tiempos de impregnación, de alrededor de 300 minutos (5 horas), tiempo suficiente para asegurar la impregnación de la película con estireno.

La cinética de impregnación y desorción está muy influenciada por la temperatura y la presión a la que se lleva a cabo el experimento.

En trabajos previos sobre LLDPE se informa una cantidad mayor de estireno absorbido a saturación [Machi, et al.,1970]. A temperatura ambiente, las películas absorben alrededor de 15 %, sin embargo estos valores son alcanzados en el doble de tiempo, aprox. 10 horas. Esta metodología de impregnación con estireno fue también usada por Yan, et al, [2010] como paso previo a reacciones de injerto de estireno sobre PE por vía radicalaria, catalizadas con peróxido de benzoílo. Ellos encuentran antecedentes de tiempos menores pero a mayores temperaturas, utilizan menores tiempos de impregnación de estireno en PE, 1.5 horas a 80°C. En PP, también se han encontrado antecedentes de impregnación previo a reacciones de injerto vía radicalaria, con tiempos de impregnación en estireno de 1 hora a 110°C [Beenen, et al., 1996].

Si bien el paso siguiente a la impregnación con estireno en los experimentos de reacción es la inmersión en n-heptano, y la desorción de ambos compuestos tiene lugar recién al final, el experimento de desorción nos da una idea de la posibilidad de que queden retenidas algunas moléculas de estireno en las matrices poliméricas. Mientras las películas de **PE₆₂₀₀** absorben alrededor de un 2% más que las películas de **PP**, estas últimas retienen una mayor cantidad de estireno (un 2% frente a un 1% en **PE₆₂₀₀**).

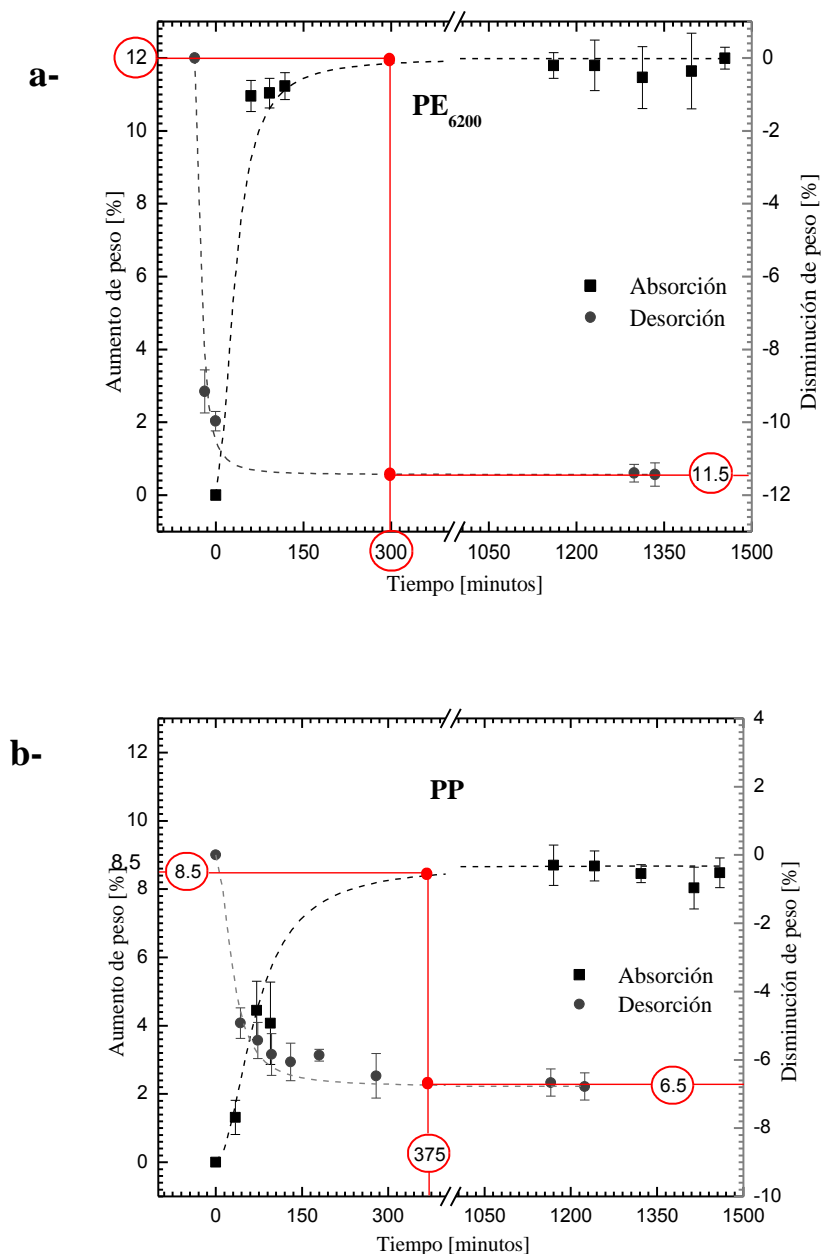


Figura 4.7. Curvas de absorción y desorción de estireno en a- PE₆₂₀₀ y b- PP.

Con el fin de verificar si la cantidad retenida, luego de 1 día de desorción, es suficiente como para ser detectable por FTIR, lo que podría llegar a interferir en análisis posteriores, se comparan los espectros de las películas impregnadas, luego de un día de desorción: PE₆₂₀₀-Estireno y PP-Estireno, con las películas de partida, sin impregnar (PE₆₂₀₀ y PP) y con el estireno puro que se muestran en la Fig. 4.8. Mientras los espectros de las películas de PE₆₂₀₀ y PE₆₂₀₀-Estireno, (Fig 4.8.a) se muestran idénticos, sin indicios de la presencia de estireno, los

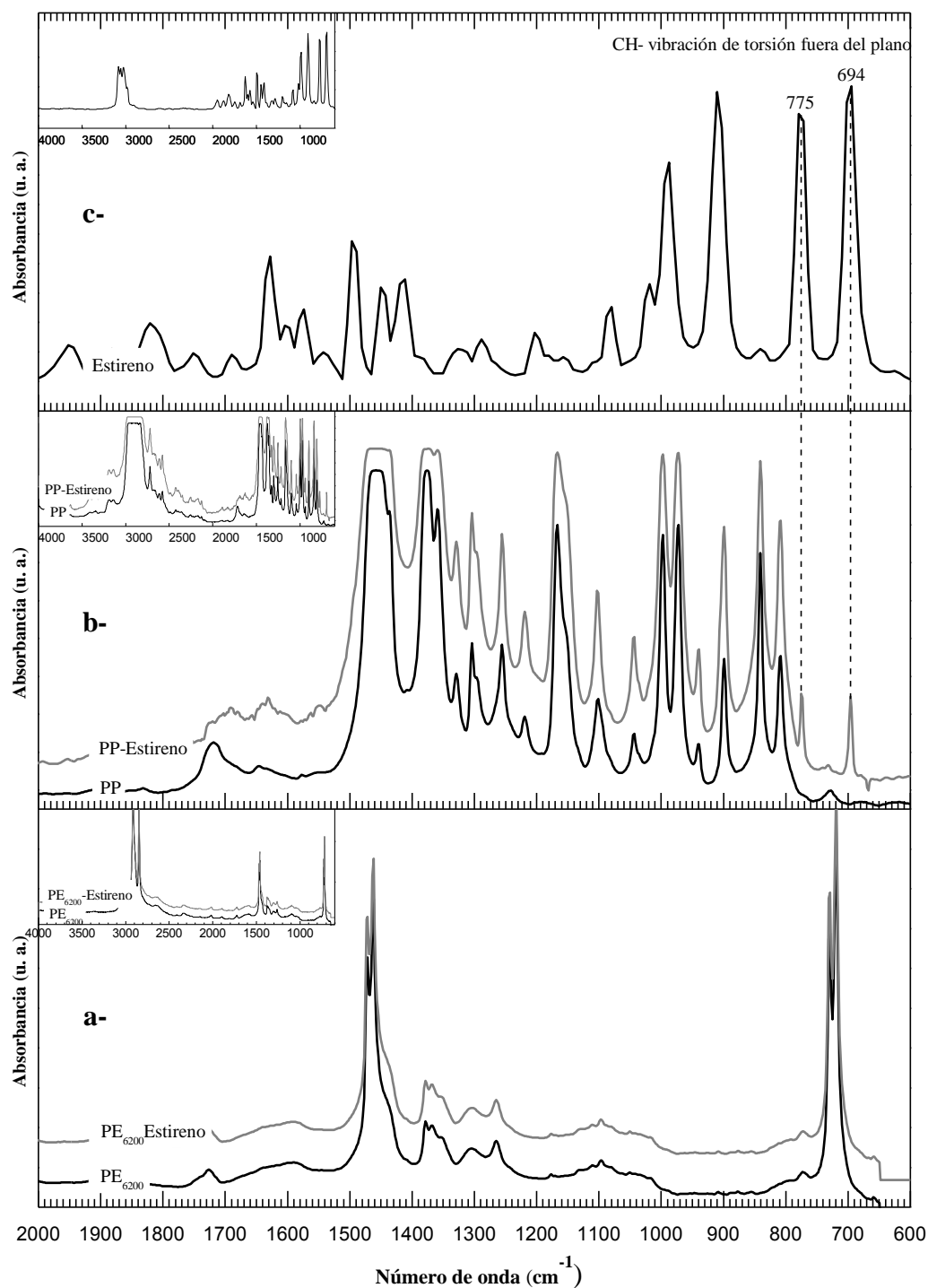


Figura 4.8. Espectros FTIR de las películas sin impregnar e impregnadas luego de un día de desorción **a-** PE₆₂₀₀ y PE₆₂₀₀-Estireno, **b-** PP y PP-Estireno y **c-** estireno.

de las películas **PP-Estireno** respecto a los de la película de **PP** de partida, (**Fig 4.8.b**), presentan diferencias que son adjudicadas a restos de estireno. En PP-Estireno se identifican las bandas a 695 y 775 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de torsión fuera del plano del anillo aromático monosustituído, presentes en el espectro del estireno [Granadino-Roldán, et al., 2003;

Cheol & Miklos, 1997]. Esta evidencia de estireno en las películas de PP, se relaciona con la mayor cantidad retenida que se revela en las curvas de desorción gravimétricas.

Las condiciones finales de desorción de las películas modificadas, es de dos días bajo campana extractora, de modo de reducir todavía más la cantidad que podría llegar a quedar retenida, aún después de la inmersión en el solvente.

Cinética de impregnación y desorción de n-heptano: en la **Fig. 4.9** se muestran las curvas gravimétricas de absorción y desorción de n-heptano en **PE₆₂₀₀** (**Fig 4.9.a**) y en **PP** (**Fig 4.9.b**). Con estas curvas, se determinaron los valores aproximados de cantidad y tiempo en los que se llega a equilibrio de absorción y desorción de n-heptano, los que se identifican sobre las curvas respectivas. La sorción de n-heptano en **PE₆₂₀₀** satura cuando se llega a un máximo de 10.5% de aumento de peso, y esto lo hace en alrededor de 170 minutos (aproximadamente 3 horas), en tanto que la mayor parte de heptano se desorbe cerca de los 140 minutos (un poco más de 2 horas), evidenciada por una disminución de peso del 9.5%. La cantidad absorbida de n-heptano en PP, es un poco menor, de alrededor de un 8% en peso, llegando al valor de equilibrio en un tiempo superior al del **PE₆₂₀₀**, cercano a los 300 minutos, y en la curva de desorción se observa que a los 130 minutos, ha desorbido la mayor parte de n-heptano, con una disminución de peso del 7%.

Es de destacar que, los datos obtenidos de la desorción de heptano son de mayor utilidad que los de absorción. Mientras que el experimento de desorción de heptano, se lleva a cabo en las mismas condiciones en que son expuestas las películas pos reacción, (a temperatura ambiente y bajo campana), la absorción se ve bastante acelerada por la temperatura a la cual se llevan a cabo los experimentos de reacción, y no es posible hacer una comparación directa con los datos obtenidos del experimento de absorción.

Las curvas de absorción/desorción de heptano, tanto para las películas de **PE₆₂₀₀** como de **PP**, revelan que alrededor de un 1% de la ganancia de peso durante el experimento de absorción, se conserva al finalizar el experimento de desorción. Para corroborar si esta cantidad es retenida en tiempos aún mayores, se realizó un análisis por FTIR de las películas que fueron saturadas con heptano y que luego se sometieron al proceso de desorción a lo largo de todo un día. En la **Fig. 4.10**, se comparan los espectros FTIR de de las películas impregnadas, luego de un día de desorción: **PE₆₂₀₀-Heptano** y **PP-Heptano**, con las películas de partida, sin impregnar (**PE₆₂₀₀** y **PP**) y con el de n-heptano puro.

Los espectros de ambas películas impregnadas, no muestran evidencias claras de presencia de n-heptano. Con respecto al **PE₆₂₀₀**, el espectro de **PE₆₂₀₀-heptano** (**Fig. 4.10.a**), se

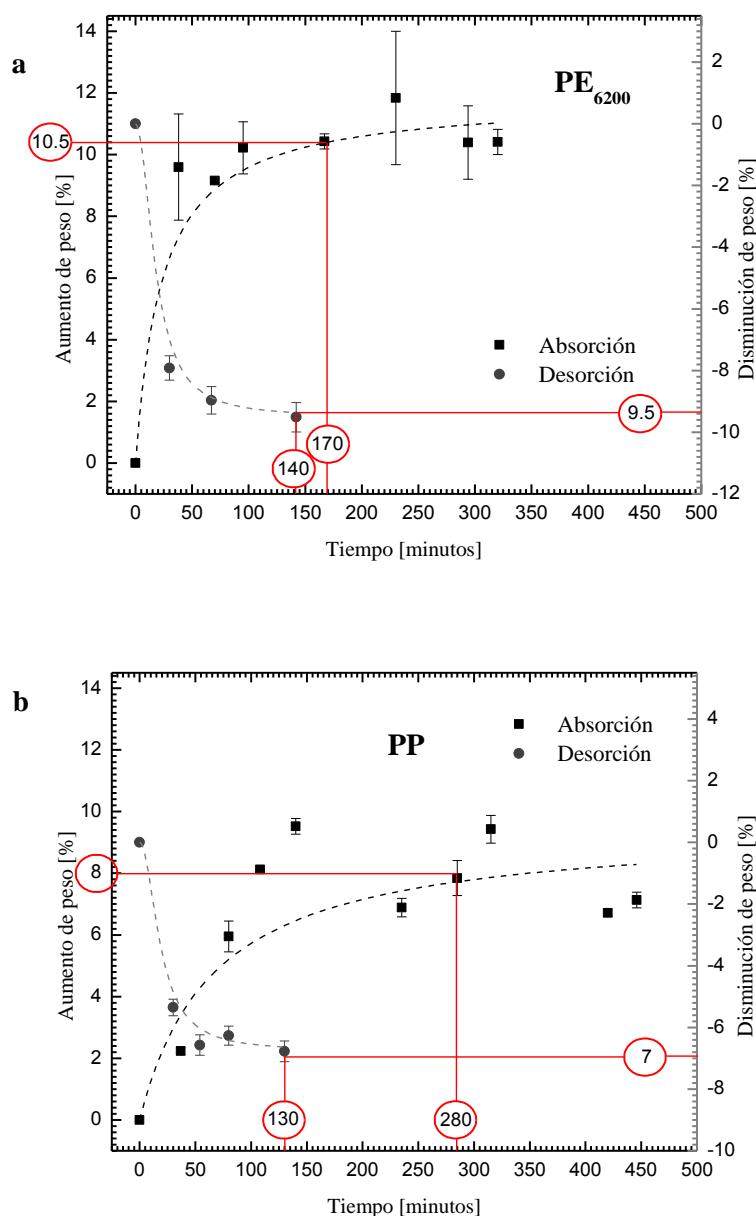


Figura 4.9. Curvas de absorción y desorción de heptano en a: **PE₆₂₀₀** y b: **PP**.

muestra idéntico al del **PE₆₂₀₀** de partida, no siendo posible identificar certeramente ninguna de las bandas de adsorción propias del solvente. Mientras que las bandas asociadas al heptano a 1465 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} se ubican en una zona donde quedan solapadas por las propias del PE, las bandas a 2966 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} y 2876 cm^{-1} que se ubican en una zona donde podrían llegar a mostrar alguna perturbación, por ej: un hombro sobre las bandas típicas de PE que aparecen en esa zona, tampoco muestran indicios de su presencia. En tanto que, la comparación de los espectros de PP, (**Fig 4.10 b**), no brinda información concluyente, ya que ambos espectros se encuentran muy saturados en las zonas donde se ubican las bandas características del heptano.

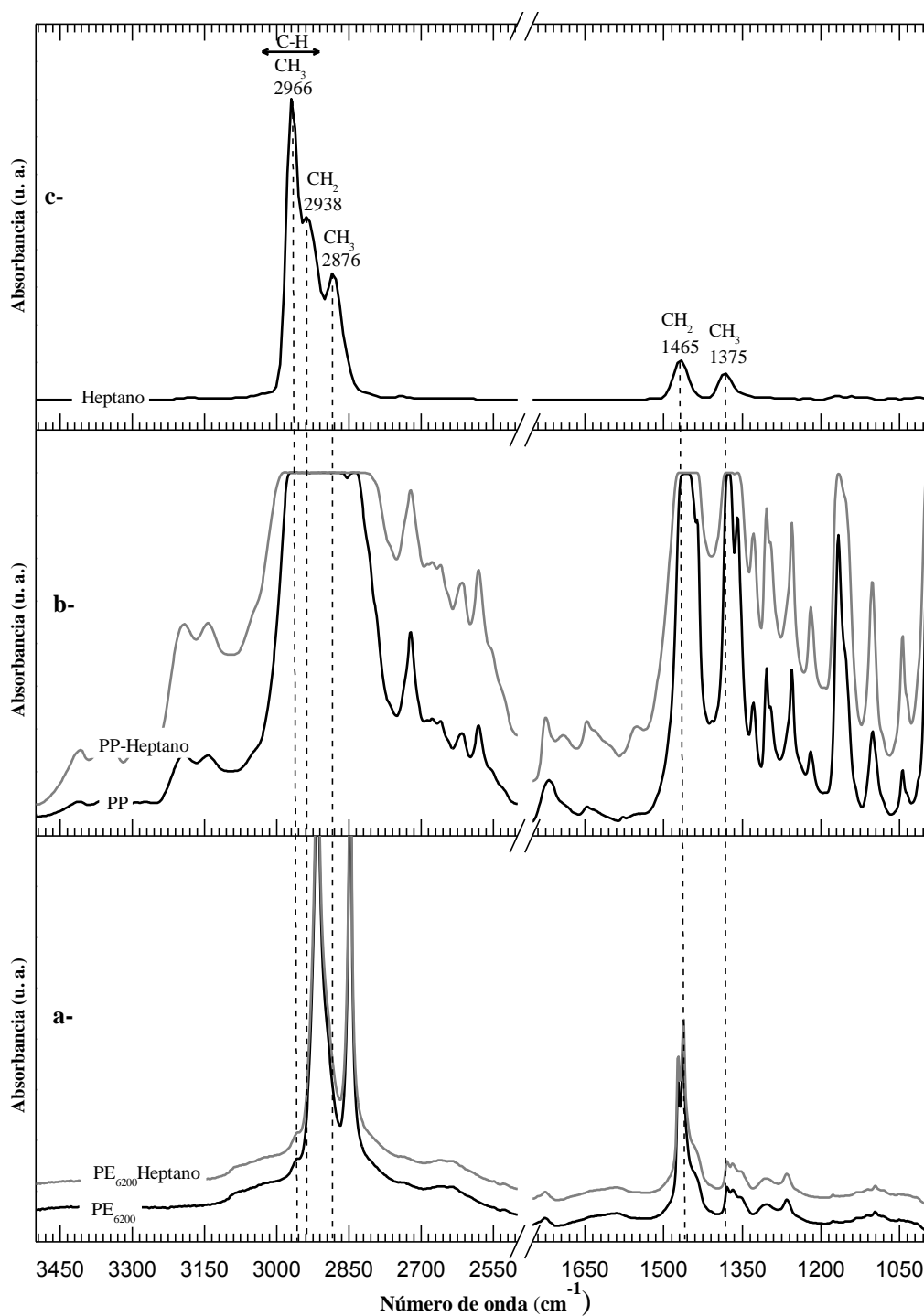


Figura 4.10. Espectros FTIR de las películas sin impregnar e impregnadas luego de un día de desorción **a:** PE₆₂₀₀ y PE₆₂₀₀-Heptano, **b:** PP y PP-Heptano y **c:** n-heptano.

Las condiciones de desorción elegidas, que aseguren la desorción del heptano y del estireno que no ha reaccionado, previo a la caracterización de las películas, son de 2 días a 1 semana bajo campana extractora. Estos tiempos son muy superiores a los que se determinaron como necesarios para la desorción del heptano o del estireno.

Las diferencias de comportamiento frente a la absorción y desorción de estireno y n-heptano en las películas de **PE₆₂₀₀** y **PP**, se relaciona con la diferencia del volumen libre entre las cadenas de cada polímero, lo que afecta inversamente a la velocidad de difusión que a la retención del sorbato. En el capítulo 2, sección: selección de solventes, se discute en base a bibliografía específica la difusión de heptano en PE y PP.

Finalmente, se realizaron ensayos exploratorios, variando las condiciones de reacción a fin de poder seleccionar las más convenientes. Los valores testeados y seleccionados, se muestran en la **Tabla 4.5**. Básicamente, se ensayaron distintas temperaturas y tiempos de reacción, manteniendo la concentración de catalizador y el tamaño de las películas constantes. La selección de las condiciones finales, se realizó considerando los primeros resultados que indicarían indicios positivos de reacción y que a su vez, permitan conservar la integridad física de las películas, de modo de evitar cualquier deterioro de las mismas. El análisis de los resultados de la reacción, se realizó por inspección visual del cambio de color de la superficie de las películas a tonalidades verdosas, que se tomó como un indicativo preliminar positivo de reacción [Rabek & Lucki, 1988] y por las evidencias de los espectros FTIR, usados para descartar aquellas muestras que no presentan diferencias, antes y después del experimento de reacción.

El rendimiento de la reacción, medido cualitativamente como aumento en la intensidad de color e incremento de picos específicos de FTIR, se ve favorecido por los mayores valores de temperatura y tiempo, como es esperable. Los beneficios del aumento de temperatura se fundamentan en que el calor actúa como catalizador de la mayoría de las reacciones químicas y en que el calor “ablanda” las cadenas poliméricas, propiciando una mayor movilidad de las

Tabla 4.5. Exploración y selección de las condiciones de reacción en solución.

Variable	Condiciones exploradas	Condiciones seleccionadas
Temperatura [°C]	22, 44, 60, 65, 70, 80, 85, 90, 95	PP: 95 PE₆₂₀₀: 80 PE_{203p}: 65 y 75
Tiempo [min]	8, 15, 30	8
Cantidad de catalizador, AlCl ₃ [mg]	400, 700	400, 700
Volumen de solvente, n-heptano [mL]	200, 350	200, 350
Concentración de catalizador [mg/mL]	3	3
Tamaño de la película [cm ²]	45 (9x5 cm)	45 (9x5 cm)

mismas, facilitando la difusión a mayor velocidad de los reactivos entre estas y exponiéndolas de una manera más accesible al ataque químico. El tiempo, afecta la reacción en un sentido similar. Cuanto más tiempo se mantenga el sistema en reacción, mayores son las posibilidades de ocurrencia, ya que los reactivos pueden llegar a la zona donde va ocurriendo la reacción y el contacto entre todos ellos es mayor. Sin embargo, se tienen límites a estos valores como se explica a continuación: La temperatura está limitada, por un lado, por la propia temperatura de ebullición del solvente (98.4 °C) y por otro, por el deterioro de las películas. El aumento de temperatura, no solo tiene un efecto catalizador en sí mismo, sino que también influye en la actividad del propio catalizador (AlCl_3). Este efecto combinado, puede resultar perjudicial, provocando un ataque químico demasiado agresivo sobre las películas, con el consecuente deterioro de las mismas, como se evidencia en los experimentos exploratorios de la sección 4.2. En tanto que el tiempo, cuanto menor sea, mejores son las perspectivas de aplicabilidad industrial de la reacción, menores los gastos de energía y menores los costos. Se plantea entonces la selección de los mayores valores de temperatura y menores de tiempo con los que se obtenga una reacción exitosa, con un buen rendimiento y sin desmejorar las propiedades del material de partida.

4.2.3. Injerto de estireno utilizando atomización

Otra de las metodologías de reacción seleccionadas en esta tesis es la de atomizado. Esta metodología incluye la atomización de los reactivos: el estireno y la suspensión de catalizador en heptano sobre películas mantenidas a temperatura constante sobre placa calefactora. El interés sobre esta metodología, radica principalmente en que ofrece mayores ventajas desde el punto de vista de la aplicabilidad industrial. El escalado de este sistema a grandes volúmenes de producción es más factible que en el caso del método en solución, ya que podría acoplarse fácilmente a sistemas continuos de producción inmediatamente después o en conjunto con la fabricación de las películas.

Al igual que con el método anterior, se realizaron ensayos preliminares, variando las condiciones de reacción a fin de determinar las más convenientes para llevar a cabo la reacción. Las condiciones ensayadas y elegidas se muestran en la **Tabla 4.6**. Se variaron la temperatura y el orden de atomizado de los reactivos, manteniéndose constantes la cantidad de catalizador y de solvente, el tiempo y el tamaño de la película. La cantidad de catalizador se determinó en exceso, utilizando el doble de concentración que la usada en el experimento en solución, teniendo en cuenta que el tamaño de la película es también, aproximadamente el doble. La cantidad de solvente utilizada en cada atomizado está limitada por la capacidad del recipiente del atomizador (aerógrafo), utilizándose la máxima posible. El tiempo de cada atomizado queda

Tabla 4.6. Exploración y elección de las condiciones de reacción utilizando atomizado.

Variable	Condiciones exploradas	Condiciones seleccionadas
Temperatura [°C]	100, 110, 120, 130	110
Orden de aplicabilidad de los reactivos	1º catalizador, 2º estireno 1º estireno, 2º catalizador	1º catalizador, 2º estireno
Cantidad de catalizador, AlCl ₃ [mg]	155	155
Volumen de solvente, n-heptano [mL]	25	25
Concentración de catalizador [mg/mL]	6	6
Tiempo [min]	4 por cada atomizado (8 en total)	4 por cada atomizado (8 en total)
Tamaño de la película [cm ²]	100 (10x10 cm)	100 (10x10 cm)
Presión de atomizado [bar]	3	3

determinado por el caudal de atomizado, el cual, a su vez depende de la presión de atomizado, la cual, se intenta mantener constante durante todo el experimento y el valor del tiempo total es el mismo que en el caso de la metodología de solución. Finalmente, el tamaño de la película queda, en esta etapa, definido por la forma y el tamaño del área superficial de la placa calefactora, teniendo en cuenta que para asegurar una temperatura constante en la película, esta no debe sobrepasar las dimensiones de la placa. En tanto que, las condiciones de temperatura y orden de atomizado elegidas se seleccionaron con criterios análogos a los utilizados en el caso del método en solución.

La hipótesis de modificación superficial empleando esta metodología de atomizado se basa, fundamentalmente, en que los reactantes son directamente aplicados sobre la superficie de las películas. Sin embargo, se espera también que la reacción alcance cierta profundidad, ocupando una interface y no sólo la superficie (interfaz). Durante el atomizado, los reactivos son agregados utilizando cierta presión, la cual contribuye a la penetración de los mismos en la matriz polimérica, a su vez, la temperatura a la que se encuentra la película facilita su difusión, como se explicó anteriormente.

El orden en que se adicionan los reactivos por atomizado es opuesto al que se usa en solución. Esto es debido a que por la forma de adicionar los reactivos, al aplicar el atomizado se tienen ventajas en atomizar primero el AlCl₃ y luego el estireno. A diferencia del método en solución en que la película se “impregna” con estireno que queda retenido en el interior de la misma, en el método de atomizado, se incorpora como “lluvia” depositándose sobre la superficie. Al incorporarse en una primera etapa, el catalizador entra rápidamente en contacto con la superficie de la película, sobre la que luego se deposita el estireno. Esto evita que se

forme una capa superficial de estireno que posteriormente dificulte el contacto del catalizador con la superficie de las películas.

Se debe considerar también, que la película final modificada, no debe quedar con restos de solventes. En este punto, la metodología de atomizado muestra otra ventaja sobre la de solución. La desorción del solvente es en este caso mucho más rápida que en el caso anterior, debido a las propias características del método. Mientras en el método en solución la película es impregnada a saturación con estireno y luego sumergida totalmente en la suspensión de heptano/ AlCl_3 , en este caso, se estima una penetración de ambos reactivos mucho menor, siendo, el producto de reacción, confinado a una capa mucho más delgada y más cercana a la superficie. Esta característica más “superficial” acorta las distancias a través de las cuales tienen que difundir los reactivos, se estima, por ej, que ni el estireno, ni el heptano llegan al núcleo de las películas durante todo el experimento de reacción. Por otro lado, el efecto de la atomización de dispersar en pequeñas gotas las sustancias, favorece notoriamente la evaporación de las mismas y si, como en este caso, el fenómeno ocurre sobre una superficie calefaccionada, se acelera más aún el proceso. Es decir, que simultáneamente, mientras se atomizan los reactivos, una parte de estos se están evaporando. Las evidencias que avalan esta hipótesis, son que, en primera instancia, inmediatamente después de finalizar el experimento, las películas se encuentran aparentemente “secas”, sin restos visibles de líquido y a que los espectros FTIR tomados a 4 horas después de efectuada la reacción, no muestran indicios detectables de la presencia de catalizador ni de solvente.

4.3 Experimentos iniciales de injerto de ácido benzoico y salicílico

Las reacciones de injerto de AB y AS, al igual que las de estireno, se planean llevar a cabo con las dos metodologías propuestas. Se introduce el uso de etanol como solvente, además del heptano, por lo que es un componente más a considerar como parte del sistema. A continuación, se analiza la actividad del catalizador y el efecto del heptano sobre los ácidos y se presenta la búsqueda de las condiciones experimentales más adecuadas en cada caso.

4.3.1 Actividad del catalizador. Efecto sobre los ácidos benzoico y salicílico

A fin de evaluar la actividad y el efecto del catalizador sobre los ácidos benzoico y salicílico, se analizó por FTIR, el producto sólido, obtenido de la mezcla de los respectivos ácidos con AlCl_3 en etanol a la misma temperatura de reacción (110°C), que denominamos: **Mix-AB** y **Mix-AS**. La mezcla se realizó en recipientes de vidrio, manteniendo la agitación y la calefacción durante alrededor de 5 minutos y finalmente, se dejó evaporar el solvente bajo campana extractora.

En la **Fig. 4.11** se comparan los espectros de las mezclas Mix-AB y Mix-AS (**Fig. 4.11.a**), con los de los ácidos puros (**Fig. 4.11.b**) y en la **Tabla 4.7** se resume la asignación de las principales bandas de absorción. Los espectros de las mezclas, muestran distintas bandas de absorción respecto de los de los componentes puros (ver espectro de AlCl_3^7), lo que revela la formación de un nuevo compuesto, producto de una reacción química durante el mezclado. Mientras que no se detecta correspondencia en las bandas del espectro de las mezclas (**Fig. 4.11.a**) con las del AlCl_3 , sí se observa correspondencia con algunas de las bandas de los espectros de los ácidos (**Fig. 4.11.b**). Una de ellas, es la banda a 1496 cm^{-1} característica del anillo aromático, presente en todos los espectros de la **Fig. 4.11** [Hayashi, et al., 1966, Indrayanto et al., 1999, Abounassif et al., 1994]. También, la banda típica del grupo fenilo, a 1241 cm^{-1} del AS se muestra en el espectro de Mix-AS a 1249 cm^{-1} [Yost, et al., 1990 y Phambu, 2002] y las bandas recíprocas a 758 cm^{-1} en AS y a 759 cm^{-1} en Mix-AS atribuida a las vibraciones del grupo CH fuera del plano del anillo aromático monosustituído [Indrayanto et al., 1999 y Guan et al., 2007].

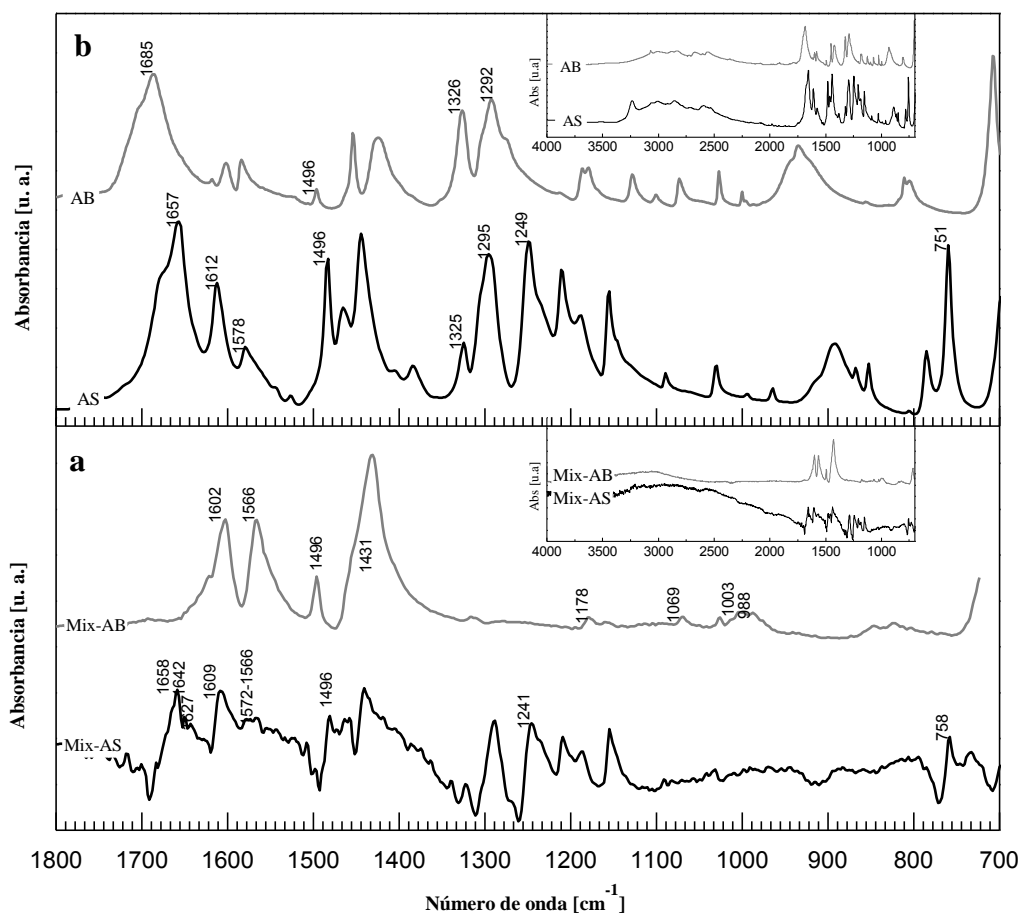


Figura 4.11. Espectros FTIR de: **a-** mezclas (Mix-AB y Mix-AS) y **b-** ácidos puros (AB y AS).

⁷Capítulo3: Experimental. Sección 3.1.2. Fig. 3.5

Tabla 4.7. Asignación de las bandas de absorción de las mezclas y de los ácidos puros.

Mix-AB	Mix-AS	AB	AS	Asignación	Referencias
	1658	1685	1657	C=O carbonilos de ácidos libres	Hayashi, et al., 1966 Abounassif, et al., 1994
	1642			C=O vibraciones de tensión en complejos monodentados de benzoatos de aluminio (1645cm ⁻¹)	Guan, et al., 2004 Guan, et al., 2006 Guan, et al., 2007
	1627			Complejos monodentados benzoatos de aluminio	Kubicki, 1999 Biber, et al., 1994 Schultz, et al., 1984
	1572				
1602 1566 1431	1609 1566			C-O en complejos puente o bidentados	Guan, et al., 2007 Guan, et al., 2006 Lewandowski, et al., 1987 Kuiper, 1973
1946	1946	1946	1946	C-C en anillo aromático	Hayashi, et al., 1966 Indrayanto, et al., 1999 Abounassif, et al., 1994
		1326 1292	1325 1295	C-O en COOH acoplamiento de vibraciones de tensión	Hayashi, et al., 1966
	1241		1249	OH aromático vibración de tensión	Yost, et al., 1990 Phambu, 2002
1178 1069				Al-O-C	Guertin, 1956
1003 988				Al-O	Scott, et al., 1953 Olafsson, et al., 1995
	758		759	CH vibraciones fuera del plano anillo aromático monosustituído 770-685	Indrayanto, et al., 1999 Guan, et al., 2007

El carácter ácido del **AB** y **AS** no se conserva en los productos de las mezclas, lo que se pone en evidencia en los espectros correspondientes que no presentan las bandas asignadas al grupo carboxílico (COOH). Las bandas atribuidas al acoplamiento de vibraciones de tensión C-O en COOH en **AB** a 1326 y 1292 cm⁻¹ y en **AS** a 1325 y 1295 cm⁻¹ no se detectan en los espectros de las mezclas [Hayashi et al., 1966]. La banda característica de carbonilos de ácidos libres, 1685 cm⁻¹ en **AB** y 1657 cm⁻¹ en **AS** [Hayashi, et al., 1966, Abounassif et al., 1994] no se detecta en Mix-AB, aunque sí en Mix-AS, que podría adjudicarse a una posible deshidratación del grupo fenilo o a compuestos. Estos resultados indican que el grupo ácido participa en la formación del nuevo compuesto.

En tanto que, el resto de las bandas características del **AB** y del **AS** sufren notorios cambios y corrimientos. Muchas de estas diferencias permiten inferir que el Al proveniente del AlCl₃ forma parte del producto de reacción, como se demuestra a continuación: Uniones directas al oxígeno, se evidencian en el espectro de **Mix-AB** (Fig. 4.11. a), donde se observan,

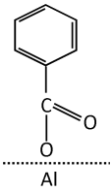
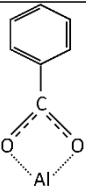
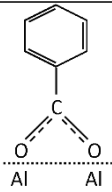
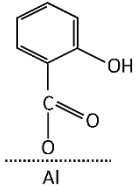
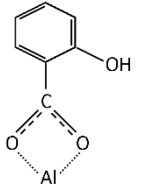
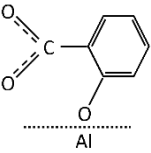
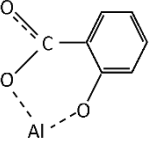
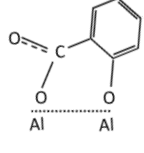
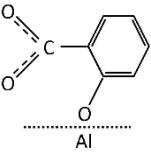
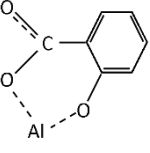
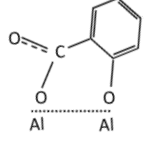
las bandas a 1069 cm^{-1} y el par a 1003 y 988 cm^{-1} asignadas al enlace Al-O-C y Al-O respectivamente [Olafsson et al., 1995a y 1995b; Guertin, 1956 y Scott et al., 1953].

El AlCl_3 , también actúa sobre los grupos aromáticos del **AB** y **AS**, Lewandowski & Baranska, [1987] y Phambu, [2002] han estudiado el efecto de varios metales pesados sobre **AB** y **AS** mostrando que la nube electrónica del anillo aromático es perturbada por el Al, aunque de manera mucho menos drástica que los otros metales pesados como Hg, Pb y Mg. En estos trabajos se muestra que los ácidos **AB** y **AS** reaccionan con el catión Al^{+3} del AlCl_3 , formando distintos complejos de coordinación de tipo benzoatos y salicilatos de aluminio. Dependiendo de la cantidad y tipo de asociaciones generadas entre el metal y el grupo carboxilato (COO^-) del ácido, los complejos adoptan distintas configuraciones: monodentados mononucleares y bidentados mono o binucleares. La **Tabla 4.8** resume las posibles configuraciones. Cuando un solo oxígeno del grupo carboxilato se une a la superficie del metal se forma la estructura monodentada (o unidentada) y cuando participan ambos oxígenos se forma la estructura bidentada. Si los oxígenos se coordinan al mismo centro metálico de la superficie, la estructura se conoce como un complejo bidentado mononuclear (estructura de quelato), mientras que si cada uno de los oxígenos es coordinado a un centro metálico diferente el complejo se denomina binuclear-bidentado complejo (estructura de puente). El **AS**, además del grupo ácido, posee un grupo fenilo que también puede formar parte de los complejos. El tercer oxígeno aportado por el grupo fenilo puede actuar como una tercera vía para formar complejos mono y bidentados, ampliando de esta forma las posibles configuraciones de complejos [Biber & Stumm, 1994].

Los espectros de absorción correspondientes a benzoatos y salicilatos de aluminio han sido ampliamente analizados, principalmente, en trabajos orientados al estudio de la adsorción de los ácidos **AB** y **AS** en minerales con contenido de aluminio [Kubichi et al., 1997; Kubicki 1999; Xin et al., 2011; Tomizawa et al., 2008, Yariv & Cross, 2002], en hidróxidos de aluminio [Biber & Stumm, 1994; Guan et al., 2007; Guan et al., 2006; Guan et al., 2004; Phambu, 2002] y en alúmina (Al_2O_3) [Kuiper et al., 1973; King, 1980; Niwa et al., 1985]. Estos estudios han permitido identificar con certeza la presencia de estos complejos en las muestras **Mix**.

En los espectros de **Mix-AS** se identifican varias bandas de absorción atribuidas a complejos monodentados de benzoatos de aluminio. Estas son, la banda de absorción a 1645 cm^{-1} que fue asignada por Guan et al., [2007, 2006 y 2004] a vibraciones de tensión del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) que se identifica a 1642 cm^{-1} en el espectro de **Mix-AS** y las bandas a 1622 y 1571 cm^{-1} asignadas al mismo tipo de complejos y observadas en **Mix-AS** a 1627 y 1572 cm^{-1} [Kubicki, 1999; Biber & Stumm, 1994 y Schultz et al., 1984].

Tabla 4.8. Complejos de coordinación de benzoatos y salicilatos de aluminio*.

Sal	Complejos monodentados	Complejos bidentados	
		Mononuclear	Binuclear
		<i>Quelato</i>	<i>Puente</i>
Benzoatos de Aluminio			
			
Salicilatos de Aluminio			
			

* Ref: Biber& Stumm, 1994

La forma bidentada de los complejos de benzoatos o salicilatos, también se acusa en los espectros correspondientes a las mezclas. El doblete a $1602-1566\text{ cm}^{-1}$ en **Mix-AB** y a $1609-1566\text{ cm}^{-1}$ en **Mix-AS** es asignado a la vibración asimétrica del grupo C-O en complejos bidentados, quelatos o puente [Guan et al., 2007; Guan et al., 2006; Lewandowski & Baranska, 1987]. A su vez, la banda más intensa, a 1431 cm^{-1} en **Mix-AB**, se atribuye a la vibración simétrica del mismo grupo [Kuiper et al., 1973].

Los espectros de las películas modificadas con AB (**PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE₆₂₀₀AB_{i-la}**) presentan una mayor relación de cantidad de bandas asignadas a complejos monodentados que bidentados, mientras que la situación se invierte para las muestras modificadas con AS (**PE_{203s}AS_{at-lav}** y **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}**), esto podría indicar un predominio de un tipo de complejos sobre otros. Teniendo en cuenta que la estructura molecular del AS presenta un grupo más que la de AB, que puede actuar de ligando, tiene más posibilidades de formar complejos bidentados.

Cabe destacar que, las bandas de absorción típicas del espectro FTIR del AlCl_3 (**Fig 4.3.d**), no se detectan en ninguna de las muestras modificadas. Especialmente, no se detecta la banda característica de AlCl_3 a 1650 cm^{-1} , ni la banda menos intensa a 1158 cm^{-1} asignada al grupo ClO_4^- [Riesgraf & May, 1978; Rabek & Lucki, 1988; McIntyre, et al., 1982]. El AlCl_3 se

disuelve en etanol [Thomas, 1941], solvente usado durante la reacción y durante el proceso de lavado, asegurando de esta forma que no quede un remanente sin reaccionar. Por lo que, las bandas de absorción en los espectros de las películas modificadas asignados a enlaces en los que participa el Al, se adjudican al producto de reacción y a su vez, no se detectan bandas asignadas a Cl, el que se libera durante el experimento de reacción, no formando parte del producto.

4.3.2 Efecto del n-heptano sobre los ácidos benzoico y salicílico

El heptano se usa como medio de transporte del catalizador (AlCl_3) y de los ácidos cuando se emplea la metodología de solución. En el caso de la metodología por atomizado, no se usa n-heptano como solvente de los ácidos, sin embargo, este podría llegar a interferir ya que participa en la etapa previa inmediata al incorporarse el catalizador y puede quedar un remanente en las películas. Esta interacción directa o indirecta de los ácidos con el heptano podría producir algún efecto no deseado, como por ejemplo, la alteración de sus estructuras químicas que conlleve a una descomposición, y/o pérdida de alguna de las propiedades de interés. Por estas razones se estudia brevemente el efecto del solvente sobre los ácidos benzoico y salicílico.

A fin de evaluar la respuesta de los ácidos al contacto con heptano y calor, se realizaron experimentos en donde se someten los ácidos a condiciones aún más agresivas que las de los propios experimentos de reacción y luego se analiza la estructura química del ácido final mediante espectroscopia FTIR. Los ácidos en polvo son incorporados en un recipiente con heptano, bajo continuas agitación magnética y calefacción, con temperaturas que llegan hasta la de ebullición del heptano (98°C). El sistema es mantenido en estas condiciones durante 30 minutos y luego se deja bajo campana extractora hasta evaporación total del solvente. El sólido es recolectado y preparado en pastilla de BrK para su análisis por FTIR.

En la **Fig. 4.12** se comparan los espectros FTIR de los ácidos antes y después del ensayo con heptano. En la **Fig 4.12.a** se muestran los espectros del AB y en la **Fig 4.12.b** del AS. Al observarse los respectivos espectros no se detectan cambios entre los correspondientes a los ácidos originales y los de los ácidos luego del ensayo, siendo ambos espectros de gran similitud, prácticamente idénticos. Este resultado, aunque sea de manera preliminar, indica que la estructura química de los ácidos no se ve afectada por los tratamientos que involucran el uso de heptano como solvente aún en condiciones más extremas que las de los experimentos de reacción. Por lo tanto, se espera que el heptano no sea una interferencia y que no forme parte de las reacciones químicas planteadas, actuando solo de medio para que esta se lleve a cabo.

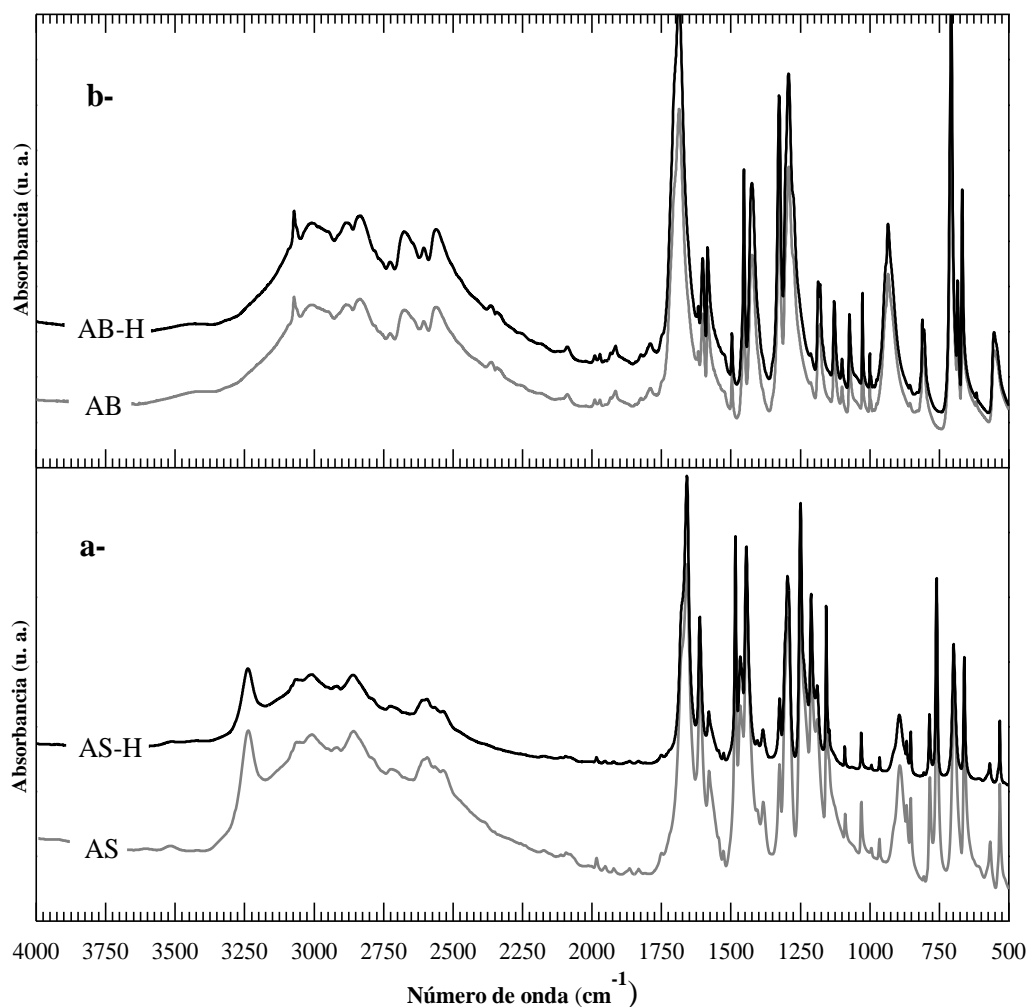


Figura 4.12. Espectros FTIR de: **a-** AB luego del ensayo con heptano (AB-H) y AB; y **b-** AS luego del ensayo con heptano (AS-H) y AS.

4.3.3 Injerto de ácido benzoico y salicílico por método de inmersión

Siguiendo la metodología en solución propuesta originalmente para la reacción de injerto de estireno, se plantearon los experimentos de reacción para el injerto de los ácidos AB y AS en solución, aunque se alteró el orden de agregado de los reactivos. La metodología de reacción en solución se plantea en dos etapas: en una primera etapa las películas puras son introducidas en heptano caliente donde es inmediatamente incorporado el catalizador bajo agitación continua y en una segunda etapa se incorpora el AB o el AS, manteniendo la calefacción y la agitación de la suspensión.

Las diferencias en el estado físico de los reactivos ácidos (AB y AS), sólidos a temperatura ambiente, respecto del estireno como reactivo, que es líquido, hace que la forma y también la secuencia de incorporación de estos reactivos de injerto sea bien distinta. Mientras

que la cantidad de estireno queda definida por la saturación de la impregnación de las películas, lo que debe hacerse en una etapa previa, los ácidos, son agregados en polvo directamente al medio de reacción y pueden incorporarse en cualquier momento. El orden de incorporación de los reactivos se determinó en base a que mientras se tienen evidencias de que el AlCl_3 queda retenido en la matriz del polímero, los ácidos no. En un estudio preliminar, en el cual se realizaron experiencias bajo las mismas condiciones de reacción pero utilizando como reactivos únicamente los ácidos, se constató por análisis químico, utilizando FTIR, y morfológico, utilizando MO, que no quedan cantidades de ácido detectables en las películas, una vez finalizado el ensayo. Incorporando en una primera etapa el catalizador, aumentan las posibilidades de que ocurra la reacción de injerto en la superficie de las películas, evitando que todo el catalizador reaccione con el ácido en suspensión.

A fin de seleccionar las condiciones de reacción más convenientes, se llevaron a cabo ensayos exploratorios. Las condiciones ensayadas y las seleccionadas se muestran en la **Tabla 4.9**. Se ensayaron distintas temperaturas, tiempos y cantidades de ácidos, manteniendo constantes las demás variables. La forma de evaluación y los criterios de selección de las condiciones de reacción se realizaron de igual manera que en el caso de la reacción de injerto de estireno, discutida anteriormente. Las condiciones elegidas de temperatura, tiempo y cantidad de solvente son las mismas que las elegidas para las reacciones de injerto de estireno, pero se usó más AlCl_3 y se introdujeron nuevas variables con la cantidad de ácido.

Tabla 4.9. Exploración y elección de las condiciones de reacción en solución con AB/AS.

Variable	Condiciones exploradas	Condiciones seleccionadas
Temperatura [°C]	70, 80, 85, 90	80
Tiempo [min]	8, 15, 30	8
Cantidad de AB/AS [mg]	600, 1000, 1150	1150
Cantidad de catalizador, AlCl_3 [mg]	1150	1150
Volumen de solvente, n-heptano [mL]	350	350
Concentración de catalizador [mg/mL]	3.3	3.3
Tamaño de la película [cm ²]	45 (9x5 cm)	45 (9x5 cm)
Película	PE₆₂₀₀	PE₆₂₀₀

4.3.4 Injerto de ácido benzoico y salicílico utilizando atomización

Los ensayos de reacción utilizando atomizado se planearon con las mismas condiciones de temperatura, tiempo, cantidad de solvente y orden de aplicación de los reactivos que para la reacción de injerto de estireno. Primero se atomiza el AlCl_3 (catalizador) y después el reactivo (una solución de AB o AS en etanol). Las particularidades de esta reacción respecto de la de injerto de estireno son varias. Debido a la distinta naturaleza física de los reactivos, para poder ser atomizados, estos son solubilizados en etanol absoluto, solvente especialmente elegido debido a su alta capacidad de solubilizar los ácidos. Las cantidades de AB y AS utilizadas son fijas, con un valor en exceso, siendo muy superiores a los valores que se estiman necesarios. Las especificaciones del método se detallan en el Capítulo 3⁸.

Se evaluó también el efecto de la etapa individual de atomizado de la solución de los ácidos en etanol sobre la película de PE. Los resultados de este experimento no muestran evidencias de la presencia de ácidos en la película, indicando que no quedan retenidos en la matriz polimérica en ausencia de catalizador.

⁸Capítulo 3: Experimental. Sección 3.2.2

SUMARIO

El efecto de la mezcla de los componentes del sistema de reacción se estudia para llevar a cabo una selección racional de las condiciones experimentales de reacción y de contribuir en una interpretación más robusta de los resultados obtenidos. En este sentido, el análisis de la mezcla de los componentes, ofrece información que sirve de comparación con los resultados del producto de reacción y así descartar las modificaciones detectadas que son adjudicadas a etapas singulares del proceso de reacción o a reacciones secundarias y no a la reacción de injerto de interés. A su vez, un mayor conocimiento del comportamiento del sistema ayuda y orienta la formulación de las hipótesis de los fenómenos involucrados en las reacciones que influyen los resultados de las mismas.

En la **Fig. 4.13** se presenta un diagrama que incluye todos los componentes del sistema bajo estudio y se destacan sus funciones en el mismo. Aunque las metodologías de reacción sean distintas, los materiales que participan en cada una de ellas tienen solo pequeñas variaciones entre sí. El estudio de las mezclas parciales de los componentes del sistema es una parte dentro del análisis de los experimentos que tienen como objetivo definir las propias condiciones de reacción. Las conclusiones del efecto de las mezclas se resumen en la **Tabla 4.10**. Lo que permite hacer un análisis de las interacciones entre los componentes del sistema de reacción.

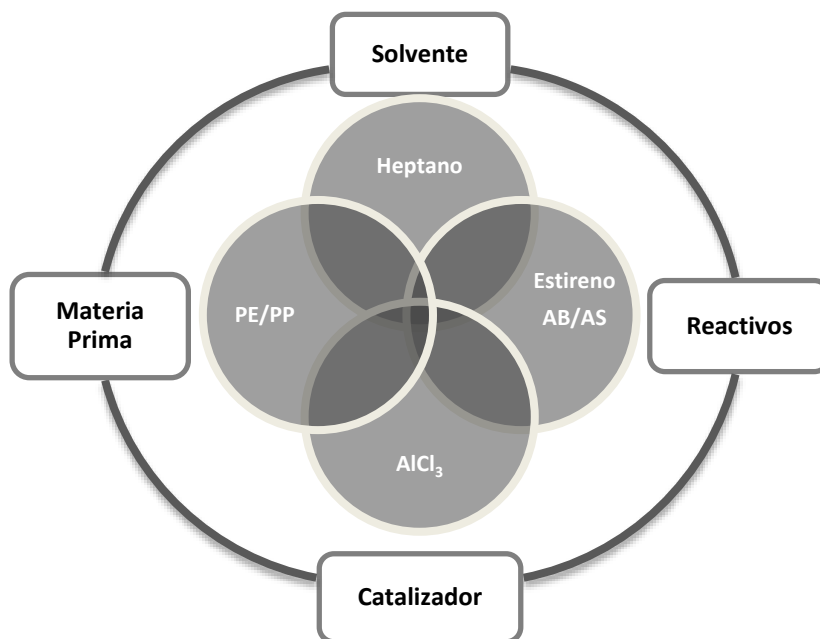
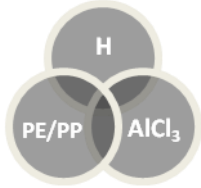

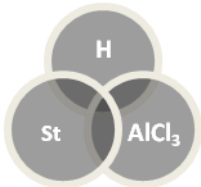








Figura 4.13. Componentes del sistema.

Tabla 4.10. Resumen del análisis del efecto de la mezcla de los componentes de reacción.

Sistema*	Conclusiones parciales
	<ul style="list-style-type: none"> El AlCl_3 queda retenido en las matrices poliméricas sin alterar su estructura química ni la de los polímeros, sin evidencias de degradación de tipo oxidativa. El ataque de AlCl_3 es homogéneo con buen alcance y distribución sobre la superficie de las películas. Las películas tratadas quedan “recubiertas” por una capa de AlCl_3 y con glóbulos. El lavado con THF disminuye la capa y remueve los glóbulos.
	<ul style="list-style-type: none"> El AlCl_3 demostró un alto poder catalítico polymerizando al estireno en menos de un día de ponerlos en contacto a temperatura ambiente (cambios en viscosidad luego de las primeras 5 horas y evidencias de poliestireno por FTIR).
	<p>El AlCl_3 conserva su actividad catalítica:</p> <ul style="list-style-type: none"> al mezclarse con n-heptano, aunque su intensidad disminuye respecto del puro, atribuyendo esta disminución principalmente a la dilución. al mezclarse con n-heptano y después de una semana de almacenamiento.
	<ul style="list-style-type: none"> El n-heptano difunde en las películas de PE y PP, logrando tanto impregnarse como desorberse. El tiempo necesario para impregnar a saturación es mayor en PP y la cantidad impregnada menor (saturación, PE: 10.5 % en 170 min; PP: 8% en 300 min). El tiempo de desorción y la cantidad de n-heptano retenida, es similar en ambos polímeros (desorción, PE: 9.5 % en 140 min; PP: 7.5% en 130 min). El contacto con n-heptano no afecta la estructura química de los polímeros.
	<ul style="list-style-type: none"> El estireno difunde en las películas de PE y PP, logrando tanto impregnarse como desorberse. El tiempo necesario para impregnar a saturación es mayor en PP y la cantidad impregnada menor (saturación, PE: 12 % en 300 min; PP: 8.5% en 400 min). El tiempo de desorción y la cantidad de estireno retenida, es mayor en PP (desorción, PE: 11.5 % en 300 min; PP: 6.5% en 400 min). El contacto con estireno no afecta la estructura química de los polímeros.
	<ul style="list-style-type: none"> El AlCl_3 es activo frente a los ácidos AB y AS formando complejos de coordinación, mono y bidentados de benzoatos y salicilatos de aluminio. El etanol no forma parte del producto de reacción (complejos), actuando exclusivamente como solvente – medio de reacción.

* St: Estireno, H: n-heptano, E: etanol

Tabla 4.10 (continuación). Resumen del análisis del efecto de la mezcla de los componentes de reacción.

Sistema*	Conclusiones parciales
	<ul style="list-style-type: none"> La mezcla de los ácidos con n-heptano, en condiciones aún más drásticas que las seleccionadas para la reacción por el método de inmersión, (en heptano a ebullición y por 30 minutos), no produce alteración de la estructura química del AB y AS.
	<ul style="list-style-type: none"> Las películas de PE y PP, tratadas en condiciones similares a las seleccionadas de reacción por el método de inmersión en ausencia de AlCl₃, no evidencian retención de los ácidos en su matriz. La estructura química de las películas no se ve afectada por este tratamiento (analizada por FTIR).
	<ul style="list-style-type: none"> Las películas de PE y PP, tratadas en condiciones similares a las seleccionadas de reacción por el método de atomizado en ausencia de AlCl₃, no evidencian retención de los ácidos en su matriz. La estructura química de las películas no se ve afectada por este tratamiento (analizada por FTIR).

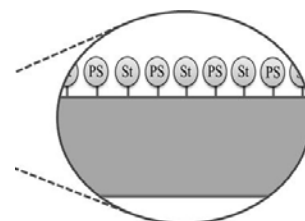
* St: Estireno, H: n-heptano, E: etanol

Capítulo 5

Resultados I.

Injerto de Estireno

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la modificación de las películas de PE y PP con estireno utilizando una reacción de injerto catiónica. Inicialmente, se discuten los resultados obtenidos sobre PE utilizando el método de inmersión. Finalmente, y con el fin de hacer más sencilla la procesabilidad, se presentan y discuten los resultados de la reacción con el método de atomizado. Sobre las películas se lleva a cabo una completa caracterización química, morfológica, térmica y elemental. Los resultados obtenidos sobre el PP se muestran al final del capítulo, tanto para las películas modificadas con el método de inmersión como de atomizado. En todos los casos se analiza la ocurrencia de la reacción por distintos métodos, se discute la caracterización del producto de la misma y se evalúa en forma preliminar el efecto de la modificación en la variación de la energía superficial.



Capítulo 5: Injerto de Estireno

Para facilitar el entendimiento de la información que se presenta a continuación, en la **Fig. 5.1** se muestra un esquema que sintetiza los procedimientos experimentales llevados a cabo para obtener las películas incluyendo la nomenclatura utilizada.

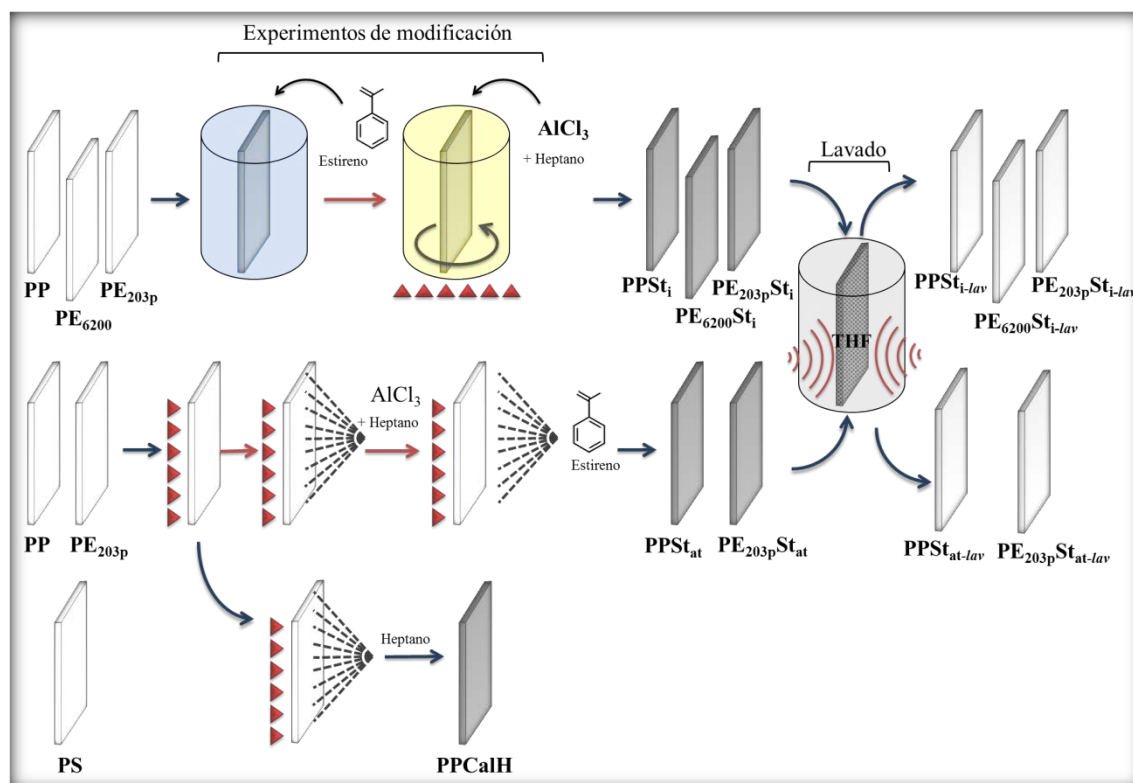


Figura 5.1. Diagrama de flujo de los métodos de modificación superficial con estireno incluidos los experimentos de extracción para la caracterización posterior.

Las películas se modifican superficialmente utilizando la reacción de alquilación de Friedel-Crafts catalizada por AlCl_3 presentada en el Capítulo 2⁹, y de la que se tienen antecedentes dentro del mismo grupo de investigación [Diaz, 2004; Díaz, et al., 2004; Diaz, et al., 2007; Martini, 2007, Martini, et al., 2012]. En la **Fig. 5.2** se muestra un esquema de la vista ampliada de la modificación superficial que resume la idea de las películas a obtener. En este esquema se resume la hipótesis en que se basan los experimentos propuestos para el injerto de las moléculas de estireno y como se supone que quedaría la superficie de las películas modificadas.

⁹Capítulo 2. Definición del Sistema de Estudio. Sección 2.2.1.

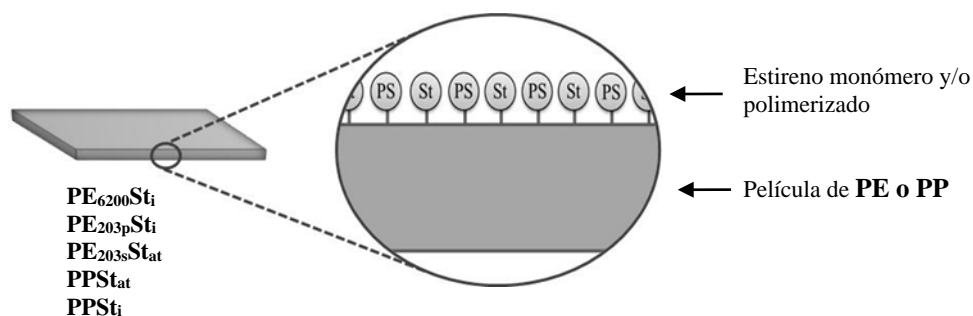


Figura 5.2. Representación esquemática de la sección transversal de las películas con injerto superficial de estireno (St) y su polimerización.

La idea de este trabajo es realizar modificaciones superficiales sobre películas de polietileno luego de su fabricación. En tal sentido, se proponen metodologías de modificación de injerto de las moléculas específicas sobre películas de poliolefinas previamente ablandadas por calor. A fin de facilitar la interpretación de los resultados que se presentan en este capítulo, se introduce inicialmente la hipótesis en que se sustenta la metodología experimental por inmersión para que la modificación sea sólo superficial y no en masa, teniendo en cuenta que en este sistema de reacción el estireno se impregna en toda la película

En la **Fig. 5.3**, se muestra un esquema que simula el interior de la película impregnada con estireno, cuando se la sumerge en la suspensión de heptano conteniendo el catalizador (paso 2 del método de reacción). La reacción de injerto se producirá en la zona de interface de las películas, donde entran en contacto los reactivos: la matriz polimérica, el estireno, el heptano y el catalizador. Es importante destacar que a la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción (a la que está el solvente) sólo es suficiente para ablandar las moléculas superficiales del polímero. Esta afirmación se basa en que:

- Las cadenas poliméricas más cortas se sitúan en la interface (superficie de las películas en este caso) siendo las más fáciles de ablandar por calor, hinchar por el solvente y eventualmente fundir si forman parte de cristales [Helfand & Tagami, 1972].
- La masa o el "core" de la película permanece intacto, conservando su estructura cristalina, y su grado de cristalinidad.
- Los cristales poliméricos son mucho más difíciles de ablandar por el solvente dado que tienen mucho menos volumen libre que la parte amorfa del mismo.

Así entonces, la impregnación con estireno, que se lleva a cabo a temperatura ambiente y produce la penetración del solvente en el volumen libre de la película, hincha inicialmente a las cadenas cortas y amorfas que están en la superficie. Se estima entonces que al sumergir estas

películas impregnadas en heptano caliente, las moléculas superficiales se ablandan y se genera un flujo contrapuesto de solventes: desde el interior hacia fuera de moléculas de estireno verán facilitado el flujo por la baja de la viscosidad del polímero superficial a causa del calor, y por otro lado y en dirección opuesta, el heptano, que contiene partículas de catalizador con participación activa, intentará penetrar en la superficie de la película ablandada, y es justamente esa la zona dónde se encuentran TODOS los participantes necesarios de la reacción. La zona de interface abarca tanto la superficie como la "capa interior" de la película hasta cierta profundidad, que depende de la difusión relativa de los reactivos, de la temperatura (por el ablandamiento), y del tiempo necesario para que ocurra la reacción. Esta interface no se considera como un borde neto, sino que se espera una transición gradual, con una zona cercana a la superficie donde la ocurrencia de reacción será más alta, principalmente por ser la zona donde más fácil y por más tiempo se mantienen en contacto todos los reactivos. Con respecto al catalizador, la accesibilidad del mismo a la zona donde ocurre la reacción, se ve favorecida por la agitación continua de la suspensión y la movilidad de las moléculas dada por

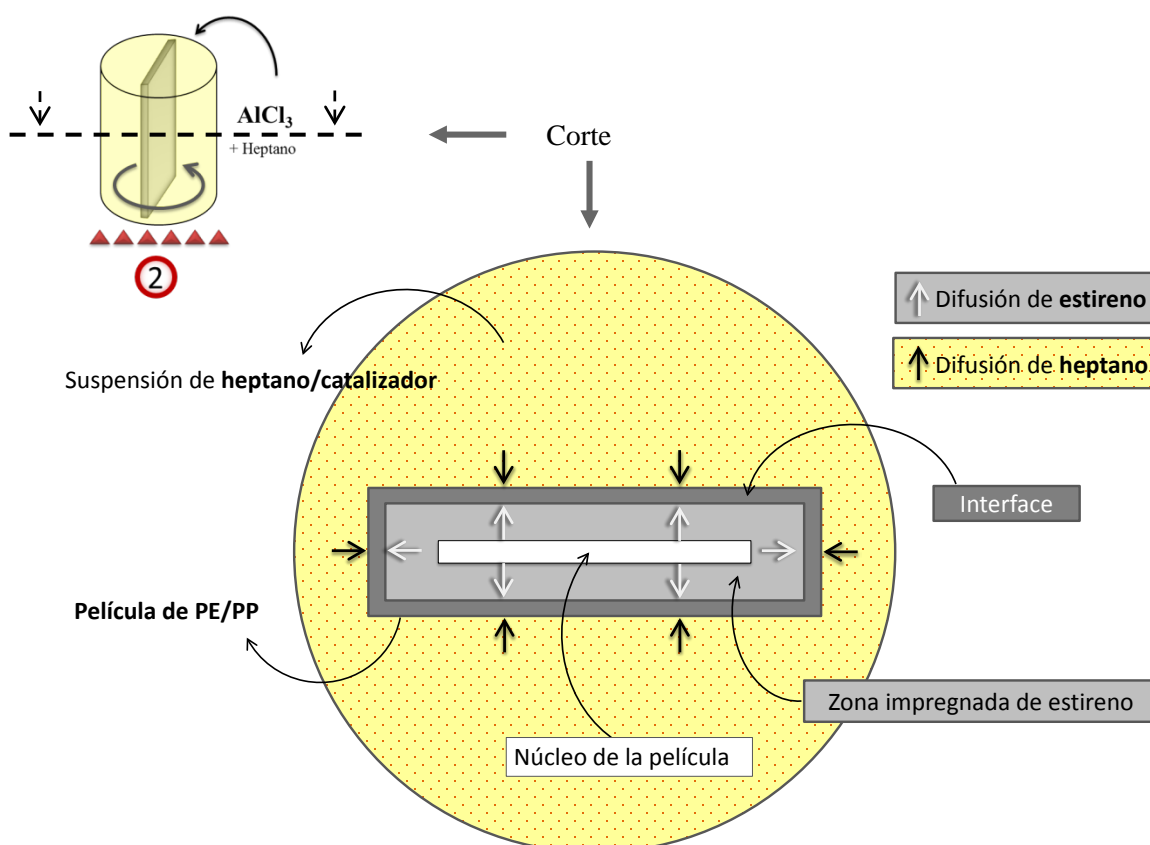


Figura 5.3. Representación esquemática de la vista en corte superior de la película durante el experimento de reacción por inmersión (paso 2).

el aumento de la temperatura. Al agitar la suspensión, se acercan partículas “nuevas” de catalizador a la superficie de la película que luego pueden llegar a difundir en la matriz polimérica de modo más sencillo cuando haya mayor movilidad molecular. A medida que avanza el frente de reacción hacia el interior de la película, el mismo producto de reacción actuaría como un obstáculo para la difusión de los reactivos, limitando aún más la reacción a la zona cercana a la superficie. El injerto de moléculas de estireno, a la matriz polimérica de PE o PP, podría tener un efecto de impedimento estérico, debido al gran tamaño de las mismas y a que éstas, al estar químicamente ancladas, tienen movimientos restringidos respecto de las no reaccionadas dificultando la difusión de los reactivos. Beenen et al, [1996] han propuesto, para un sistema de injerto de estireno en PP, una idea similar para explicar el avance de la reacción en PP a 110 °C. Partiendo de pellets de PP que son simultáneamente hinchados/impregnados con estireno y con el iniciador, plantean un núcleo del pellet puro (donde no ocurre reacción), con una corteza/borde exterior donde ocurre la reacción, delimitada por las velocidades relativas de difusión y de polimerización.

Respecto de la vía de atomizado, se supone que al atomizar el estireno sobre la película ablandada, las moléculas superficiales adquirirán la suficiente movilidad como para poder reaccionar con el catalizador que penetra en esa capa ayudado por la fuerza que la atomización ejerce sobre sus partículas. Así entonces, en la capa superficial de la película polimérica ablandada se ponen en contacto los reactantes (polímero y estireno) y el catalizador, por lo que la reacción tiene amplia factibilidad de ocurrencia.

En ambos casos, la hipótesis se evaluó analizando comparativamente los resultados de diferentes tipos de técnicas de caracterización fisicoquímicas de las películas. La ocurrencia de la reacción se determinó comparando los resultados de las películas modificadas, con las de partida, y con las películas modificadas que fueron sometidas a extracción de las especies no unidas químicamente. Se utilizó un solvente con el que se asegura que el PS homopolímero, producto secundario de la reacción propuesta se solubiliza y un método que arrastra o extrae todo los productos remanentes que no están químicamente adheridos a las películas. De esta manera, las especies que aparezcan en las películas extraídas y sean distintas a las originales, estarán injertadas a la misma y si se compara con las películas no extraídas se podrán identificar los productos secundarios de reacción y remanentes de reactivos.

5.1 Injerto de Estireno sobre PE₆₂₀₀ utilizando el método de inmersión

Se evaluó la ocurrencia de la reacción, comparando las películas modificadas (**PE₆₂₀₀St_i**) con su correspondiente modificada sometidas al proceso de extracción con THF (**PE₆₂₀₀St_{i-lav}**) y con la película de partida (**PE₆₂₀₀**). Se analizaron químicamente por espectroscopía FTIR, por análisis elemental (EDX) y morfológicamente, utilizando MO y SEM, tanto sobre la superficie de las películas como sobre la superficie de fractura criogénica. Este último estudio permitió analizar el alcance en profundidad de la reacción. Finalmente, y en forma preliminar, se muestra el análisis del efecto de la modificación sobre la pintabilidad de las películas.

5.1.1 Análisis de la estructura química superficial

En la **Fig. 5.4** se comparan los espectros FTIR de la película modificada (**PE₆₂₀₀St_i**), de la extraída con THF (**PE₆₂₀₀St_{i-lav}**) y de la de partida (**PE₆₂₀₀**) entre sí (**Fig. 5.4.a**) y con el del PS (**Fig. 5.4.b**). La asignación de las bandas identificadas se realiza en base bibliográfica y se resume en la **Tabla 5.1**.

Las películas de PE modificado, con y sin extracción, muestran picos netos y distintos de las de PE puro, como era esperable. A fin de identificar las bandas de absorción de los espectros de las muestras modificadas, éstos se comparan con los del PE puro y con los del PS, ya que se espera que el reactivo de injerto (estireno) a las condiciones de reacción se encuentre polimerizado.

Las principales bandas de absorción características de PE, se identifican en el espectro de **PE₆₂₀₀** (**Fig. 5.3.b**) y también en **PE₆₂₀₀St_i** y en **PE₆₂₀₀St_{i-lav}** sin corrimientos detectables en frecuencia. Sin embargo, las bandas detectadas entre 1300 y 1400 cm⁻¹, están presentes en el espectro de **PE₆₂₀₀**, pero en menor magnitud relativa a la máxima banda detectada. Estas bandas, detectadas a 1378 cm⁻¹ y 1306 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de deformación simétricas y de torsión del grupo metilo (CH₃) [Gulmine, et al., 2002]. El incremento de la intensidad en las películas modificadas podría deberse al metilo remanente que quedaría injertado al reaccionar el estireno. Para asegurar esto se debe tener una prueba independiente de RMN, que se realizará como trabajo futuro.

Respecto de las bandas que no están presentes en el material de partida, algunas pueden asociarse directamente al reactivo de injerto y otras no. Las bandas que se manifiestan a 3600 cm⁻¹, son asignadas al agua y junto con la banda a 2640 cm⁻¹ que podría corresponder a OH de especies poliméricas, se las podría atribuir a la adsorción de humedad en la superficie dado que la polaridad de la superficie cambiara por la modificación, volviéndose más hidrofílica.

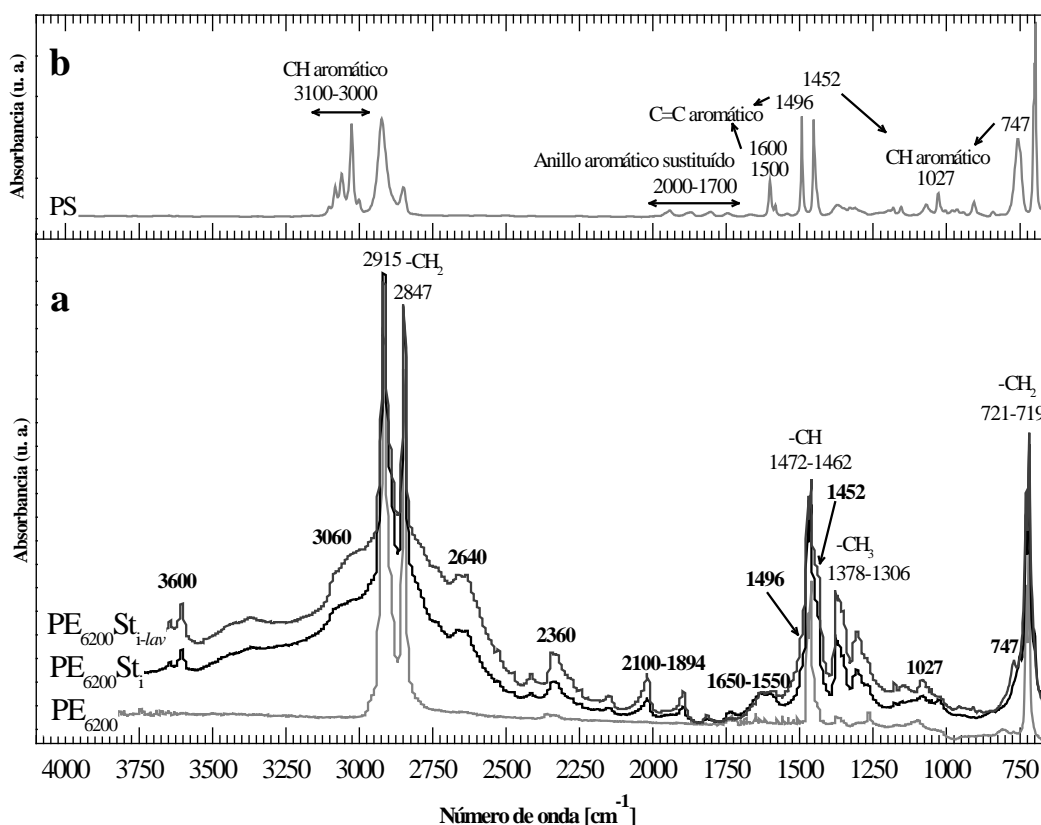


Figura 5.4. Espectros FTIR de a- $PE_{6200}St_i$, $PE_{6200}St_{i-lav}$ y PE_{6200} , y b-**PS**.

También, por efecto de la cámara de ATR son atribuidos las bandas detectadas a alrededor de 2360 cm^{-1} , propios del dióxido de carbono remanente [Hesse, et al., 1995].

El resto de las bandas presentes en los espectros de las muestras modificadas, se corresponden con bandas presentes en el espectro de PS. Las bandas a las frecuencias de entre $3100\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ son adjudicadas a vibraciones de tensión del grupo CH en el anillo aromático, en las muestras modificadas no se distinguen bandas singulares, sin embargo, parecieran varias bandas solapadas, en forma de hombro de las bandas de PE con un pico a aproximadamente 3060 cm^{-1} . Las bandas detectadas entre $2100\text{ y }1895\text{ cm}^{-1}$ en las muestras modificadas se corresponden con bandas débiles de sobretonos y vibraciones de combinación, que son características del anillo aromático monosustituído, ubicadas a $2000\text{ y }1700\text{ cm}^{-1}$ en PE. El par de bandas a $1650\text{ y }1550\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de las muestras modificadas y a $1600\text{ y }1500\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de PS, es asignado a vibraciones de tensión del doble enlace C=C del anillo bencénico. La naturaleza aromática del producto de injerto se evidencia particularmente, por la banda a 1496 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-C de tensión del anillo aromático en el plano, que se presenta, a igual frecuencia, en **PS** y como hombro de las bandas de PE (las de $1472\text{ y }1462\text{ cm}^{-1}$) en $PE_{6200}St_i$ y $PE_{6200}St_{i-lav}$. Las bandas a $1452, 1027\text{ y }747\text{ cm}^{-1}$ presentes en los espectros de ambas muestras, se asignan respectivamente a vibraciones del grupo CH en el

Tabla. 5.1. Identificación y asignación de las principales bandas de absorción de **PE₆₂₀₀Sti**, **PE₆₂₀₀Sti-lav** y **PE₆₂₀₀**, y de **PS**.

Frecuencia* [cm ⁻¹]			Asignación	Referencias
PE ₆₂₀₀ Sti y PE ₆₂₀₀ Sti-lav	PE ₆₂₀₀	PS		
3600			H ₂ O	Hesse, et al., 1995
3060		3100 3000	CH vibraciones de tensión del anillo aromático	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
2915	2915		CH ₂ vibración de tensión antisimétrica	Gulmine, et al., 2002
2847	2847		CH ₂ vibración de tensión simétrica	
2640			OH	Hesse, et al., 1995
2360			CO ₂	
2100 1894		2000 1700	Sobretones y vibraciones de combinación del anillo aromático monosustituído	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1650 1550		1600 1500	C=C vibraciones de tensión en anillo aromático	Liang & Krimm, 1958
1496		1496	C-C en anillo aromático	
1472 1462	1472 1462		CH vibraciones de deformación	Gulmine, et al., 2002
1452		1452	CH vibración de tensión del anillo en el plano	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1378	1378		CH ₃ deformación simétrica	Gulmine, et al., 2002
1306	1306		CH ₃ vibraciones de torsión antisimétricas (“twisting”)	
1027		1027	CH vibraciones de torsión antisimétrica del anillo en el plano	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
747		747	CH vibración de torsión antisimétrica fuera del plano	Liang & Krimm, 1958
721-719	721-719		CH ₂ vibraciones de balanceo (“rocking”)	Gulmine, et al., 2002

*Se resaltan en negrita las bandas adjudicadas al producto de injerto

anillo aromático de tensión, de torsión antisimétrica en el plano y fuera del plano [Hesse, et al., 1995; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958].

Los resultados anteriores permiten inferir que el injerto de moléculas aromáticas ha sido exitoso debido a que aún en los espectros de las películas extraídas, se observaron las bandas características del PS. No se manifiestan diferencias importantes entre los espectros de la muestra modificada y la extraída, indicando la eficiencia del injerto y que no se formaron

grandes cantidades de PS libre. En el mismo sentido, los anillos del estireno parecen estar monosustituídos y se incrementa la intensidad de los metilos terminales, por lo que podría inferirse que el estireno se injerta a partir de su doble enlace y no polimeriza sobre sí mismo. Cabe destacar que, inicialmente, se utilizó espectrometría infrarroja de transmisión, pero los picos de la modificación eran casi indetectables. Sin embargo, al ser detectados por ATR puede confirmarse que la modificación es netamente superficial como se esperaba.

En la **Fig. 5.5**, se muestran los espectros EDX sobre la superficie de películas de PE puro y de la muestra modificada, **PE₆₂₀₀St_i** donde se evidencia la composición elemental de la superficie testeada (a excepción de los elementos con número atómico menor a 6). En el espectro del **PE₆₂₀₀**, como es de esperar, sólo se detecta C, mientras que en el de **PE₆₂₀₀St_i** se detecta Al además de C. Es importante destacar que, no se detecta Cl en superficie y los espectros FTIR de las muestras modificadas, no presentan las bandas características del AlCl_3 ¹⁰, que sí se evidenciaron claramente en un ensayo preliminar en los espectros de películas tratadas sólo con el catalizador.¹¹ El Al queda retenido en la matriz polimérica, acomplexado y/o hidrolizado a $\text{Al}(\text{OH})_3$ tal como ocurre en los complejos formados entre el AlCl_3 , el PS y diversos solventes reportados por Rabek & Lucki, [1988]. Cabe destacar que el cloro no se detecta en ningún análisis químico, lo que permite corroborar la hipótesis anterior.

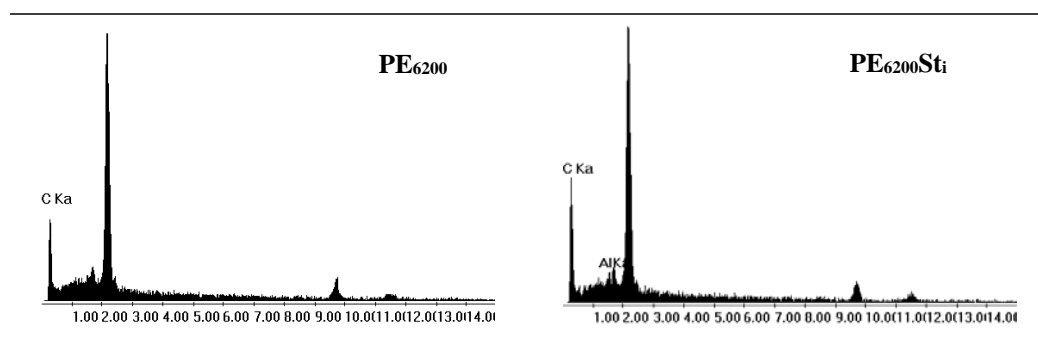


Figura 5.5. Espectros EDX de la superficie de **PE₆₂₀₀** y **PE₆₂₀₀St_i**.

5.1.2 Análisis Morfológico

El análisis morfológico se realiza comparando las superficies de **PE₆₂₀₀**, **PE₆₂₀₀St_i** y **PE₆₂₀₀St_{i-lav}** en orden creciente de acercamiento, utilizando MO y SEM. La información que brinda el MO en modo transmisión, es muy útil para evaluar el alcance y la homogeneidad de la

¹⁰Capítulo 3: Experimental. Sección 3.2.3

¹¹Capítulo 4. Reacciones de injerto: Búsqueda y validación de las condiciones experimentales. Sección 4.1.

modificación efectuada, ya que se puede ver a través del espesor de la muestra y en una mayor área. Sin embargo, la interpretación de las imágenes puede llevar a confusión ya que resulta muy difícil discernir entre las alteraciones que presenta la superficie y las del interior. Complementariamente, las imágenes obtenidas por SEM muestran la superficie de la película bajo estudio y con mayor magnificación.

En la **Fig. 5.6**, se muestran las micrográficas ópticas, de la superficie de las películas descritas. La películas de **PE₆₂₀₀** tiene una apariencia lisa, con algunas líneas rectas o “surcos” en cualquier dirección, que podrían provenir de su procesamiento, dado que se obtuvieron por moldeado por compresión¹², y esta morfología sería la consecuencia del “copiado” de la superficie de las placas delgadas utilizadas en la prensa. En tanto que en las micrográficas correspondientes a las películas modificadas prácticamente no se detectan líneas sino que se observan homogéneas con pequeñas estructuras de bordes redondeados repetidos en toda la superficie. Además, en **PE₆₂₀₀St_i** y **PE₆₂₀₀St_{i-lav}** se observan pequeñas estructuras globulares dispersadas, siendo mayor la cantidad detectada en la primera, en donde, además, parecieran algunas de ellas unirse, formando hileras con aspecto tubular. Estas “hileras” presentes en la muestra no extraída, podría estar formada por oligómeros de estireno, que no se encuentra unido químicamente a la superficie, ya que no se detectan en las películas extraídas.

Una selección de micrográficas SEM, de la superficie de las películas **PE₆₂₀₀**, **PE₆₂₀₀St_i** y **PE₆₂₀₀St_{i-lav}** se muestra en la **Fig. 5.7**. La superficie del PE puro y la de las películas modificadas son claramente diferentes, siendo, esta diferencia, cada vez más evidente a nivel micrométrico (mayores magnificaciones). La superficie de la película de **PE₆₂₀₀** se observa lisa a todas las amplificaciones testeadas, y sólo a 10000x se detectan muy levemente las líneas rectas o

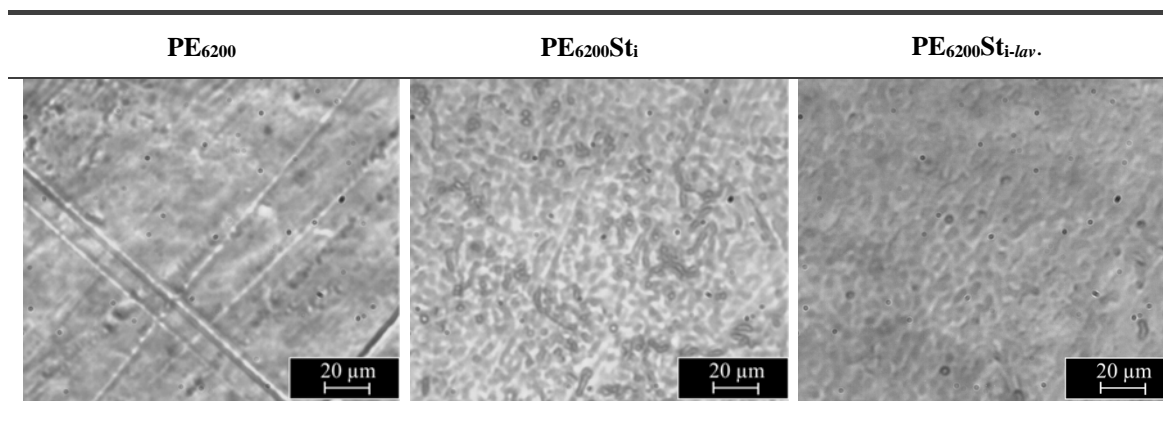


Figura 5.6. Micrográficas ópticas en modo transmisión de las películas: **PE₆₂₀₀**, **PE₆₂₀₀St_i** y **PE₆₂₀₀St_{i-lav}**.

¹²Capítulo 3: Experimental. Sección 3.2.1

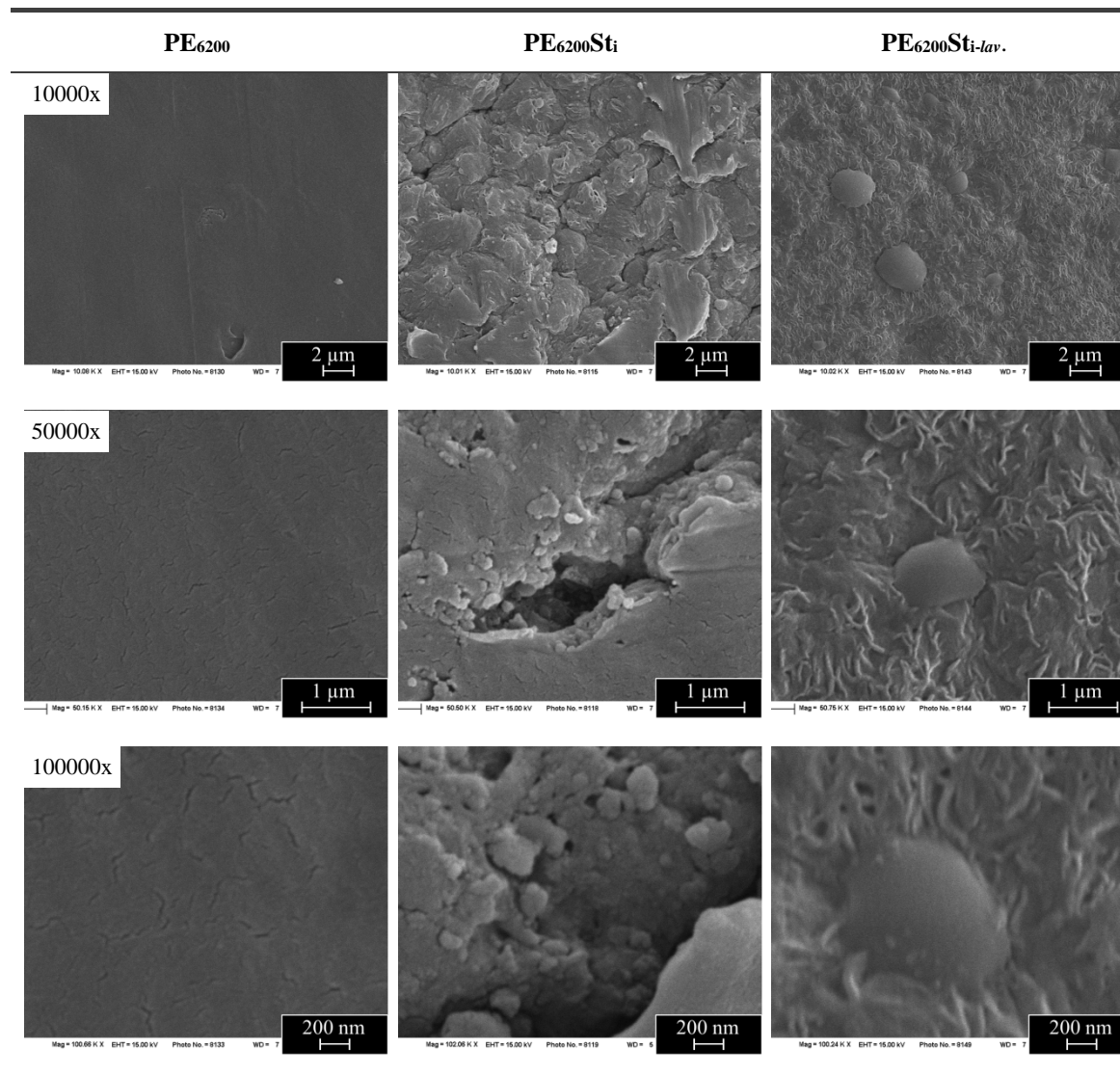


Figura 5.7. Micrografías SEM de superficie de las películas: **PE₆₂₀₀**, **PE₆₂₀₀Sti** y **PE₆₂₀₀Sti-lav.**

“surcos” vistas por MO. La superficie de **PE₆₂₀₀Sti** se presenta irregular, con un aspecto típico de crecimiento de polímero sobre ella que cubre toda la superficie analizada. En la micrografía con magnificación de 50000x se ve una “grieta” con pequeñas estructuras globulares dispersas en los bordes y en el interior de la misma. Estos aglomerados se observan también en el interior de la “grieta” (100000x). A partir de estas imágenes y del análisis químico anterior se puede inferir que se formó una capa de polímero sobre el sustrato de PE, pero no se puede asegurar que esté químicamente unido a ella.

Las micrografías correspondientes a las películas extraídas muestran estructuras globulares de distintos tamaños dispersas en una superficie irregular y con aspecto diferente a los anteriormente discutidos. La forma de esfera, lisa y clara se corresponde con un dominio o fase diferente al del resto de la superficie observada y similar a las formas típicas de dominios

de PS en la matriz de PE. Este tipo de dominios son similares a los encontrados por Martini, et al., [2012] llevando a cabo una reacción similar en medios supercríticos y por Diaz et al.,[2007] cuando compatibiliza PE y PS en fundido con la misma reacción de alquilación de Friedel-Crafts usando el mismo PE de base y catalizada con $AlCl_3$. Carrick [1970], llevó a cabo la misma reacción con PS y PP en solución, sobre un PE de menor peso molecular y sin analizar la morfología. Sin embargo, siguiendo la metodología de Carrick, sobre LDPE en los trabajos de Heikens & Barentsen [1977]; Barentsen et al. [1974] y Barentsen & Heikens [1973], se muestran dominios circulares de PS en la matriz de PE similares a los que se encuentran sobre la superficie de las películas bajo estudio.

Las micrografías con mayores acercamientos (50000x y 100000x) sobre la misma película, **PE₆₂₀₀St_{i-lav}** muestran que, los glóbulos parecen estar "vinculados" a la superficie o tener "raíces" que los unen a ella, y que son los que hacen que no hayan podido ser extraídos con el THF. Esta forma de adhesión confirmaría la presencia de "unión química" entre los dos polímeros formando un copolímero en la superficie. Por otra parte, la particular morfología del fondo de la superficie de las películas **PE₆₂₀₀St_{i-lav}**, podría explicarse analizando el comportamiento de las cadenas del "copolímero", durante el proceso de extracción con un solvente afin a uno de los componentes (PS). Teniendo en cuenta que las moléculas de estireno se anclan químicamente a la superficie del PE y que de los distintos análisis se nota la formación de una fase PS, se infiere la formación de un copolímero PE/PS. Así entonces, dependiendo de la proporción relativa de cada uno de los componentes, este copolímero será solubilizado por el solvente o quedará retenido por la superficie de la película. La alta afinidad del THF con las cadenas aromáticas del copolímero tenderá a solubilizarlas, pero si son relativamente cortas respecto de la parte de PE a la que están unidas, el solvente no puede extraerlas. Cuando el solvente se evapora, las cadenas retroceden sobre sí mismas generando estas estructuras ramificadas, como puede observarse en todas las micrografías (**Fig. 5.7**) y más claramente en la correspondiente a la magnificación de 50000x. Este comportamiento ha sido descrito en Martini et al. 2012 y 2009.

El análisis morfológico de la superficie de las películas permite corroborar la ocurrencia de la reacción, mostrando que la modificación es masiva y homogénea en toda la superficie. Sin embargo no se puede corroborar la "penetrabilidad" de las especies. A fin de analizar este aspecto, se evaluó la morfología de la sección transversal de las películas previamente cortadas con micrótopo. En **Fig. 5.8** se muestran las micrografías ópticas de una capa delgada de la película de **PE** puro y de la película modificada, donde se puede observar claramente el límite externo superior de las películas. Mientras el límite de **PE₆₂₀₀** se muestra liso y neto, en **PE₆₂₀₀St_i** se distingue un borde de entre 2 y 5 μm de espesor formado por estructuras globulares,

semejantes a las observadas en las imágenes de la superficie de la película. Esta observación corroboraría la penetrabilidad de la reacción de injerto sugerida anteriormente.

Las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de **PE₆₂₀₀**, **PE₆₂₀₀St_i** y **PE₆₂₀₀St_{i-lav.}**, en la zona cercana al límite externo superficial se muestran en la **Fig.5.9**. Nuevamente, la imagen correspondiente al PE puro (**PE₆₂₀₀**) muestra una zona lisa alrededor del límite mientras que la misma zona en las imágenes de las películas modificadas se observa más

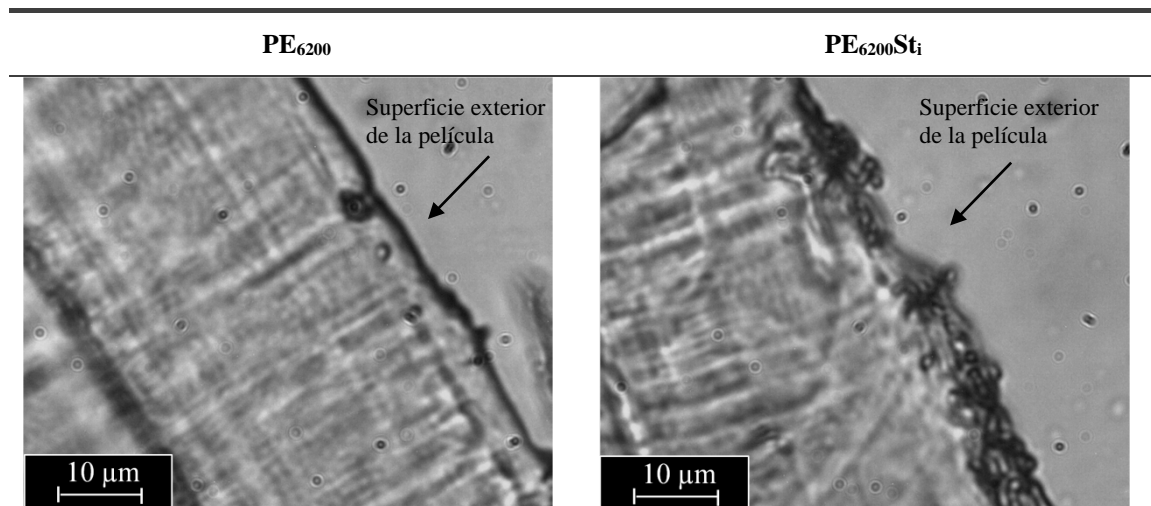


Figura 5.8. Micrografías ópticas en modo transmisión de cortes de micrótopo de las películas **PE₆₂₀₀** y **PE₆₂₀₀St_i**.

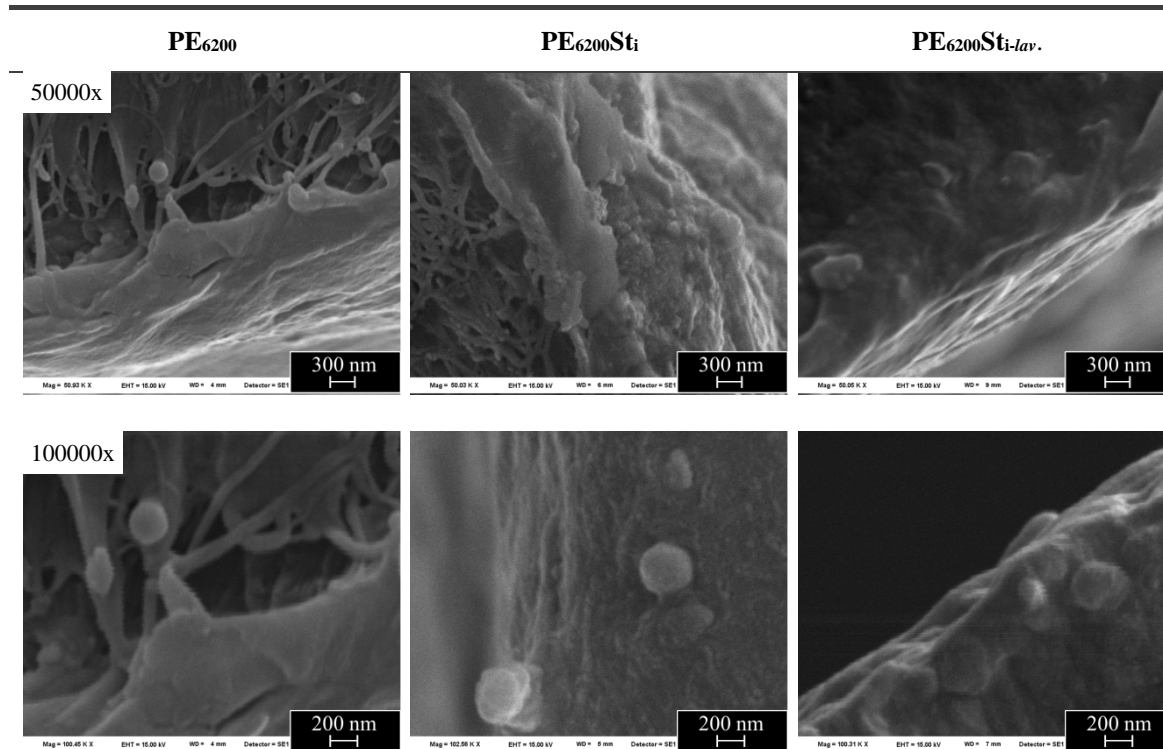


Figura 5.9. Micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de las películas **PE₆₂₀₀**, **PE₆₂₀₀St_i** y **PE₆₂₀₀St_{i-lav.}**

rugosa con estructuras globulares de distintos tamaños, particularmente notoria sobre la imagen a 50000x de $PE_{6200}St_i$. A su vez, a mayores magnificaciones (100000x) en la película extraída, estos glóbulos parecieran estar bien adheridos a la matriz.

El estudio de la morfología de la superficie de la película reaccionada, se completa con una comparación de las micrografías SEM de las películas tratadas con la técnica de tinción con rutenio. El tetróxido de rutenio (RuO_4) tiñe preferentemente al PS sobre el PE y por lo tanto proporciona contraste de fases [Wünsch, 2000, Trent, et al., 1983]. Los átomos de Rutenio pesados, retrodispersan más electrones generando un contraste brillante en electrones retrodifundidos (BSE) [Goizueta, et al., 1992]. Kung, et al., 1998, publicaron micrografías con BSE de tinción de rutenio de compuestos PS/PE en donde se evidencian claramente, los dominios de PS, más claros y brillantes, en la matriz de PE.

En la **Fig. 5.10** se muestran las micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios (SE) y con BSE de la superficie frontal de $PE_{6200}St_i$ con y sin tratamiento de tinción con rutenio. Las imágenes SEM en SE, no muestran diferencias apreciables entre la película teñida y no teñida, en cambio, en BSE pareciera que se acentúa “el relieve” con una mayor claridad de

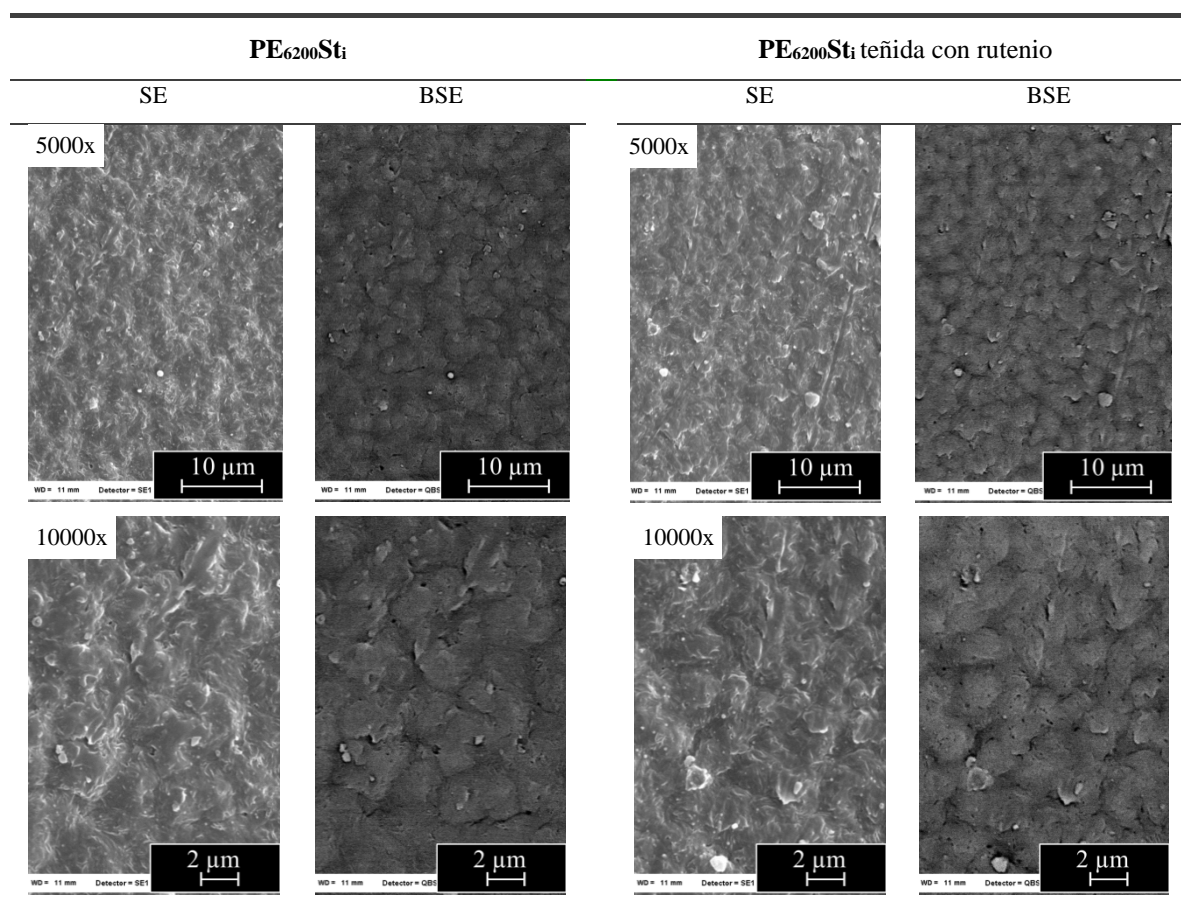


Figura 5.10. Micrografías SEM en electrones secundarios (SE) y en electrones retrodifundidos (BSE) de la superficie de la película reaccionada con y sin tratamiento de teñido con rutenio.

las zonas elevadas y una mayor porción cubierta por zonas brillantes, las cuales podrían deberse a zonas más ricas en PS. La topografía irregular, rugosa de la superficie puede interferir en el análisis y provocar confusión en la interpretación de los resultados. Sin embargo, el trabajo de Kung, et al., 1998, tampoco se realiza sobre muestras totalmente planas y el estudio morfológico previo de $PE_{6200}St_i$ avalaría lo aquí discutido.

5.1.3 Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) da indicios de las especies que componen una muestra a partir de sus temperaturas de degradación, lo que permitiría identificarlas y eventualmente cuantificarlas. En la **Fig. 5.11** se muestran las curvas de variación porcentual de peso en función de la temperatura para PE_{6200} , $PE_{6200}St_i$ y $PE_{6200}St_{i-lav}$, en el rango total de temperatura del ensayo (**Fig. 5.10.a**) y en el rango acotado referido a la zona de descomposición (**Fig. 5.10.b**). Se puede observar que la pérdida de masa en las tres películas sucede de manera abrupta a aproximadamente la misma temperatura. La descomposición comienza alrededor de 375 °C y termina a 510 °C siendo el máximo a aproximadamente 480 °C. Este comportamiento corresponde al PE puro, por cuanto el PS comienza a degradarse a temperaturas alrededor de 250-280°C y finaliza por debajo de los 500°C [Peterson et al., 2001; Zeng et al., 2007; Anderson & Freeman, 1961], no hay un indicio directo evidente del injerto. Sin embargo, las curvas no se superponen. Hay pequeños cambios en el comportamiento de las películas sometidas a un incremento constante de la temperatura que las degrada. Las curvas correspondientes a las películas reaccionadas ($PE_{6200}St_i$ y $PE_{6200}St_{i-lav}$), se mantienen casi superpuestas entre sí en la mayor parte del rango de descomposición, hasta perder el 66 % de la masa, y a su vez por encima de la correspondiente al PE puro (PE_{6200}). En el último tramo, en el 34% final de pérdida de masa, la curva de $PE_{6200}St_i$ se mantiene por encima de las otras dos, y la de $PE_{6200}St_{i-lav}$ desciende hasta por debajo de PE_{6200} . Este comportamiento podría explicarse al considerar la acción del catalizador remanente en las muestras. El $AlCl_3$ es usado ocasionalmente como retardante de llama de materiales polímeros [Horrocks & Price, 2001], sin embargo, del análisis elemental, se descartó la presencia de Cl, por lo que esta posibilidad está descartada. Son los óxidos e hidróxidos de aluminio, los compuestos que sí son ampliamente utilizados para este fin [Fuzail, et al., 2010; Wilkie & Morgan, 2009] y los que sí podrían llegar a encontrarse en las películas reaccionadas. Estos compuestos, estarían actuando como retardantes de llama, lo que hace que las películas se corran hacia valores de temperatura ligeramente superiores, en el caso de $PE_{6200}St_{i-lav}$, es muy posible que la cantidad de catalizador remanente sea menor, debido a la extracción con THF y por lo tanto pierda efecto a altos porcentajes de descomposición. En tanto que, se podría inferir que el descenso de la curva de $PE_{6200}St_{i-lav}$ por debajo de PE_{6200} es efecto del injerto de estireno.

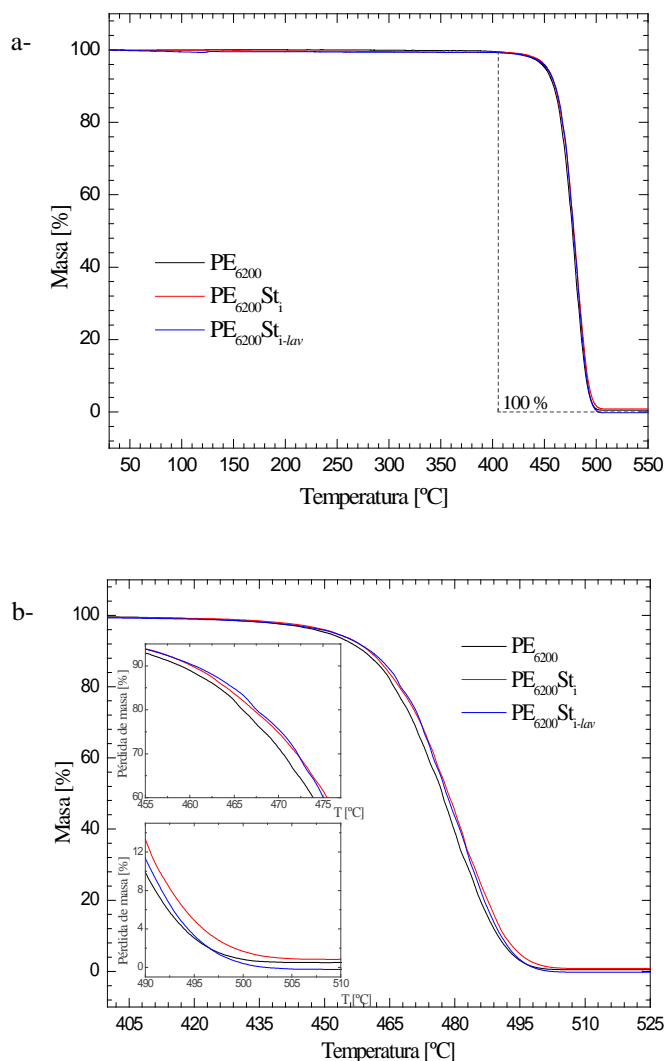


Figura 5.11. Curvas termogravimétricas de PE_{6200} , $PE_{6200}St_1$ y $PE_{6200}St_{1-lav}$, **a**-en el rango total de temperatura del ensayo y **b**-en el rango acotado referido a la zona de descomposición.

5.1.4. Evaluación preliminar de la pintabilidad

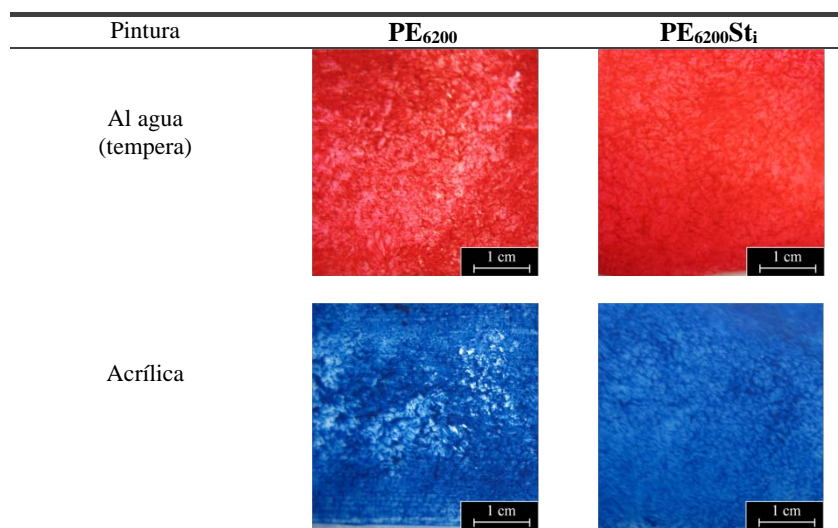
Se llevaron a cabo estudios de pintabilidad teniendo en cuenta que, debido a que el PE es inerte y apolar, las modificaciones superficiales que logren aumentar dicha polaridad mejoraran también la pintabilidad del mismo, lo que se realiza por ej. con los tratamientos de plasma, que introducen grupos polares [Park & Jin, 2001]. Si bien no se encuentran publicaciones específicas de mejora de la pintabilidad de PE por efecto de la incorporación de PS, Yu, et al, [2001] informan que la presencia de PS en mezclas PS/PP, mejora la pintabilidad del PP, poliolefina de naturaleza química muy próxima a la del PE.

En la **Tabla 5.2** se muestran las fotografías del ensayo preliminar de pintabilidad. Se utilizaron pinturas al agua y acrílicas. Se observa que sobre las películas de PE puro, se distinguen más zonas claras y una cobertura más heterogénea que sobre la muestra reaccionada.

La película **PE₆₂₀₀St_i** exhibe una mejor cobertura de pintura que en las de PE puro, tanto con la pintura al agua como con el acrílico. Es necesario resaltar la diferencia en la composición de las pinturas utilizadas y que es conocido el uso de ambas sobre PS (las pinturas al solvente, disuelven el PS y por lo tanto no se pueden usar sobre el mismo).

Si bien la inspección ocular de las imágenes es bastante elocuente, en trabajos futuros se completará la evaluación de la pintabilidad utilizando técnicas estandarizadas por ej, siguiendo normas ASTM específicas para poder comparar los resultados con la bibliografía relacionada y medir la rugosidad de la superficie, ya que este es otro factor interviniente en la adhesión de recubrimientos en sustratos poliméricos.

Tabla 5.2. Fotografías de la superficie pintada de las películas ensayadas.



La ocurrencia de la reacción de injerto se constató y verificó a través del análisis de la estructura química por FTIR y por el análisis morfológico por MO y SEM y se obtuvieron resultados preliminares promisorios en la mejora de la pintabilidad, uno de los objetivos de esta tesis. Por lo anteriormente enunciado, se puede concluir el éxito de la reacción propuesta, probado tanto en ocurrencia de reacción como en la mejora de las propiedades finales deseadas. Por lo que, una vez probado el éxito de la reacción sobre el **PE₆₂₀₀** un LLDPE, sobre el que ya se tenía experiencia en el grupo con este tipo de reacciones, se continúan los experimentos de reacción sobre el **PE_{203p}**, un LDPE más adecuado con los objetivos de esta tesis pero con menos cantidad de carbonos terciarios que, según se ha estudiado, son los puntos reactivos de la reacción de copolimerización, propuesta en esta tesis.

5.2 Injerto de Estireno sobre PE₂₀₃ utilizando el método de inmersión

La ocurrencia de la reacción sobre este polietileno, que es de baja densidad a diferencia del PE₆₂₀₀ que es de baja densidad lineal, se evaluó con tres técnicas independientes FTIR, SEM y TGA. Cabe destacar que el objetivo del estudio es confirmar que sobre un LDPE que contiene muchas ramificaciones cortas y menor cristalinidad, la reacción ocurre. Es esperable un resultado exitoso de reacción, sobre el LLDPE, que es un copolímero con octenos, pero la prueba y confirmación se consideran imprescindibles para poder extender los resultados a sistemas reales que utilizan este polímero.

5.2.1 Análisis de la estructura química superficial

La **Fig. 5.12** muestra, en un mismo gráfico (**Fig. 5.12.a**), los espectros FTIR de las películas PE puro (PE_{203p}), de la película modificada (PE_{203p}St_i) y de la extraída con THF (PE_{203p}St_{i-lav}) y en un gráfico continuo (**Fig. 5.12.b**) el espectro del PS. Al igual que el caso anterior, en las películas de PE modificado, con y sin extracción, aparecen bandas distintas de las de PE puro, atribuidas al producto de reacción. La asignación de las bandas se realiza en base a bibliografía y se resume en la **Tabla 5.13**.

Las bandas de absorción características del PE se presentan, como es esperable, sin corrimientos y sin variación importante en la altura relativa de picos en los espectros de todas las películas (**Fig. 5.12.a**). Por lo que, a continuación se discute el resto de las bandas de los espectros de las muestras modificadas. En la discusión se distingue entre las películas modificadas y extraídas, ya que, a diferencia de lo observado en la películas de PE₆₂₀₀ modificadas, en los espectros de PE_{203p}St_i y de PE_{203p}St_{i-lav} no se observa total correspondencia en la ubicación y número de bandas (**Fig. 5.12.a**). Sólo en el espectro de PE_{203p}St_i distinguen las bandas a 3600 cm⁻¹ y a 2360 cm⁻¹ asignadas al agua y al dióxido de carbono, resp. que son adjudicadas a remanentes de trazas de estas especies en la cámara del equipo del FTIR [Hesse, et al., 1995]. Cabe destacar que la humedad y el dióxido de carbono son más susceptibles de ser adsorbidos por superficies más polares que apolares, y por lo tanto, ante una reacción de injerto exitosa, sobre PE_{203p}St_i que PE_{203p}. Vale aclarar que lo mismo sucede para los espectros antes discutidos de PE₆₂₀₀St_i y PE₆₂₀₀St_{i-lav}.

Las bandas de las películas modificadas que no corresponden ni con el PE, ni con las de agua y dióxido, muestran una alta reciprocidad con las correspondientes al espectro de PS. Todas las asignaciones de las bandas de absorción que se discuten a continuación tienen que ver específicamente con el carácter aromático del injerto. Las bandas a 3060 y 3023 cm⁻¹ en PE_{203p}St_i y a 3023 cm⁻¹ en PE_{203p}St_{i-lav} se asignan al grupo de bandas en el rango de 3100-3000 cm⁻¹ propias de las vibraciones de tensión del grupo CH en el anillo aromático del espectro del

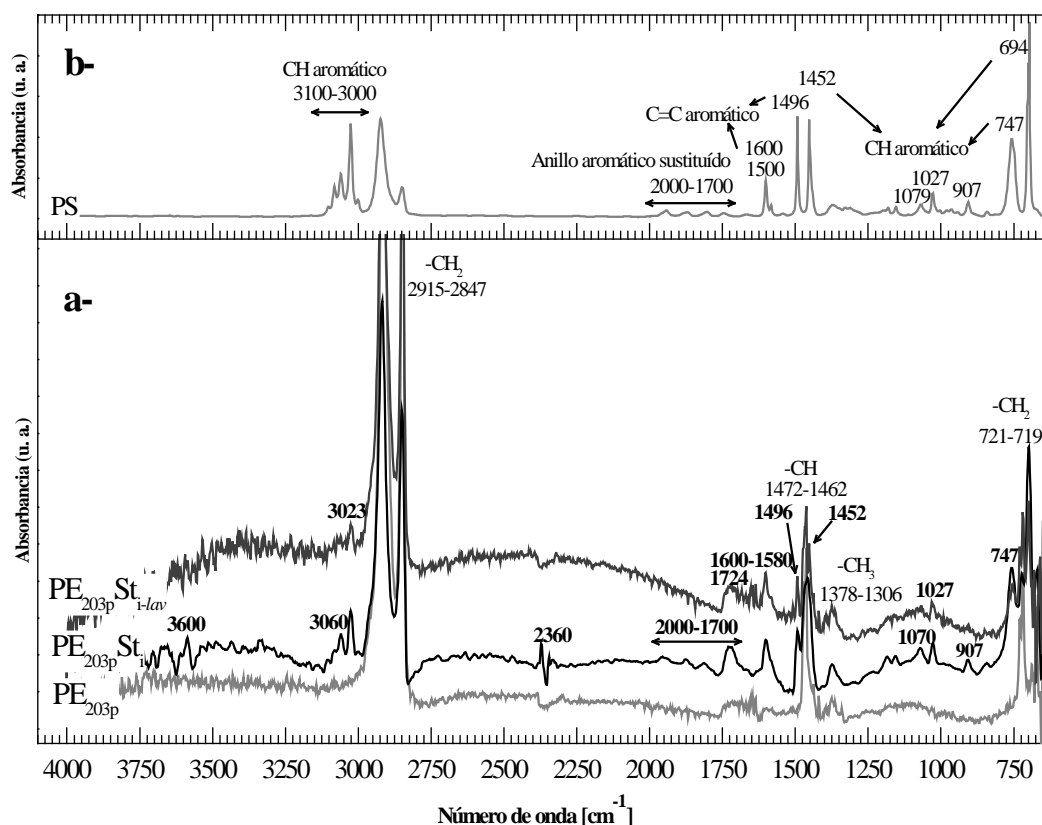


Figura 5.12. Espectros FTIR de: a- $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i$, $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i\text{-lav}$ y $\text{PE}_{203\text{p}}$ y b- PS .

PS. Varias bandas entre los 2000 y 1700 cm^{-1} detectadas sólo en los espectros de $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i$ y PS son referidas a sobretonos y vibraciones de combinación del anillo aromático monosustituído. En los espectros de las películas modificadas $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i$ y $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i\text{-lav}$, destaca la banda a 1724 cm^{-1} , asignada al sobretono de sustitución del anillo con dos o tres hidrógenos adyacentes, si bien esta banda no se detecta en el espectro de PS , se encuentra dentro del rango de los 2000-1700 cm^{-1} , siendo la banda definida más próxima la de aproximadamente 1750 cm^{-1} . Las bandas a 1600 y 1580 cm^{-1} en $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i$ y en $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i\text{-lav}$ se adjudican al par de bandas a 1600 y 1500 cm^{-1} en PS , asignadas a vibraciones de tensión del doble enlace C=C en el anillo aromático. Una de las bandas más representativas del carácter aromático, es la banda a 1496 cm^{-1} , asignada al enlace C-C del anillo, la cual se identifica claramente en los espectros de las películas modificada, en los de las modificadas y extraídas y en el del PS . Otra de las bandas propias del anillo aromático es la que se encuentra a los 1452 cm^{-1} , y al igual que la anterior, identificable en los espectros de las tres películas, sin embargo resulta un poco más difícil de discernir en el espectro de $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i$, debido a que se encuentra solapada por la de 1462 cm^{-1} del PE , la cual se asigna a las vibraciones de tensión del grupo CH del anillo en el plano. La banda a 1070 cm^{-1} detectada solo en $\text{PE}_{203\text{p}}\text{St}_i$, comparable con la banda a 1079 cm^{-1} en PS , se atribuye

Tabla 5.3. Identificación y asignación de las principales bandas de absorción FTIR de películas de **PE₂₀₃** puro y modificadas con estireno (por inmersión) y de PS.

Frecuencia* [cm ⁻¹]				Asignación	Referencias
PE _{203pSti}	PE _{203pSti-lav}	PE _{203p}	PS		
3600				H ₂ O	Hesse, et al., 1995
30603023	3023		31003000	CH vibraciones de tensión del anillo aromático	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
2915	2915	2915		CH ₂ vibración de tensión antisimétrica	Gulmine, et al., 2002
2847	2847	2847		CH ₂ vibración de tensión simétrica	
2360				CO ₂	Hesse, et al., 1995
20001700			20001700	Sobretonos y vibraciones de combinación del anillo aromático monosustituído	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1724	1724			Sobretono de sustitución del anillo con dos o tres H adyacentes	Rabek & Lucki, 1988
16001580	16001580		16001500	C=C vibraciones de tensión en anillo aromático	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1496	1496		1496	C-C en anillo aromático	Liang & Krimm, 1958
1472 1462	1472 1462	14721462		CH vibraciones de deformación	Gulmine, et al., 2002
1452	1452		1452	CH vibración de tensión del anillo en el plano	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1378		1378		CH ₃ deformación simétrica	Gulmine, et al., 2002
1306		1306		CH ₃ vibraciones de torsión antisimétricas (“twisting”)	Gulmine, et al., 2002
1070			1079	CH vibraciones de tijera en el plano	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1027	1027		1027	CH vibraciones de torsión antisimétrica del anillo en el plano	Liang & Krimm, 1958
907			907	CH vibración de deformación de flexión (bending) fuera del plano	
747	747		747	CH vibración de torsión antisimétrica fuera del plano	
721 719		721 719		CH ₂ vibraciones de balanceo (rocking)	Gulmine, et al., 2002

*Se resaltan en negrita las bandas adjudicadas al producto de injerto

a las vibraciones de tijera del grupo CH en el plano. A 1027 cm^{-1} se detecta la banda asignada a vibraciones del grupo CH de torsión antisimétrica del anillo en el plano, presente en los espectros de las tres películas analizadas. La banda a 907 cm^{-1} en **PE_{203p}St_i** y **PS** se asigna a la vibración del grupo CH de flexión fuera del plano. Finalmente, otra de las bandas características del espectro del **PS**, la banda a 747 cm^{-1} , se exhiben en los espectros de **PE_{203p}St_i** y **PE_{203p}St_{i-lav}** y corresponde a las vibraciones de torsión antisimétricas del grupo CH fuera del plano [Hesse et al., 1995; Granadino-Roldán et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958].

Si bien, la totalidad de bandas atribuidas al producto de reacción en **PE_{203p}St_i** y **PE_{203p}St_{i-lav}** no es exactamente igual, las principales bandas atribuidas al **PS** se detectan e identifican fácilmente en ambos espectros. Por lo que no cabe duda que las asignaciones se corresponden con el producto de reacción, siendo ésta, una fuerte evidencia del éxito de la reacción deseada. El hecho de que las bandas menos intensas atribuidas a la formación de un copolímero de **PS** en la superficie del **PE** sean difíciles de detectar sobre la película extraída podría deberse a que una parte del **PS** no injertado se haya disuelto en el THF y/o simplemente al mayor ruido del espectro de **PE_{203p}St_{i-lav}** que interfiere en la detección de las mismas.

5.2.2 Análisis Morfológico

En la **Fig. 5.13.** se muestran micrografías SEM de la superficie de las películas **PE_{203p}**, **PE_{203p}St_i** y **PE_{203p}St_{i-lav}** a magnificaciones de 2000, 10000 y 50000x. Puede verse que, en las micrografías correspondientes al **PE_{203p}**, principalmente en las mayores magnificaciones, a 10000 y 50000x, la superficie no es totalmente lisa como ocurría con el **PE₆₂₀₀**, sino que se observan pequeños gránulos, menores a $0,5\ \mu\text{m}$ dispersos en la superficie. La formación de estos gránulos podría atribuirse a la migración de alguno de los aditivos durante el moldeo de las películas.

Las películas modificadas sobre **PE_{203p}** presentan una superficie bien distinta a las presentadas anteriormente de injerto de estireno en **PE₆₂₀₀**. Mientras las películas, **PE_{203p}St_i** muestran estructuras globulares, dispersas en la superficie, las **PE₆₂₀₀St_i** mostraban un recubrimiento homogéneo como de cobertura o “capa” sobre toda la superficie. Las estructuras globulares se observan, distribuidas homogéneamente y “ancladas” a la matriz de PE, tanto en la superficie de **PE_{203p}St_i** como de **PE_{203p}St_{i-lav}**. La diferencia justamente con el **PE₆₂₀₀** es que los glóbulos quedan sobre la superficie aún después de ser extraídas con THF.

Las diferencias observadas en **PE_{203p}St_i** y **PE_{203p}St_{i-lav}** radican, principalmente, en el aspecto de los “glóbulos” y del fondo. Luego del tratamiento de extracción con THF, las

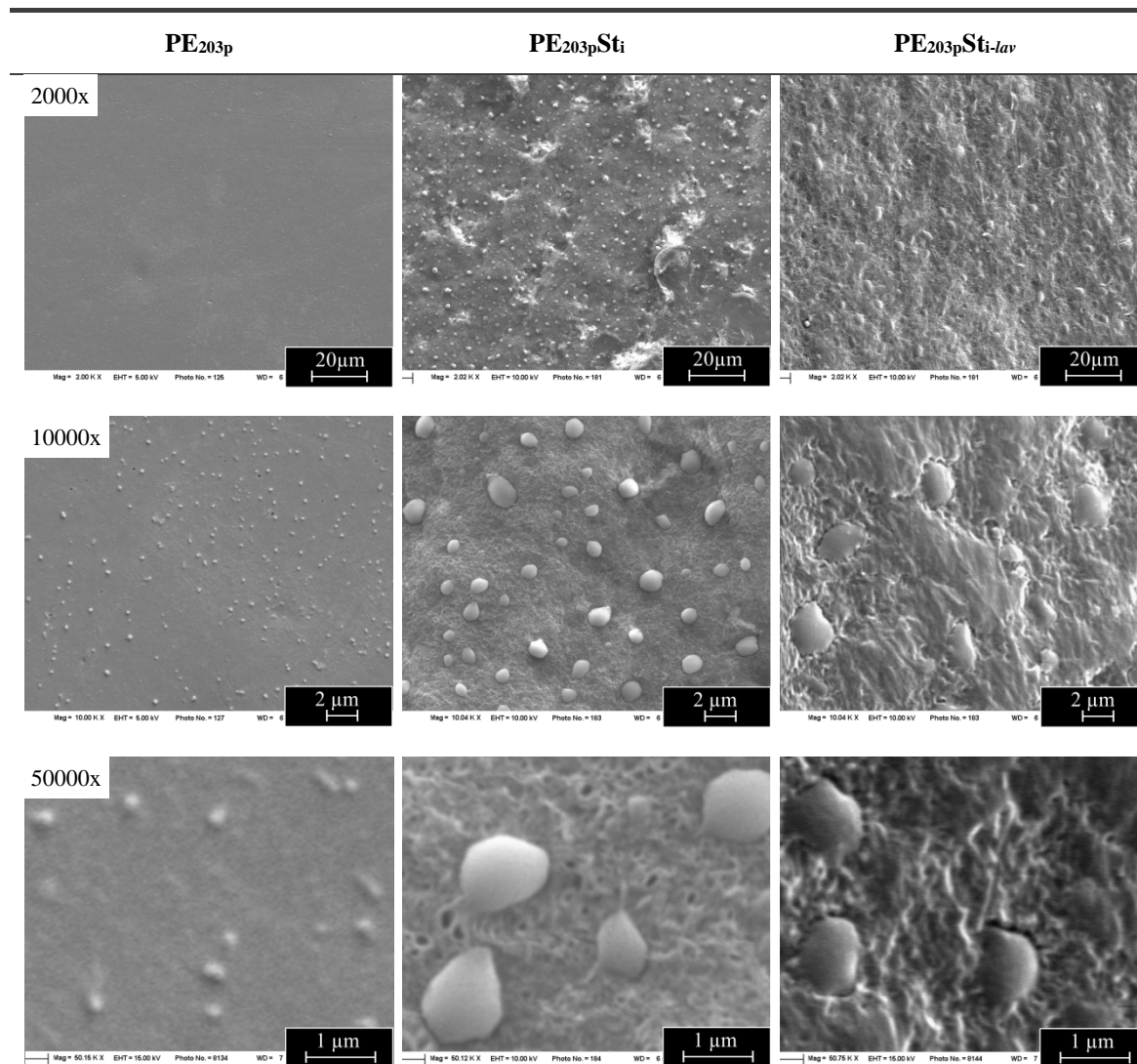


Figura 5.13. Micrografías SEM de la superficie de las películas: **PE_{203p}**, **PE_{203pSti}** y **PE_{203pSti-lav}**.

estructuras globulares, parecieran ser menos voluminosas y estar más mimetizadas con el fondo, el cual pareciera presentar zonas más planas. Aunque pareciera que sobre **PE_{203pSti-lav}**, hay menor cantidad de glóbulos pequeños, a la mayor magnificación mostrada, éstas se pueden ver claramente y se observa que los tamaños son del mismo orden que los correspondientes a la muestra antes de extraer. Los dominios de PS más “aplanados” de las películas extraídas, resultan más difíciles de discernir y por lo tanto, se confunden con el fondo. Estos “globulos” y “anclajes” fueron adjudicados a núcleos de PS del copolímero de injerto.

Es importante destacar que la reacción es exitosa tanto para LLDPE (**PE₆₂₀₀**) como para LDPE (**PE₂₀₃**). Sin embargo la morfología de la superficie de las películas es levemente distinta. De acuerdo a resultados anteriores, y a partir del aspecto morfológico la reacción de “homopolimerización” de PS parece estar más favorecida cuando se lleva a cabo sobre LDPE y

el copolímero formado también parece tener un componente de PS de mayor largo pero unido químicamente al PE dado que tiene forma de “glóbulo” pero no se extrae con el THF.

5.2.3 Análisis Térmico

En la **Fig. 5.14** se muestran las curvas pérdida de peso (TGA) y de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura (DTG) para la película de PE_{203p} puro, y de dos películas modificadas a diferente temperatura, a 65 y 75 °C ($PE_{203p}St_i-65$ y $PE_{203p}St_i-75$), en el rango total de temperatura del ensayo y las zonas ampliadas hasta los 250 °C, donde comienza a detectarse pérdida de masa. Como puede observarse, la mayor pérdida de masa, ocurre a la temperatura de descomposición del PE, sin embargo se evidencian diferencias importantes al inicio de la descomposición.

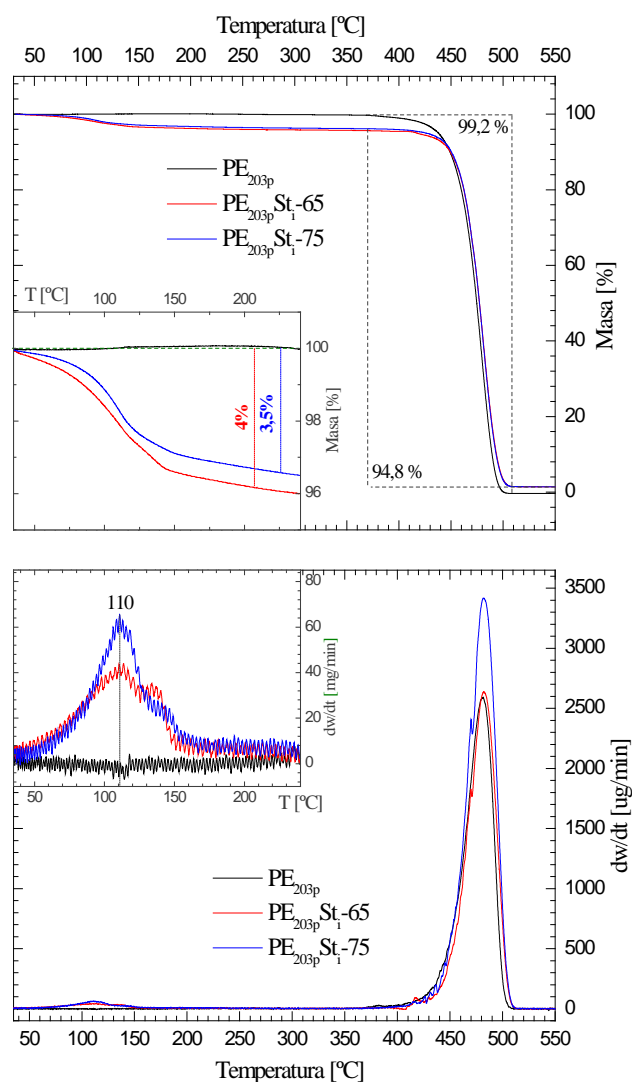


Figura 5.14. a- Curvas TGA y b- Curvas DTG de PE_{203p} , $PE_{203p}St_i-65$ y $PE_{203p}St_i-75$, en el rango total de temperatura del ensayo y zonas ampliadas hasta los 250°C.

Mientras que hasta aproximadamente los 350 °C no se detecta pérdida de masa en **PE_{203p}**, en las curvas de las películas modificadas, la pérdida de masa, pareciera detectarse un poco antes de los 50 °C. De la curva de la derivada primera, **Fig. 5.14.b** se puede determinar que la temperatura a la que ocurre la máxima primera pérdida de masa es alrededor de los 110 °C. El porcentaje de pérdida de masa a esta temperatura para **PE_{203p}St_i-65** de aprox. 3,5 % y para **PE_{203p}St_i-75** de aprox. 4 %. Esta pérdida de masa podría adjudicarse a agua adsorbida en las películas por la diferencia de polaridad superficial.

En la **Fig. 5.15** se muestran las curvas de pérdida de peso (TGA) y de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura (DTG) para las películas de **PE_{203p}**, **PE_{203p}St_i-65** y **PE_{203p}St_i-75**, en el rango de temperatura específico donde se observa la mayor pérdida de masa. En la **Fig. 5.15.a** se muestran además, dos rangos ampliados, desde 420 a 460 °C y desde 485 a 490 °C.

Uno de los aspectos de la diferencia del comportamiento de las películas reaccionadas y la matriz de PE, radica en que las curvas TGA de las primeras, a temperaturas inferiores de aproximadamente los 450 °C se encuentran por debajo de las de **PE_{203p}**, y que este comportamiento se invierte al superar esta temperatura, manteniéndose por encima, durante la mayor parte del rango de pérdida de masa (**Fig. 5.15.a**). Nuevamente, este comportamiento, podría ser explicado por un efecto de retardante de llama provocado por restos de catalizador en forma de hidróxidos de aluminio como lo observado en las películas de injerto con estireno sobre **PE₆₂₀₀** (sección 5.1.3).

La observación más relevante de este análisis radica en los picos de temperatura del gráfico de DTG, a los que ocurre la máxima degradación, observados en la **Fig. 5.15.b**. La curva del **PE_{203p}** muestra un único pico propio de la degradación del PE puro, a una temperatura de 482 °C, mientras que las curvas correspondientes a las películas modificadas exhiben un pico extra a 470 °C, evidenciando una nueva especie que se degrada antes. Como se mencionó en la discusión del análisis TGA para las películas de injerto de estireno en **PE₆₂₀₀** (sección 5.1.3), el PS comienza a degradar a temperaturas inferiores a las del PE, siendo la temperatura de máxima descomposición alrededor de los 372 °C [Zeng, et al., 2007; Peterson, et al., 2001]. Por lo que, el nuevo pico observado a temperaturas más bajas que el PE podría ser adjudicado a la degradación de moléculas de un copolímero formado en superficie entre el estireno y el polietileno como se dedujo del análisis de FTIR.

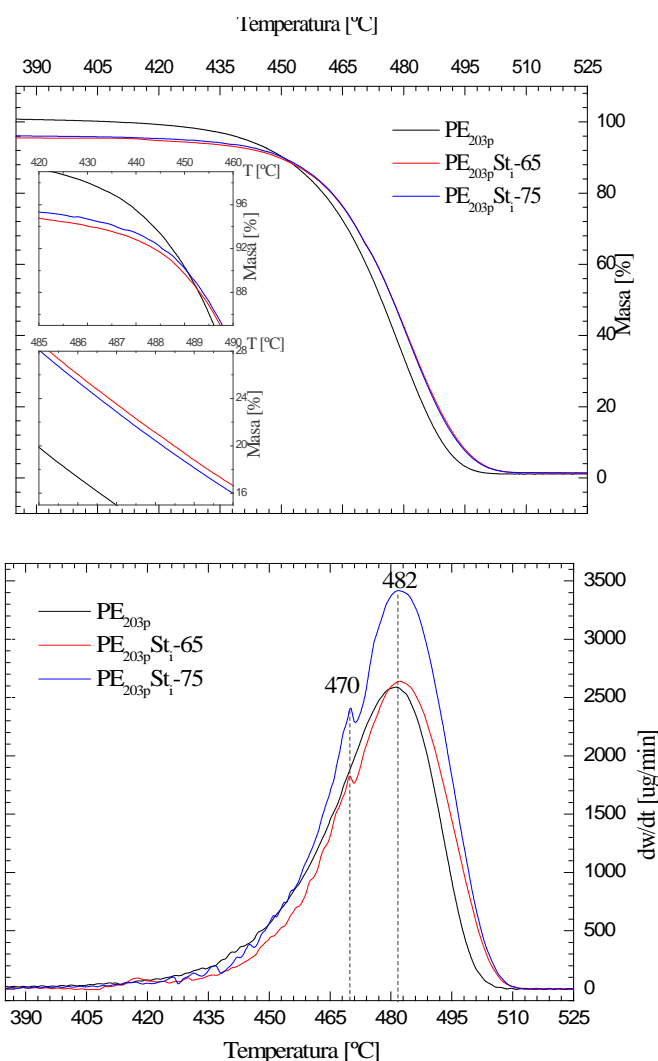


Figura 5.15. a- Curvas TGA y **b-** Curvas DTG de PE_{203p} , $PE_{203p}Sti-65$ y $PE_{203p}Sti-70$, en el rango total de temperatura de 390 a 525°C y zonas ampliadas.

En lo referido al efecto de la diferencia de temperatura de reacción sobre el producto de la reacción (efecto de la modificación), las curvas TGA y DTG de las películas $PE_{203p}Sti-65$ y $PE_{203p}Sti-75$ muestran la misma tendencia de comportamiento, constatando repetitividad de los resultados. El análisis termogravimétrico permite corroborar que el producto de reacción en PE_{203} es un copolímero de estireno y polietileno.

La ocurrencia de la reacción de injerto se constató y verificó a través del análisis de la estructura química por FTIR, por el análisis morfológico superficial por SEM y por análisis térmico por TGA. Una vez concluido el éxito e la reacción de injerto con el método de inmersión, a continuación se discuten los resultados de la reacción llevada a cabo sobre el mismo PE con el método de atomizado.

5.3 Injerto de estireno sobre PE₂₀₃ utilizando el método de atomizado

La ocurrencia de la reacción sobre el mismo PE_{203p} pero por una metodología distinta, de mayor sencillez y con mayores perspectivas de aplicabilidad industrial, se evaluó por FTIR, que permitió el análisis químico superficial y se corroboró por ensayos colorimétricos (que permiten constatar la presencia de compuestos aromáticos). Además, combinando MO y SEM se analizó la morfología resultante, y se completó el análisis superficial con el cálculo del ángulo de contacto con agua.

5.3.1 Análisis de la estructura química superficial

La **Fig. 5.16** muestra, en un mismo gráfico (**Fig. 5.16.a**) los espectros FTIR del PE puro (PE_{203p}) y el de la película modificada (PE_{203p}St_{at}), en conjunto con el del PS (**Fig. 5.16.b**). Al igual que en los casos anteriores, las películas de PE modificado muestran la aparición de bandas distintas de las de PE puro, atribuidas al producto de reacción. La asignación de las bandas se realiza en base a bibliografía y se resume en la **Tabla 5.4**.

Como es esperable y al igual que en los espectros de las películas reaccionadas de PE₆₂₀₀ y en PE_{203p}, con estireno por inmersión, estos espectros también muestran las bandas correspondientes al PE puro, sin alteraciones. Dado la alta similitud en los espectros FTIR del injerto de estireno sobre el PE_{203p} utilizando el método de inmersión y el atomizado, es que a continuación, la discusión de la identificación y asignación de bandas del producto de reacción se realiza comparando ambos métodos.

Las bandas que se presentan tanto en los espectros del PS como en los de las películas modificadas PE_{203p}St_i y PE_{203p}St_{at} son: el grupo de bandas entre los 3100 y 3000 cm⁻¹ asignadas a vibraciones de tensión del grupo CH en el anillo aromático; el par a 1600 y 1580 cm⁻¹ en las películas modificadas y a 1600 y 1500 cm⁻¹ en PS, asignadas a vibraciones de tensión del doble enlace C=C en el anillo aromático, las bandas características del anillo aromático a 1496 y 1452 cm⁻¹, y finalmente a 1027 cm⁻¹ se detecta la banda asignada a vibraciones del grupo CH de torsión antisimétrica del anillo en el plano, presentes en los tres espectros referidos [Hesse et al., 1995; Granadino-Roldán et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958].

Las principales diferencias entre los espectros de las películas modificadas por los distintos métodos radican por un lado en la ausencia en el espectro de PE_{203p}St_{at}, del grupo de bandas entre los 2000 y 1700 cm⁻¹ correspondientes a sobretonos y vibraciones de combinación del anillo aromático monosustituído y la banda a 1070 cm⁻¹ asignada a las vibraciones de tijera del grupo CH en el plano. Por otro lado el espectro de PE_{203p}St_{at} muestra claramente la banda a 694 cm⁻¹ asignada a la vibración de torsión antisimétrica fuera del plano del grupo CH que, posiblemente también se encuentre en el espectro de PE_{203p}St_i pero sea más difícil de

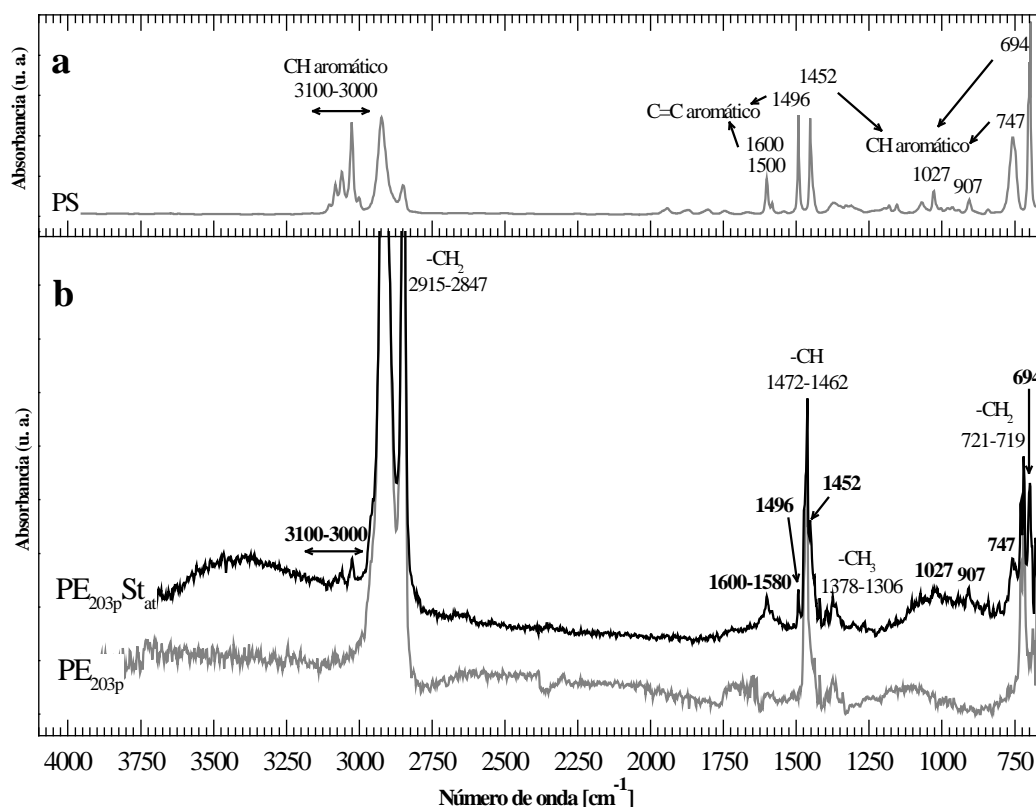


Figura 5.16., Espectros FTIR-ATR de a-PS y b- PE_{203p}St_{at} y PE_{203p}.

identificar [Hesse, et al., 1995; Granadino-Roldán, et al., 2003; Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958].

Aunque en los espectros correspondientes a las películas modificadas por el método de atomizado se logran identificar menos cantidad de bandas asignadas al producto de reacción, las principales bandas características del PS, justamente las de mayor nitidez, son identificadas claramente en PE_{203p}St_{at}, por lo que se puede concluir que la reacción también ha sido exitosa al emplear el método de atomizado. Sin embargo, estos resultados, teniendo en cuenta las diferencias técnicas entre los métodos empleados, podrían interpretarse en una reacción más superficial por el método de atomizado, que no tiene el mismo alcance en penetrabilidad de la película como el provocado por el método de inmersión.

Paralelamente, se realizaron ensayos colorimétricos de identificación de compuestos aromáticos¹³. La prueba de cloroformo y AlCl₃ se basa en la reacción de Friedel-Crafts, de sustitución electrofílica aromática, que revela la presencia de compuestos aromáticos por la

¹³Anexo: Técnicas de caracterización.

Tabla 5.4. Identificación y asignación de las principales bandas de absorción de las películas de **PE_{203p}**, puro e injertadas con estireno con el método de atomizado y **PS**.

Frecuencia* [cm ⁻¹]			Asignación	Referencias
PE _{203p} Stat	PE _{203p}	PS		
3100 3000		3100 3000	CH vibraciones de tensión del anillo aromático	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
2915	2915		CH ₂ vibración de tensión antisimétrica	Gulmine, et al., 2002
2847	2847		CH ₂ vibración de tensión simétrica	
1600 1580		1600 1500	C=C vibraciones de tensión en anillo aromático	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1496		1496	C-C en anillo aromático	Liang & Krimm, 1958
1472 1462	14721462		CH vibraciones de deformación	Gulmine, et al., 2002
1452		1452	CH vibración de tensión del anillo en el plano	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
1378	1378		CH ₃ deformación simétrica	Gulmine, et al., 2002
1306	1306		CH ₃ vibraciones de torsión antisimétricas (“twisting”)	Gulmine, et al., 2002
1027		1027	CH vibraciones de torsión antisimétrica del anillo en el plano	Granadino-Roldán, et al., 2003
907		907	CH vibración de deformación de flexión (bending) fuera del plano	Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958
747		747	CH vibración de torsión antisimétrica fuera del plano	
721 719	721 719		CH ₂ vibraciones de balanceo (rocking)	Gulmine, et al., 2002
694		694	CH vibración de torsión antisimétrica fuera del plano	Granadino-Roldán, et al., 2003 Cheol & Miklos, 1997 Liang & Krimm, 1958

*Se resaltan en negrita las bandas adjudicadas al producto de injerto

formación de productos con colores que van del naranja al rojo [Shriner, et al., 1980]. En la **Fig. 5.17** se muestran el resultado de la prueba aplicada a la película de PE puro (**PE_{203p}**) y a la película modificada (**PE_{203p}Stat**). Mientras el líquido en el vaso correspondiente al **PE_{203p}** puro se observa blancuzco, el correspondiente a **PE_{203p}Stat** presenta la coloración anaranjada indicativa de presencia de compuestos aromáticos, siendo así, esta, una evidencia adicional de la reacción de injerto de estireno.



Figura 5.17. Prueba de cloroformo y AlCl_3 .

5.3.2 Análisis Morfológico

Se realizó el análisis morfológico superficial comparando las películas de PE original ($\text{PE}_{203\text{p}}$), las modificadas ($\text{PE}_{203\text{pStat}}$) y las modificadas y extraídas con THF ($\text{PE}_{203\text{pStat-lav}}$). Para lo cual, se utilizó MO con luz reflejada (**Fig. 5.18**) y SEM (**Fig. 5.19**). Adicionalmente, se analizó la película $\text{PE}_{203\text{pStat}}$ teñida con rutenio y utilizando SEM con electrones secundarios (SE) y retrodifundidos (BSE) comparándola también con la de $\text{PE}_{203\text{p}}$. Estas micrografías se muestran en la **Tabla 5.5**.

Las micrografías ópticas muestran una superficie 50 veces más grande que las SEM, por lo que se puede analizar una superficie mucho mayor. La superficie del $\text{PE}_{203\text{p}}$ presenta una leve rugosidad, sin embargo, la morfología de la película $\text{PE}_{203\text{pStat}}$ es totalmente distinta, con pequeñas “gotas” de estructuras irregulares, dispersas sobre toda la superficie. En la micrografía de la película modificada y extraída, $\text{PE}_{203\text{pStat-lav}}$ se conservan las “gotas” dispersas en la superficie aunque de menor tamaño, lo que estaría indicando, en primera instancia, que la modificación permanece aún después de la extracción. Cabe destacar que por MO se examinó más de una película con la misma reacción y en su totalidad obteniéndose siempre el mismo resultado.

Las micrografías SEM correspondientes al $\text{PE}_{203\text{p}}$, se observan lisas, con lo que parecería pequeñas elevaciones y depresiones en la superficie, comparables con la “rugosidad” que se observó en las respectivas micrografías ópticas. En las micrografías SEM de las películas $\text{PE}_{203\text{pStat}}$, (**Fig. 5.19**), además de las “gotas” vistas por MO, se distinguen estructuras globulares mucho más pequeñas, distribuidas homogéneamente en todo el fondo. Estos pequeños “globulos” se asemejan a los descritos anteriormente, observados sobre las películas modificadas con el método de inmersión $\text{PE}_{203\text{pSt}_i}$ y adjudicados al propio copolímero de injerto producto de la reacción de injerto llevada a cabo y de acuerdo a lo evidenciado por FTIR. En las micrografías de las películas extraídas, $\text{PE}_{203\text{pStat-lav}}$, se distinguen huecos dispersos en toda la

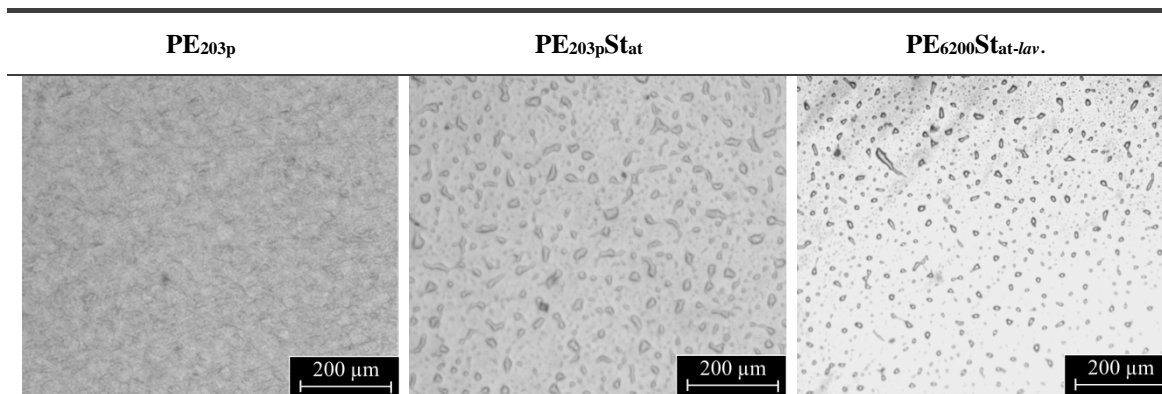


Figura 5.18. Micrografías ópticas en modo reflexión de la superficie de las películas: **PE_{203p}**, **PE_{203pStat}** y **PE_{6200Stat-lav.}**

superficie, que algunas veces se encuentran vacíos y otras veces ocupados por estructuras de bordes circulares. Lo que pareciera indicar que se obtienen dos tipos distintos de dominios adjudicados al producto de reacción y que podría explicarse si se consideran dominios formadas predominantemente por cadenas mucho más largas de PS. Si es así, el solvente, muy afín al PS, tiene la fuerza suficiente para disolverlas y extraer las moléculas del copolímero con cadenas largas de PS. Si por el contrario las cadenas de PS formadas e injertadas al PE son muy cortas, quedarán sobre la superficie, dado que el solvente no podrá extraerlas.

Además, la formación de “huecos” sobre las películas **PE_{203pStat-lav.}**, pueden considerarse como un resultado positivo del injerto, ya que, de no haberse producido una unión química entre la matriz de PE y el reactivo de injerto, estireno, no habría razón para observar un “hueco”, un faltante de material de la matriz, de la película original. El “hueco”, al presentar profundidad, denota “anclaje” entre dos dominios, el de injerto y el de la matriz. Si no se produjera esta unión, la polimerización del estireno como homopolímero sería netamente superficial, más semejante a una “cobertura”, un crecimiento en “volumen” y no en “profundidad”. Vale

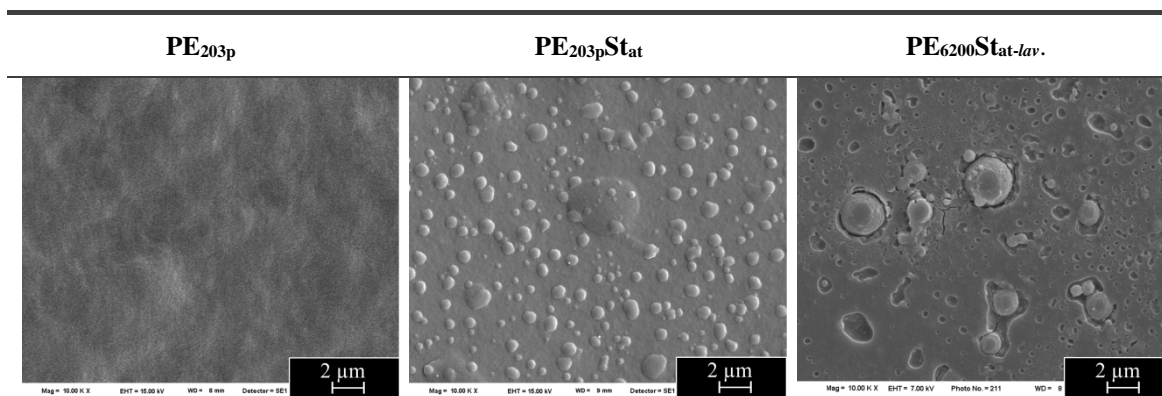
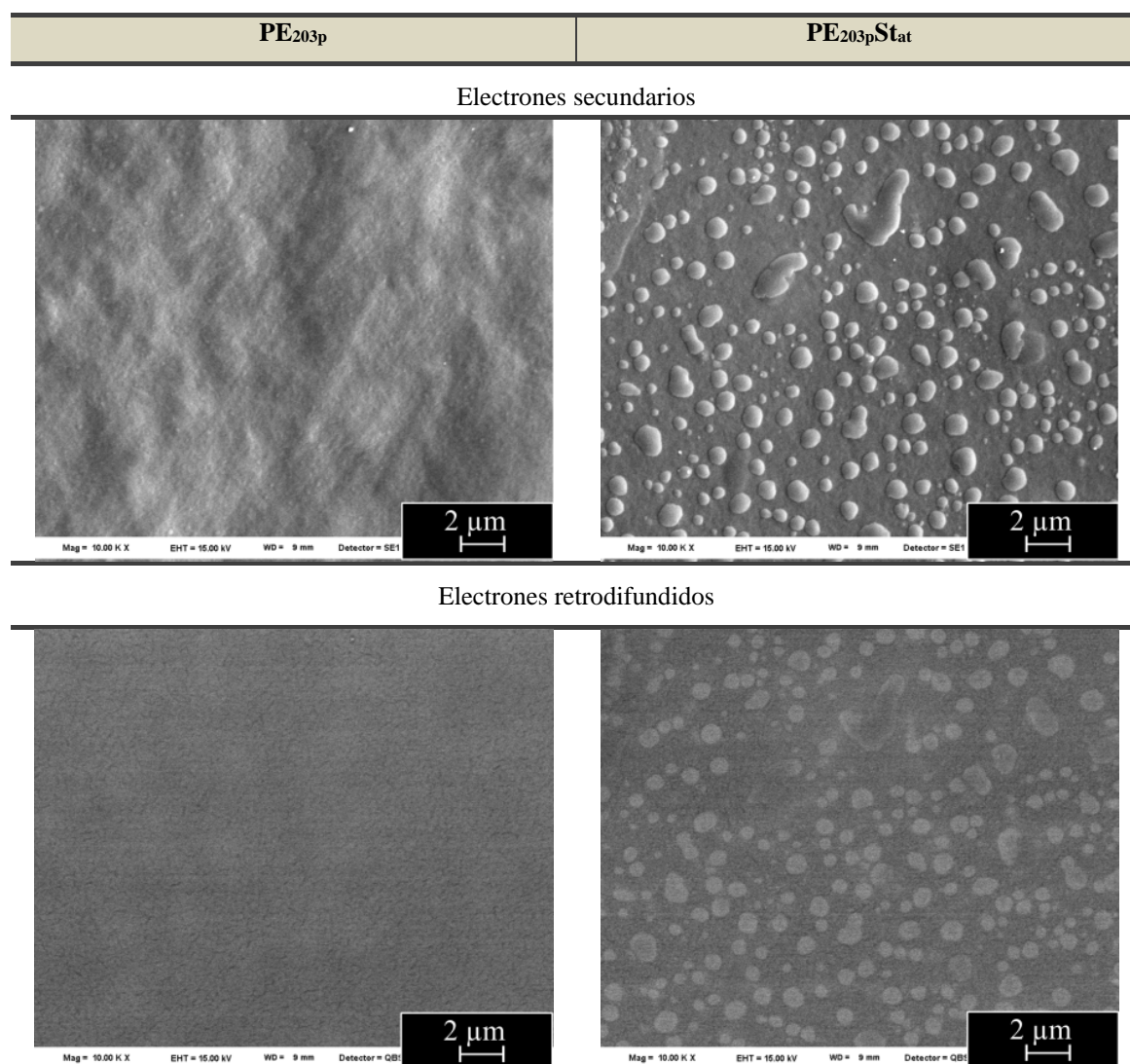


Figura 5.19. Micrografías SEM a 10000x de la superficie de las películas: **PE_{203p}**, **PE_{203pStat}** y **PE_{6200Stat-lav.}**

destacar, que las pequeñas estructuras de bordes circulares detectadas en el interior de los huecos, avala la hipótesis planteada mostrando además pequeños sitios de anclaje.

El análisis morfológico presentado, se completa con la observación de las micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios (SE) y retrodifundidos (BSE), de las películas **PE_{203p}** y **PE_{203p}St_{at}**, sobre dos zonas distintas, tratadas con tinción de rutenio que se muestran en la **Tabla 5.5**. La micrografías en SE de la película de PE puro, no muestra diferencias apreciables con la correspondiente a la película sin teñir mostrada en la **Tabla 5.5**, en tanto que por la obtenida por BSE, al observarse una única tonalidad en la superficie, se constata una única fase en la matriz polimérica. Sobre ambas micrografías en SE de las películas modificadas, se logra definir con aumento notorio en el brillo, las “gotas” pequeñas o “glóbulos” diseminados sobre la superficie. A su vez, pareciera resaltar el “volumen” de las “gotas” grandes y se presentan de un

Tabla 5.5 Micrografías SEMa 10000x en electrones secundarios y en electrones retrodifundidos de la superficie de **PE_{203p}** y **PE_{203p}St_{at}** teñidas con Rutenio.



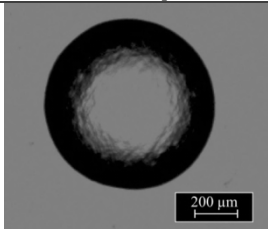
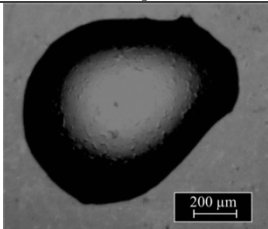
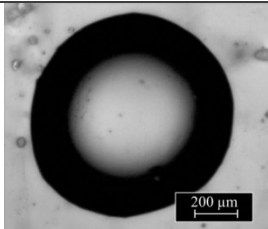
color más oscuro resaltando del fondo de manera opuesta a las gotas pequeñas. Al observar las imágenes tomadas en BSE, se constata esta diferencia en los dominios, resultado del contraste de fases inducido por la tinción con rutenio, en el injerto de estireno sobre **PE₆₂₀₀**. Se destacan zonas más claras, de dominios pequeños de formas con tendencia circular, y más oscuras, de dominios de mayor tamaño con formas irregulares en un fondo de brillo intermedio. De esta forma, se brinda información complementaria, que corrobora la hipótesis anteriormente propuesta de dos tipos de dominios diferentes, adjudicadas al copolímero de injerto.

5.3.3 Interacción superficial con agua

La posible variación de la actividad superficial se analizó comparativamente midiendo el ángulo de contacto para **PE_{203s}**, **PE_{203s}St_{at}** y **PS** con agua, por el método indirecto. En la **Tabla 5.6** se muestran los promedios de las mediciones de más de 50 gotas de agua sobre cada una de las superficies. Cuanto más se extiende la gota de agua sobre la superficie, mayor es la afinidad con ella y menor es el ángulo de contacto en la interface. Los ángulos medidos, son comparables a los informados en bibliografía que van desde los 90 a 100° para PE y PS [Owens & Wendt, 1969, Aliev, 2001, Subedi, 2011, De Geyter e al., 2008].

Los valores promedio de los ángulos medidos sobre las tres películas, son muy próximos entre sí, sin embargo, el valor obtenido para la película modificada $\theta = 94,3^\circ \pm 6,5^\circ$, es intermedio entre el del PE puro $\theta = 104,2^\circ \pm 4,7^\circ$ y el del PS $\theta = 91,5^\circ \pm 6,8^\circ$. Notar que en todos los casos la medida fue muy repetitiva. El error es menor al 7%. Además se deben apreciar las diferencias cualitativas en la forma de la gota. Mientras las gotas formadas sobre **PE_{203s}St_{at}** son bastante irregulares, las depositadas sobre **PE_{203p}** o **PS** muestran un perímetro mucho más circular. Tanto los valores del ángulo de contacto como la forma de la gota, parecieran estar de acuerdo con las hipótesis anteriores de pequeños dominios de copolímero de PS sobre la matriz de PE. Estos dominios, por un lado aumentan la polaridad de la superficie y por otro, introducen “zonas” con elevaciones y depresiones, resultando en una topografía superficial de mayor

Tabla 5.6. Medidas de ángulo de contacto con agua (H₂O) obtenidas por método indirecto

PE_{203p}	PE_{203p}St_{at}	PS
		
$\theta = 104,2^\circ \pm 4,7^\circ$	$\theta = 94,3^\circ \pm 6,5^\circ$	$\theta = 91,5^\circ \pm 6,8^\circ$

variación, más rugosa, lo que influiría en la forma de la gota. Lo que sí es claro de esta medición preliminar es que la actividad superficial del PE cambió haciéndose más polar que era el objetivo deseado.

De todos los resultados anteriores es claro que se ha corroborado la ocurrencia, la homogeneidad y repetitividad de la reacción de injerto a través de cuatro técnicas analíticas independientes. Respecto de la actividad de la superficie se ha comprobado el incremento en la mojabilidad de la superficie con agua. Concluyendo el éxito de la reacción de injerto de estireno sobre **PE_{203p}** utilizando el método de atomizado.

5.4 Injerto de estireno sobre PP utilizando el método de inmersión

Se analizó la ocurrencia de la reacción llevada a cabo sobre las películas de PP, comparando las películas de **PP** puro, las modificadas (**PPSt_i**) y las modificadas sometidas al proceso de extracción con THF (**PPSt_{i-lav}**). Para lo cual, se utilizaron tres técnicas independientes, FTIR, EDX y SEM sobre la superficie de las películas y sobre la superficie de fractura de las mismas.

En la **Fig. 5.20** se muestran, en un mismo gráfico (**Fig. 5.20.a**), los espectros los espectros de la película luego del experimento de reacción (**PPSt_i**) y del PP puro (**PP**) y se los compara con los espectros del PS (**Fig. 5.20.b**) y del AlCl_3 (**Fig. 5.20.c**). En primera instancia, al comparar los espectros de la película modificada con el del material de partida se observa que, el espectro de **PPSt_i** posee todas las bandas típicas de la matriz de PP^{14} y la aparición de sólo dos grupos de bandas distintas. Con el objeto de identificar y asignar las nuevas bandas del espectro de **PPSt_i** es que se compara con los del esperado producto de reacción, el **PS** y del catalizador utilizado, AlCl_3 . Las nuevas bandas presentes en **PPSt_i** no presentan una correspondencia clara con las del espectro del **PS**, sin embargo sí parecieran corresponderse con las del espectro de AlCl_3 . Las bandas que presentan reciprocidad entre los espectros de **PPSt_i** y AlCl_3 son: la banda a 3400 cm^{-1} , asignada a vibraciones de grupos oxhidrilos del agua unidos al aluminio, el solapamiento de bandas entre los 3600 y 3000 cm^{-1} que se podría corresponder con las numerosas bandas entre los 3600 y 2700 cm^{-1} del espectro de AlCl_3 , asignadas al grupo OH y el grupo de bandas solapadas, con pico en 1650 cm^{-1} , banda característica del espectro de AlCl_3 , asignadas a vibraciones del H_2O [Riesgraf & May, 1978; McIntyre et al., 1982; Rabek & Lucki, 1988]. El espectro de **PPSt_i**, resulta muy similar a los de las películas tratadas sólo

¹⁴Especificadas en el Capítulo 3: Experimental. Sección 3-1-3 . Tabla 3.4

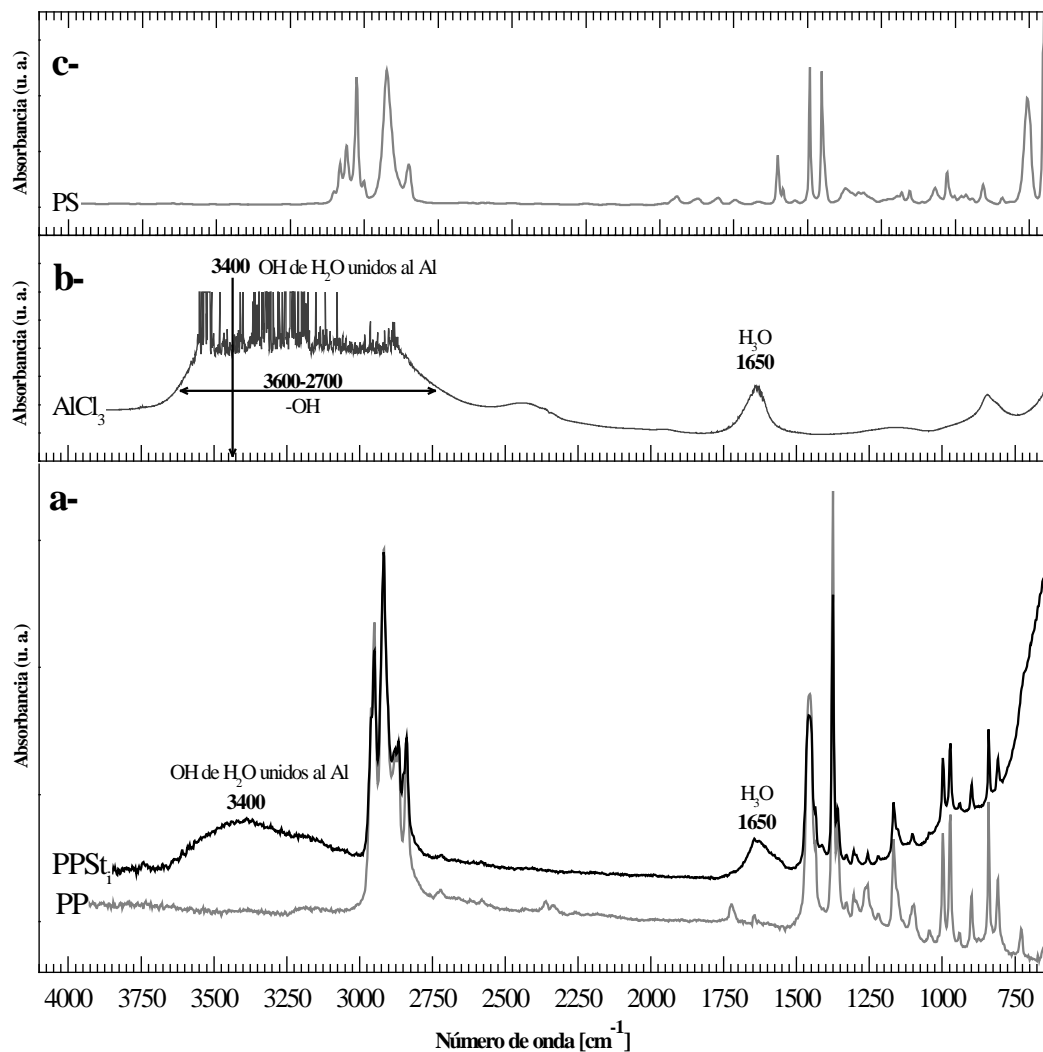


Figura 5.20. Espectros FTIR de a-PS; b-AlCl₃ y c-PPSti y PP.

con el catalizador y discutidos en el Capítulo 4¹⁵, en donde se analiza el efecto del catalizador sobre las películas originales. Por lo que, los cambios observados en el FTIR de la película de PP modificada, solo se podrían atribuir a un remanente de catalizador, que queda sobre la matriz polimérica.

A pesar de que, por el análisis de FTIR, no se tienen indicios concretos del injerto de estireno en PP, se observa que, las bandas más intensas, características del espectro de PS, podrían estar enmascaradas por las bandas del PP, que coinciden con ellas, dificultando la interpretación. A su vez, se debe considerar la posibilidad de que la reacción no sea lo suficientemente extensa como para detectarse por esta técnica.

¹⁵Capítulo 4: Reacciones de Injerto. Búsqueda y validación de las condiciones experimentales.

Paralelamente, se evaluó la composición química cualitativa de las películas utilizando EDX. En la **Fig. 5.21** se muestran los espectros EDX de la superficie de las películas de polipropileno puro y modificada. Mientras el espectro de PP muestra solo la presencia de carbono, el correspondiente a la película modificada, además de carbono, detecta la presencia de oxígeno, aluminio y cloro, confirmando la existencia de cantidades de catalizador residuales incorporadas en la superficie. Vale aclarar que, a diferencia de lo observado sobre las películas de **PE₆₂₀₀** modificadas por inmersión, en este caso sí se detecta cloro, aludiendo a restos de catalizador sin reaccionar.

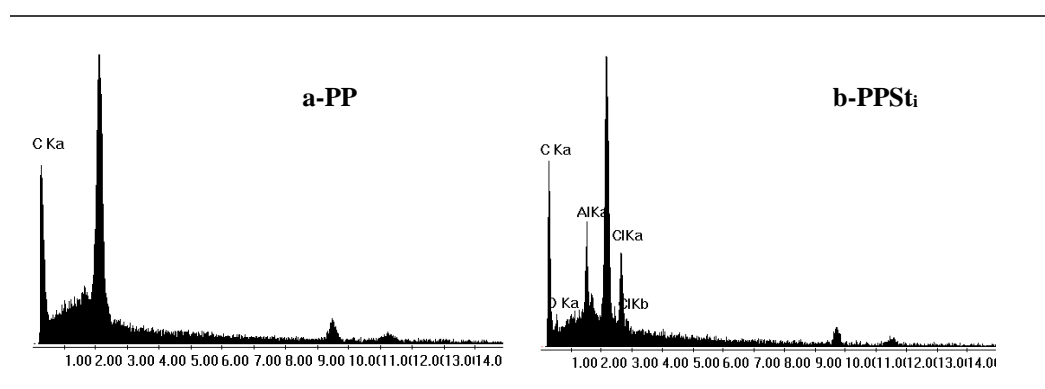


Figura 5.21. Espectros EDX de la superficie de **a-PP** y **b-PPSt_i**.

A fin de dilucidar el resultado de la modificación realizada sobre **PP**, y despejar dudas sobre el éxito de la reacción, es que a continuación se examina la morfología de la superficie de las películas de **PP**, de **PPSt_i** y de **PPSt_{i-lav}**. Una selección de las micrografías SEM de la superficie de dichas películas se muestra en la **Fig. 5.22**, en donde, se observan superficies completamente lisas de todas ellas.

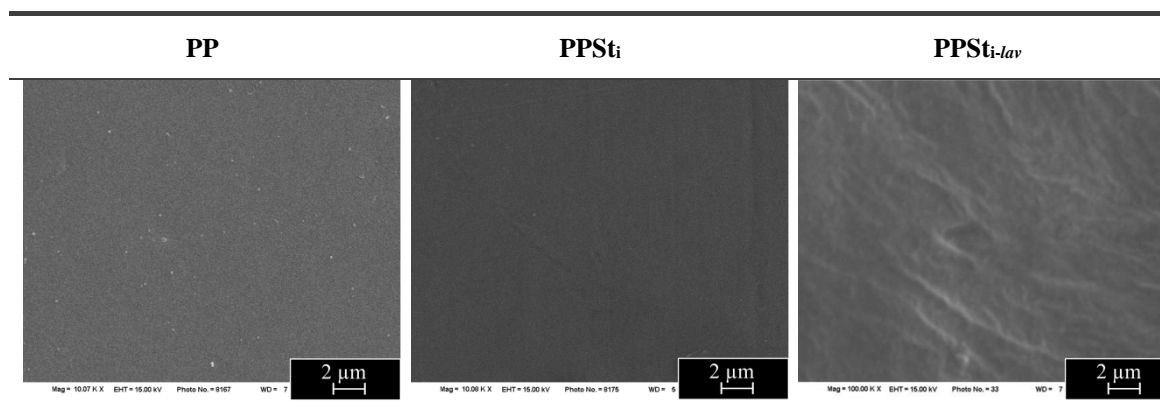


Figura 5.22. Micrografías SEM a 10000x de la superficie frontal de las películas: **PP**, **PPSt_i** y **PPSt_{i-lav}**.

Los bordes exteriores, correspondientes a la superficie tratada (en caso que corresponda) se muestran en la **Fig. 5.23**. Nuevamente, no se detectan diferencias entre los tres tipos de películas analizadas, mostrándose planos en todos los casos, y sin indicios de reacción sobre las películas modificadas.

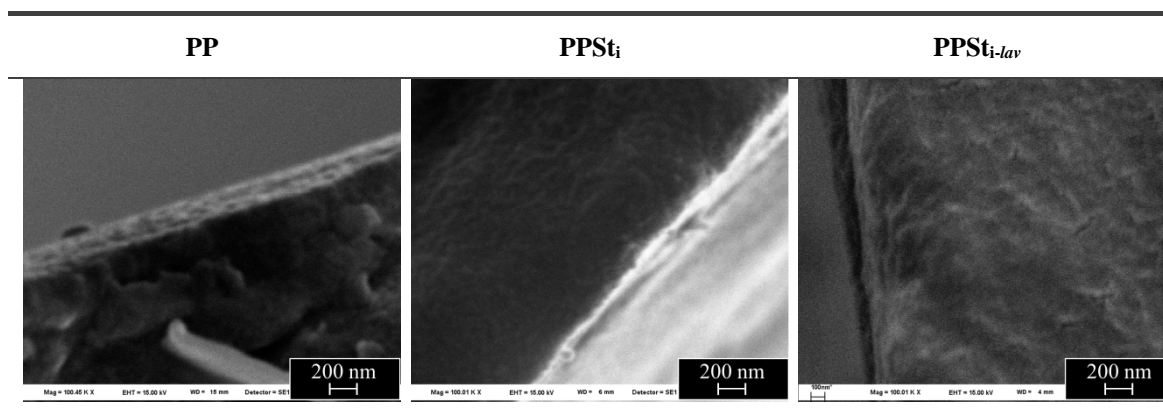


Figura 5.23. Micrografías SEM a 10000x de la superficie de fractura criogénica de las películas: **PP**, **PPSt_i** y **PPSt_{i-lav}**.

No se ha podido constatar fehacientemente la ocurrencia de la reacción de injerto de estireno, por ninguna de las tres técnicas empleadas, FTIR, EDX y SEM. Solo se ha podido evidenciar restos de catalizador sobre las películas.

Aunque el **PP** posee en su estructura química mayor cantidad de carbonos terciarios, los puntos más reactivos para la reacción de injerto propuesta, no se obtuvieron los resultados exitosos que sí se obtuvieron sobre el PE. La razón de la diferencia en la ocurrencia de la reacción, podría estar relacionada con que las temperaturas del experimento de reacción no son lo suficientemente altas como para permitir el ablandamiento de cadenas y el éxito de la reacción.

Las máximas temperaturas, alcanzadas durante el experimento de reacción por el método de inmersión llegan a los 95 °C. Esta temperatura está mucho más cercana a las de fusión del PE (**PE₆₂₀₀**: 121 °C y **PE_{203p}**: 110 °C) que a las del **PP** (164 °C). Debido a que la temperatura máxima está limitada por el solvente utilizado (heptano), es que se continuaron los experimentos con el método de atomizado que permite temperaturas más altas.

5.5 Injerto de estireno en PP utilizando el método de atomizado

Se analizó la ocurrencia de la reacción llevada a cabo sobre las películas de PP por el método de atomizado, utilizando cuatro técnicas independientes, FTIR, EDX, MO y SEM sobre la superficie de las películas. En la descripción de cada uno de los análisis, se especifican las películas que se comparan.

La **Fig. 5.24** muestra los espectros FTIR de la película modificada con el experimento de reacción por el método de atomizado (**PPSt_{at}**) y del **PP** puro. En los espectros completos, que se muestran en la esquina superior derecha de la misma figura, puede verse que las únicas diferencias en los espectros corresponden a la aparición de nuevas bandas en **PPSt_{at}** en la zona desde los 2000 hasta los 1000 cm^{-1} aproximadamente, zona que se encuentra ampliada en la misma figura. En el resto de las bandas, las adjudicadas al **PP**, al igual que en el caso anterior, no se observan alteraciones ni en intensidad ni en corrimientos de las bandas.

Las nuevas bandas detectadas en el espectro de la película modificada, no se corresponden con las bandas del espectro del **PS**, al igual que sucedía en las películas sometidas al experimento de reacción por inmersión pero a diferencia de estas, tampoco muestran reciprocidad con las bandas atribuidas al catalizador.

La asignación de las nuevas bandas, se corresponde con productos de oxidación, posiblemente, consecuencia de un ataque químico agresivo, que, a diferencia del método de inmersión, por atomizado se tienen más posibilidades de incorporar aire, agua y oxígeno en el

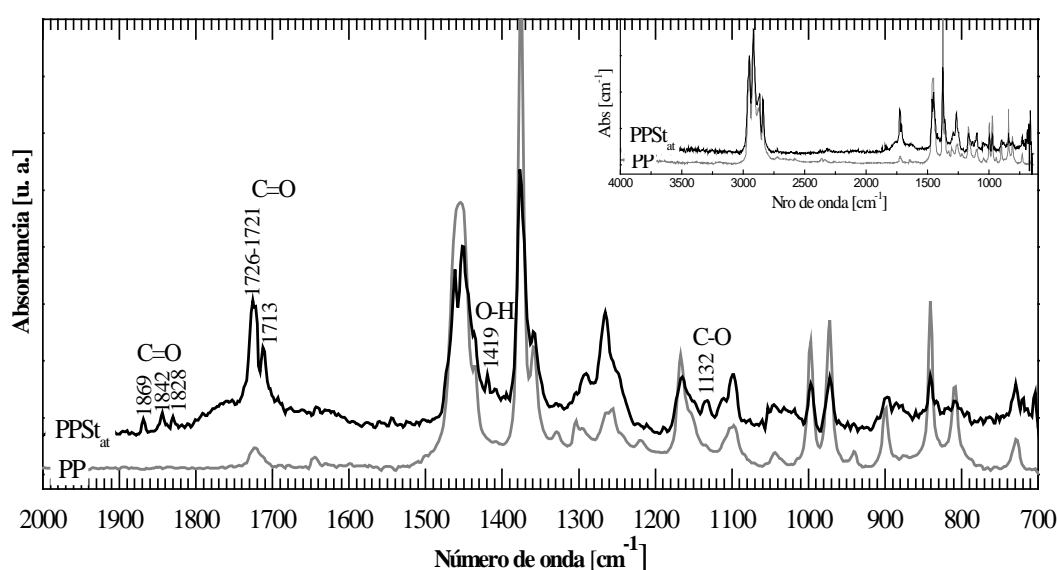


Figura 5.24. Espectros FTIR de **PPSt_{at}** y **PP**.

momento de la modificación. Las bandas referidas fueron asignadas utilizando bibliografía específica donde se caracterizan distintos PP oxidados, las bandas a 1869, 1842 y 1828 cm^{-1} adjudicadas a carbonilos (C=O) de anhídridos (-CO-O-OC-), las bandas a 1721, 1726 y 1713 cm^{-1} , asignadas a carbonilos de aldehídos (-CH₂-CO-CH₃) y ácidos carboxílicos (-COOH), la banda a 1419 cm^{-1} , asignada al enlace O-H de grupos oxhidrilos y finalmente, la banda a 1132 cm^{-1} correspondiente al enlace C-O de grupos éster. [Hesse et al., 1995; Carlsson & Wiles, 1969; Sellin & Campos, 2003].

En la **Fig. 5.25** se muestran los espectros EDX correspondientes a las películas modificadas y las modificadas y sometidas a extracción en THF. Ambos espectros, además de carbono, elemento constitutivo del **PP** (tal y como se explicó anteriormente), detectan oxígeno. La detección de oxígeno se condice con la hipótesis de oxidación de la superficie de las películas, sugerida del análisis por FTIR. Vale aclarar, que, a diferencia de los espectros EDX de las películas modificadas por el método de inmersión, en este caso no se exhibe la identificación de los elementos asociados al AlCl_3 .

El análisis del resultado de la modificación efectuada se completa con el análisis de la morfología superficial. En la **Fig. 5.26** se muestran las micrografías SEM de la superficie frontal de las películas de **PP**, **PPStat** y **PPStat-lav**. Mientras la micrografía correspondiente al **PP** puro se ve lisa, las correspondientes a las películas modificadas presentan estructuras bien distintas. La película **PPStat** exhibe una superficie “estrellada” comparable a las publicadas en bibliografía sobre distintas formas de cristalización del PP, en distintas condiciones de tratamientos térmicos, solventes y agentes nucleantes [Woodward, 1988; Výchopňová, et al., 2007]. La superficie de la película extraída pareciera mostrar una “tendencia” de las cadenas de PP hacia el solvente, lo que podría explicarse si se tiene en cuenta la oxidación que sufren las películas evidenciada por FTIR y EDX. En la publicación de Abdouss, et al., [1999] se presenta

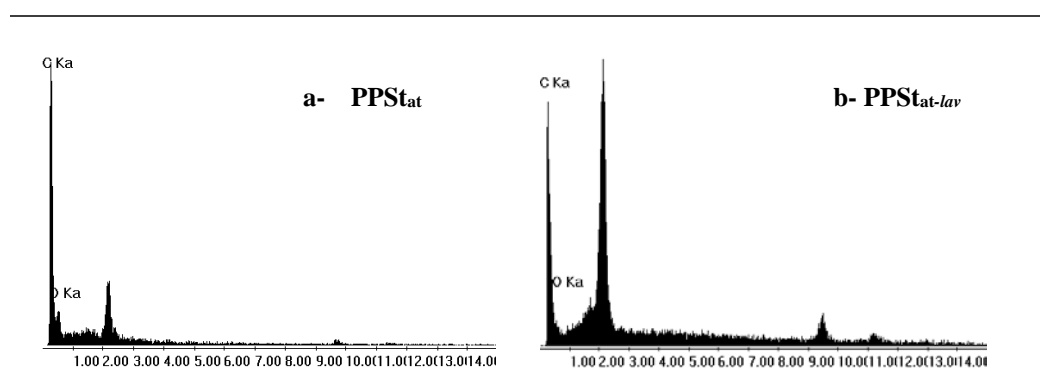


Figura 5.25. Espectros EDX de la superficie de **a- PPStat** y **b-PPStat-lav**.

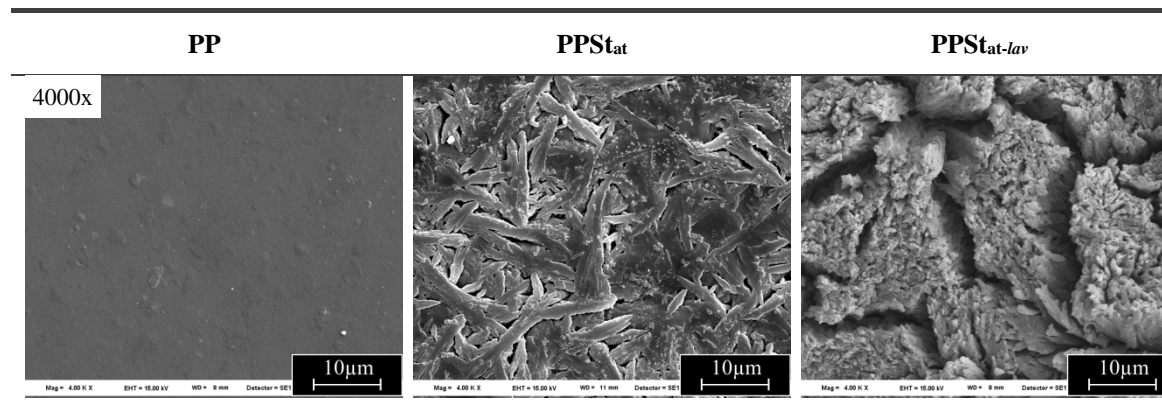


Figura 5.26. Micrográficas SEM de la superficie frontal de las películas: **PP**, **PPSt_{at}** y **PPSt_{at-lav}**.

un estudio comparativo del PP puro y oxidado, donde se demuestra que el PP puro no es soluble en THF, mientras que el oxidado sí lo es, en porcentajes que varían con la temperatura del ensayo.

A fin de corroborar la influencia del tratamiento térmico con solvente en la morfología de las películas de PP, se “imitaron” las condiciones de reacción pero sin el empleo de reactivos (estireno y AlCl_3), películas de PP puro fueron calentadas a iguales temperaturas y por el mismo tiempo que los del experimento de reacción y se atomizó el solvente utilizado como vehículo del catalizador (n-heptano) sobre las mismas. Las películas así obtenidas (**PPCalH**) fueron analizadas por SEM y MO y comparadas con las de **PP** puro y las **PPSt_{at}**.

En la **Fig. 5.27** se muestran una selección de las micrográficas SEM y en la **Fig. 5.28** las micrográficas ópticas de la superficie frontal de las tres películas descritas. Se observa que, sobre la superficie de **PPSt_{at}**, la forma estrellada de las estructuras de la superficie se identifica claramente y sobre la película **PPCalH** se observan estructuras similares pero aún más

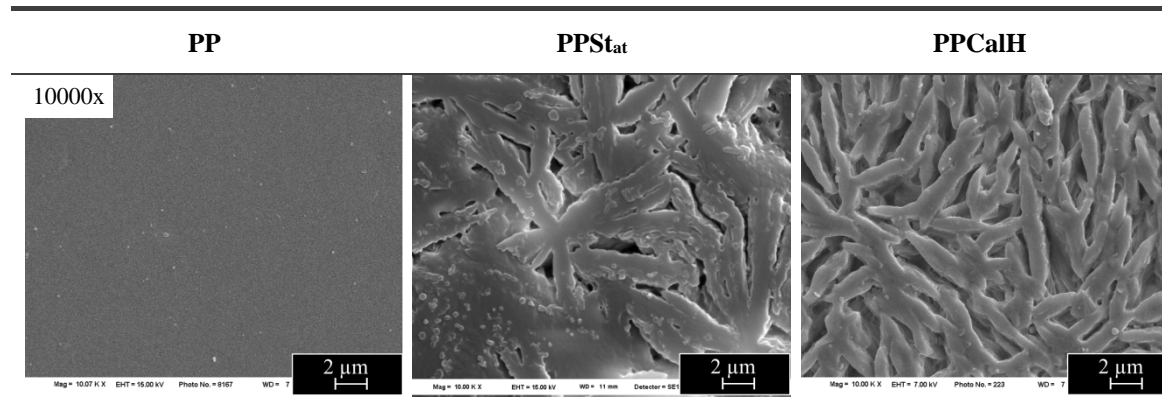


Figura 5.27. Micrográficas SEM de la superficie frontal de las películas: **PP**, **PPSt_{at}** y **PPCalH**.

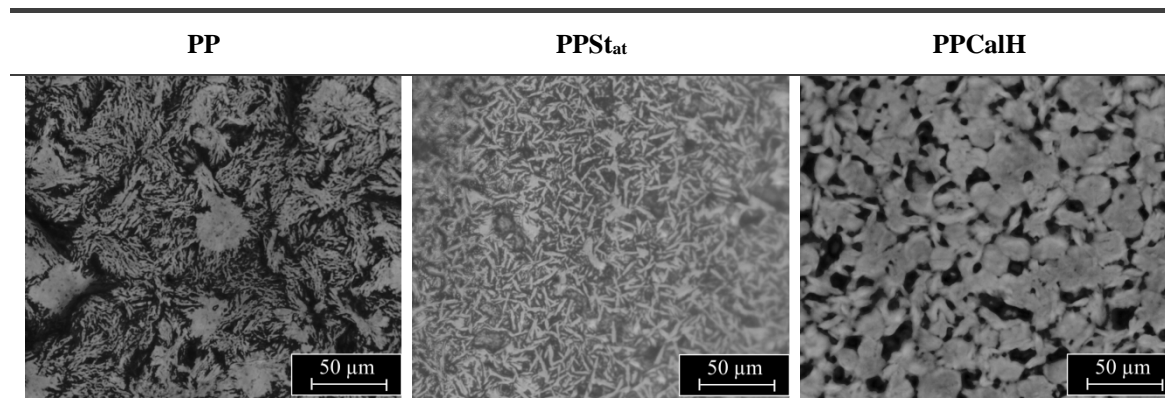


Figura 5.28. Micrográficas ópticas (transmisión) de la superficie de las películas: **PP**, **PPStat** y **PPCalH**.

definidas. En cambio, las MO de transmisión, muestran una morfología sobre la superficie de cada película analizada. Esta diferencia morfológica se asocia, como se explicó anteriormente a distintos procesos de cristalización en cada una de ellas, consecuencia del tratamiento térmico y del medio [Woodward, 1988]. Por lo tanto, no hay ningún indicio claro, en la morfología de las películas que sea una evidencia positiva de la reacción de injerto deseada.

Al igual que con el método de inmersión, no se ha podido constatar la ocurrencia de la reacción de injerto de estireno, por ninguna de las cuatro técnicas empleadas, FTIR, EDX, MO y SEM. Solo se ha podido evidenciar oxidación sobre las películas, resultado del ataque químico y tratamiento térmico llevado a cabo en el experimento de reacción, que, a diferencia del anterior tiene mucho más contacto con el oxígeno del aire.

A pesar de que se ha trabajado a temperaturas más altas que con el método de inmersión llegando a medirse temperaturas nominales de alrededor de los 190°C (tomadas entre la parte inferior del porta muestra de aluminio y la parte superior de la placa calefactora), se estima que la temperatura real de las películas no supera los 120°C-130°C y se continúa estando por debajo y lejos de las temperaturas de ablandamiento y fusión del PP (164°C).

A partir de estos resultados y teniendo en cuenta que el polietileno es el polímero que se usa mayoritariamente en envases flexibles, se decidió continuar profundizando los estudios y los distintos tipos de modificaciones solamente sobre polietileno. La profundización del estudio sobre polipropileno se propone como trabajo futuro.

SUMARIO

De los resultados y discusiones precedentes respecto de la modificación superficial por injerto de estireno sobre polietileno y polipropileno se resaltan los siguientes aspectos:

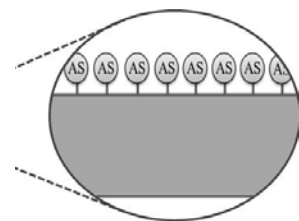
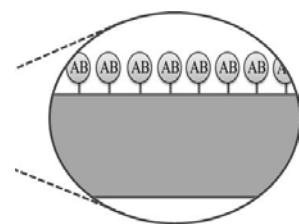
- La reacción de injerto de estireno fue exitosa para los dos tipos de PE estudiados (PE₆₂₀₀ y PE₂₀₃). La ocurrencia de la reacción se constató por análisis químico, evidenciando la presencia de nuevas especies de naturaleza aromática unidas químicamente a la superficie, atribuidas a la formación de copolímeros de PE-PS.
- El análisis químico de las películas modificadas se completó con análisis morfológico-elemental y térmico, lo que permitió una acabada caracterización del producto de reacción.
- Se corroboró repetitividad en los resultados de distintas muestras para una misma modificación.
- Las dos metodologías de reacción aplicadas, inmersión y atomizado, fueron exitosas. La metodología de inmersión se aplicó a ambos polietilenos y la de atomizado sólo en PE₂₀₃. Esta última con mayores perspectivas de aplicación industrial.
- La modificación es masiva y homogénea en toda la superficie de la película lo que fue verificado por el análisis completo del producto de reacción. Se comprobó además que la modificación se circunscribe a una capa superficial delgada.
- La actividad superficial de las películas modificadas, se mejora, mostrando un incremento en la afinidad hacia sustancias polares, evidenciada por incremento en la pintabilidad e hidrofiliidad.
- La reacción no produce degradación por oxidación en ninguna de las películas modificadas de PE.
- Sobre PP en las condiciones usadas, la reacción no ocurre. Este resultado se atribuye principalmente a que con las metodologías empleadas no se llega a ablandar el material para que tenga una movilidad de cadena que permita la reacción. La limitante es la temperatura de los solventes y de las placas calefactora.
- Este último resultado hace que se decida seguir con las modificaciones superficiales sobre polietileno, material de mayor interés para uso en envases flexibles.

Capítulo 6

Resultados II.

Injerto de Ácidos Benzoico y Salicílico

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la modificación de las películas de PE con ácido benzoico y salicílico, utilizando el método de inmersión sobre el PE6200 y el de atomizado sobre las películas de PE203. La ocurrencia de la reacción se verificó por análisis colorimétrico y espectroscópico (FTIR). La caracterización del producto de reacción se realizó también por SEM, SEM/EDX, AFM y TGA. Se analiza el efecto de la cantidad de catalizador sobre el producto de reacción. Se evalúa el cambio en la actividad superficial, las propiedades antimicrobianas de la película modificada como tal y su capacidad como soporte de otras sustancias activa con tres compuestos activos. Finalmente, se testaron las propiedades mecánicas y de barrera. Todos los análisis se realizaron comparando las películas modificadas respecto de las sin modificar.



Capítulo 6: Injerto de Ácidos Benzoico y Salicílico

Para facilitar la lectura, en la **Fig. 6.1.**, se presenta un esquema que sintetiza todos los procedimientos experimentales involucrados para obtener las películas que se discuten en este capítulo incluyendo la nomenclatura de cada una de ellas.

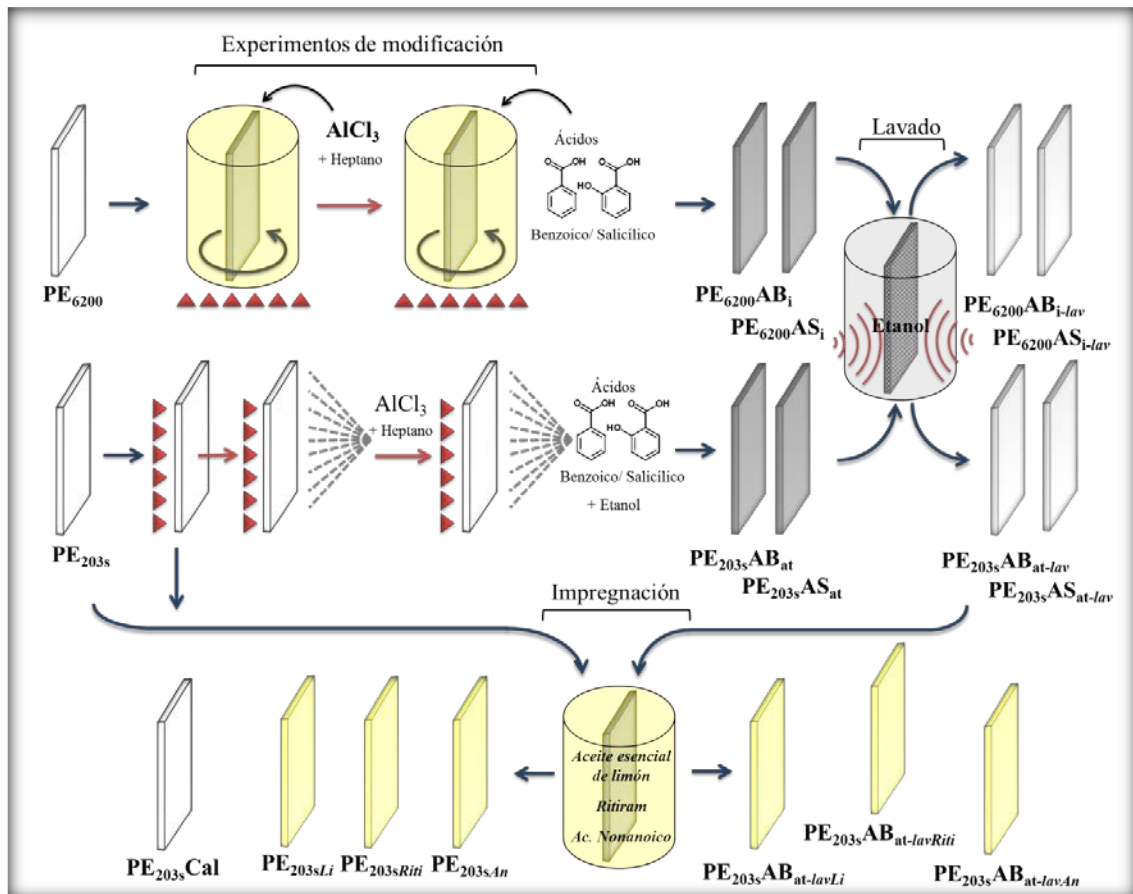


Figura 6.1. Diagrama de flujo de los métodos de modificación superficial con AB y AS, incluidos los experimentos de extracción y de impregnación con agentes activos líquidos.

Las películas se modifican superficialmente haciendo extensiva la reacción de injerto de moléculas aromáticas propuesta para el injerto de estireno, que utiliza AlCl₃, como ácido de Lewis en reacciones de tipo Friedel-Crafts. En la **Fig. 6.2** se muestra un esquema de la vista ampliada de la modificación superficial que resume la idea de las películas a obtener de acuerdo a la hipótesis planteada donde se señala el injerto de las moléculas de AB y AS y las películas de PE modificadas.

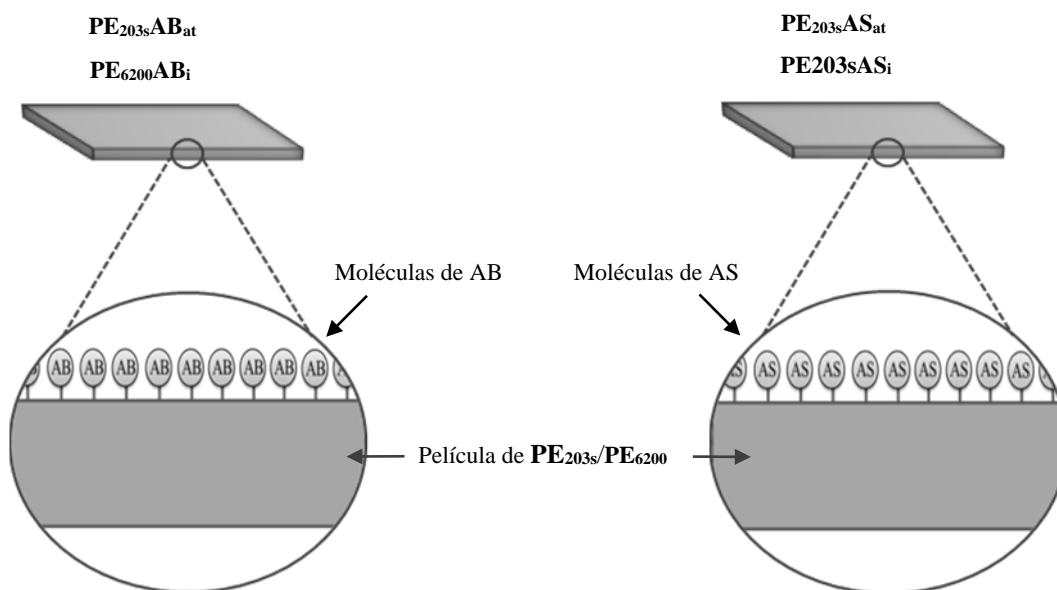


Figura 6.2. Representación esquemática de la sección transversal de las películas con injerto superficial de: **a-** AB y **b-** AS.

6.1 Ocurrencia de la reacción de injerto y caracterización del producto de reacción

6.1.1 Análisis químico

Con el objeto de analizar la ocurrencia de reacción se evaluaron, comparativamente, las películas injertadas con el material de partida: PE_{203s} y PE_{6200} . Estas películas, denominadas $PE_{203s}AB_{at-lav}$; $PE_{203s}AS_{at-lav}$; $PE_{6200}AB_{i-lav}$ y $PE_{6200}AS_{i-lav}$ fueron sometidas a una extracción con etanol absoluto, dado que el AB y el AS son altamente solubles en etanol¹⁶, lo que asegura que luego del proceso de extracción, todo el AB y el AS que se detecte en las películas modificadas está unido químicamente al PE.

Inicialmente, se analizaron las películas injertadas con AB mediante ensayo colorimétrico. Luego, el análisis se continuó utilizando FTIR para la identificación de los grupos funcionales sobre todas las películas descritas. Finalmente, el análisis se profundizó sobre la película: $PE_{203s}AB_{at-lav}$, la que presenta la mayor señal en los espectros FTIR. Sobre esta película, la ocurrencia de reacción, se probó con cinco técnicas independientes que permitieron un completo análisis y caracterización del producto de reacción. Además del ensayo colorimétrico y de FTIR que permitió el análisis químico superficial, por TGA se evaluaron cambios en la

¹⁶ Ver Capítulo 2: Definición del Sistema de Estudio. Sección 2.3. Tabla 2.13

descomposición térmica, combinando SEM con análisis elemental EDX se analizó la morfología relacionándola con la especie química presente, y se completó el análisis morfológico y de rugosidad específica por AFM.

La primera evidencia de la ocurrencia de la reacción de injerto de AB sobre PE se obtuvo con un método colorimétrico sencillo, la prueba de identificación de aromáticos de cloroformo y cloruro de aluminio [Shriner, et al., 1980] donde, la aparición de coloración anaranjada, es resultado positivo de presencia de compuestos aromáticos. En la **Fig. 6.3** se presentan fotografías que muestran cualitativamente el resultado de la prueba. La película **PE_{203s}AB_{at-lav}** presenta color anaranjado mientras que la película **PE_{203s}**, como es esperable, se mantiene incolora. Este resultado al ser obtenido sobre la muestra lavada, donde los aromáticos físicamente adheridos fueron removidos, es el primer indicio de éxito en la reacción de injerto.

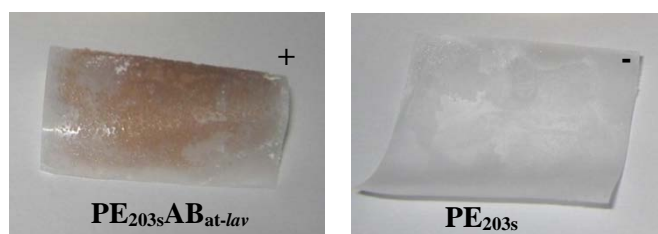


Figura 6.3. Prueba de cloroformo y AlCl_3 .

Teniendo en cuenta el resultado anterior, se llevó a cabo un estudio sistemático exhaustivo utilizando FTIR sobre todas las películas, a fin de verificar la ocurrencia de la reacción y esclarecer la naturaleza y estructura química del producto de reacción obtenido. En la **Fig. 6.4** se muestran los espectros de las películas de **PE₆₂₀₀** blanco y modificadas (**Fig. 6.4.a**), los de las películas de **PE_{203s}** blanco y modificadas (**Fig. 6.4.b**), los **Mix-AB** y **Mix-AS** que es una mezcla de todos los reactivos y solventes utilizados, AlCl_3 , AB/AS, y alcohol etílico en caliente (**Fig. 6.4.c**), y los de los reactivos puros de injerto, AB y AS (**Fig. 6.4.d**). En tanto que, la asignación de las principales bandas, se realiza en base a la bibliografía y se resume en la **Tabla 6.1**.

Los espectros de las películas modificadas: **PE_{203s}AB_{at-lav}**; **PE_{203s}AS_{at-lav}**; **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** y **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}** presentan, además de las bandas típicas de PE, la aparición de nuevas bandas atribuidas al producto de reacción particularmente en el rango $1700\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Por lo que, a fin de asignar las bandas y determinar la naturaleza de los enlaces originados, los espectros de las muestras modificadas, además de compararse con los de los PEs puros (**PE_{203s}** y **PE₆₂₀₀**), se comparan con los de los reactivos de injerto: AB y AS y con los de las mezcla de reactivos y solventes: **Mix-AB** y **Mix-AS**.

Las bandas típicas de los espectros de PE se presentan en las películas modificadas, algunas se detectan sin corrimientos aparentes, mientras que otras con corrimientos muy leves. Al grupo de las primeras corresponden las que se asignan los grupos CH₂ (metilenos) y CH (alquilos) [Gulmine, et al., 2002]. Las frecuencia y asignación específica de cada una de ellas es la siguiente:

- 2915 cm⁻¹, CH₂ vibración de tensión antisimétrica
- 1847 cm⁻¹, CH₂ vibración de tensión simétrica
- 1472 cm⁻¹, CH vibraciones de deformación
- 728 y 719 cm⁻¹, CH₂ vibraciones de balanceo (rocking)

En cambio, los corrimientos, se evidencian principalmente en las bandas asignadas a los grupos CH₃ (metilos). La banda atribuida a las vibraciones de deformación simétrica en CH₃ a 1378 cm⁻¹ [Gulmine, et al., 2002] en **PE_{203s}** y **PE₆₂₀₀**, se presenta, a la misma frecuencia en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}**, y a valores de longitud de onda menores en **PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}AS_{at-lav}**, a 1374 y 1375 cm⁻¹ respectivamente, mientras que en **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}** no llega a distinguirse. En cuanto al par de bandas a 1368 y 1354 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de torsión simétricas del mismo grupo [Gulmine, et al., 2002] en **PE_{203s}** y **PE₆₂₀₀** presentan, en todos los espectros de las muestras modificadas, corrimientos hacia longitudes de onda menores, a 1362 y 1339 cm⁻¹ en **PE_{203s}AB_{at-lav}**, a 1362 y 1339 cm⁻¹ en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** y a 1362 y 1338 cm⁻¹ en **PE_{203s}AS_{at-lav}**, y **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}**. Estos corrimientos podrían deberse a nuevas interacciones generadas, producto de la reacción de injerto, en el que participaría el grupo CH₃.

La naturaleza aromática del producto de injerto se evidencia por la banda a 1496cm⁻¹ correspondiente a la vibración C-C de tensión del anillo aromático en el plano [Hayashi, et al., 1966, Indrayanto, et al., 1999, Abounassif, et al., 1994], que se presenta, a igual frecuencia, en **PE_{203s}AB_{at-lav}**; **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}**; **AB**, **AS**, **Mix-AB** y **Mix-AS**. Por otro lado, el carácter ácido del **AB** y **AS** no se conserva en las películas modificadas, lo que se pone en evidencia la ausencia de las bandas asignadas al grupo carboxílico (COOH). La banda característica de carbonilos de ácidos libres, 1685 cm⁻¹ en **AB** y 1657 cm⁻¹ en **AS** [Hayashi, et al., 1966, Abounassif, et al., 1994] no se detecta en ninguna de las películas modificadas, al igual que las bandas atribuidas al acoplamiento de vibraciones de tensión C-O en COOH en **AB** a 1326 y 1292 cm⁻¹ y en **AS** a 1325 y 1295 cm⁻¹ [Hayashi, et al., 1966]. Estos resultados permiten inferir que el injerto se realiza a través del grupo ácido.

El **AS**, además, presenta un grupo fenilo, la banda típica asignada a este grupo es la banda a 1241 cm⁻¹ [Yost, et al., 1990 y Phambu, 2002], que se conserva en **Mix-AS** a 1249 cm⁻¹ y en **PE_{203s}AS_{at-lav}** a 1251 cm⁻¹. En tanto que el resto de las bandas características del **AB** y del **AS** sufren notorios cambios y corrimientos. Muchas de estas diferencias permiten inferir que el

aluminio incorporado con el catalizador (AlCl_3) forma parte del producto de reacción, como se demuestra a continuación: En las películas donde de injertó AB, se identifican, nuevamente, bandas asignadas al ion carboxilato (COO^-) asociadas al aluminio. Olafsson et al., [1995], Olafsson & Hildingsson, [1995] y Olafsson et al., [1993], analizando la migración de ácidos orgánicos en envases laminados y su efecto en la adhesión entre láminas de LDPE y Al, han estudiado con FTIR, sistemas que combinan los tres componentes del sistema de estudio en esta tesis: ácidos orgánicos, películas de LDPE y Al. Basado en estos estudios, se puede asignar la banda a 1397 cm^{-1} en **PE_{203s}AB_{at-lav}** y las bandas a 1631 , 1555 y 1395 cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** al ion carboxilato (COO^-) en contacto con superficies de aluminio. También, el par de bandas a 1521 y 1405 cm^{-1} en **PE_{203s}AB_{at-lav}** y a 1520 cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** han sido asignadas a carboxilatos de aluminio [Strålin & Hjertberg, 1993]. Por otro lado, las bandas a 1540 y 1506 cm^{-1} en **PE_{203s}AB_{at-lav}** y a 1544 y 1507 cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** se asignan al ion benzoato formando complejos con el aluminio [Groff, 1983], lo que se encuentra en concordancia y refuerzan la idea del injerto a través del grupo ácido y del aluminio formando parte del producto de reacción.

Otras bandas de absorción asignadas a enlaces que involucran al aluminio son: las bandas a 1179 y 1069 cm^{-1} en **PE_{203s}AB_{at-lav}**, a 1037 cm^{-1} en **PE_{203s}AS_{at-lav}**, a 1070 y 1034 cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}**, a 1030 cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}** y el par a 1178 y 1069 cm^{-1} en **Mix-AB** atribuidas al enlace Al-O-C [Guertin, 1956]. Respecto de las específicas del enlace Al-O se identificaron sólo en las películas injertadas con **AB** (1003 y 990 cm^{-1} en **PE_{203s}AB_{at-lav}**, y a 1005 y 999 cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}**) y en la muestra **Mix-AB** (a 1003 y 988 cm^{-1}) y [Scott, et al., 1953 y Olafsson, et al., 1995]. En tanto que las bandas que corresponden al enlace del aluminio con el carbono sólo la presentan las películas injertadas, **PE_{203s}AB_{at-lav}**, a 1270 cm^{-1} , y **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** en 1263 cm^{-1} , ambas asignadas al enlace $\text{CH}_2\text{-Al}$ por [Aoyagi, et al., 1973].

La discusión y análisis de los espectros FTIR permite inferir que el aluminio también está formando parte en el anclaje de los ácidos (AB y AS) a la matriz de PE, ya sea por medio de los grupos ácidos, lo que queda avalado por las bandas de carboxilatos de aluminio y las bandas correspondientes a los enlaces Al-O-C y Al-O o por unión directa con las cadenas carbonadas a través del grupo metileno ($\text{CH}_2\text{-Al}$).

El AlCl_3 también actúa sobre los grupos aromáticos del AB y AS formando distintos complejos de coordinación de tipo benzoatos y salicilatos de aluminio. Estos complejos fueron identificados primeramente en las mezclas denominadas **Mix** y son, también identificados sobre las películas modificadas. Las mezclas **Mix-AB** y **Mix-AS** fueron analizadas químicamente por FTIR, en el Capítulo 4¹⁷, cuando se estudió el efecto del AlCl_3 sobre los ácidos AB y AS. La banda de absorción a 1645 cm^{-1} fue asignada por Guan et al., [2007, 2006 y 2004] a vibraciones

¹⁷ Capítulo 4: Reacciones de injerto. Búsqueda y validación de las condiciones experimentales. Sección 4.3.1.

de tensión del grupo carbonilo (C=O) en complejos monodentados de benzoatos de aluminio. Esta banda, se identifica a 1641cm^{-1} en **PE_{203s}AB_{at-lav}**, 1642cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** y 1642cm^{-1} en **Mix-AS**. Además, otros autores [Kubicki, 1999; Biber & Stumm, 1994 y Schultz, et al., 1984] asignadas a los mismos complejos las bandas a: 1622, 1571, 1440y 1317cm^{-1} , que tienen su correspondiente en **PE_{203s}AB_{at-lav}** a 1619, 1571, 1440 y 1317cm^{-1} , en **PE_{203s}AS_{at-lav}** a 1626cm^{-1} , en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** a 1620, 1572 y 1443cm^{-1} , en **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}** a 1626, 1620 y 1314cm^{-1} , y en **Mix-AS** a 1627 y 1572cm^{-1} . Del análisis y asignación anterior puede concluirse que la película modificada cuyo espectro muestra mayor reciprocidad con los correspondientes a complejos monodentados en bibliografía es en **PE_{203s}AB_{at-lav}** con cinco bandas asignadas, luego, con igual cantidad de asignaciones **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** y **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}** con cuatro bandas asignadas cada una, y finalmente **PE_{203s}AS_{at-lav}** y **Mix-AS** con solo dos bandas asignadas.

El doblete a $1605\text{-}1566\text{cm}^{-1}$ en **PE_{203s}AB_{at-lav}**, a $1595\text{-}1566\text{cm}^{-1}$ en **PE_{203s}AS_{at-lav}**; a $1604\text{-}1583\text{-}1565\text{cm}^{-1}$ en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}**, las bandas a 1603, 1597 y 1566cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AS_{i-lav}**; tienen sus análogos en **Mix-AB** a $1602\text{-}1566\text{cm}^{-1}$ y en **Mix-AS** a $1609\text{-}1566\text{cm}^{-1}$ siendo asignado a la vibración asimétrica C-O en complejos bidentados, quelatos o puente [Guan, et al., 2007; Guan, et al., 2006; Lewandowski & Baranska, 1987]. A su vez, la banda más intensa, a 1431cm^{-1} en **Mix-AB**, a 1433cm^{-1} en **PE_{203s}AB_{at-lav}** y a 1437cm^{-1} en **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}**. se atribuye a la vibración simétrica del mismo grupo [Kuiper, et al., 1973], en tanto que el ensanchamiento y corrimiento de la banda en **PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE₆₂₀₀AB_{i-lav}** podría adjudicarse al solapamiento con vibraciones de tensión de aromáticos. Los espectros de las películas modificadas con AB presentan una mayor relación de cantidad de bandas asignadas a complejos monodentados que bidentados, mientras que la situación se invierte para las muestras modificadas con AS, esto podría indicar un predominio de un tipo de complejos sobre otros. Teniendo en cuenta que la estructura molecular del AS presenta un grupo más que la de AB, que puede actuar de ligando, tiene más posibilidades de formar complejos bidentados.

El análisis espectroscópico completo muestra la reacción de injerto de AB y AS sobre polietileno ocurre y se produce a través del aluminio formándose una mezcla de complejos, mono y bidentados. Por otra parte, se demuestra la ocurrencia de la reacción para los dos reactivos de injerto ensayados: AS y AB, con el método de inmersión sobre **PE₆₂₀₀** y con el método de atomizado sobre **PE_{203s}**.

Cabe destacar que las películas **PE_{203s}AB_{at-lav}** donde se injertó AB por el método de atomizado presentan el espectro con la mayor proporción e intensidad de bandas de absorción asignadas al producto de reacción. Este resultado, junto con la mayor viabilidad industrial de esta metodología de reacción, hizo que se la seleccione para continuar el estudio de ocurrencia de reacción por otros métodos y para el análisis de la modificación de las propiedades finales.

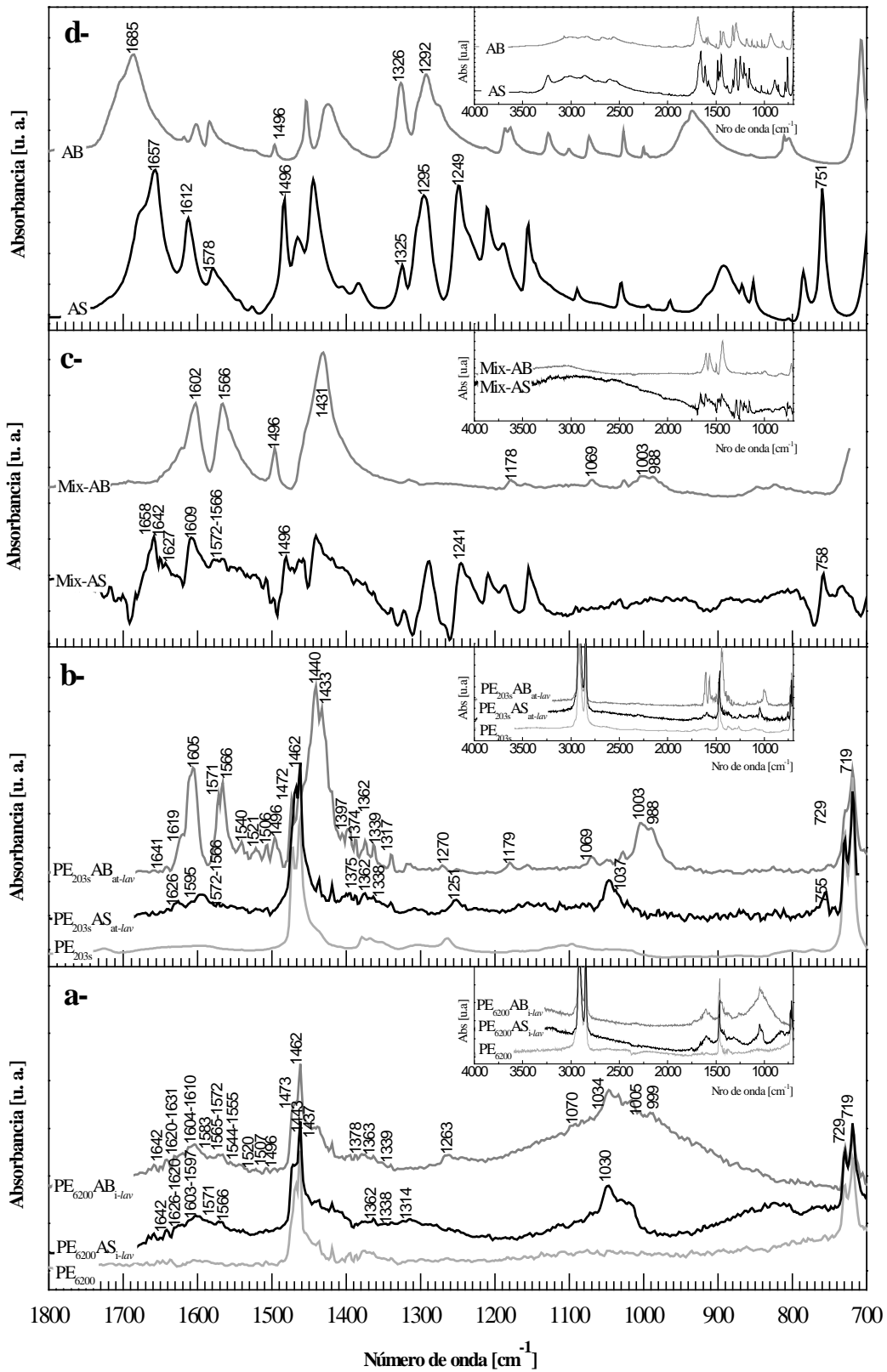


Figura 6.4. Espectros FTIR de: **a-** las películas de PE₆₂₀₀, blanco y modificadas; **b-** las películas de PE₂₀₃, blanco y modificadas; **c-** mezclas de ácidos, y **d-** ácidos Benzoico y Salicílico.

Tabla 6.1: Identificación y asignación de las bandas de FTIR correspondientes a los productos de la modificación superficial de las películas.

Frecuencia [cm ⁻¹]								Asignación	Referencias
PE _{203s} AB _{at-lav}	PE _{203s} AS _{at-lav}	PE ₆₂₀₀ AB _{i-lav}	PE ₆₂₀₀ AS _{i-lav}	Mix-AB	Mix-AS	AB	AS		
					1658	1685	1657	C=O carbonilos de ácidos libres	Hayashi, et al., 1966 Abounassif, et al., 1994
1641		1642	1642		1642			C=O vibraciones de tensión en complejos monodentados de benzoatos de aluminio (1645cm ⁻¹)	Guan, et al., 2004 Guan, et al., 2006 Guan, et al., 2007
1397		1631-1555 1395						-COO ⁻ ion carboxilato en superficie de aluminio	Olafsson, et al., 1995 Olafsson, et al., 1995
1619 1571 1440 1317	1626	1620 1572 1443	1626 1620		1627 1572			Complejos monodentados benzoatos de aluminio (1622cm ⁻¹ , 1571cm ⁻¹ , 1440cm ⁻¹ , 1317cm ⁻¹)	Kubicki, 1999 Biber, et al., 1994 Schultz, et al., 1984
1605 1566 1433	1595 1566	1604 1583 1565 1437	1603 1597 1566	1602	1609			C-O en complejos puente o bidentados	Guan, et al., 2007 Guan, et al., 2006 Lewandowski, et al., 1987 Kuiper, 1973
1506 1540		1507 1544						-COO ⁻ ion benzoato (1550cm ⁻¹) y benzoato orientado (1500cm ⁻¹) sobre óxido de aluminio	Groff, 1983
1521 1405		1520						-COO ⁻ Al ⁺ carboxilato de aluminio (1523 – 1410cm ⁻¹)	Strälin, et al., 1993
1496		1496		1946	1496	1496	1496	C-C en anillo aromático	Hayashi, et al., 1966 Indrayanto, et al., 1999 Abounassif, et al., 1994
						1326 1292	1325 1295	C-O en COOH acoplamiento de vibraciones de tensión	Hayashi, et al., 1966
1270		1263						CH ₂ -Al	Aoyagi, et al., 1973
	1251				1241		1249	OH aromático vibración de tensión	Yost, et al., 1990 Phambu, 2002
1179 1069	1037	1070 1034	1030	1178 1069				Al-O-C	Guertin, 1956
1003 990		1005 999		1003 988				Al-O	Scott, et al., 1953 Olafsson, et al., 1995
	755				758		759	CH vibraciones fuera del plano anillo aromático monosustituído 770-685	Indrayanto, et al., 1999 Guan, et al., 2007

6.1.2 Influencia de la concentración de catalizador sobre la ocurrencia de reacción

En la **Fig. 6.5**, se muestran los espectros FTIR de las películas modificadas con AB utilizando la misma escala de absorbancia con cuatro concentraciones distintas de AlCl_3 en heptano: 0.4 mg/mL, 3.0 mg/mL, 6.0 mg/mL y 12 mg/mL. Del análisis de estos espectros, es evidente que la reacción ocurre con todas las concentraciones de catalizador utilizadas. En los espectros FTIR se pueden identificar fácilmente las bandas de absorción que evidencian la ocurrencia de la reacción. Es importante notar que presentan intensidad semejante, aún en las concentraciones más bajas analizadas. Estos resultados muestran que la menor concentración testeada es superior a la mínima necesaria para que la reacción se produzca y sea detectable por FTIR. Sin embargo, al relacionar la altura de las bandas a 1608-1609, 1567-1568, 1540-1541, 1506 y 1496 cm^{-1} asignadas a los complejos de benzoatos de aluminio con la banda típica de PE, a 1472 cm^{-1} , los mayores valores corresponden a la muestra con la concentración de 6.0 mg/mL de AlCl_3 . Lo que, pareciera indicar un óptimo en rendimiento de producto de acuerdo a la concentración de catalizador empleada. El resto de las bandas de absorción de los espectros FTIR completos de las muestras analizadas no presentan diferencias detectables.

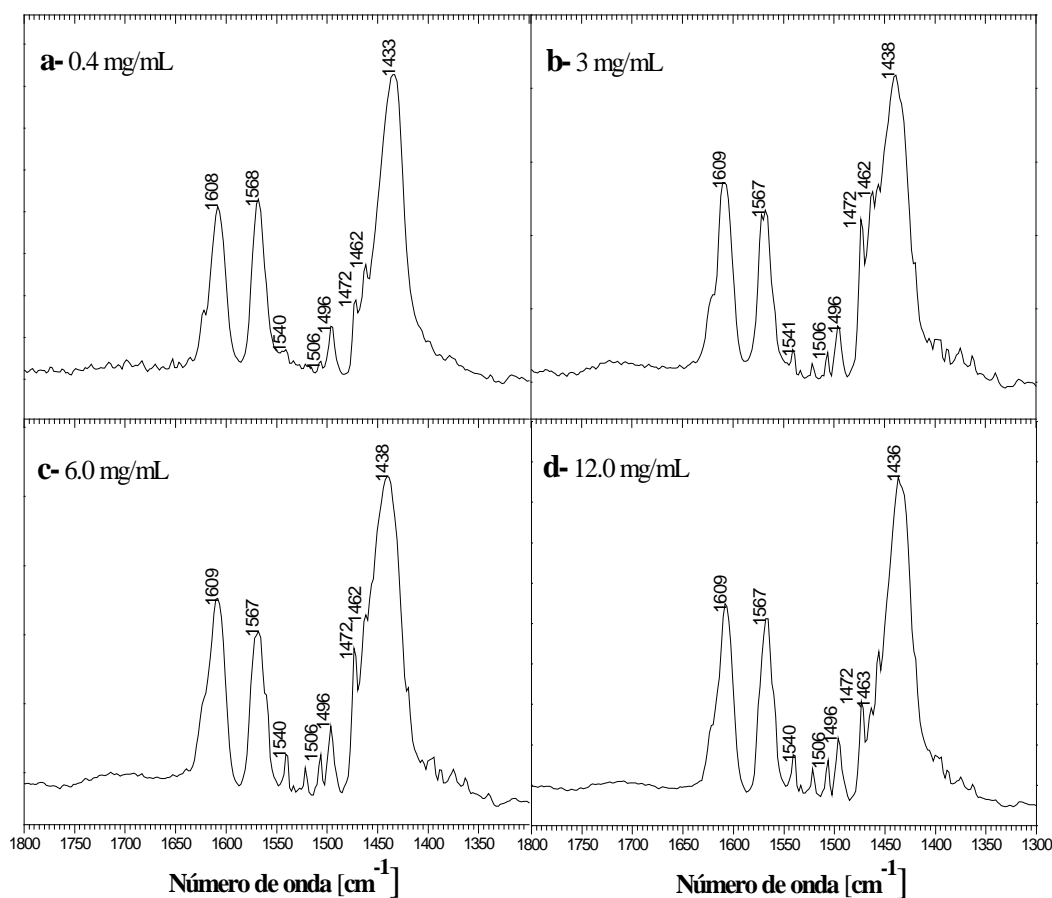


Figura 6.5. Espectros FTIR de $\text{PE}_{203\text{s}}\text{AB}_{\text{at-lav}}$ con cuatro concentraciones distintas de AlCl_3 en n-heptano: **a-** 0.4 mg/mL; **b-** 3 mg/mL; **c-** 6 mg/mL y **d-** 12 mg/mL.

Una tercera evidencia de la ocurrencia de la reacción fue obtenida por análisis termogravimétrico analizando comparativamente la pérdida de peso relativa y el comportamiento a degradación de las películas. En la **Fig. 6.6** se observan las curvas de pérdida de peso de las películas **PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}**. La degradación en **PE_{203s}AB_{at-lav}** comienza a una temperatura de alrededor de 200 °C, mucho menor que la de **PE_{203s}** (290°C). A partir de los 200 °C, la curva de pérdida de masa de **PE_{203s}AB_{at-lav}** se mantiene por debajo de la curva de **PE_{203s}**, evidenciando una pérdida localizada de peso a esa temperatura que no presenta el PE puro. La diferencia máxima de pérdida de peso entre ambas muestras resulta de un 1 % a una temperatura de alrededor de 350 °C.

Si bien no se han encontrado datos termogravimétricos específicos sobre complejos de benzoatos de aluminio, sí se tienen algunos datos de trabajos que estudian la adsorción de ácido benzoico en la superficie de minerales, donde se forman complejos de este tipo. Yariv & Cross, [2002] informan que la asociación de compuestos orgánicos con arcillas minerales pueden influir en la forma de las curvas gravimétricas del mineral, sin embargo, la principal reacción con la materia orgánica, tiene lugar entre los 200 y los 500 °C. Por lo tanto, el comportamiento de descomposición térmica observado para **PE_{203s}AB_{at-lav}**, podría explicarse por una acción catalítica de degradación por parte del AB, así como también a la degradación de los compuestos de injerto (complejos de benzoatos de aluminio).

Por otro lado, no se evidencia la presencia de los reactivos puros: AB y AlCl₃, confirmando que la extracción ha sido efectiva, no quedando restos detectables de los mismos en las curvas de la **Fig. 6.6**. Mientras que el AB puro, comienza a perder masa durante el

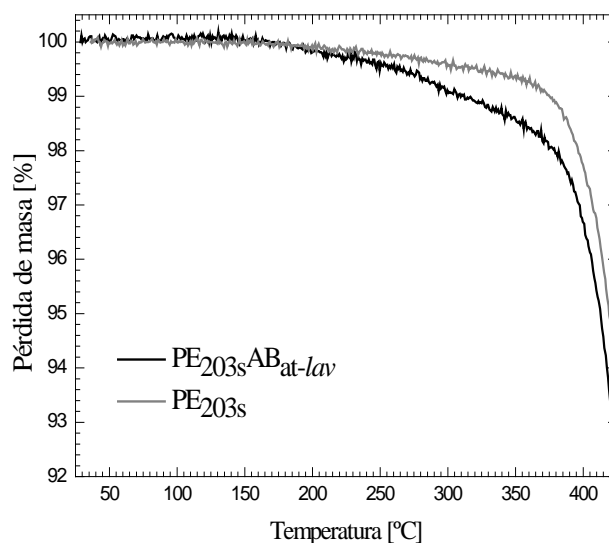


Figura 6.6. Curva de pérdida de peso en función de la temperatura para **PE_{203s}** y **PE_{203s}AB_{at-lav}**.

calentamiento a 100 °C aproximadamente [Indrayanto, et al., 1999], el AlCl_3 (hexahidratado) lo hace a 90 °C, tomándose como temperatura de descomposición los 150 °C [Hartman, et. al, 2005]. Estas temperaturas son bastante menores a las que comienza a detectarse degradación en **PE_{203s}AB_{at-lav}**. Tampoco se detectan hidróxidos u óxidos de aluminio como tales, ya que pequeñas cantidades de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se usan como retardante de llama en PE, lo que desplazaría la curva termogravimétrica hacia valores de temperatura más altos [Fuzail, et al., 2010; Wilkie & Morgan, 2009], por lo que todo el Al unido a O que se evidenció en el FTIR estaría formando parte de los complejos.

El análisis termogravimétrico completo, permite así, constatar la existencia de los complejos de benzoatos formados como producto de reacción sobre la superficie de las películas de PE y a su vez corroborar la eficiencia del tratamiento de lavado como la participación del Al en la formación de los complejos como parte constitutiva de los mismos.

6.1.3 Análisis morfológico y elemental

El análisis morfológico-elemental se realizó combinando técnicas de SEM que brinda información topográfica y morfológica, con dos formas distintas de presentación de datos que provee el uso del EDX: espectro elemental y mapeo de puntos. Esta combinación permitió corroborar la ocurrencia de la reacción y conocer el alcance en la matriz de PE y la homogeneidad de la misma sobre la superficie de las películas.

En la **Fig. 6.7** se muestran las micrografías SEM de las películas **PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}** con sus respectivos espectros EDX. La superficie del **PE_{203s}** es homogénea y prácticamente lisa, aún a altas magnificaciones y en su espectro elemental, como es esperable, sólo se detecta carbono. La superficie de la película **PE_{203s}AB_{at-lav}** se presenta muy irregular aún a bajas magnificaciones y su espectro presenta picos de carbono, oxígeno y aluminio. Este resultado está en concordancia con la formación de complejos de tipo benzoatos de aluminio propuesta anteriormente. Cabe destacar que no se detecta cloro, por lo que se descarta que éste forme parte del injerto, tal y como se predecía para la reacción y como fue sugerido por el análisis de FTIR. En las imágenes que muestran la superficie de **PE_{203s}AB_{at-lav}** a mayores magnificaciones, ésta se observa muy irregular, consecuencia del ataque químico.

Las imágenes de SEM y los mapeos de C, O y Al correspondientes a la misma área analizada, a la superficie de la película y a la superficie de fractura de las películas **PE_{203s}AB_{at-lav}** se muestran en la **Fig. 6.8**. El mapeo elemental sobre el área superficial de la película **PE_{203s}AB_{at-lav}** muestra que tanto el C, componente principal del PE, como el O, y el Al,

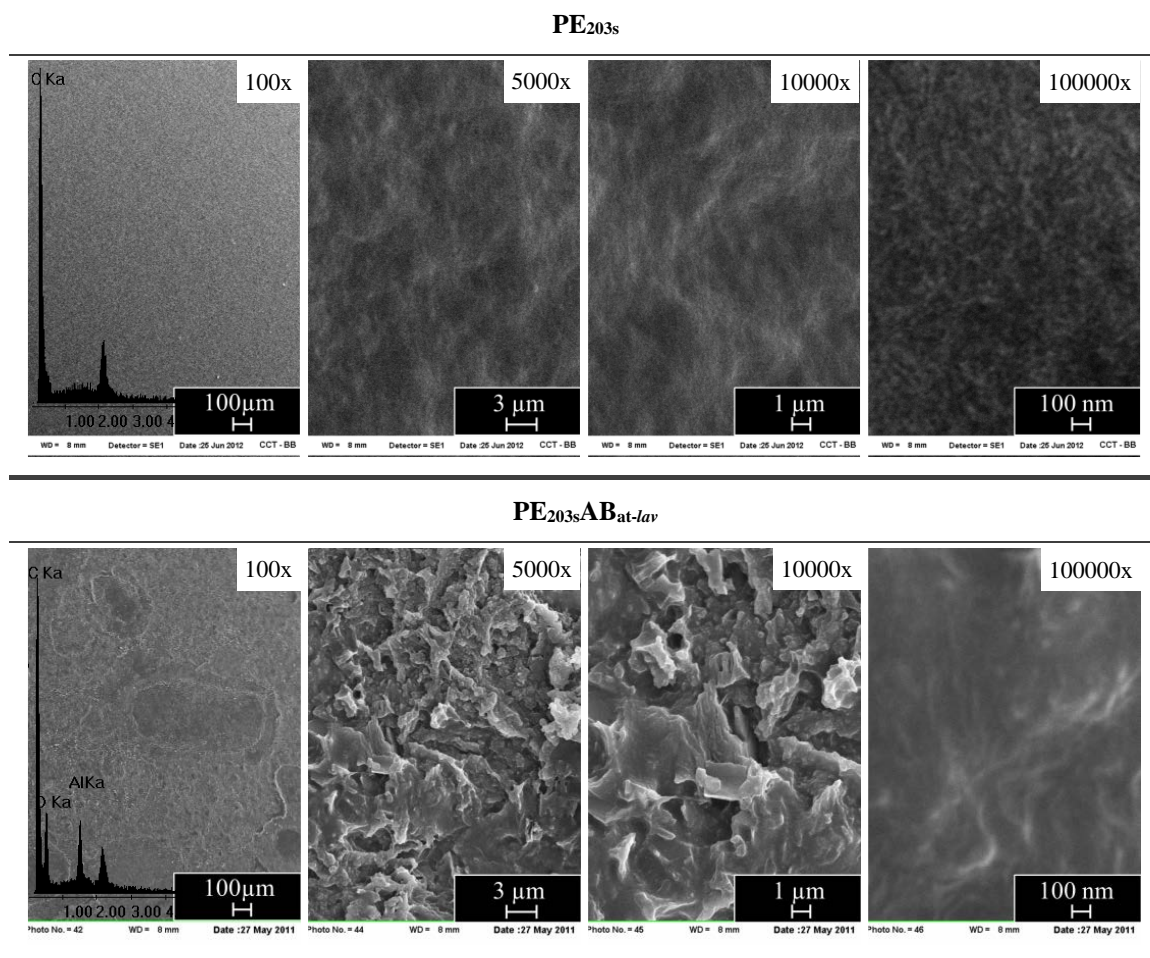


Figura 6.7. Micrografías SEM y espectros EDX de **PE_{203s}** y **PE_{203s}AB_{at-lav}**.

componentes del injerto, están distribuidos uniformemente en toda la superficie analizada, lo que estaría revelando además, que el ataque químico es homogéneo y masivo. En tanto que, el mapeo elemental realizado sobre la superficie transversal de la película, permite detectar la profundidad de la modificación superficial. Del análisis del mapeo es evidente la presencia de O, Al y C a lo largo de varios micrones de profundidad, confirmando que los reactivos han difundido, logrando penetrar en la superficie del PE.

A fin de evaluar el efecto de la reacción sobre la rugosidad sobre la superficie de las películas, se analizaron los siguientes parámetros estadísticos, calculados a partir de análisis por AFM:

- *Área de la superficie:* corresponde al área tridimensional de la imagen y se calcula como la suma de las áreas de todos los triángulos formados por tres puntos adyacentes.
- *Rugosidad promedio:* corresponde a la media aritmética de los valores absolutos de las alturas medidas a partir de un plano de referencia.
- *RMS:* corresponde a la desviación estándar de las alturas, de toda la imagen.

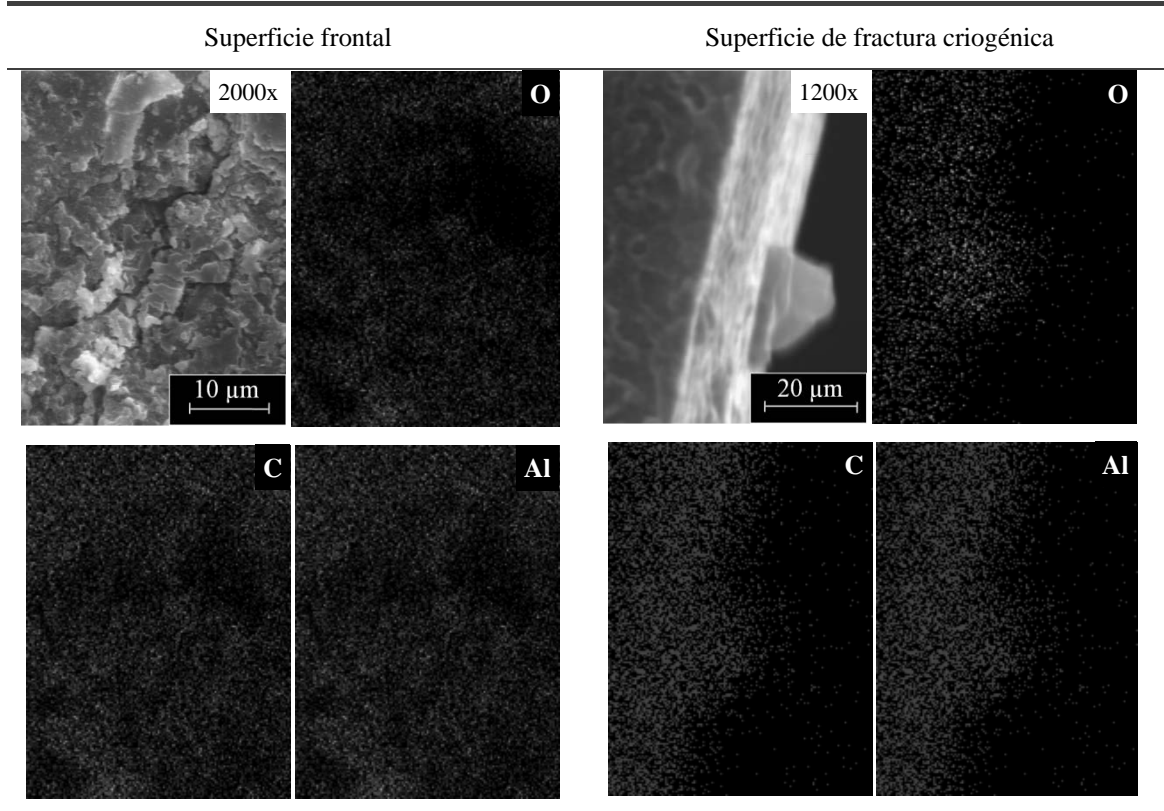


Figura 6.8. Micrografías SEM y mapeos (puntos blancos) de O, C y Al de las películas de $PE_{203s}AB_{at-lav}$. Superficie frontal y superficie de fractura criogénica.

En la **Tabla 6.2** se presentan los parámetros medidos para las películas PE_{203s} y $PE_{203s}AB_{at-lav}$ sobre una superficie de $20\mu m \times 20\mu m$. Los valores de las áreas medidas sobre todos los tamaños testeados son mayores o iguales en $PE_{203s}AB_{at-lav}$, que en PE_{203s} con diferencias porcentuales de alrededor del 13%. Al comparar la rugosidad promedio y RMS, los valores de $PE_{203s}AB_{at-lav}$ se mantienen por encima de los correspondientes a PE_{203s} , con una diferencia porcentual de alrededor del 30%, poniendo en evidencia la mayor rugosidad de las películas modificadas, lo que es esperable luego de la reacción de injerto, pero las diferencias no son excesivamente grandes, por lo que la superficie modificada no cambiará su aspecto a simple vista.

Tabla 6.2. Parámetros estadísticos de rugosidad de PE_{203s} (PE) y $PE_{203s}AB_{at-lav}$ (PEAB).

Parámetro	Área		Rugosidad promedio			RMS			
	μm^2	%	Nm	%	Nm	%			
Superficie	PE_{AB}	PE	$PE_{AB} - PE$	PE_{AB}	PE	$PE_{AB} - PE$	PE_{AB}	PE	$PE_{AB} - PE$
20x20 μm	461	406	+ 13	130	99	+ 31	160	128	+ 25

Teniendo en cuenta que se llevaron a cabo reacciones con distinta concentración de catalizador y que esto modifica tanto la química como la morfología de la superficie, el efecto sobre la última se analiza a través de las imágenes de AFM en 2D y 3D, que se muestran en la **Fig. 6.9** y los parámetros de rugosidad, que se presentan en la **Tabla 6.3**. La morfología que se observa en las muestras a la concentración de catalizador menor e intermedia (6 mg/mL y 3 mg/mL) difieren considerablemente, presentando, la menor una apariencia más “lisa”, en tanto que la intermedia pareciera ser la que presenta mayor cantidad de depresiones y protuberancias pequeñas, aparentemente consecuencia de una mayor formación de producto de reacción sobre la superficie con la cantidad de catalizador. Mientras que, se obtienen valores similares de los parámetros de rugosidad: RMS y rugosidad promedio, para ambas muestras. Con respecto a la muestra de mayor concentración analizada, correspondiente a 12 mg/mL presenta una

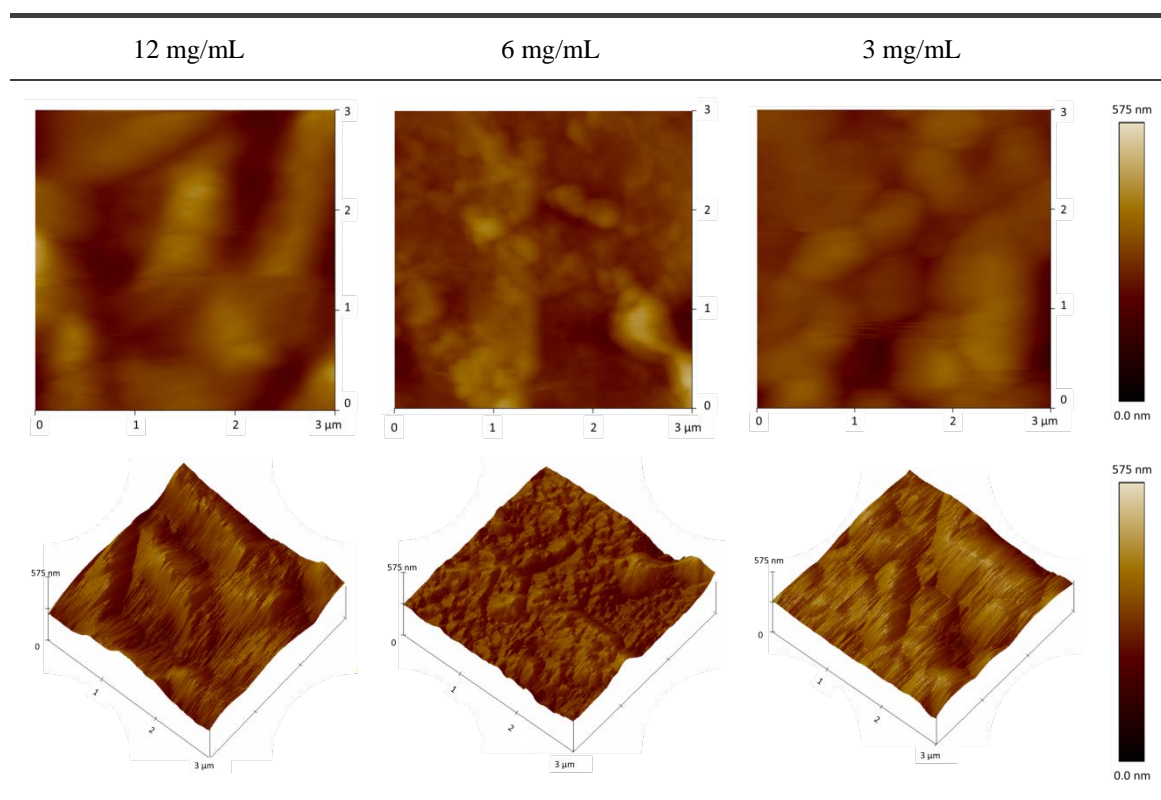


Figura 6.9. Imágenes de AFM en 2D y 3D de $PE_{203s}AB_{at-lav}$ a tres concentraciones de $AlCl_3$ en heptano: 12 mg/mL, 6 mg/mL y 3 mg/mL.

Tabla 6.3. Parámetros de rugosidad de a las concentraciones de $AlCl_3$ en heptano de 12 mg/mL, 6mg/mL y 3 mg/mL (Tamaño de la superficie analizada $3 \times 3 \mu m$).

Concentración [mg de $AlCl_3$ / mL heptano]	12	6	3
RMS [nm]	49	35	37
Rugosidad promedio [nm]	40	27	28

morfología de aspecto similar a la de menor concentración con valores de alrededor de un 30% mayores en los parámetros de rugosidad. Esto último es acorde a una mayor alteración morfológica en respuesta a un ataque químico más fuerte.

Del análisis de la morfología y rugosidad superficial a distintas concentraciones se corrobora la idea preliminar sugerida del análisis por FTIR de que habría un óptimo a la concentración de 6 mg/mL, siendo estos los parámetros para seleccionar la película modificada sobre la que se analizarían las propiedades finales.

6.2 Efecto de la modificación superficial sobre las propiedades finales

El efecto de la reacción superficial sobre las propiedades finales de interés, se analiza de modo comparativo, utilizando en todos casos la película de PE puro como referencia. Se comienza, evaluando las propiedades superficiales de interface a través de las medidas del ángulo de contacto. Se evalúan también los cambios de energía superficial, a partir de los datos de ángulo de contacto con agua, di-yodometano y glicerol. Asimismo, se determinan y evalúan propiedades relacionadas con el desempeño de las películas como material “activo”. Para lo cual se analiza la actividad antimicrobiana de las películas modificadas mediante un ensayo de difusión en agar con inóculos de las bacterias: *Escherichia Coli* y *Staphylococcus Aureus* y del hongo: *Aspergillus niger Sp.* A su vez, se analiza su capacidad como “soporte/vehículo” de otras sustancias activas, a través de estudios de la actividad antifúngica (frente a *Aspergillus niger Sp.*) y de retención de aromas de las películas modificadas y sin modificar impregnadas con distintos agentes activos. Finalmente, se analiza la repuesta mecánica a la tracción y a la permeabilidad de vapor de agua y oxígeno. En la **Fig 6.10** se muestra la hipótesis que sustenta cómo actuarían las moléculas injertadas como “soporte” de sustancias activas, dado su mayor afinidad hacia ellas respecto de las películas de PE puro.

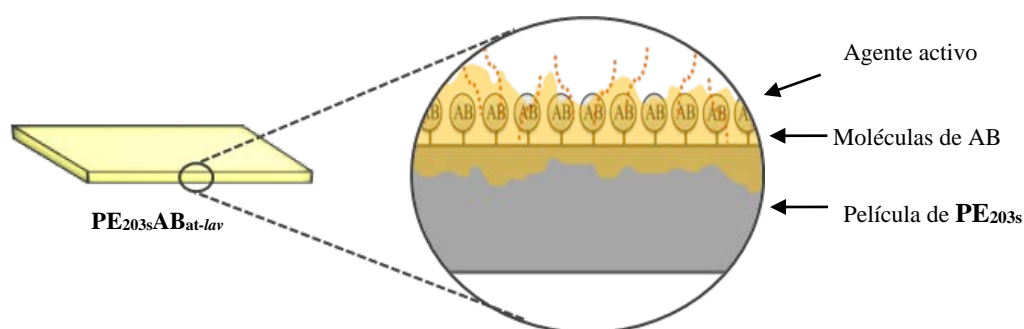



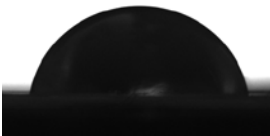
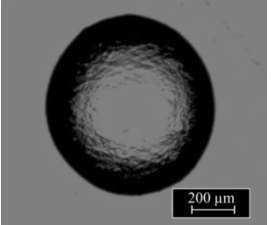
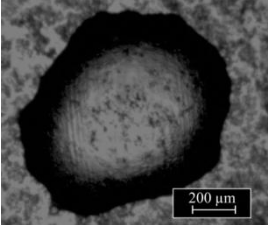


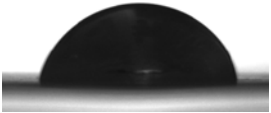

Figura 6.10. Vista esquemática ampliada de la sección transversal de una película con injerto de AB e impregnada con un agente activo.

6.2.1 Energía superficial

Uno de los métodos más utilizados para evaluar la interacción interfacial entre una superficie sólida y un líquido es la medición comparativa del ángulo de contacto. En general, la mojabilidad de una fase líquida está determinada por las características de la superficie del sustrato, la atmósfera y la temperatura a la que ocurre el fenómeno. La morfología de la gota en la interface y su expansión en la superficie dependen principalmente de las características superficiales del sustrato que tienen que ver tanto con las relacionadas con la estructura física del sustrato, como la morfología, la rugosidad y la dureza, como con la compatibilidad química entre el sustrato y la gota.

En la **Tabla 6.4** se muestran los promedios de las mediciones del ángulo de contacto para **PE_{203s}** y **PE_{203s}AB_{at-lav}** de más de 50 gotas de agua, diiodometano y glicerol, medidas directamente sobre la imagen de perfil de la gota (método directo). El ángulo de contacto con agua también se midió sobre la imagen de la cara superior de la gota (método indirecto). La mayor diferencia entre las medidas para ambas películas se observa en la magnitud del error de las mediciones. En todos los casos la dispersión de las medidas es mayor en la muestra modificada lo que puede atribuirse no sólo a una mayor rugosidad de la muestra, sino también a diferencias en la morfología y composición química de la superficie. Como se puede observar claramente en la vista frontal de la gota de agua, en las micrografías del método indirecto, la forma de la gota sobre **PE_{203s}AB_{at-lav}** presenta bordes muy irregulares, pudiendo ser, ésta la causa del mayor error en las mediciones relativas a esta muestra. En los valores promedios del ángulo de contacto, para ambas muestras con los tres líquidos ensayados no se observan cambios a considerar, ya que las diferencias caen dentro del error experimental. Si se comparan los valores obtenidos del ángulo de contacto con agua, el líquido de mayor polaridad de los analizados, no pueden sacarse conclusiones dado que la diferencia en los valores cae dentro del error experimental. Además es importante aclarar que, tanto por el método directo como indirecto, el cálculo del ángulo de contacto supone esfericidad que como ya se explicó, y la forma de la gota sobre **PE_{203s}AB_{at-lav}**, se aleja mucho de esa forma. En ese sentido, Chatterjee, [2003] informa desviaciones significantes en la estimación del ángulo de contacto como consecuencias de las limitaciones de la suposición de sección esférica de la gota. Los ángulos medidos, son comparables a los informados en bibliografía que van desde los 90 a 100° para películas de LDPE [Owens & Wendt, 1969, Aliev, 2001, Subedi, 2011, De Geyter e al., 2008]. Es importante notar que como las medidas se hicieron sobre las películas modificadas luego de la extracción, la respuesta es la de la superficie modificada en sí misma y no está influenciada por reactivo excedente en superficie.

Tabla 6.4. Medidas de Ángulo de Contacto de las películas de PE puro y modificadas con AB.

Método directo		Método indirecto	
PE _{203s}	PE _{203s} AB _{at-lav}	PE _{203s}	PE _{203s} AB _{at-lav}
Ángulo de contacto con agua (H ₂ O), θ [°]			
			
91.4 ± 3.6	88.2 ± 14.0	100.1 ± 4.3	107.9 ± 7.5
Ángulo de contacto con diyodometano (CH ₂ I ₂), θ [°]			
			
51.9 ± 2.2	51.5 ± 3.8		
Ángulo de contacto con Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃), θ [°]			
			
83.8 ± 2.3	87.8 ± 6.1		

En la **Tabla 6.5** se presentan los parámetros de la energía libre de superficie calculados con el método OWRK [Owens & Wendt, 1969]. Los valores calculados de energía libre total (γ_s^t) y energía crítica de superficie (γ_c) calculados para PE_{203s}, se encuentran dentro de los valores informados en bibliografía para películas de LDPE, que informan valores alrededor de 30 mJ/m [Owens & Wendt, 1969, Aliev, 2001, Subedi, 2011, De Geyter, e al., 2008]. Si bien los valores obtenidos para PE_{203s} y PE_{203s}AB_{at-lav} son muy próximos, es importante destacar el cambio en la polaridad del polímero relacionando el componente polar con el componente dispersivo ($p = \gamma_s^p / \gamma_s^d$). Esta relación aumenta de 0.08 para PE_{203s} a 0.14 para la muestra modificada, lo que está indicando un aumento de alrededor del 75% en la polaridad de la película.

Tabla 6.5. Parámetros de la Energía libre de superficie.

Parámetros de energía libre de superficie calculados con el método OWRK*	Muestras	
	PE _{203s}	PE _{203s} AB _{at-lav}
Componente dispersiva del cálculo de la energía superficial γ_s^d [mJ/m]	28.9	27.9
Componente polar del cálculo de la energía superficial γ_s^p [mJ/m]	2.3	3.8
Energía superficial total γ_s^t [mJ/m]	31.2	31.7
Energía crítica de superficie γ_c [mJ/m]	37.4	34.1

*Ref: Owens & Wendt, 1969

6.2.2 Actividad antimicrobiana

La evaluación de la actividad antimicrobiana de las muestras con injerto de AB, se realizó mediante el test de difusión en agar utilizando como inóculos *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Aspergillus niger*. Para entender los resultados es importante analizar cómo actúa el AB como antifúngico por sí mismo. Así, la forma no disociada del AB, es la responsable de su actividad antimicrobiana [Chiple, 2010], desarrollando actividad antibacteriana y antifúngica del AB a pH inferior a 5 [Indrayanto, et al., 1999]. La membrana celular de los hongos o bacterias es, en general, permeable a la forma no disociada de los conservantes pero es comúnmente considerada impermeable a la forma aniónica de los mismos [Warth, 1988]. En medio ácido, la forma no disociada del AB (C₆H₅COOH) entra en la célula hasta que se llega al equilibrio y se igualan las concentración fuera y dentro de la célula. La neutralización de la forma no disociada del ácido por los tampones (buffer) de la célula causa una acidificación en el interior de la misma que, en última instancia, inhibe el crecimiento celular [Krebs, et al., 1983]. Por otra parte, hay estudios que demuestran la actividad antibacteriana del AB frente a las dos bacterias que se eligieron en esta prueba: *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) y *Escherichia coli*, I, II y III (Gram-negativa), [Abeytunga, et al., 1998; Pundir, & Jain, 2011; Cruz-Romero, et al., 2013]. También se ha informado tolerancia y resistencia de la bacteria al AB a *Escherichia coli* 0157:H7 [Al tayib & Al-Bashan, 2007] y a *Escherichia coli* ATCC 8739 [Lee, et al., 2012]. La actividad antifúngica frente a *Aspergillus niger*, a las bacterias anteriores y como frente a otros microorganismos también ha sido probada anteriormente [Chiple, 2010; Reddy, et al., 2009]. La actividad antimicrobiana de AB incorporado en PE no ha sido estudiada previamente, aunque sí se encuentran trabajos donde el AB se incorpora por mezclado en LDPE con fines de envase activo [Weng & Hotchkiss, 1993; Dobiás, et al., 2000]. Particularmente, frente a *Aspergillus niger*, se estudió la actividad de AB y AS puro. En la **Fig. 6.11.** se muestran los resultados del test de difusión en Agar. Ambos ácidos dan resultado positivo, ya que exhiben presencia de

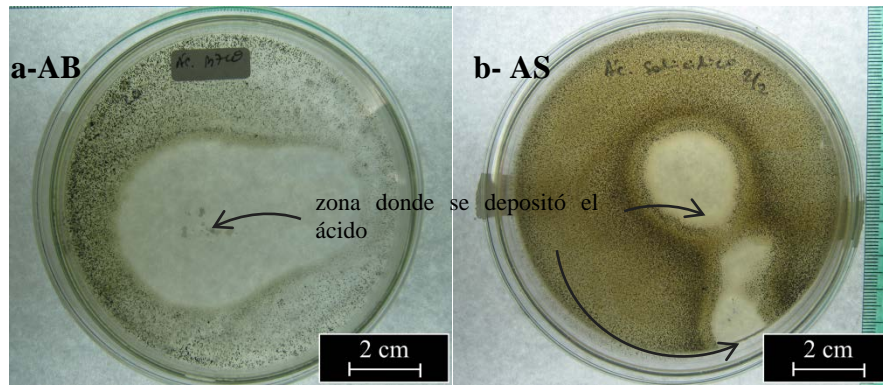
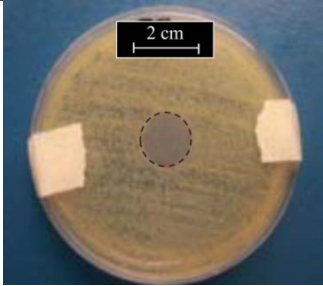
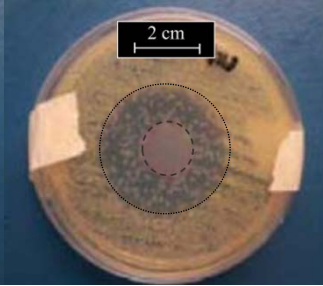
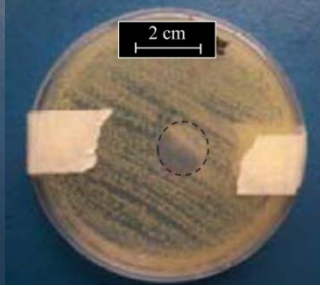
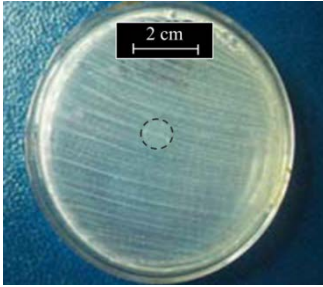
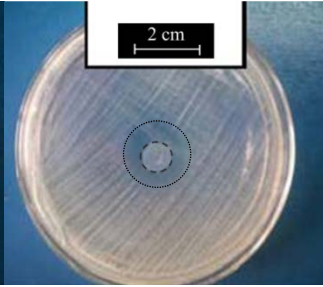
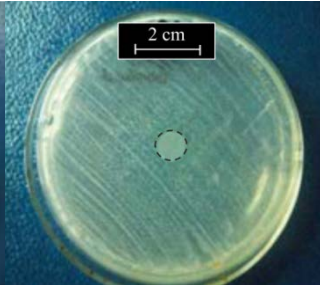
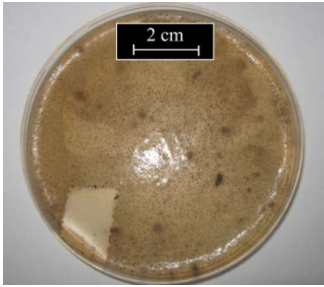
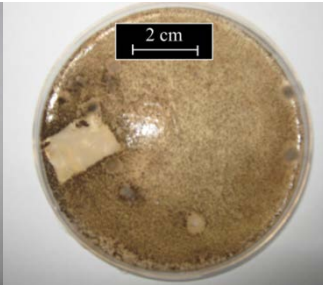
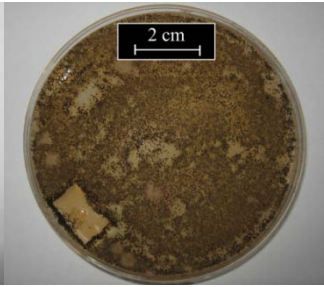


Figura 6.11. Resultado del test de difusión en agar con inóculo de *Aspergillus niger sp* de **a-AB** y **b-AS**.

presencia de halo lo que revela actividad antifúngica. Es válido destacar que el poder activo, es notoriamente mayor en AB, evidenciado por el mayor tamaño del halo.

En la **Tabla 6.6** se muestran las fotografías del resultado del test de difusión en agar de las muestras: **PE_{203s}**, **PE_{203s}AB_{at}** y **PE_{203s}AB_{at-lav}**. Se obtuvieron resultados negativos (ausencia de halo de inhibición) para la muestra blanco: **PE_{203s}** y para **PE_{203s}AB_{at-lav}** frente a los

Tabla 6.6. Fotos de las placas de Petri del resultado del test de difusión en agar.

Inóculo	PE _{203s}	PE _{203s} AB _{at}	PE _{203s} AB _{at-lav}
<i>Escherichia coli</i>			
<i>Staphylococcus aureus</i>			
<i>Aspergillus niger Sp</i>			

de halo de inhibición) para la muestra blanco: **PE_{203s}** y para **PE_{203s}AB_{at-lav}** frente a los tres inóculos utilizados, en tanto que para **PE_{203s}AB_{at}** se detecta halo de inhibición en *Escherichia coli* (de aprox. 1 cm) y en *Staphylococcus aureus* (de aprox. 0,5 cm) en tanto que no se detecta halo sobre el cultivo de *Aspergillus niger*. Los resultados positivos de la evaluación antibacteriana para **PE_{203s}AB_{at}** se encuentran en concordancia con los trabajos anteriormente citados, en cambio, la no actividad frente al hongo (*Aspergillus niger*) podría deberse a que no se alcanza la concentración mínima inhibitoria (CMI) necesaria, 0,1 % a pH = 5 [Indrayanto et al., 1999], o a una posible desactivación de los ácidos durante el tratamiento de las películas. La no actividad en las muestras de injerto lavadas, **PE_{203s}AB_{at-lav}** en los tres inóculos estudiados puede ser atribuida a que al encontrarse el AB formando parte de complejos entre el AI y el PE como demostró por el análisis por FTIR, no es posible la presencia de AB no disociado. Sin embargo, el hongo alrededor de **PE_{203s}AB_{at}** y **PE_{203s}AB_{at-lav}** responden distinto que en **PE_{203s}** con una mayor formación de esporas (halo negro), una forma de resistencia del hongo bajo condiciones adversas para su desarrollo.

6.2.3 Evaluación de las películas modificadas como soporte/vehículo de sustancias activas

Teniendo en cuenta que la modificación superficial cambia la naturaleza química de la superficie del PE de partida como se demostró anteriormente, se estudió el uso de las películas como material soporte/vehículo de otras sustancias activas de mayor afinidad a la nueva superficie. Un gran número de sustancias activas son de naturaleza aromática, los aceites esenciales, por lo que el carácter aromático y más polar de la superficie de **PE_{203s}AB_{at-lav}**, mejoraría la compatibilidad con los mismos y de este modo se amplían las posibilidades de incorporación de agentes activos del interés deseado. Por lo que, a continuación se analizan los resultados del test de difusión en agar con *Aspergillus niger*, con muestras impregnadas con dos sustancias con actividad antifúngicas diferentes: una acuosa, *Ritiram Crab* y otra de consistencia oleosa, el ácido nonanoico.

Vale destacar que, se ha encontrado bibliografía específica que avala la actividad antifúngica de los agentes activos seleccionados para impregnar las películas, en donde se los testea frente a *Aspergillus niger sp* y también, como agente activo en trabajos donde analizan la preservación de granos durante el almacenamiento. El *Ritiram Crab* es un preparado comercial de alto poder antifúngico ampliamente utilizado en el tratamiento de semillas de soja, Reddy et al., [2009], y Diwivedi et al., [2008] en un estudio comparativo de la eficacia de distintos agroquímicos, comprobaron la alta eficacia de los principios activos del *Ritiram Crab*, el carbendazim y sobre la acción del thiram, [Sharma et al., 2003] frente a *Aspergillus niger Sp*. Sobre el ácido nonanoico también se ha encontrado bibliografía específica sobre su poder

fungiostático [Hoffman, et al., 1939] y antifúngico frente a *Aspergillus niger sp* [Clausen, et al., 2010], a su vez que se analiza su uso potencial como aditivo de ensilaje [Woolford, 1975]. En tanto que, no se encontraron trabajos publicados sobre la aplicación de ácido nonanoico como el agente activo de envases activos.

En la **Fig. 6.12** se muestran los resultados del bioensayo de las películas modificadas impregnadas con *Ritiram-Crab* (**Fig. 6.12.a**) y en ácido nonanoico (**Fig. 6.12.b**). Sobre una misma placa de Petri se incluyeron las muestras de PE y PEbenz con (**PE_{203s}AB_{at-lavRiti}**, **PE_{203sRiti}**, **PE_{203s}AB_{at-lavAn}** y **PE_{203sAn}**) y sin incorporación de agente activo (**PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}**). Se observa que sólo presentan halo de inhibición las muestras a las que se incorporó el agente activo. Es necesario destacar que, se observa el mismo efecto de halo oscuro alrededor de **PE_{203s}AB_{at-lav}** y que no se observa en **PE_{203s}**, de modo que se refuerza la hipótesis de que el material obtenido presenta cierta actividad antifúngica en sí mismo. En tanto que, el halo de las muestras modificadas con ácido benzoico y con agente activo es de alrededor de 4.29 ± 0.55 cm para **PE_{203s}AB_{at-lavRiti}** y 1.21 ± 0.31 cm para **PE_{203s}AB_{at-lavAn}** es claramente mayor que en las muestras de **PE_{203s}** con el mismo agente activo, 3.40 ± 0.65 cm para **PE_{203sRiti}** y 0.52 ± 0.10 cm para **PE_{203sAn}**. Este resultado, deja en evidencia el muy buen efecto de soporte que ejerce la superficie de las películas modificadas sobre los agentes activos.

A fin de ampliar el estudio sobre la interacción con sustancias activas y de la funcionalidad como “soporte” de las películas modificadas, se evaluó también, la impregnación y retención de aromas utilizando como aroma modelo aceite esencial de limón. En este tipo de estudios, que involucran la difusión de moléculas en películas de PE, es muy difícil distinguir

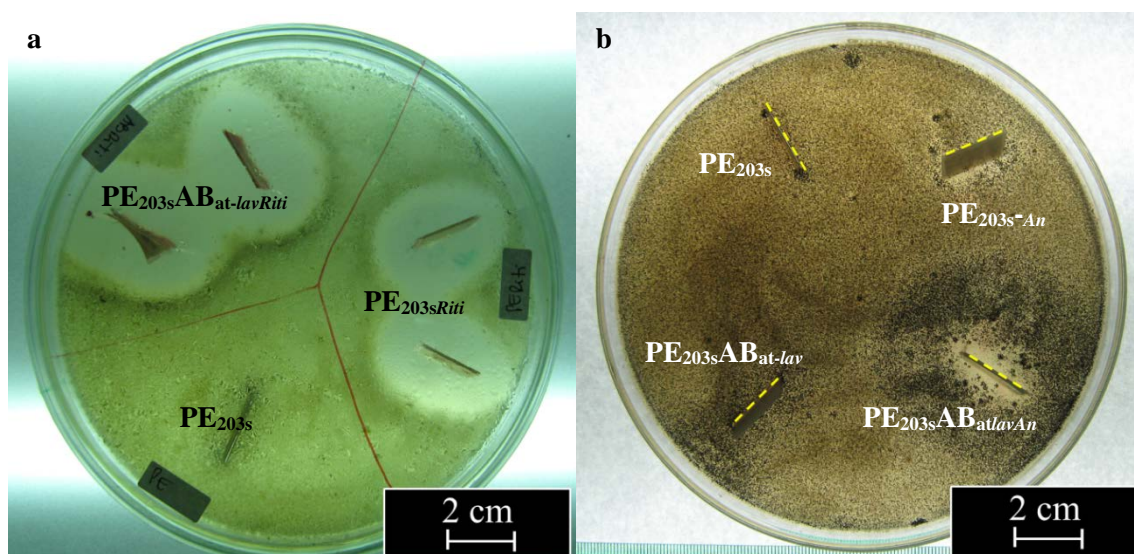


Figura 6.12. Fotos de los resultados del test de difusión en agar con inóculo *Aspergillus niger Sp.* con las muestras blanco y modificadas, sin impregnar e impregnadas con **a-** *Ritiram-Crab* y **b-** Ácido nonanoico

entre el fenómeno de adsorción por asociación superficial y el de absorción por incorporación dentro de la matriz polimérica [Sadler & Braddock, 1991], por lo que cuando hablamos de impregnación, ambos fenómenos se encuentran involucrados.

En la **Fig. 6.13** se comparan los espectros de las muestras blanco y modificadas, antes (**PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}**) y después (**PE_{203s}AB_{at-lavLi}** y **PE_{203sLi}**) del ensayo de impregnación con el del aceite esencial de limón a tiempo cero de desorción. En los espectros de las películas impregnadas se muestran claramente las principales bandas de absorción correspondientes al aceite esencial de limón, el doblete a 1678-1643 cm⁻¹ asignado al doble enlace C=C en limoneno, la banda a 914 cm⁻¹ correspondiente al grupo CH en C=C, la banda más notoria a 888 cm⁻¹ asignada al grupo -CH₃ (metilo) aromático, característica del limoneno y la banda a 798 cm⁻¹ atribuida al grupo -CH₂ (metileno) [Schulz, et al., 2002, García Alcolea, 1970]. Si bien por FTIR, no es posible cuantificar la masa total impregnada, el que se detecten tan fácil y notoriamente, las bandas del espectro del aceite de limón, estaría constatando la presencia de limoneno en las películas impregnadas.

Por otro lado, el experimento de impregnación podría ser considerado como un segundo tratamiento de extracción. El limoneno, componente mayoritario del aceite esencial de limón¹⁸, de carácter aromático, podría actuar como “solvente” del compuesto de injerto. En la **Fig. 6.13** se observa que, las bandas de absorción presentes en el espectro de **PE_{203s}AB_{at-lav}** adjudicadas al producto de la reacción de injerto, las bandas a 1621, 1605 y 1566 cm⁻¹ asignadas a los complejos de benzoatos de aluminio [Kubicki, 1999; Biber & Stumm, 1994 y Schultz, et al., 1984, Guan, et al., 2007; Guan, et al., 2006; Lewandowski & Baranska, 1987], la banda a 1496 cm⁻¹ asignada al enlace C-C aromático [Hayashi et al., 1966, Indrayanto et al., 1999, Abounassif et al., 1994] y las bandas a 1003-990 cm⁻¹ correspondientes al enlace Al-O [Scott et al., 1953 y Olafsson et al., 1995], se continúan observando en el espectro de las muestras impregnadas **PE_{203s}AB_{at-lavLi}**. Lo que, al permanecer aún después de este tratamiento, sería una prueba independiente más de la naturaleza de enlace químico entre el AB y la matriz de PE.

Aunque, Takeuchi, & Okamura, [1976] estudiaron la permeabilidad de vapores hidrocarbonados en películas de PE, y sugieren que la configuración molecular de la matriz de PE, se ve afectada por la solvatación de las moléculas del permeante (en este caso los componentes del aceite esencial de limón) y como resultado las propiedades físicas del material pueden cambiar dependiendo de la temperatura y de cantidad de permeante absorbido, el análisis por FTIR de las muestras **PE_{203s}** y **PE_{203sLi}** pareciera indicar que la matriz de PE no se

¹⁸ Ver Capítulo 3: Experimental. Sección 3.1.3

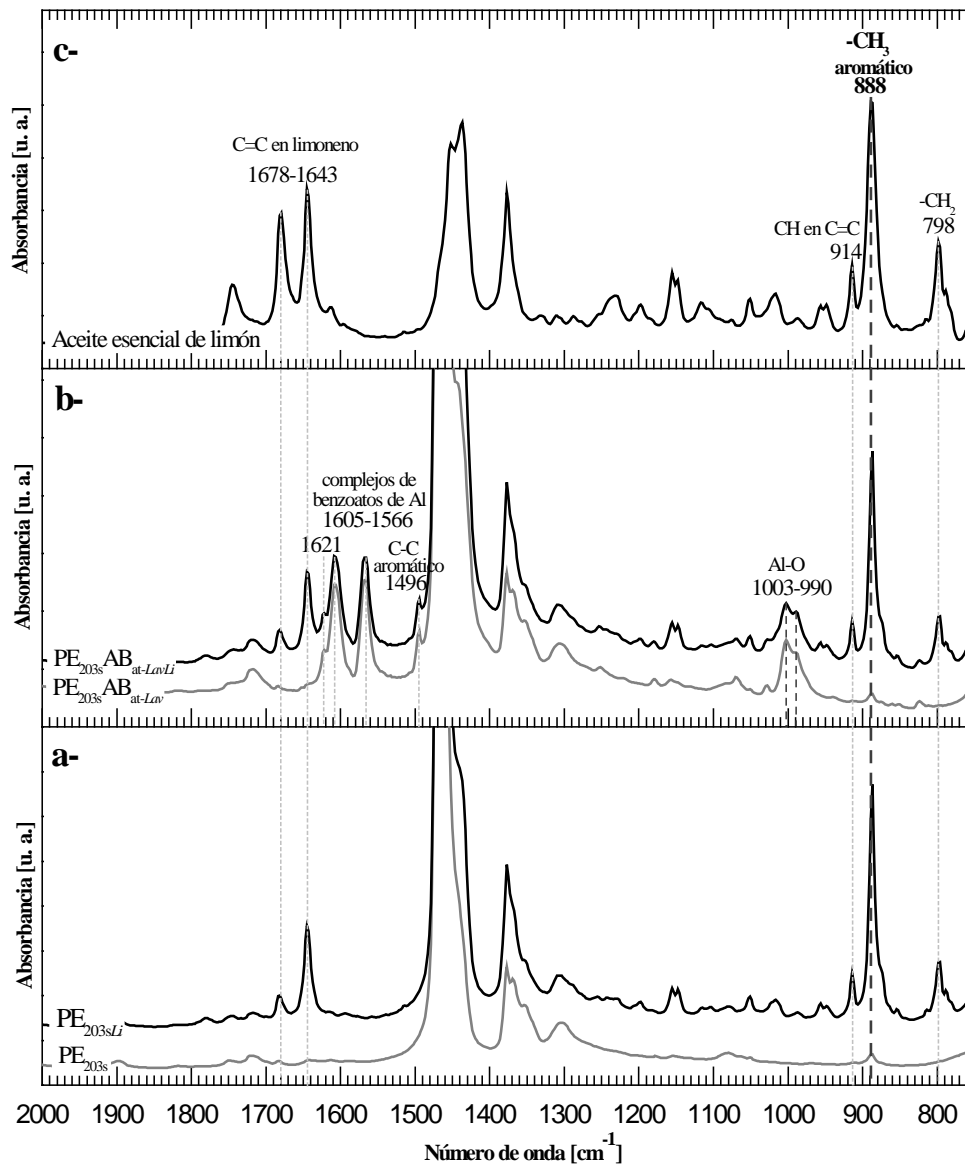


Figura 6.13. Espectros FTIR de **a-** películas blanco y blanco impregnada con limoneno PE_{203s} y PE_{203sLi} **b-** películas modificadas y modificada impregnada en Limoneno $\text{PE}_{203sABat-lav}$ y $\text{PE}_{203sABat-lavLi}$ y **c-** Aceite esencial de limón.

ve alterada en su estructura química por la impregnación ya que no se detectan corrimientos considerables en las bandas características de PE.

La capacidad de retención de aceite esencial de limón, se analizó utilizando FTIR in situ según la metodología propuesta por Cava, et al., [2004]. Se siguió la banda de absorción característica del espectro de limoneno, la banda a 888 cm^{-1} asignada al grupo $-\text{CH}_3$ (metilo) aromático [Schulz, et al., 2002, García Alcolea, 1970] que además, no presenta interferencias con las bandas de los espectros de las muestras previos al ensayo y fue previamente seleccionada por otros autores para monitorear cambios en la concentración de limoneno [Van Village, et al., 2003]. En la **Fig. 6.14** se muestran los espectros FTIR de sustracción (del

espectro de la misma muestra antes de impregnarla) a la banda de limoneno seleccionada a la misma escala de absorbancia de a- $\text{PE}_{203\text{sLi}}$ y b- $\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$ tomados a intervalos de cinco minutos. Se observa que, para todo el período de tiempo analizado la altura de la banda analizada en los espectros de $\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$ es siempre más alta que la de los espectros de $\text{PE}_{203\text{sLi}}$. Lo que, en principio indicaría una mayor cantidad impregnada en $\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$ que en $\text{PE}_{203\text{sL}}$.

Las correspondientes curvas de desorción de las películas impregnadas con limoneno de PE puro ($\text{PE}_{203\text{sLi}}$) y modificada ($\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$) se obtuvieron graficando A_t/A_e versus tiempo, donde A_t es la absorbancia a tiempo t y A_e la absorbancia a saturación o equilibrio y se muestran en la **Fig. 6.15**. La curva de desorción de $\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$ se mantiene por encima de la correspondiente a $\text{PE}_{203\text{sLi}}$ mostrando una desorción más lenta en $\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$, y por lo tanto, un aumento en su capacidad de retención del aceite esencial. La mayor diferencia entre las curvas es de aprox. un 1 % y se detecta entre los 500 y 3000 segundos. Los valores del coeficiente de difusión (D) de limoneno obtenidos del ajuste de los datos experimentales de acuerdo con Cava et al., [2004], para $\text{PE}_{203\text{sLi}}$ es $1.4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. y es comparables con los obtenidos por Cava et al, [2005], que para películas de LDPE de $80 \mu\text{m}$, alrededor de $10 \mu\text{m}$ menores que las ensayadas en esta tesis, informan un D del mismo orden de magnitud ($1.99 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). El valor calculado para la muestra $\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$, es $0.9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, un 63 % menor que el correspondiente a la de $\text{PE}_{203\text{sLi}}$.

El menor valor de D estaría indicando una menor capacidad para la difusión del aceite. Los factores que influyen la sorción incluyen el tamaño molecular, la polaridad, la solubilidad y la concentración del compuesto de aroma así como las propiedades del

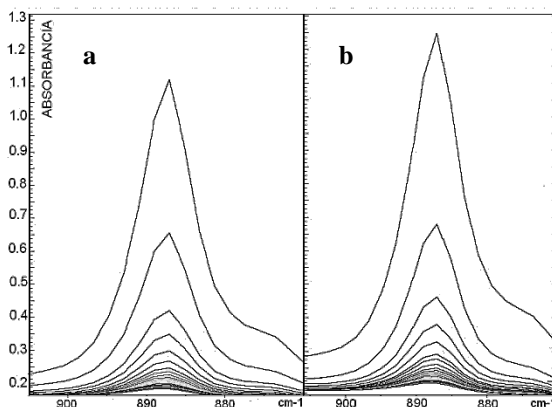


Figura 6.14. Espectros FTIR de sustracción de la banda a 888cm^{-1} de limoneno en: a. $\text{PE}_{203\text{sLi}}$ y b. $\text{PE}_{203\text{sAB}_{\text{at-lavLi}}}$ tomados cada 5 minutos.

polímero como la morfología, la transición vítrea, la cristalinidad y la polaridad [Psychès-Bach, et al., 2009]. Cava, et al [2005], concluyen que las diferencias en el coeficiente de difusión (D) y la permeabilidad (P) observadas para el mismo polímero, dependen en gran medida de las diferencias morfológicas producidas durante la extrusión de las películas y del espesor de las películas testeadas, debido, a la diferencia de cristalinidad y a la distinta orientación y disposición de las moléculas entre el seno y la superficie de las películas. Por lo tanto, el comportamiento de desorción de limoneno observado en las muestras ensayadas podría explicarse a causa de diferencias en la morfología molecular y cristalinidad de las muestras modificadas, consecuencias de la metodología de modificación, la cual involucra tratamientos térmicos así como a una diferencia entre la matriz polimérica y la capa superficial donde se encuentran las moléculas de AB, producto del injerto, de mayor tamaño que los grupos metilenos del PE, lo que, además estaría introduciendo un alto impedimento estérico. No sólo el cambio estructural de las películas sería el responsable de la mayor retención del aroma, sino también podría estar desarrollándose un sinergismo acoplado a una posible reacción de inmovilización, resultado de la mayor afinidad química, entre las moléculas de AB injertadas y las de limoneno, ambas de naturaleza aromática.

El buen desempeño de las películas modificadas como portadoras de compuestos activos, tanto sea por la cantidad adsorbida/absorbida como por la retención continuada en el tiempo, depende fuertemente de la afinidad de la superficie con el compuesto de interés. A pesar de que por las medidas de ángulo de contacto y energía de superficie no se tienen notorias diferencias entre el PE de partida y la muestra modificada, sí se han obtenido buenas

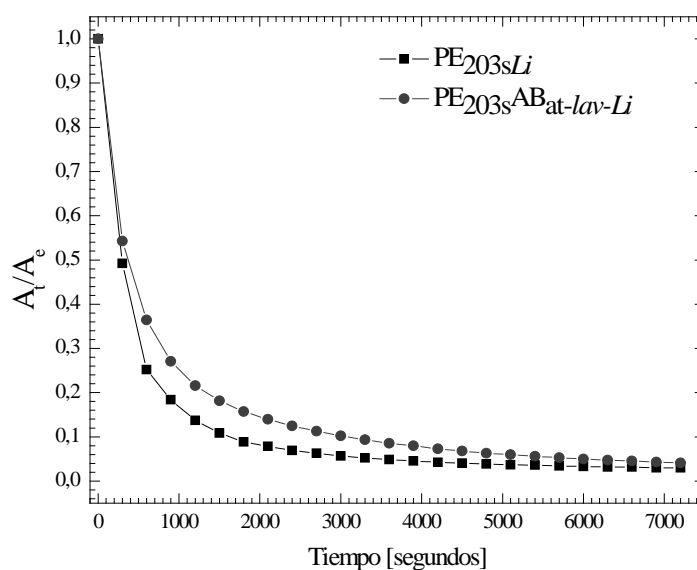


Figura 6.15. Curvas de desorción de limoneno en las películas impregnadas de PE_{203s} y PE_{203sABat-lav}.

respuestas tanto con el bioensayo, testeando la actividad antifúngica directamente sobre el hongo de interés, como con la evaluación de la retención de aceite esencial de limón. Si se tiene en cuenta que no sólo la química de superficie interviene en la retención de los agentes activos, sino que también se ve influenciada por la morfología de la superficie, se podría adjudicar la mejora en la capacidad “soporte” a una contribución de ambos efectos.

6.2.4 Propiedades Mecánicas

Con el objeto de analizar el efecto de la modificación efectuada en la variación en la respuesta mecánica a la tracción, en las propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno, y dilucidar si estas variaciones son efecto propio de la reacción de injerto o son efecto del tratamiento térmico involucrado durante los experimentos de reacción se estudian comparativamente tres tipos de películas: PE puro (**PE_{203s}**), injertadas con AB y lavadas (**PE_{203s}AB_{at-lav}**) y “**PE_{203s}Cal**” que corresponden a películas de PE sometidas sólo al tratamiento térmico “imitando” las condiciones de tiempo y temperatura utilizadas durante el experimento de reacción. Es sabido que los “recocidos” intermedios pueden modificarlas porque alteran características estructurales como cantidad, tipo y orientación cristalina y por ende su respuesta mecánica y la difusión de gases en las mismas.

En la **Fig. 6.16** se muestran las curvas tensión-deformación de los ensayos de tracción, para los tres tipos de películas y en la **Tabla 6.7** se resumen los valores de las propiedades mecánicas. El módulo elástico de todas las películas se conserva, dado que la variación está dentro del error experimental, esto se condice con la forma de las curvas observada en la figura 6.16. A partir de la fluencia, es decir dónde el comportamiento deja de ser “pseudo-lineal” las propiedades cambian drásticamente. La resistencia mecánica de **PE_{203s}** es un 20 % mayor y la ductilidad un 80% que **PE_{203s}AB_{at-lav}**. La muestra **PE_{203s}Cal** es menos rígida y resistente que el **PE_{203s}**, pero mucho más dúctil, manteniendo la tenacidad del **PE_{203s}** de partida. Es claro que el efecto del calentamiento/enfriamiento de la película varía su cristalinidad, principalmente en cuanto a la cantidad y calidad de la misma, actuando de manera semejante a un “recocido” y por ende es el responsable del cambio del comportamiento mecánico de **PE_{203s}Cal**. En **PE_{203s}AB_{at-lav}** también hay cambios introducidos durante la extracción que probablemente son los responsables de su tan baja ductilidad respecto a **PE_{203s}Cal**, dado que los tratamientos térmicos que sufrieron ambas son similares.

Es válido resaltar que, paralelamente el efecto del tratamiento térmico en las películas de PE, se analizó por calorimetría, comparando las curvas DSC de todas las películas analizadas en esta tesis. Los cálculos de los porcentajes de cristalinidad no mostraron variaciones

considerables. Por lo que, pareciera que el tratamiento térmico efectuado influye más en la forma que en la cantidad de cristales o que los mayores cambios se obtienen en las superficies externas de las películas no siendo detectables en el análisis de la película completa.

Otro factor a considerar es la posibilidad de las consecuencias de un ataque químico en **PE_{203s}AB_{at-lav}**. El AlCl₃ puede provocar cortes en las cadenas del polietileno [Carrick, 1970] y puede que la reacción haya penetrado en la masa del **PE_{203s}** y no solo se limite a una delgada capa superficial, fragilizando considerablemente al mismo. A pesar de que la performance mecánica de **PE_{203s}AB_{at-lav}**, cambió, del análisis del efecto de la concentración de catalizador sobre la ocurrencia de la reacción, se sugiere que podría obtenerse una reacción exitosa con concentraciones más bajas de catalizador de las ensayadas y por lo tanto reducir al mínimo necesario el ataque químico y por ende se mantengan las propiedades de masa de **PE_{203s}**.

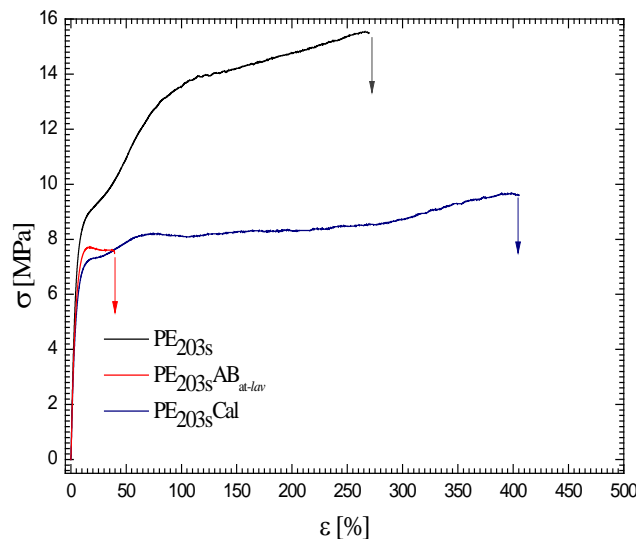


Figura 6.16 .Ensayo de Tracción. Curvas Tensión-Deformación de **PE_{203s}**, **PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}Cal**.

Tabla 6.7. Propiedades Mecánicas de **PE_{203s}**, **PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}Cal**

Muestra	E Módulo Elástico [MPa]	σ_y Tensión de Fluencia [MPa]	σ_u Resistencia mecánica [MPa]	ϵ_b Elongación a la rotura [%]
PE_{203s}	192 ± 8	15.2 ± 1.6	15.5 ± 1.4	282 ± 22
PE_{203s}AB_{at-lav}	179 ± 20	7.9 ± 0.5	8.1 ± 0.6	64 ± 34
PE_{203s}Cal	167 ± 21	8.6 ± 0.6	9.7 ± 0.9	425 ± 75

6.4.5 Permeabilidad a gases

En la **Tabla 6.8** se muestran los valores de la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de las películas de PE puro y de las modificadas. Las películas modificadas **PE_{203s}AB_{at-lav}** no presentan cambios considerables en los valores de la permeabilidad al vapor de agua con respecto a los de las películas **PE_{203s}**. La causa de esta pequeña diferencia entre las permeabilidades puede atribuirse a que el **PE** es un material con alta barrera al vapor de agua, por lo que la modificación superficial, aunque sea con moléculas de mayor tamaño no produce cambios detectables. Con respecto a los valores de permeabilidad al oxígeno, la película **PE_{203s}AB_{at-lav}** tiene una permeabilidad del orden de la mitad de **PE_{203s}**, poniendo en evidencia que este material aumenta notablemente su barrera a este gas. Para dilucidar las causas de dicho comportamiento, se estudió además **PE_{203s}Cal**. Así, al comparar los valores de los tres tipos de muestra se ve que **PE_{203s}AB_{at-lav}** y **PE_{203s}Cal** están muy cercanos, sugiriendo que el cambio en la forma y cantidad de cristales producto del tratamiento térmico efectuado a las películas durante el procesamiento es la principal causa de la disminución en la permeabilidad.

Tabla 6.8. Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno

Muestra	H ₂ O [gm mil/(m ² día)]	O ₂ [cc mil/(m ² día)]
PE_{203s}	3.2 ± 0.5	11364 ± 4000
PE_{203s}AB_{at-lav}	2.9 ± 0.3	6970 ± 230
PE_{203s}Cal	---	6105 ± 500

SUMARIO

De los resultados y discusiones anteriores respecto de la modificación superficial por injerto de AB y AS se pueden puntualizar los siguientes aspectos:

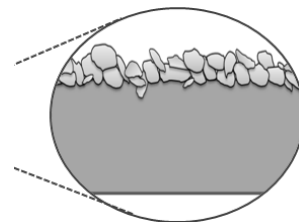
- La reacción ocurrió sobre los dos polietilenos (PE₆₂₀₀ y PE₂₀₃) y con las dos metodologías propuestas, inmersión y atomizado.
- Durante las reacciones de injerto se forman distintos complejos de coordinación de salicilatos y benzoatos de aluminio sobre la superficie de las películas modificadas con AS y AB. Esto se comprobó por análisis químicos.
- Se corroboró la repetitividad de los resultados para una misma modificación. La repetitividad fue de muestra a muestra y en distintas zonas de la misma muestra.
- La reacción de modificación que muestra mayor eficiencia y efectividad es la de injerto de AB sobre las películas de PE₂₀₃ y por el método de atomizado, por lo que se profundizó la caracterización y el análisis del efecto en las propiedades finales de estas películas.
- El análisis químico de las películas modificadas se completó con análisis morfológico-elemental y térmico, lo que permitió una acabada caracterización del producto de reacción.
- La variación de la concentración de catalizador afecta la cantidad de producto formado y la rugosidad de la superficie. Esta variación parece tener un óptimo a 6.0 mg/mL de AlCl₃ atomizado, con mayor cantidad de complejos y menor rugosidad superficial.
- La modificación es masiva y homogénea en toda la superficie de la película lo que fue verificado por el análisis completo del producto de reacción.
- Las películas modificadas no mostraron actividad antibacteriana, no se comportaron como totalmente inocuas frente al hongo (*Aspergillus niger Sp*), evidenciando cierta resistencia con formación de esporas.
- El desempeño de las películas modificadas como portadoras/vehículo de sustancias activas fue exitoso, mostrando una mayor capacidad “soporte” respecto de las no modificadas cuando fueron impregnadas con: *Ritiram Crab* y ácido nonanoico.
- La retención de aromas, evaluado con limoneno, mejoró en las películas modificadas, aumentando el tiempo de desorción y la cantidad absorbida.
- La energía superficial presenta cambios asociados tanto a la rugosidad de la superficie como a cambios en la actividad incluidos por el injerto.
- Las películas mantienen su rigidez, pero se ablandan y ductilizan por acción de los efectos térmicos más que por la reacción de injerto.
- Las propiedades de permeabilidad son levemente modificadas, notándose un aumento en la barrera al vapor que no parece ser consecuencia del injerto.

Capítulo 7

Resultados III.

Recubrimientos con Partículas Minerales

En este capítulo se presentan y discuten los resultados del recubrimiento de películas de polietileno con sepiolita, talco y montmorillonita. Se evalúa la calidad del recubrimiento, se analiza la interacción polímero-partícula y el efecto de la modificación sobre las propiedades finales. También, se analizan resultados preliminares de la obtención de películas multicapa con recubrimientos intermedios.



Capítulo 7: Recubrimientos con Partículas Minerales

A fin de facilitar la lectura, en la **Fig. 7.1.**, se presenta un esquema de los procedimientos experimentales llevados a cabo para obtener las películas recubiertas. En la misma figura se incluye toda la nomenclatura que se utilizará en este capítulo tanto en la descripción de resultados como en la discusión final.

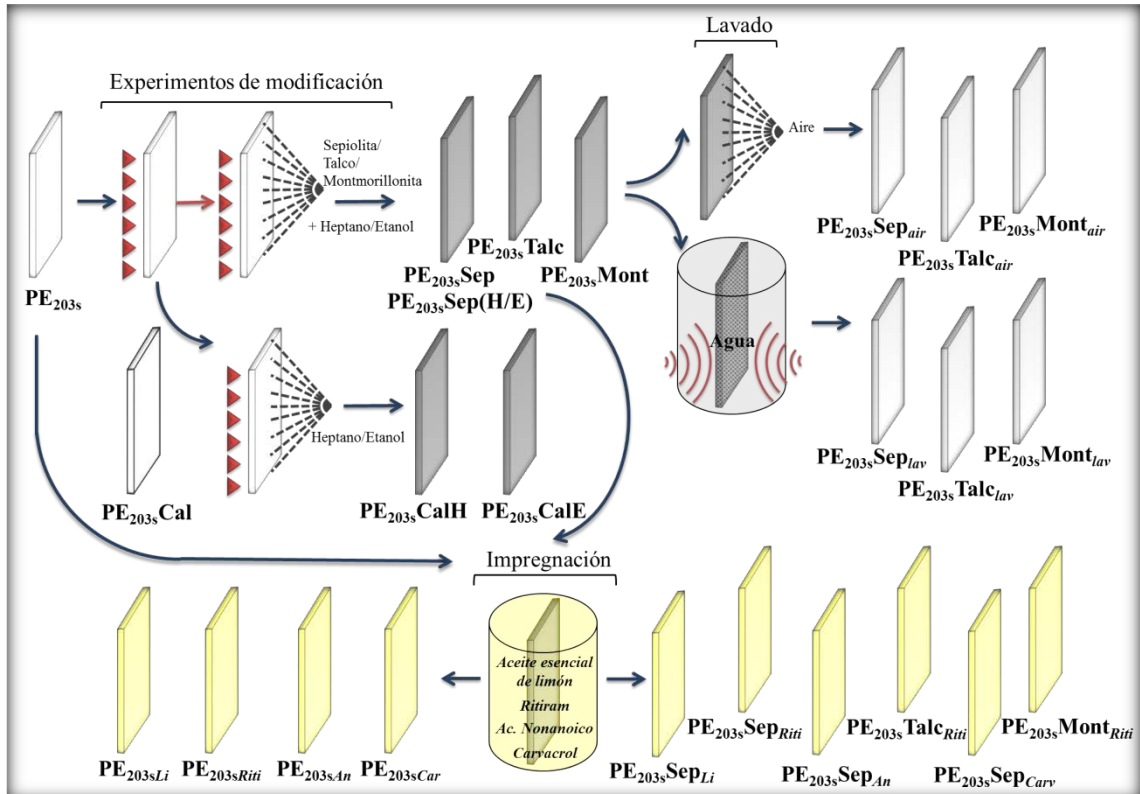


Figura 7.1. Diagrama de flujo de los métodos de recubrimiento con partículas minerales incluidos los experimentos intermedios y los tratamientos de lavado.

Las películas se recubren por atomizado de una suspensión de partículas nanométricas sobre su superficie ablandada por calor. Como hipótesis de trabajo se plantea que el pegado de las partículas proviene principalmente de la interacción de éstas con el polímero semi-fundido. En la **Fig. 7.2.** se esquematiza la vista de sección transversal de una película recubierta que resume la idea general del recubrimiento de las películas que se pretende obtener. Las partículas minerales, finamente divididas por la atomización donde se evapora el solvente, formarán una “capa” sobre la superficie de la película de PE de partida quedando adheridas a él, en tanto que el resto quedarían adheridas por electricidad estática o simplemente por rozamiento.

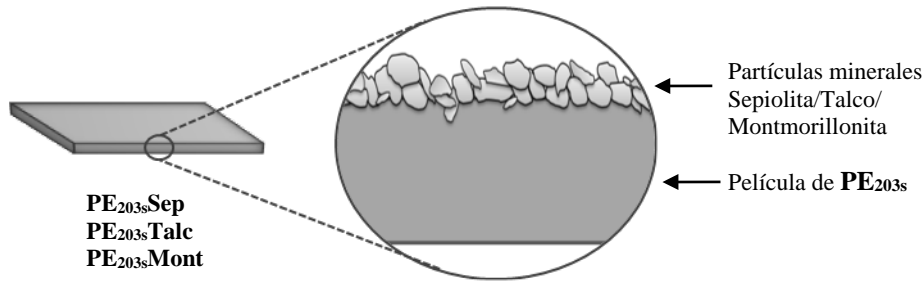


Figura 7.2. Vista esquemática ampliada de la sección transversal de una película recubierta con partículas minerales

El éxito del proceso de recubrimiento por atomización involucra una compleja interacción de fenómenos físicos a fin de que las partículas queden adheridas pero no incluidas en el polímero. Los factores y parámetros del proceso que están involucrados y su influencia se analizan y discuten más adelante en función de los resultados obtenidos.

A fin de verificar la hipótesis planteada inicialmente se analizan las películas recubiertas focalizando el estudio en su calidad, para lo cual, se analiza si las partículas quedan sobre la superficie; las características del recubrimiento (relacionadas con la forma, dispersión, distribución y disposición espacial de las partículas) y la adhesión partícula- matriz polimérica (relacionada con la forma, tamaño y tipo de aglomerados y el modo y fuerza de unión de las partículas a la matriz de PE). Este último estudio se lleva a cabo sobre películas modificadas a las que se les han removido las partículas no adheridas al polímero¹⁹.

7.1 Calidad del Recubrimiento

La influencia de distintos parámetros sobre la calidad del recubrimiento se evalúa mediante el análisis morfológico y químico utilizando cuatro técnicas independientes: SEM, MO, FTIR y EDX, incluyendo la combinación SEM-EDX.

7.1.1 Análisis morfológico

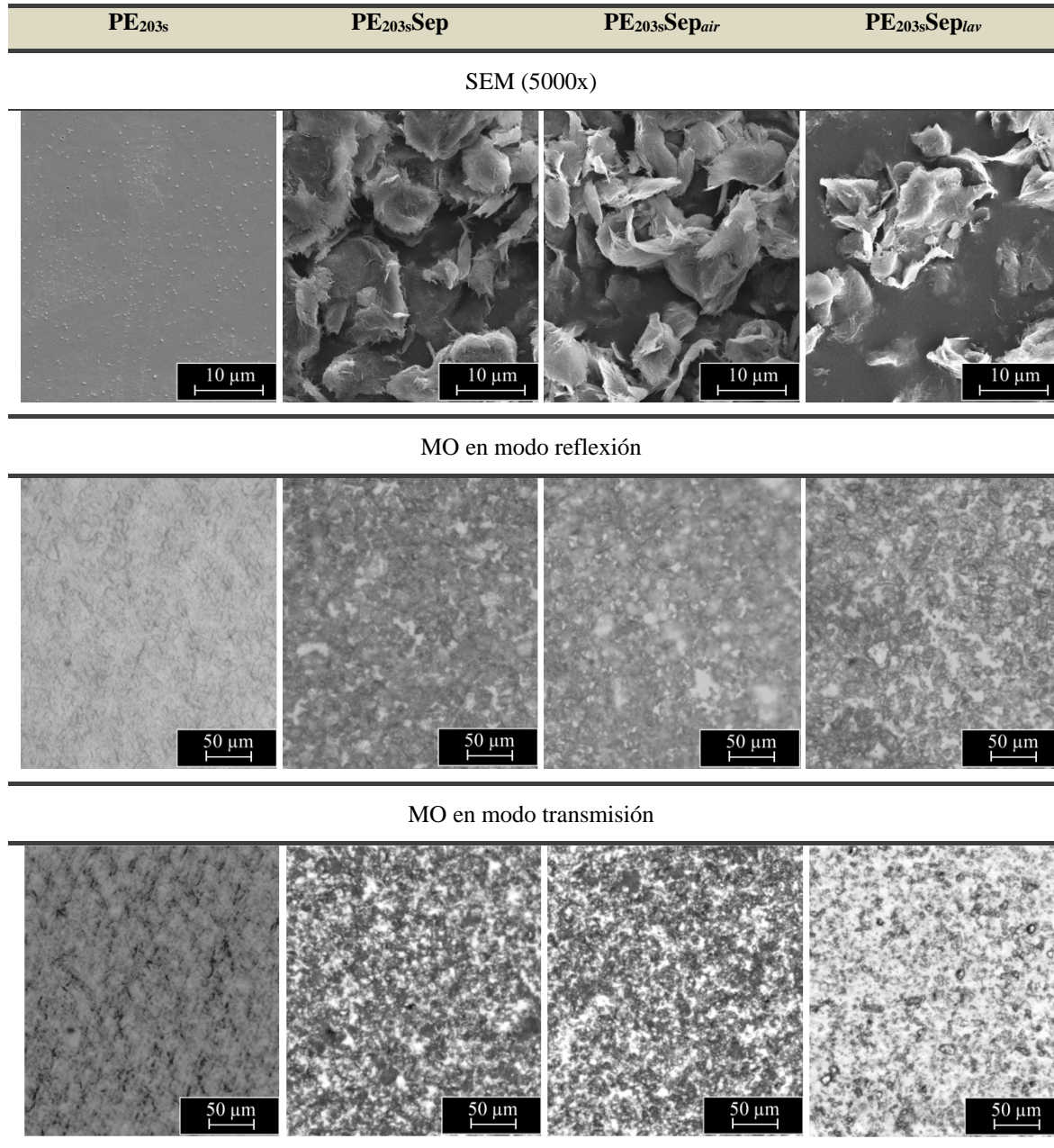
El estudio se realiza en base a la comparación de las superficies de las películas de PE puro, las recubiertas y las recubiertas sometidas a dos procesos de lavado diferente, con aire a presión y con agua en ultrasonido (más severo).

En las **Tablas 7.1, 7.2 y 7.3** se muestran micrografías SEM y MO, en modo transmisión y reflexión, de la superficie de las películas recubiertas con sepiolita, talco y montmorillonita,

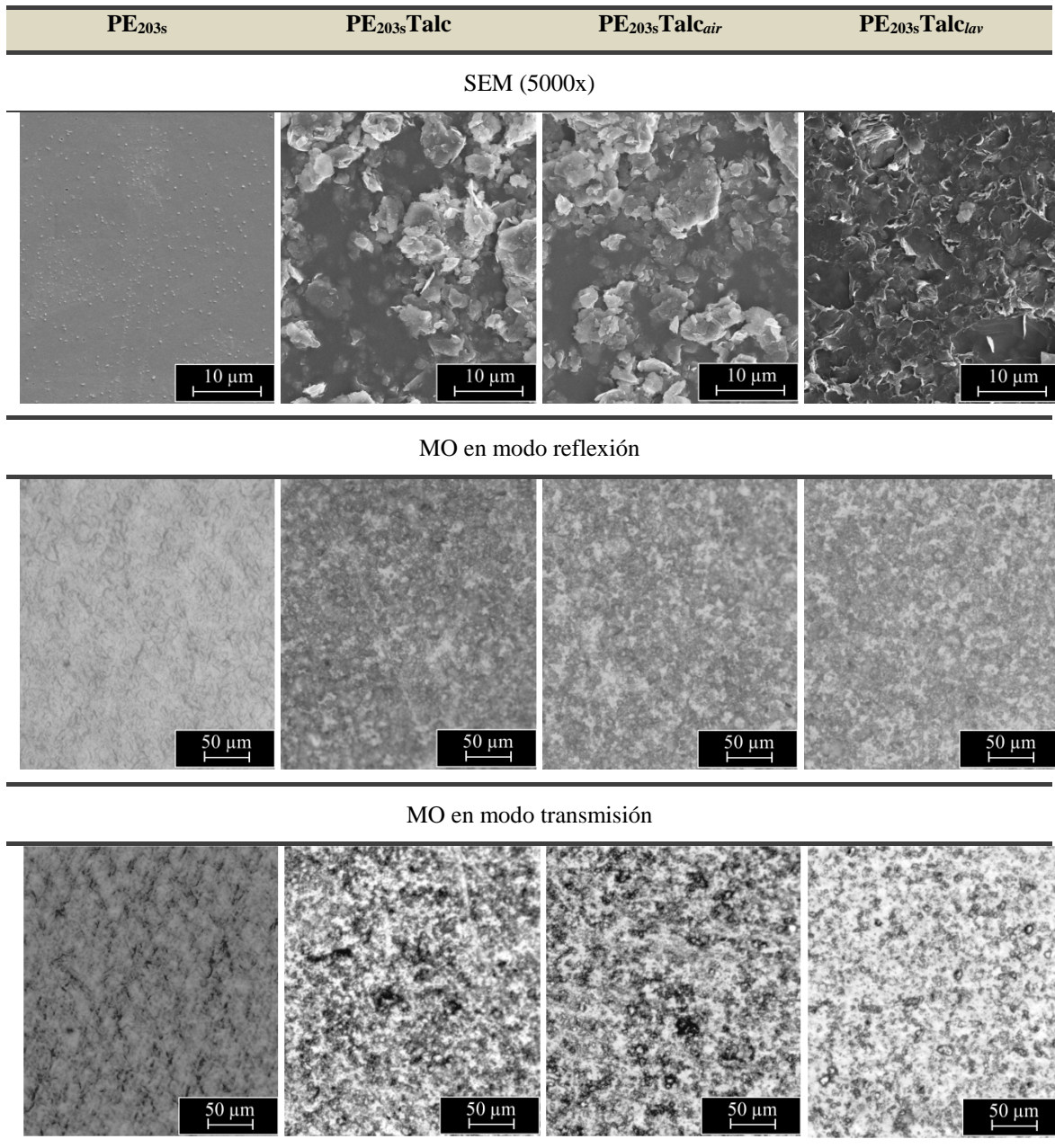
¹⁹Ver Capítulo 3: Experimental. Sección 3.2.3.

respectivamente. La combinación de técnicas microscópicas permite un análisis más acabado de las películas. Las micrografías SEM admiten grandes magnificaciones de la superficie, permitiendo analizar detalles a nivel microscópico. En tanto que las micrografías MO en modo reflexión, permiten observar un área más amplia de la superficie de la película y así poder hacer una evaluación más significativa del área cubierta, de la dispersión de las partículas y por ende de la homogeneidad del recubrimiento. Por otra parte, las MO en modo transmisión permiten, al atravesar la muestra, detectar tanto las partículas superficiales como las que eventualmente estén incluidas en la película. A continuación, se realiza un estudio comparativo que incluye todos los análisis microscópicos precedentes divididos por tipo de partícula utilizada.

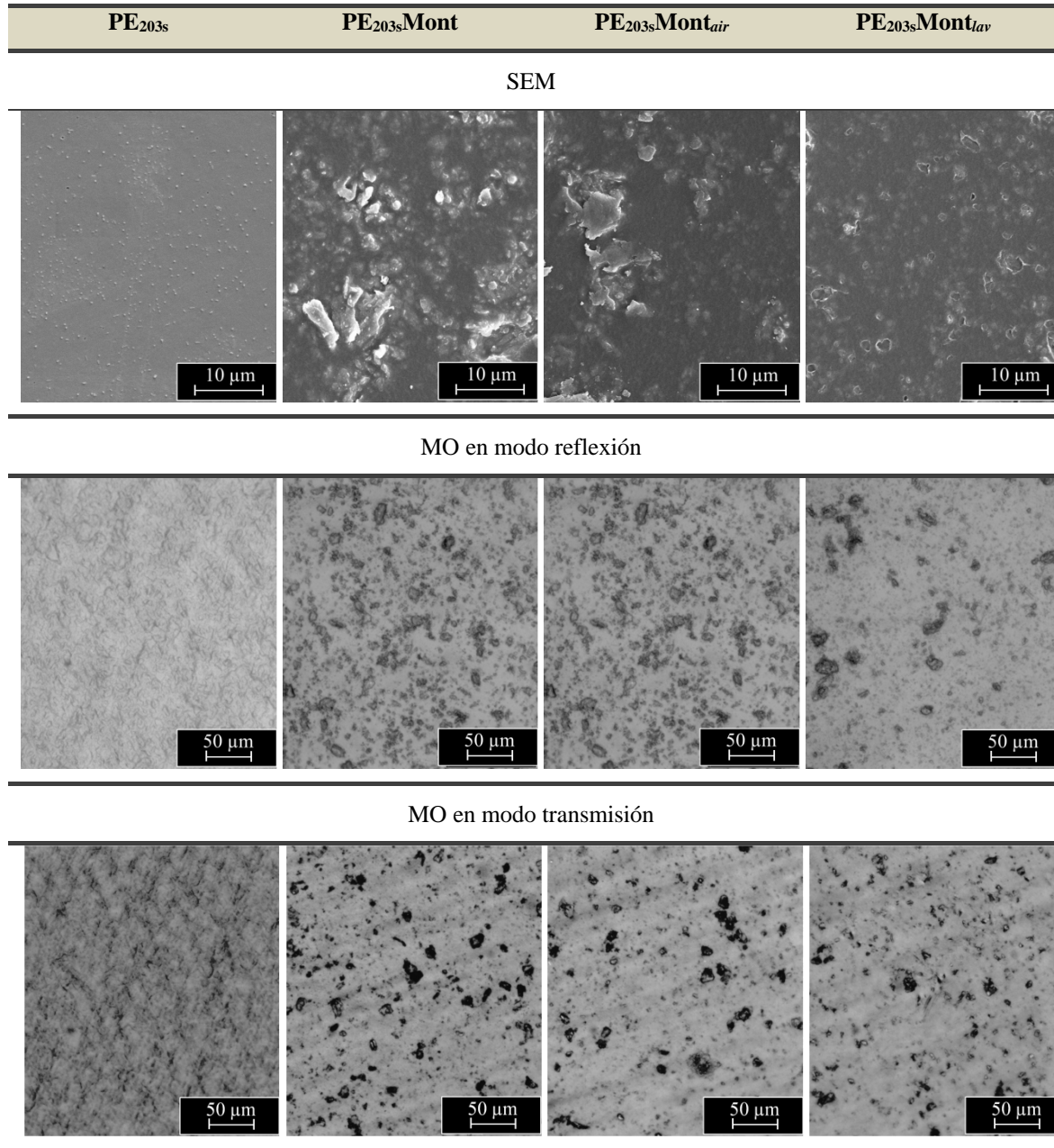
Recubrimiento con sepiolita: En la **Tabla 7.1** se compara la superficie de las películas **PE_{203s}**, **PE_{203s}Sep**, **PE_{203s}Sep_{air}** y **PE_{203s}Sep_{lav}**. Se observa que, mientras las imágenes correspondientes al blanco (**PE_{203s}**) muestran una superficie prácticamente lisa y homogénea, las correspondientes a las películas recubiertas, exhiben una distribución aleatoria de partículas dispersas en toda el área de la superficie analizada, las que parecieran presentar tres tipos de asociaciones con la matriz. Algunos grupos de partículas están “sueltas” sobre la superficie, sólo asociadas entre sí, otros grupos, parcialmente inmersos en la matriz, con una parte por debajo de la superficie y otra expuesta al exterior, y un tercer tipo, los grupos de partículas que parecieran haber penetrado en el PE y estar “recubiertas de polímero” localizándose debajo de la superficie de la película. Se observa también, como era esperable, una marcada disminución de las partículas respecto de **PE_{203s}Sep** en las correspondientes imágenes de las muestras lavadas con aire (**PE_{203s}Sep_{air}**) y más aún en las lavadas con agua y ultrasonido **PE_{203s}Sep_{lav}**. En las micrografías SEM, se puede observar claramente que la diferencia de área cubierta entre las películas recubiertas y las correspondientes lavadas, no es tan notoria cuando se remueven las partículas con aire pero sí cuando se lo hace con agua, en donde la aparición de zonas lisas aparentemente “libres” de partículas es muy evidente. Este fenómeno podría deberse tanto a un excedente de partículas de sepiolita en las películas **PE_{203s}Sep** como a la forma de los aglomerados. Éstos, son similares a los abrojos, con múltiples puntas, provenientes de las partículas aciculares lo que hace que el área de contacto de los aglomerados con el polímero se vea reducida a los extremos de las partículas que lo forman bajando su adhesión. Sin embargo, esta asociación también redundaría en un mayor espesor de recubrimiento por asociación partícula-partícula. Este exceso de sepiolita, tanto sea por impedimento estérico como por las fuerzas de atracción entre las mismas, no logra un buen contacto con la superficie ablandada de polietileno y por lo tanto no consigue adherirse completamente. Mientras que los grupos de partículas que quedan retenidos aún después de los lavados, corresponden a aquellos aparentemente incluidos en el polímero, parcial o totalmente inmersos en el mismo. Las micrografías MO permiten corroborar las

Tabla 7.1. Micrografías de la superficie de las películas de **PE** blanco y recubiertas con sepiolita pre y pos lavados.

afirmaciones y observaciones hechas a pequeña escala y la dependencia con los lavados. En general, se ve que la cobertura a nivel milimétrico se mantiene aún después de los lavados más severos. Es importante destacar que, comparativamente las imágenes de MO en modo transmisión muestran una mayor cantidad de partículas en comparación con las micrografías SEM y MO. Teniendo en cuenta que, en este caso, la luz atraviesa las películas, esto sería una corroboración de lo observado por SEM, de la presencia de partículas incluidas en la matriz polimérica.

Tabla 7.2. Micrográficas de la superficie de las películas de PE blanco y recubiertas con **talco** pre y post lavados.

Recubrimiento con talco: En la **Tabla 7.2** se incluyen micrográficas de MO y SEM que permiten comparar las superficies de las películas **PE_{203s}**, **PE_{203s}Talc**, **PE_{203s}Talc_{air}** y **PE_{203s}Talc_{lav}**. A diferencia de las partículas de sepiolita, el aire remueve sólo algunas partículas de la superficie como puede apreciarse comparando las micrográficas SEM de las películas **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Talc_{air}**. Ambas presentan una buena cobertura a nivel microscópico y muy buena distribución de partículas. En cambio, sí se observa diferente la superficie de la película lavada **PE_{203s}Talc_{lav}** dónde, la ausencia de los aglomerados parece indicar que su adhesión no resiste la extracción severa con agua y ultrasonido. Esto se vería confirmado por la presencia de huecos que indicarían que existió fijación a la superficie aunque esta no fue lo suficientemente

Tabla 7.3. Micrografías de la superficie de las películas de PE blanco, recubiertas con **montmorillonita** pre y post lavados.

fuerte como para mantenerse luego del tratamiento de lavado muy severo. Sin embargo, sí se detectan partículas muy pequeñas dispersas en la superficie mostrando así que una cantidad significativa de partículas de talco permanece unida a la matriz de PE soportando los procesos de lavado severo. Cabe destacar que, las partículas de talco son laminares y tienen una mayor superficie de contacto con la película respecto de las partículas aciculares de sepiolita. Además, parecieran verse partículas retenidas en la matriz polimérica alojadas apenas por debajo de la superficie de PE y no totalmente expuestas a la superficie exterior, estas observaciones que también surgen de las imágenes de MO de reflexión y las de transmisión, serán comprobadas más adelante con técnicas independientes. La MO evidencia una muy buena dispersión y

distribución a escala milimétrica aún en las películas lavadas en condiciones más severas. Particularmente, en las MO de transmisión, se observa, sobre **PE_{203s}Talc_{lav}** una menor cantidad de dominios opacos y éstos de menor tamaño comparados con los observados sobre las otras películas recubiertas.

Recubrimiento con montmorillonita: En la **Tabla 7.3** se comparan las superficies de las películas **PE_{203s}**, **PE_{203s}Mont**, **PE_{203s}Mont_{air}** y **PE_{203s}Mont_{lav}**. La montmorillonita es una arcilla que contiene partículas laminares con formas similares a las de talco. Las imágenes SEM muestran que en todas las películas recubiertas, lavadas y sin lavar, hay partículas que parecieran responder a los tres tipos de asociaciones con la matriz, descriptos para los recubrimientos con sepiolitas (sueltas, parcialmente inmersas y totalmente inmersas). Como es esperable, las diferencias morfológicas más notorias se tienen al comparar la película recubierta, en este caso **PE_{203s}Mont** con su correspondiente lavada con agua y ultrasonido, la película **PE_{203s}Mont_{lav}**. La superficie de **PE_{203s}Mont_{lav}**, además de exhibir pequeñas protuberancias atribuidas a la presencia de partículas inmersas en la matriz de PE, presenta múltiples huecos de tamaños variados. Algunos de dimensiones comparables a los de los agregados observados en **PE_{203s}Mont** y otros más pequeños pero aún así, fácilmente identificables. La morfología superficial general es más similar a la de las películas recubiertas con talco, lo que es lógico dado que tienen partículas con forma similar.

En las MO en modo reflexión y en las MO en modo transmisión, nuevamente, se observa una disminución de partículas superficiales más notoria cuánto más severo es el tratamiento de lavado efectuado. Aunque en menor cantidad, la presencia de partículas de montmorillonita sobre la película **PE_{203s}Mont_{lav}** se puede identificar claramente, lo que se condice y avala la hipótesis anterior de la retención de partículas inmersas en la matriz de PE.

7.1.2 Análisis químico

El análisis químico utilizando espectrometría infrarroja permite constatar la existencia de material mineral sobre la superficie de las películas y, a la vez, examinar posibles interacciones químicas entre las partículas agregadas y la matriz de PE. En la **Fig. 7.3** se muestran los espectros FTIR de todas las películas recubiertas separadas por tipo de mineral de recubrimiento: sepiolita (**7.3.a**), talco (**7.3.b**) y montmorillonita (**7.3.c**). En ellas, la zona de los espectros de las películas recubiertas y con el del respectivo mineral, se presenta ampliada en el rango desde los 2000 a los 700 cm^{-1} , en tanto que los espectros completos, se muestran en la esquina superior izquierda de cada figura, y sólo para la película recubierta y la de PE puro.

En todos los espectros de la películas recubiertas, se identifican claramente las bandas características de silicatos, asignadas principalmente a los enlaces Si-O en la zona de 1100-1000 cm^{-1} [Cole, 2008], que poseen su correspondiente recíproco en el espectro de cada partícula mineral. Por el contrario, se observa la ausencia de bandas en esta zona en los espectros del material de partida PE (**PE_{203s}**), lo que además permite identificarlas claramente, ya que no hay bandas que interfieran con las mismas. Cabe destacar que este análisis se lleva a cabo barriendo un área de película de 2 mm de diámetro y el espectro es un resultado de la media de esa área. La identificación de las intensas bandas, características de las partículas minerales sobre todas las películas recubiertas, aún en las sometidas a los lavados más drásticos, demuestra que las partículas son fijadas a la matriz de PE con suficiente fuerza como para quedar retenidas y se confirmarían, las hipótesis planteadas durante el análisis morfológico para los tres tipos de recubrimientos discutidos.

A fin de analizar posibles influencias y/o interacciones de las partículas con la matriz, se analiza el espectro FTIR de cada recubrimiento en particular, comparando los espectros de las películas recubiertas con el del mineral correspondiente. Se identifican las bandas de interés y se discuten las diferencias y analogías en frecuencia e intensidad de bandas. Cabe destacar que la asignación de las bandas se llevó a cabo en base a bibliografía y se resume en la **Tabla 7.4**.

Recubrimiento con sepiolita: En la **Fig.7.3.a** se comparan los espectros de las películas recubiertas: **PE_{203sSep}**, **PE_{203sSep_{air}}** y **PE_{203sSep_{lav}}** y el de la sepiolita pura. Las bandas correspondientes a los enlaces Si-O y Si-O-Si propias del espectro de la sepiolita, también se manifiestan en los espectros de las películas recubiertas con sepiolita **PE_{203sSep}**, **PE_{203sSep_{air}}** y **PE_{203sSep_{lav}}**, con leves corrimientos hacia frecuencias más bajas. Las bandas asignadas a los enlaces Si-O a 1209, 1081, 980 cm^{-1} y a los enlaces Si-O-Si a 1020 cm^{-1} en sepiolita, tienen su recíproco a 1200, 1070, 976 y 1010 cm^{-1} respectivamente en las películas recubiertas [Beauger, et al., 2013; Castillo et al., 2011; Cornejo & Hermosin, 1988; Farmer, 1974]. Estos corrimientos podrían adjudicarse a distorsiones producto del ancho variable de las bandas. La intensidad de dichas bandas, disminuye de acuerdo a la intensidad del lavado, en el siguiente orden: **PE_{203sSep}** > **PE_{203sSep_{air}}** > **PE_{203sSep_{lav}}**. Esta disminución en intensidad, está relacionada con la menor cantidad de partículas de sepiolita en la superficie de las películas recubiertas lavadas, como se observó durante el análisis morfológico.

Las diferencias observadas, en las bandas relacionadas con los enlaces Si-O y Si-O-Si entre los espectros de sepiolita y de los de las películas recubiertas, no sólo son los corrimientos a frecuencias menores en estos últimos, sino también, cambios en las relaciones de alturas de la intensidad de las bandas involucradas. Mientras que la banda a 1020 cm^{-1} (Si-O-Si) es la más intensa del espectro de sepiolita, siguiendo a una altura un poco menor la banda a 980 cm^{-1}

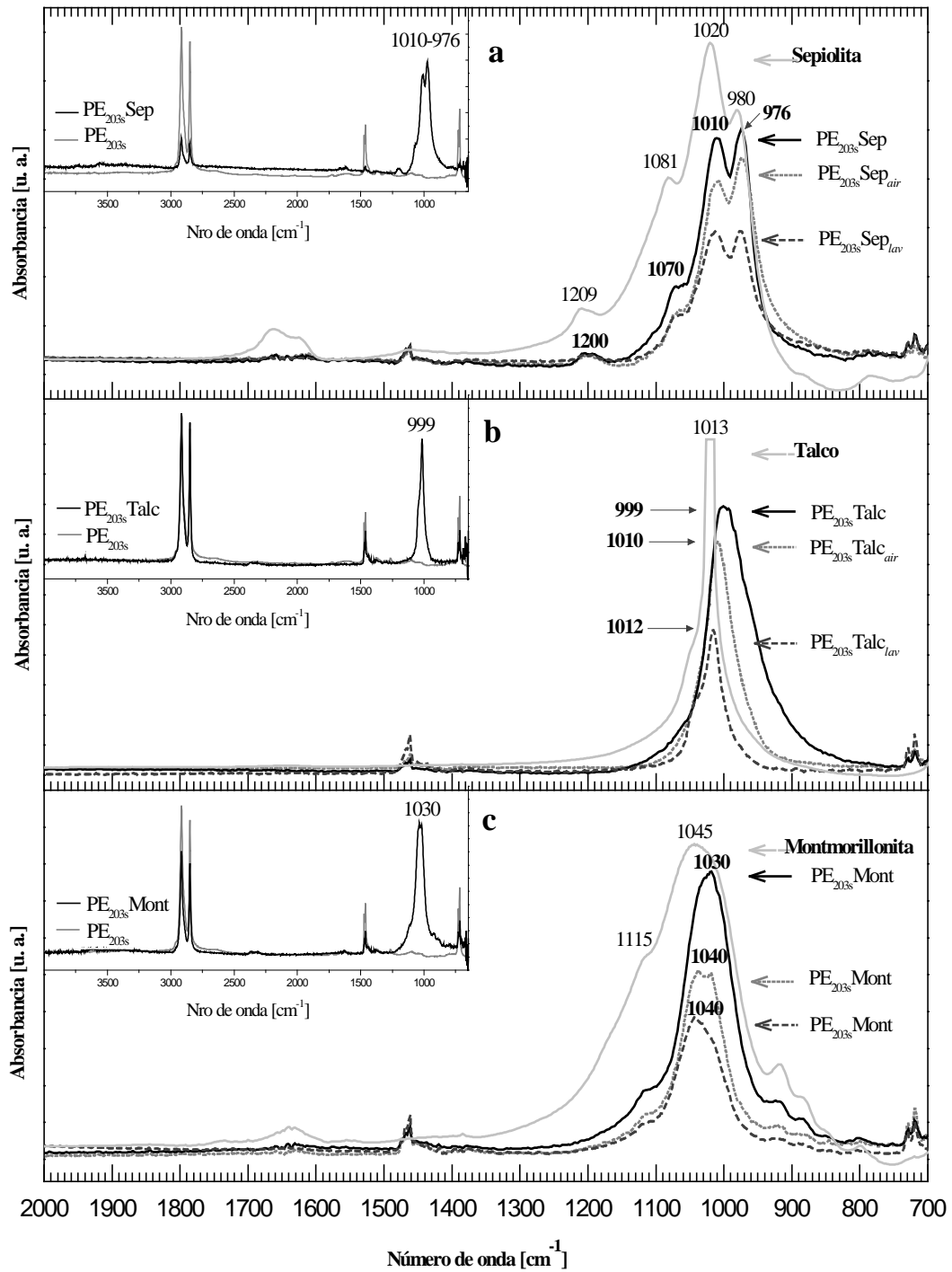


Figura 7.3. Espectros FTIR de las películas recubiertas con: **a-sepiolita**, **b-talco** y **c-montmorillonita**, con el del mineral respectivo.

(Si-O), las bandas a 1010 y 976 cm^{-1} atribuidas a los mismos enlaces en las películas recubiertas, presentan un comportamiento inverso, siendo mayor la banda a 976 cm^{-1} en **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Sep_{air}**, y muy semejantes en altura en **PE_{203s}Sep_{lav}**.

Tabla 7.4. Identificación y asignación de las principales bandas de absorción características de las partículas minerales presentes en las películas recubiertas.

Recubrimiento con sepiolita					
Frecuencia [cm^{-1}]				Asignación	Referencias
Sepiolita	PE _{203s} Sep	PE _{203s} Sep _{air}	PE _{203s} Sep _{lav}		
1209-1081-980	1200-1070-976			Si-O	Beauger, et al., 2013
1020	1010			Si-O-Si	Castillo, et al., 2011 Cornejo & Hermosin, 1988 Farmer, 1974
Recubrimiento con talco					
Talco	PE _{203s} Talc	PE _{203s} Talc _{air}	PE _{203s} Talc _{lav}		
1013	999	1010	1015	Si-O-Si	Farmer, 1958 Vedder, 1964 Petit, et al., 2004
Recubrimiento con montmorillonita					
Montmorillonita	PE _{203s} Mont	PE _{203s} Mont _{air}	PE _{203s} Mont _{lav}		
1115	1115	1115	1115	Si-O	Farmer, , 1974 Patel, et al., 2007
1043	1030	1040	1040	Si-O-Si	Mallakpour & Dinari, 2011 Zhao, et al., 2003

Recubrimiento con talco: En la **Fig. 7.3.b** se comparan los espectros de las películas recubiertas: **PE_{203s}Talc**, **PE_{203s}Talc_{air}** y **PE_{203s}Talc_{lav}** y del talco puro. En este caso, la banda característica y de mayor intensidad de la partícula se manifiesta a 1013 cm^{-1} y se asigna a vibraciones de los enlaces Si-O-Si [Petit et al., 2004; Vedder, 1964; Farmer, 1958]. Al igual que lo observado en los espectros FTIR de las películas recubiertas con sepiolita, en los espectros de las películas recubiertas con talco, se identifican las bandas características del mineral asociado a frecuencias menores, a 999 cm^{-1} en **PE_{203s}Talc**, a 1010 cm^{-1} en **PE_{203s}Talc_{air}** y a 1012 cm^{-1} en **PE_{203s}Talc_{lav}** y la intensidad de las bandas decrece con la severidad del método de lavado. Los corrimientos detectados, podrían deberse al mismo tipo de distorsiones en el ancho de bandas que se discutieron para el recubrimiento con sepiolita. La intensidad de la banda, asignada a Si-O-Si disminuye de acuerdo a la cantidad de partículas en superficie, siendo menor cuánto más fuerte es el tratamiento de lavado, lo mismo sucede con las películas recubiertas con sepiolita, y a su vez disminuye su intensidad por la menor cantidad de partículas minerales. Cabe destacar que la banda a 1012 cm^{-1} en **PE_{203s}Talc_{lav}** es de menor intensidad si se la compara con las de las otras películas recubiertas, pero además la diferencia de intensidad con respecto a **PE_{203s}Talc_{air}** es evidentemente mayor que la diferencia entre **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Talc_{air}**. Este comportamiento

podría atribuirse a que, sobre las películas **PE_{203s}Talc_{lav}**, no parecieran quedar partículas directamente expuestas al exterior, sino que apenas sumergidas en la matriz de PE y por ende la señal de FTIR es más débil, lo que no sucede en las películas con recubrimiento con sepiolita, que sí, aún las **PE_{203s}Sep_{lav}**, continúan mostrando partículas superficiales.

Recubrimiento con montmorillonita: En la **Fig. 7.3.c** se comparan los espectros de las películas recubiertas: **PE_{203s}Mont**, **PE_{203s}Mont_{air}** y **PE_{203s}Mont_{lav}** con el de montmorillonita pura. En los espectros correspondientes a las películas recubiertas se identifica la banda a 1115 cm⁻¹, asignada al enlace Si-O de la montmorillonita. En tanto que, las bandas atribuidas a los enlaces Si-O-Si, se identifican a 1043 cm⁻¹ en montmorillonita, a 1030 cm⁻¹ en **PE_{203s}Mont** y a 1040 cm⁻¹ en **PE_{203s}Mont_{air}** y **PE_{203s}Mont_{lav}** [Farmer, 1974; Patel et al., 2007; Mallakpour & Dinari, 2011; Zhao et al., 2003]. Los corrimientos en frecuencia, de las bandas descriptas, se adjudican a la variabilidad de los anchos de banda como en los otros recubrimientos. Nuevamente, y al igual que en los casos anteriores, la intensidad de las bandas relativas al material de recubrimiento, disminuye de acuerdo con la disminución de la concentración de partículas, consecuencia de los tratamientos de lavado. Sin embargo, a diferencia de los casos anteriores, la máxima diferencia de altura de bandas, se observa entre los espectros de **PE_{203s}Mont** y **PE_{203s}Mont_{air}** y no entre **PE_{203s}Mont_{air}** y **PE_{203s}Mont_{lav}**, lo que indica que no hay una variación tan marcada en la cantidad de partículas al aumentar la severidad del tratamiento de lavado, y estaría revelando una alta relación de partículas inmersas o parcialmente inmersas respecto de las “seltas” o netamente superficiales.

7.1.3 Análisis combinado morfológico-elemental

De acuerdo al análisis morfológico se puede inferir que las partículas se pegan logrando una buena adherencia aún después de los lavados en condiciones drásticas. Este análisis se complementó y verificó con FTIR que, mediante el análisis químico de la superficie, demuestra que las partículas quedan en ella. A fin de corroborar estos resultados y analizar la dispersión y distribución superficial de las partículas, se presentan resultados de estudios con una tercera técnica completamente independiente que es el análisis cualitativo de la composición química elemental (EDX).

En la **Fig. 7.4.** se muestran los espectros EDX de la superficie de **PE_{203s}Sep**, **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Mont**. Sobre cada espectro, se identifican los componentes típicos de cada mineral²⁰, y carbono, elemento base del PE. Los espectros EDX de **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Talc**, como era esperable muestran la misma composición elemental: carbono, silicio, magnesio y oxígeno, en

²⁰Ver Capítulo 3: Experimental. Sección 3.1.2. Tabla 3.9

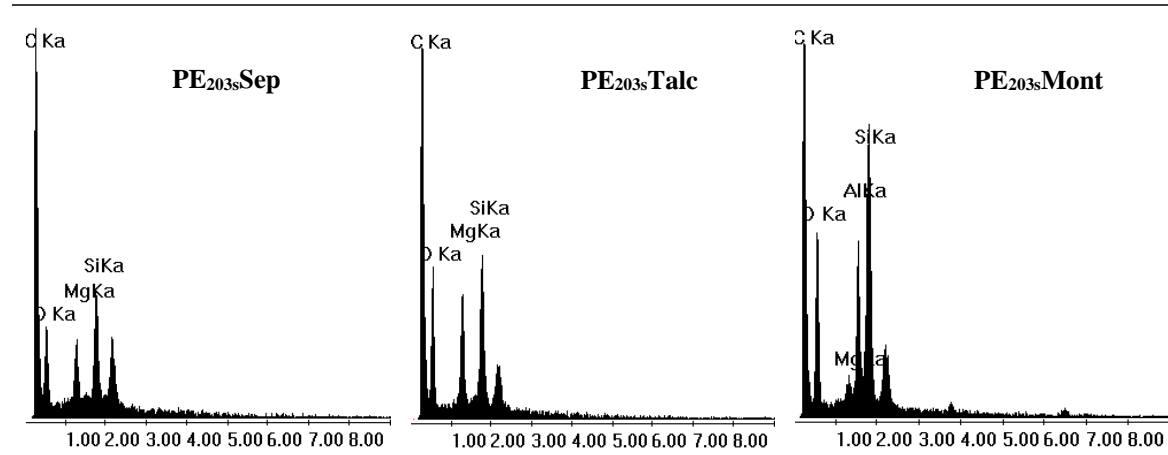


Figura 7.4. Espectros EDX de la superficie de **PE_{203s}Sep**, **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Mont**.

orden decreciente de intensidad de pico, el primero adjudicado al PE y los otros tres, propios de las partículas de sepiolita y talco, filosilicatos de la misma familia. El espectro EDX correspondiente a **PE_{203s}Mont** presenta, además de los elementos identificados sobre **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Talc**, Al contenido en la montmorillonita.

Una herramienta muy útil para analizar, a nivel microscópico, la distribución y dispersión de las partículas en la superficie de la película es el mapeo elemental sobre micrografías SEM mediante sonda EDX. Este estudio permite determinar muy pequeñas concentraciones de un elemento mediante el examen de la ubicación y la concentración de puntos y estimar comparativamente el grado de cubrimiento y la distribución de las partículas en el recubrimiento. Teniendo en cuenta que el pico de Si es el más importante en todas las partículas minerales y está completamente ausente en el PE, se lo eligió como elemento a “seguir” en el mapeo que será indicativo de la presencia de partículas. Una comprobación inicial muy importante para validar los mapeos como herramienta en el análisis de la dispersión y distribución de partículas es la determinación de los límites partícula mineral/matriz de PE. Para corroborarlo, antes de efectuar los mapeos, se realizan análisis específicos a través de la información que proveen los “barridos de línea”.

En la **Fig. 7.5.** se incluyen micrografías SEM (2000x) con los espectros de línea correspondientes a los elementos **Si** y **C**. Estos espectros evidencian la diferencia en la composición elemental entre la matriz (PE) y el material mineral de recubrimiento mostrando cómo cambian las concentraciones de **C** y **Si** a través de una línea de longitud determinada. Cuando la línea atraviesa una partícula, aumenta la altura de la curva de **Si** y disminuye la de **C**, con un comportamiento inverso en la zona ausente de partícula. Además es claro que en el borde de las partículas ese cambio es drástico.

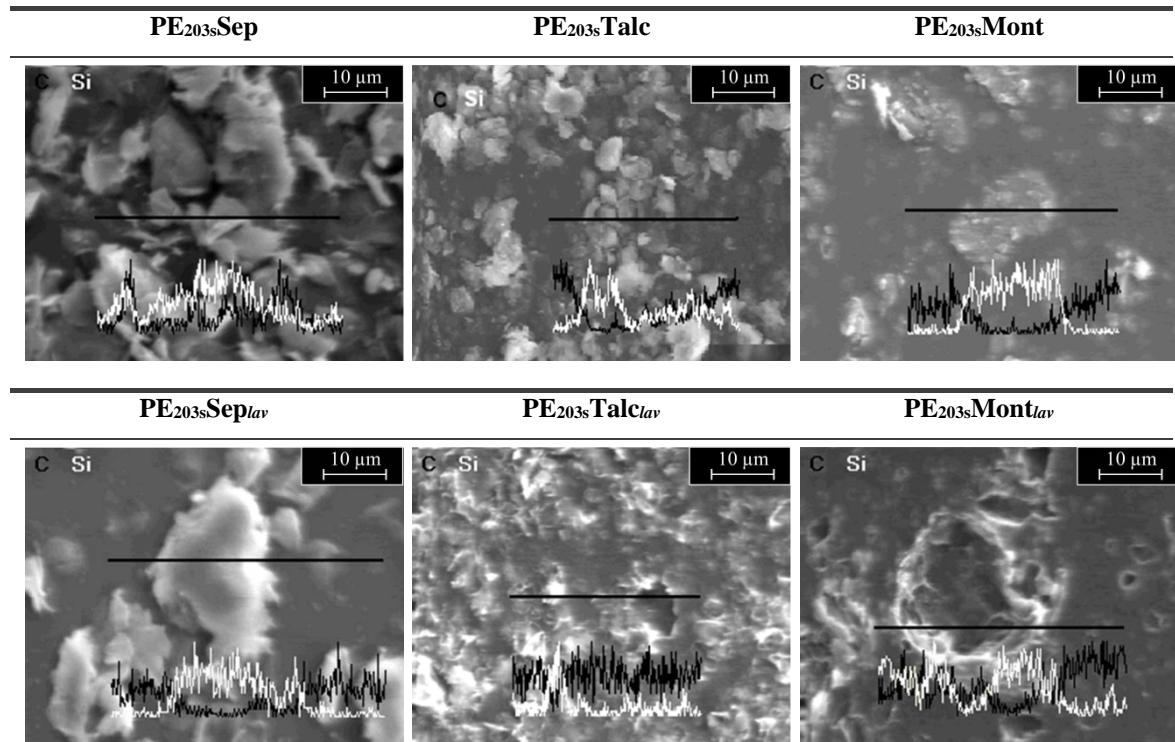


Figura 7.5. Barrido de Línea de Si (línea blanca) y C (línea negra) sobre micrografía SEM (2000x) de la superficie de las películas recubiertas pre y pos lavado severo.

Es importante destacar que se detecta Si en los bordes de huecos sobre las películas **PE_{203s}Mont_{lav}** lo que permite inferir que durante la remoción con el lavado intenso y el ultrasonido se produce delaminación de las partículas quedando mayoritariamente las pequeñas y adheridas a los bordes. Se debe tener en cuenta, además, que las partículas de menor tamaño tienen una relación de área de interface mineral/PE mayor, por lo que presentan mayor interacción con la matriz y una mejor adherencia con la misma.

De la discusión anterior, es claro que el análisis elemental permite discernir las zonas dónde hay partículas o no, mostrando el borde neto de las mismas, lo que valida los resultados a obtener con el mapeo superficial sobre múltiples zonas de las películas. En la **Fig. 7.6** se muestran micrografías SEM de la superficie de las películas recubiertas: **PE_{203s}Sep**, **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Mont** y de las recubiertas lavadas: **PE_{203s}Sep_{lav}**, **PE_{203s}Talc_{lav}** y **PE_{203s}Mont_{lav}**. Se incluyen las imágenes correspondientes de los mapeos de Si de la misma zona. Cuando se comparan las micrografías con los respectivos mapeos, se pueden distinguir con claridad que las zonas ocupadas con Si corresponden a las partículas minerales y que éstas se encuentran, en todos los casos, distribuidas aleatoriamente en el área analizada. En **PE_{203s}Sep** pareciera haber una mayor cantidad de partículas sobre la superficie que en los demás recubrimientos.

Al inspeccionar con más detalle las imágenes SEM de las películas recubiertas, se ven algunas partículas que parecen haber penetrado en el **PE** y estar apenas debajo de la superficie y que mediante el mapeo respectivo, se logra verificar su presencia, comprobando la naturaleza mineral de las mismas. Este fenómeno se observa con mayor claridad en el recubrimiento de talco y montmorillonita, respecto del de sepiolita.

A través de los mapeos de **Si** de las superficies de las películas recubiertas lavadas, se comprueba la existencia de partículas minerales esparcidas sobre las mismas. Resulta curioso que, la cantidad de puntos de mapeo de Si pareciera mayor sobre las películas **PE_{203s}Talc_{lav}** y **PE_{203s}Mont_{lav}** que en **PE_{203s}Sep_{lav}**. Este fenómeno, podría atribuirse a que, mientras que **PE_{203s}Sep_{lav}** continúa presentando mayor cantidad de partículas “exteriores”, **PE_{203s}Talc_{lav}** y **PE_{203s}Mont_{lav}** presentan mayor cantidad de partículas “interiores” a la matriz de **PE** que, al estar protegidas por el polímero, resisten el tratamiento de lavado.

En las micrografías correspondientes a **PE_{203s}Sep_{lav}** se observa la aparición de huecos respecto a la película sin lavar (**PE_{203s}Sep**) a su vez, que se evidencia una disminución de las zonas ocupadas por los puntos de mapeo de Si. Sin embargo, a través del mapeo, se logra detectar la existencia de material mineral en las zonas “vacías” (zonas ausentes de agregados en las micrografías), lo que estaría revelando la presencia de muy pequeñas partículas en el “fondo” de la superficie de la película. Teniendo en cuenta esta información e inspeccionando cuidadosamente la imagen micrográfica, se llegan a ver, pequeñas partículas de forma acicular asociadas a dicha zona. De esta forma, no sólo se reconfirma la existencia de sepiolitas en **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Sep_{lav}**, sino que también se logran detectar partículas de una gran dispersión de tamaños, que sólo con el análisis morfológico realizado con SEM, pasaban inadvertidas.

Las superficies de **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Talc_{lav}** son muy diferentes, mientras que en la primera son fácilmente identificables las partículas minerales superficiales, en la segunda, éstas se ausentan, y en cambio, se observan gran cantidad de pequeñas protuberancias esparcidas sobre la superficie. Al contrastar las imágenes SEM con los respectivos mapeos, se observa que estas “protuberancias” se corresponden con zonas de concentración de **Si** confirmando la presencia de talco que penetró en la película. Al comparar estas películas con las lavadas de los otros recubrimientos, es en la superficie de **PE_{203s}Talc_{lav}** donde se observa la mayor cantidad de partículas incluidas en la matriz, más pequeñas y con una distribución más homogénea.

Las películas recubiertas con montmorillonita, **PE_{203s}Mont**, muestran un comportamiento similar a las recubiertas con talco. La superficie de las películas lavadas, **PE_{203s}Mont_{lav}**, exhiben algunos “huecos”, que no se observaban antes del lavado y las partículas se encuentran más “mimetizadas” con el fondo, algunas parecieran estar contra la superficie y

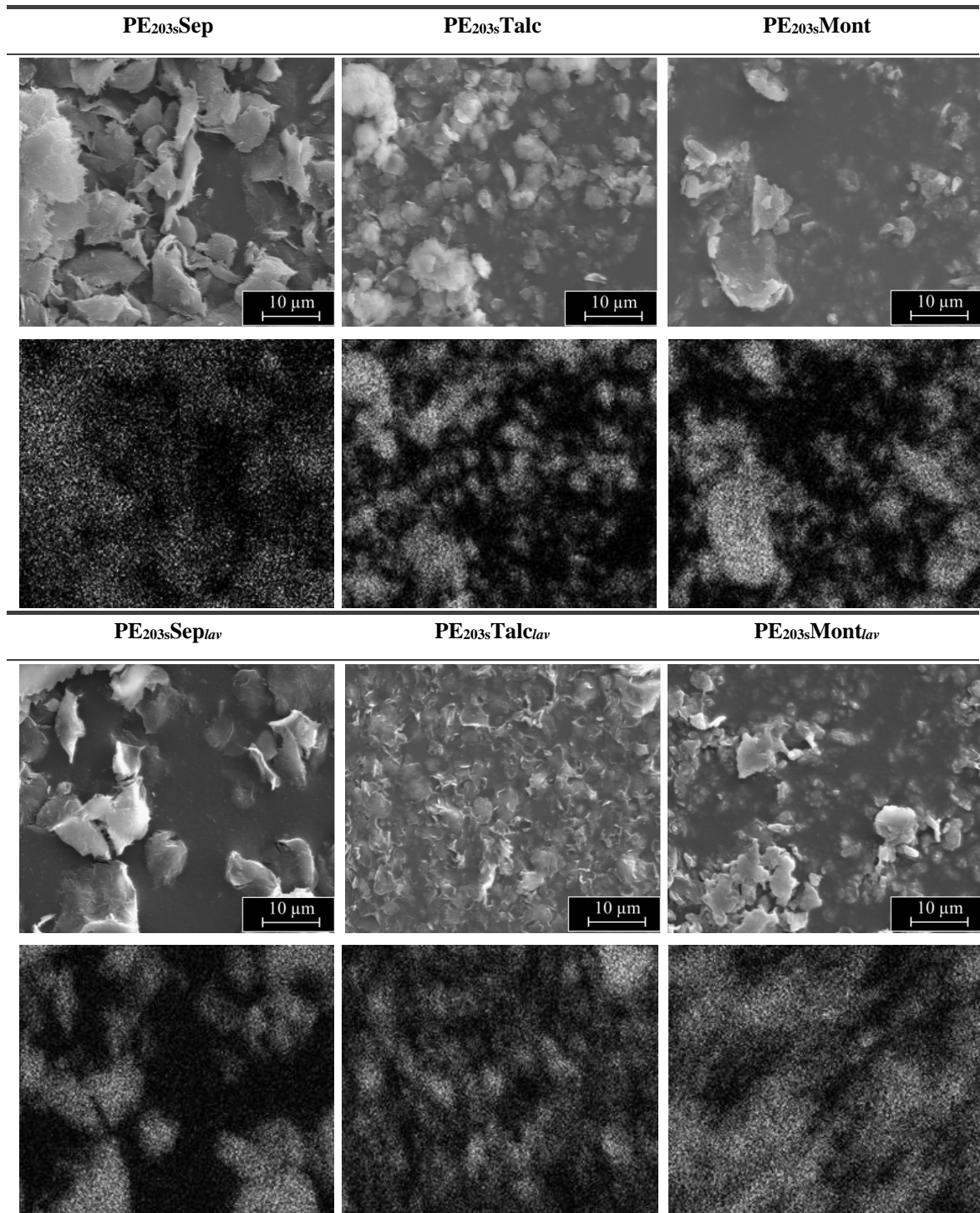


Figura 7.6. Micrografías SEM (2000x) e imágenes EDX del mapeo de **Si** (puntos blancos) de la superficie de las películas recubiertas y de las mismas sometidas al lavado con agua en ultrasonido

otras formando pequeños grumos en la matriz de **PE**, semejante a lo observado sobre la película **PE_{203s}Talc_{lav}**. Al contrastar estos “grumos” de color claro con los respectivos mapeos, se los asocia a la montmorillonita, confirmando su ubicación por debajo de la superficie.

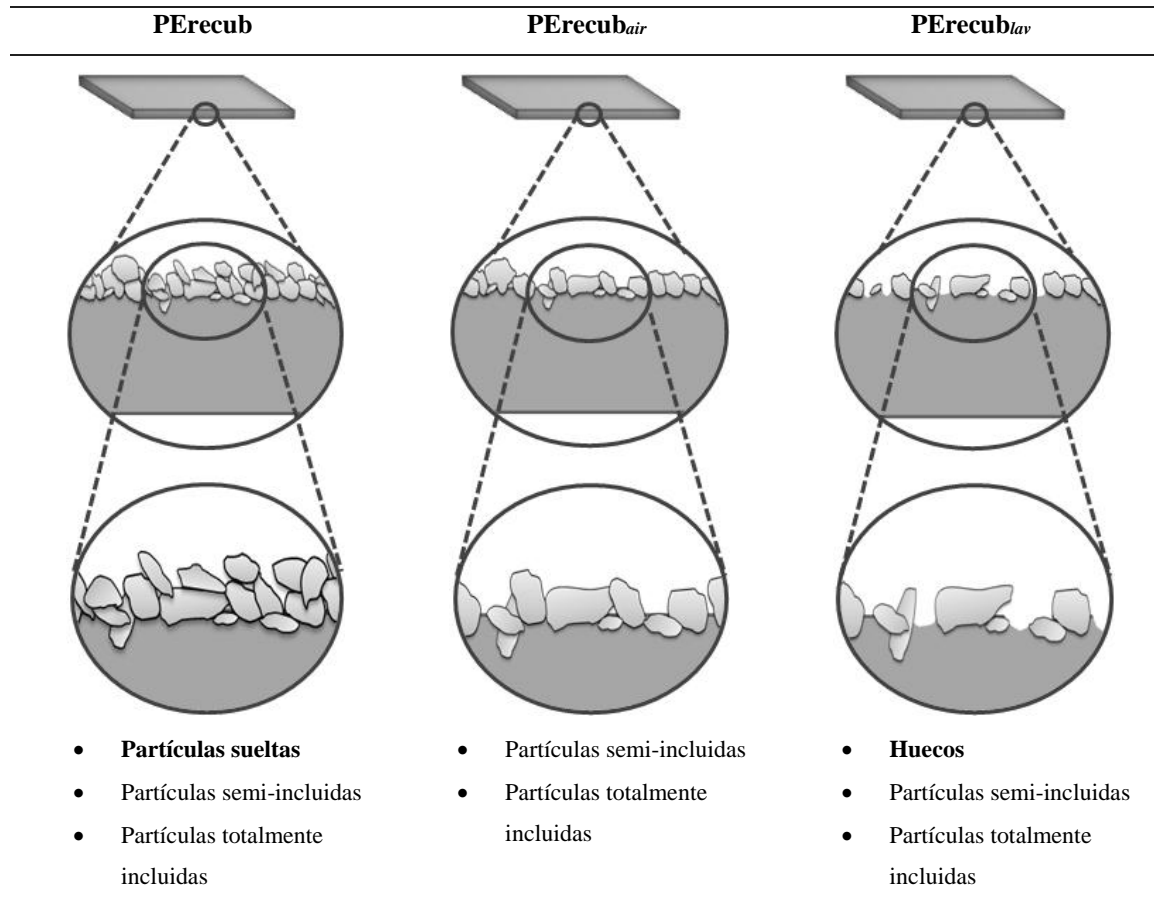


Figura 7.7. Vista esquemática ampliada de la sección transversal de películas recubiertas (**PErecub**) y sometidas a los tratamientos de lavado con aire a presión (**PErecub_{air}**) y con agua en ultrasonido (**PErecub_{lav}**).

El análisis completo de la respuesta de las superficies de las películas recubiertas a los tratamientos de lavado, revela distintas intensidades de fuerzas de adhesión de las partículas al **PE**. La resistencia de las partículas a permanecer unidas al **PE**, luego de los lavados, depende de la magnitud de la fuerza que las mantiene unidas. A su vez, esta fuerza, es proporcional al área de contacto entre los dos materiales. A modo de resumen general de los resultados de la morfología superficial, en la **Fig. 7.7** se esquematiza la sección transversal de las películas recubiertas (**PErecub**), y las recubiertas sometidas a los tratamientos de lavados con aire (**PErecub_{air}**) y agua-ultrasonido (**PErecub_{lav}**). Las películas recubiertas, tal como se muestra en los resultados precedentes tienen tres tipos de “relación polímero-partícula”: sueltas, semi-incluidas y totalmente incluidas. Cuando las películas se someten a fuertes corrientes de aire comprimido, **PErecub_{air}**, las partículas sueltas se remueven, en tanto que cuando los lavados son muy severos, **PErecub_{lav}**, también se remueven algunas de las partículas semi-incluidas, dando lugar a la aparición de depresiones o “huecos”. Las partículas que quedan retenidas luego del tratamiento más intenso (agua y ultrasonido) son las más fuertemente adheridas, y estas son las que tienen mayor área de contacto con la matriz polimérica o porque queda polímero que las rodea.

En la **Fig 7.8** se muestran las micrografías SEM de la superficie de las películas recubiertas a 100000x, tomadas en zonas de la superficie de las películas recubiertas que estaban “aparentemente vacías”. Sin embargo en ellas, se pueden observar partículas de sepiolita, talco y arcilla muy pequeñas, del orden de los nanómetros. La detección de partículas de este tamaño sobre la superficie de las películas recubiertas, demuestra un muy buen efecto de dispersión de las partículas durante el procesado de las películas. Es necesario resaltar que no sólo el tamaño promedio de las partículas totales del recubrimiento es un parámetro de calidad importante, sino que también lo son los tamaños mínimos de partícula que llegan a observarse. Esta variación de tamaños tiene implicancias directas en la versatilidad del método propuesto, ya que estaría indicando la posibilidad de obtener recubrimientos del orden de los nanómetros, con la misma técnica de atomizado empleada. Lo cual, podría llegar a lograrse ajustando las condiciones de procesado para tal fin. A continuación se discute con más detalle lo observado sobre cada tipo de recubrimiento en particular.

En la micrografía correspondiente a la película **PE_{203s}Sep** de la **Fig 7.8**, se observan estructuras alargadas, delimitadas por una coloración más clara en contraste con el fondo oscuro. La forma de estas estructuras observadas, se corresponde con la morfología acicular de la sepiolita. Por las dimensiones y la forma identificada, parecieran corresponder con partículas singulares enteras de sepiolita. Las cuales, estarían localizadas de manera superficial con solo un lado en contacto con la matriz de PE, como “apoyadas” superficialmente. Lo que está de acuerdo con las hipótesis propuestas anteriormente sobre el acomodamiento de las partículas en la matriz de PE.

En la superficie de **PE_{203s}Talc**, también se observan partículas alargadas. Teniendo en cuenta que la morfología de las partículas de talco es laminar, las partículas detectadas estarían

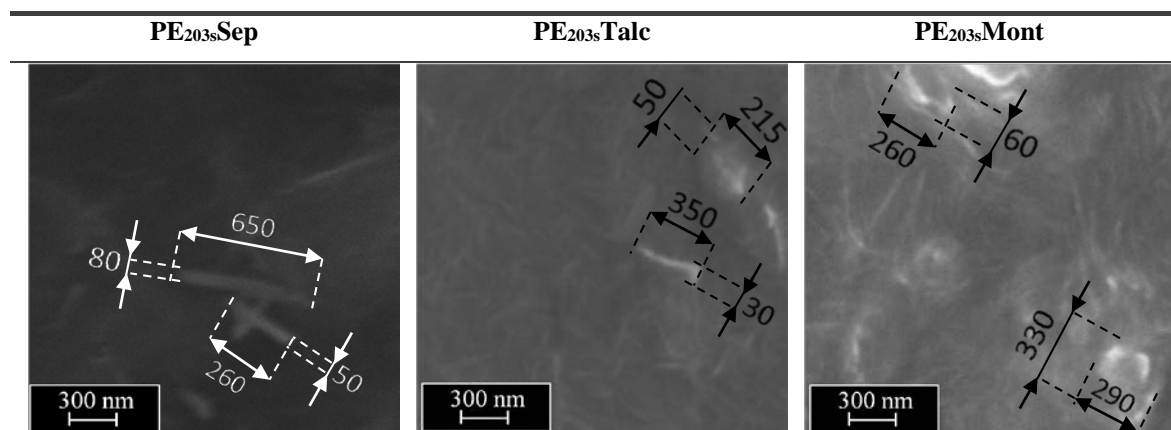


Figura 7.8. Micrografías SEM de la superficie frontal de las películas recubiertas a 100000x (Las unidades de las medidas realizadas sobre las micrografías son nanómetros).

dispuestas perpendicularmente a la matriz de PE con su lado de menor tamaño en contacto con la superficie de la película o parcialmente inmersa en la matriz polimérica con cierta inclinación. Considerando todo el análisis morfológico previo, inferimos como más factible la segunda opción, con más tendencia a localizarse de forma paralela a la superficie que perpendicular y a la vez con cierta penetración en la película y no netamente superficial.

Las partículas de montmorillonita, identificadas sobre la micrografía de **PE_{203s}Mont**, al igual que las partículas de sepiolita parecieran detectarse enteras, ya que se logran determinar dos dimensiones principales de órdenes de magnitud semejantes, lo que correspondería con la superficie mayor de la estructura laminar. Sin embargo, estas partículas resultan más difíciles de distinguir que las de sepiolita. Considerando las conclusiones morfológicas obtenidas previamente, esta dificultad podría llegar a deberse a que, las partículas no se encuentren tan superficiales, sino en forma parcialmente ondulada, con partes cubiertas por PE y partes no.

El análisis conjunto SEM-EDX combinando las diferentes formas de presentación de resultados, permite corroborar la existencia de partículas muy pequeñas en todas las películas testeadas, asegurando su permanencia aún en condiciones extremas. Cabe destacar que las películas se “lavan” a fin de probar la calidad de la adhesión. La propuesta de la tesis es utilizar películas recubiertas tal como se obtienen luego del atomizado, no serán lavadas.

Paralelamente, y con el objeto de analizar la interface partícula mineral – matriz de PE, y obtener más información sobre la forma en que las partículas se adhieren y se acomodan en la superficie de las películas de PE, se evaluó la morfología de la sección transversal de las mismas. Este análisis, llevado a cabo sobre muestras fracturadas criogénicamente, permite además hacer una estimación del espesor de la capa de partículas y otras características de los recubrimientos.

En la **Fig. 7.9** se muestran micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de cada recubrimiento, con sus correspondientes mapeos EDX de Si y C. De su comparación resulta clara la diferenciación entre el mineral y la matriz polimérica, lo que permite definir la interface. Se confirma la disposición de las partículas minerales sobre la superficie de las películas de PE, formando una capa delgada de partículas enmarañadas entre sí. También, se distinguen algunas partículas que fueron desprendidas del borde durante la fractura, diseminadas en el área cercana al mismo. En cuanto a la calidad del recubrimiento, a lo largo de todo el borde analizado, en ninguna de las imágenes, se ven “zonas no cubiertas” por partículas, ni

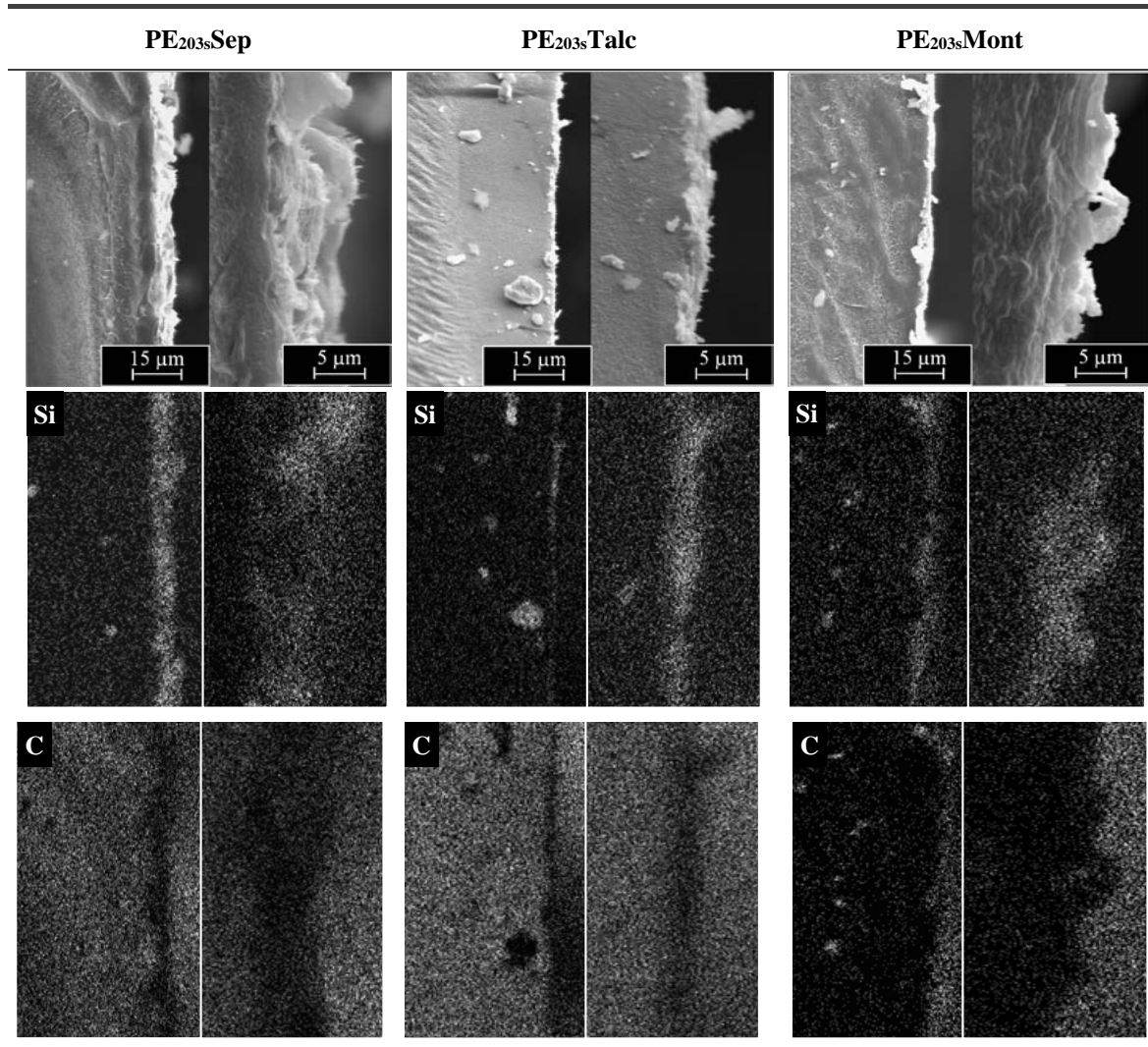


Figura 7.9. Micrografías SEM (1000x y 3000x) de la superficie de fractura criogénica y mapeos (puntos blancos) de Silicio y Carbono de las películas recubiertas.

grandes diferencias en el espesor promedio del recubrimiento de una misma película, lo que, se traduce en una buena homogeneidad de los recubrimientos obtenidos.

Los espesores promedio de los recubrimientos ordenados de mayor a menor son: en **PE_{203s}Sep**: $5 \pm 2 \mu\text{m}$, en **PE_{203s}Mont**: $3 \pm 1 \mu\text{m}$ y en **PE_{203s}Talc**: $2 \pm 1 \mu\text{m}$, medidos directamente sobre las imágenes SEM. En tanto que los tamaños promedio de las respectivas partículas son: sepiolita: $11.8 \pm 6.9 \mu\text{m}$, montmorillonita: $9.9 \pm 6.6 \mu\text{m}$ y talco: $4.0 \pm 1.8 \mu\text{m}$. La distribución de tamaños se muestra en la **Tabla 3.12**, del Capítulo 3: Experimental. Los espesores de los recubrimientos aumentan al aumentar el tamaño de la partícula mineral. Sin embargo, se aprecia que los espesores de los recubrimientos obtenidos son siempre menores que los tamaños promedios de la partícula mineral correspondiente, e incluso inferiores a la mitad de su valor. Este comportamiento pone en evidencia una ventaja

adicional del método de recubrimiento por atomizado, que por el efecto de la diferencia de presión, permite abrir los aglomerados de mayor tamaño en la suspensión de partida.

A fin de estudiar la forma en que se estructuran las partículas en los recubrimientos, la superficie de fractura se estudió a mayores magnificaciones. En la **Fig. 7.10** se muestran micrografías SEM a 6000x, dónde se observa que, comparativamente las partículas de sepiolita, se ubican espacialmente de manera distinta a las de talco y montmorillonita y además se corrobora el mayor espesor de recubrimiento. Las partículas de sepiolita parecieran trabarse unas con otras de manera más o menos perpendicular a la superficie, semejantes a pilares o postes caídos, en tanto que las otras dos, se ubican predominantemente con su “cara plana” paralela a la superficie de las películas. Teniendo en cuenta que la sepiolita es de morfología acicular, mientras que el talco y la montmorillonita son de morfología laminar [Bergaya, et al., 2011], la estructura morfológica de cada tipo de partícula pareciera gobernar la forma en que estas se acomodan sobre la superficie del PE, formando la capa de recubrimiento.

Sobre cada tipo de recubrimiento se observan también distintos comportamientos de las partículas, por un lado, aquellas que se asocian entre sí formando aglomerados que carecen de contacto directo con el polímero, por otra, aquellas que asociadas entre sí o no, se encuentran parcialmente incluidas en el polímero y aquellas, que en general corresponden a las de menor tamaño, que se ubican completamente incluidas en el polímero, sin exposición directa al

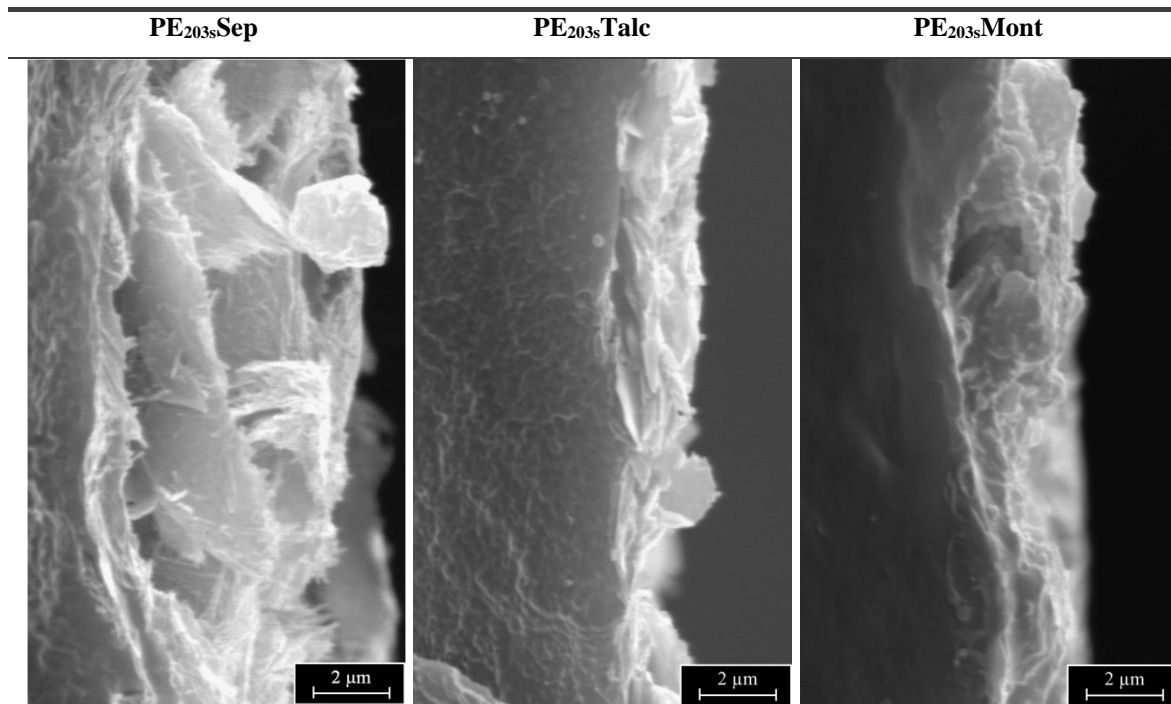


Figura 7.10. Micrografías SEM (6000x) de la superficie de fractura de las películas recubiertas con los tres tipos de partículas.

exterior. Estas dos últimas formas ocurren en la región de interface película-recubrimiento y son las responsables de la adhesión partícula-polímero. En la **Fig. 7.11.**, se muestran micrografías SEM de fractura de los recubrimientos, enfocadas en la exploración de esta zona. Específicamente, en las zonas circulares ampliadas, se señalan partículas totalmente incluidas, paralelas a la superficie en **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Mont**, y oblicuas en **PE_{203s}Sep**. Además de verificarse las hipótesis acerca de la forma de inclusión de las partículas, se observa que la zona en donde se produce esta inclusión, se limita a una delgada capa del orden de alrededor de 500 nm de espesor. Cabe destacar que se observan muchas más partículas laminares totalmente incluidas en **PE_{203s}Talc** que en **PE_{203s}Mont**, y estas últimas partículas tienen mayor tamaño como pudo notarse en la **Fig. 7.9**, dejando mayor área de PE expuesta para concentración similar.

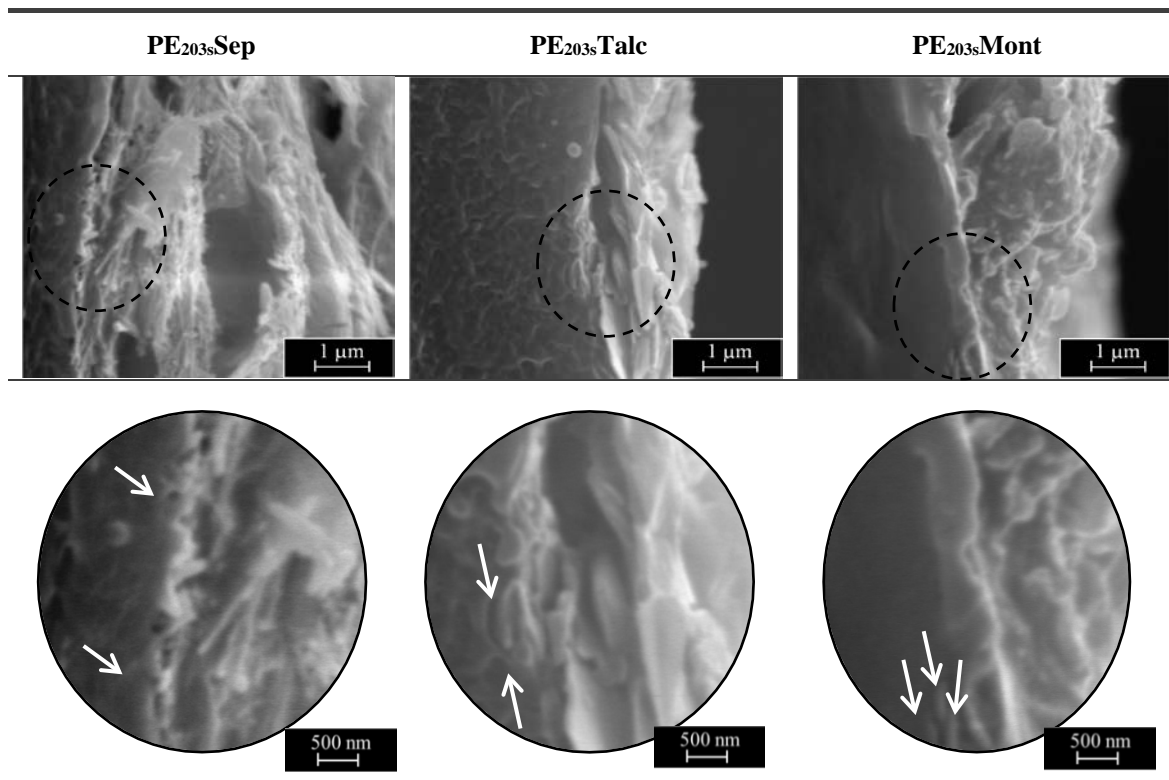


Figura 7.11. Micrografías SEM de la superficie defractura criogénicas de las películas recubiertas. A 15000x y ampliadas en la zona señalada.

7.2 Efecto de la concentración, tipo de partículas y solvente sobre la calidad del recubrimiento

Con el fin de encontrar las mejores condiciones del proceso de recubrimiento se evaluó la variación de la calidad del mismo en función de parámetros del proceso. Inicialmente, se estudió la variación de la concentración de la solución a atomizar y se seleccionó el solvente. A

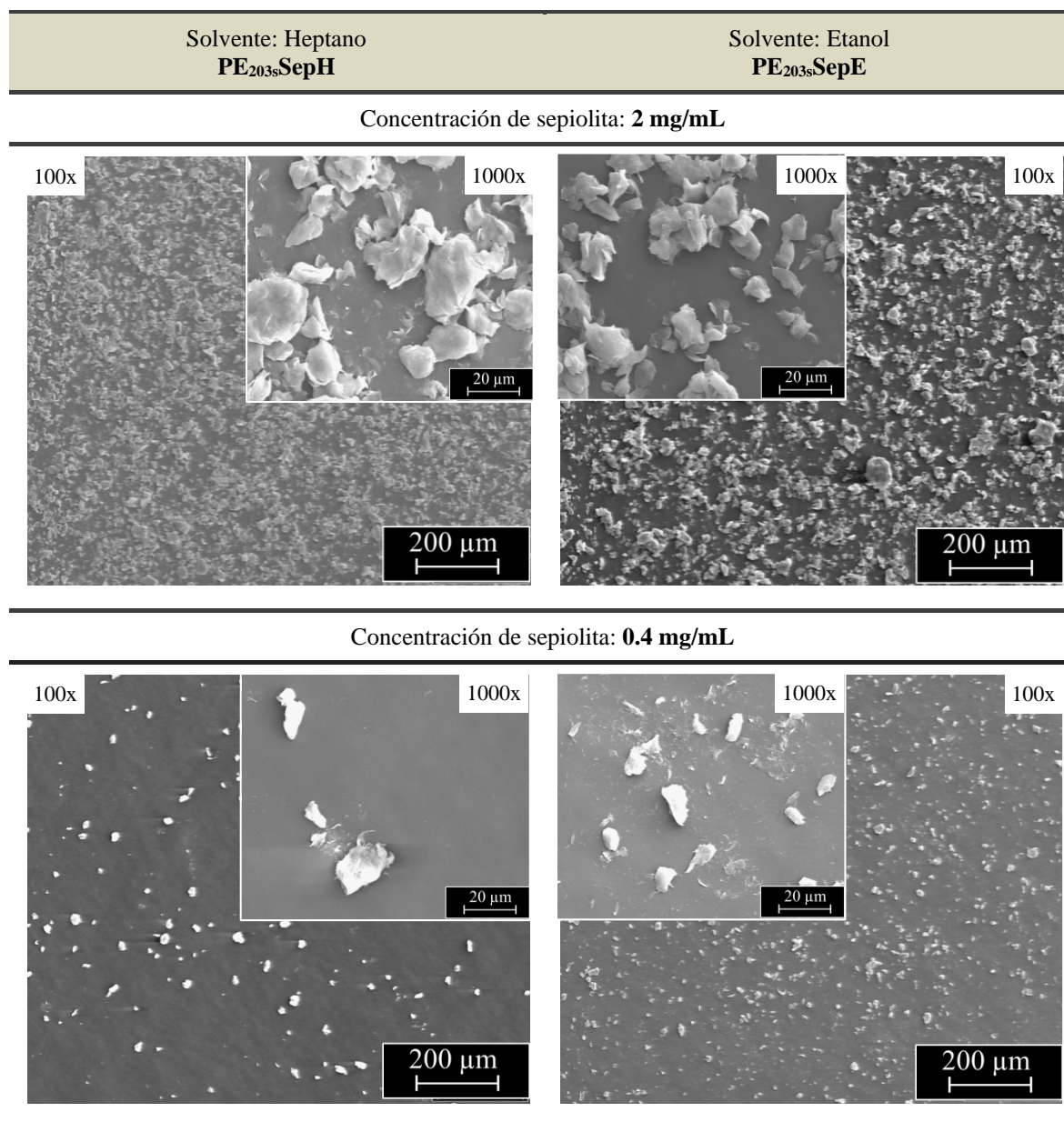
tal fin se realizó un análisis morfológico comparativo de seis películas recubiertas con sepiolita con distinta concentración de partícula y con dos solventes distintos. Se eligió estudiar la sepiolita con los solventes dado que ella presenta un carácter netamente hidrofílico, en tanto que el talco y la montmorillonita son anfifílicos [Bergaya, et al., 2011; Galan, 1996; Alvarez, 1984]. Luego, se realiza el análisis conjunto del efecto de la concentración y partícula mineral, examinando películas recubiertas con sepiolita y montmorillonita con tres concentraciones distintas y usando en todas el mismo solvente (etanol). El análisis morfológico, se realiza en base a la calidad de recubrimiento, considerando los mismos aspectos de los análisis anteriores, forma, dispersión, distribución y disposición espacial de las partículas que forman la capa del recubrimiento.

En la **Tabla 7.5** se muestran las micrografías SEM de la superficie de las películas atomizadas con seis soluciones distintas de sepiolitas: con concentraciones de 2 mg/mL y 0.4 mg/mL y utilizando como solvente heptano y etanol, hidrofóbico e hidrofílico respectivamente. Como era esperable, independientemente del solvente utilizado el área cubierta disminuye con la disminución de la concentración (menos partículas disponibles).

Por otro lado, es válido resaltar la importancia del análisis del efecto del uso de distintos solventes durante el proceso de atomizado de las películas. El solvente utilizado interacciona con las partículas, la matriz de PE y con los mecanismos de unión entre ambas partes. De modo que se encuentra muy relacionado con la calidad del recubrimiento.

La interacción del solvente con las partículas, se da, principalmente, durante los procesos de formación de la suspensión y atomizado. Específicamente, las características de la suspensión formada tienen que ver con las diferencias de densidad y de naturaleza química entre la partícula mineral y el solvente. La densidad de la sepiolita es de alrededor de 2 g/cm³, la del heptano es de 0.68 g/cm³, y la del etanol es 0.79 g/cm³. Debido a la cercanía en los valores de densidad de los dos solventes elegidos, las diferencias en las densidades partícula-solvente también son muy próximas. Aunque, es mayor la diferencia con el heptano de 1.32 g/cm³ que con el etanol que es de 1.21 g/cm³ no se esperan efectos muy distintos sobre la formación de la suspensión. Vale destacar que las partículas de sepiolita se mantienen en suspensión por medios mecánicos, son agitadas continuamente con perlas de vidrio y con el movimiento del aerógrafo durante el atomizado. Su tamaño muy pequeño también contribuye a ralentizar la sedimentación. En cuanto al análisis del efecto de las interacciones por afinidad química, sí se tienen mayores diferencias entre los dos solventes elegidos. Mientras el heptano es un compuesto orgánico apolar, conformado por una cadena carbonada de siete carbonos (C₇H₁₆), el etanol, es un alcohol, de mayor polaridad otorgada principalmente por el grupo oxhidrilo, y su

Tabla 7.5. Micrografías SEM de la superficie frontal de las películas recubiertas con sepiolita a las concentraciones de 2 mg/mL, 0.4 mg/mL, utilizando como solvente heptano o etanol.



molécula es más chica, con sólo dos átomos de carbono en su cadena (C_2H_6O). Los alcoholes de cadenas cortas, pueden penetrar considerablemente en los canales iónicos de la sepiolita, sustituyendo las moléculas de agua zeolítica e incluso las de coordinación [Fenoll & Martin Vivaldi, 1968]. La sepiolita, también puede absorber compuestos orgánicos no polares, pero esta absorción se limita a la superficie externa y depende del tamaño y de la forma de las moléculas de sorbato [Alvarez, 1984]. Estudios de los cambios de energía y entropía libres para la adsorción de parafinas lineales y de cadena ramificada, sugieren que las moléculas de sorbato encajan en los canales abiertos de la superficie externa [Barrer, et al., 1954; Serna & Fernández-Alvarez, 1975]. Teniendo en cuenta que la sepiolita es un compuesto con carácter

predominantemente polar, se tiene una menor diferencia en la naturaleza química, con el etanol que con el heptano y por lo tanto, también, una mayor afinidad hacia el primero. Considerando además, el menor tamaño molecular del etanol, respecto al heptano, lo que le permitiría difundir más fácilmente por los canales de la sepiolita se podría concluir que desde el punto de vista de la sepiolita, el solvente más adecuado es el etanol.

Durante la formación de la suspensión, intervienen las fuerzas de atracción partícula-partícula y partícula-solvente. Se establece una competencia de afinidad, entre una y otra fuerza de atracción. Dependiendo de la prevalencia de una u otra, las partículas se van a encontrar más o menos separadas en la suspensión, con mayor o menor cantidad de aglomerados o partículas de tamaño grande. Las partículas de sepiolita tienen estructuras anisotrópicas similares a las de agujas y luego de su molienda se presenta en aglomerados, formando agrupaciones con forma de abrojos. Cuando estos aglomerados se dispersan en agua o en otros solventes polares, las agujas como fibras de sepiolita son “desaglomeradas” dando lugar a una red de fibras entrelazadas al azar de gran volumen, en la cual, queda atrapado el solvente [Alvarez, 1984]. Por todo esto, se espera un menor tamaño de partículas cuando se usa etanol como solvente. Sin embargo, aunque pareciera detectarse una tendencia acorde en las micrografías de la **Tabla 7.5**, de la inspección de las mismas, no se puede aseverar esto de manera concluyente. También se debería considerar la diferencia durante la expansión producida por el cambio de presión del aerógrafo, con uno u otro solvente

La calidad alcanzada en el recubrimiento, se relaciona con el éxito global alcanzado en la separación de partículas durante el atomizado, como se discutió anteriormente. En las micrografías de la superficie de los recubrimientos con ambos solventes testeados se lograron identificar partículas de sepiolita del orden de los nanómetros. En la **Fig. 7.11** se muestra la ampliación a 10000x de **PE_{203s}SepH (2 mg/mL)** y **PE_{203s}SepE (0.4 mg/mL)** donde pueden apreciarse más claramente estas partículas. De modo que se verifica la capacidad del método propuesto de obtener recubrimientos con partículas del orden de los nanómetros.

El mecanismo de adherencia del recubrimiento es por inmersión parcial de las partículas de sepiolita en la capa superficial ablandada del PE. El análisis del efecto del solvente en este mecanismo se enfoca, principalmente, en las interacciones solvente-PE y en los fenómenos térmicos de la superficie de las películas de PE. La afinidad química y la difusión de los solventes en la matriz de PE son los aspectos analizados en relación a las interacciones solvente-PE. La naturaleza apolar del PE, constituido por cadenas carbonadas hace que se inviertan las diferencias de naturaleza química con el solvente respecto de las de la partícula presentando, en este caso, mayor afinidad hacia el heptano. Este comportamiento se explica si se considera que se establece una competencia en las interfaces solvente-polímero, solvente-partícula y partícula-

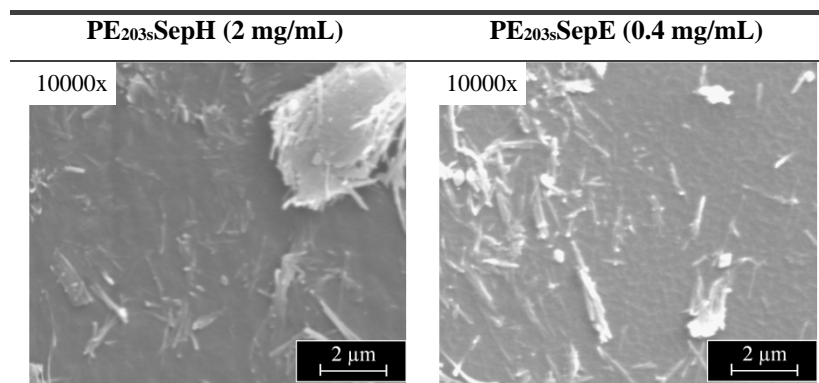
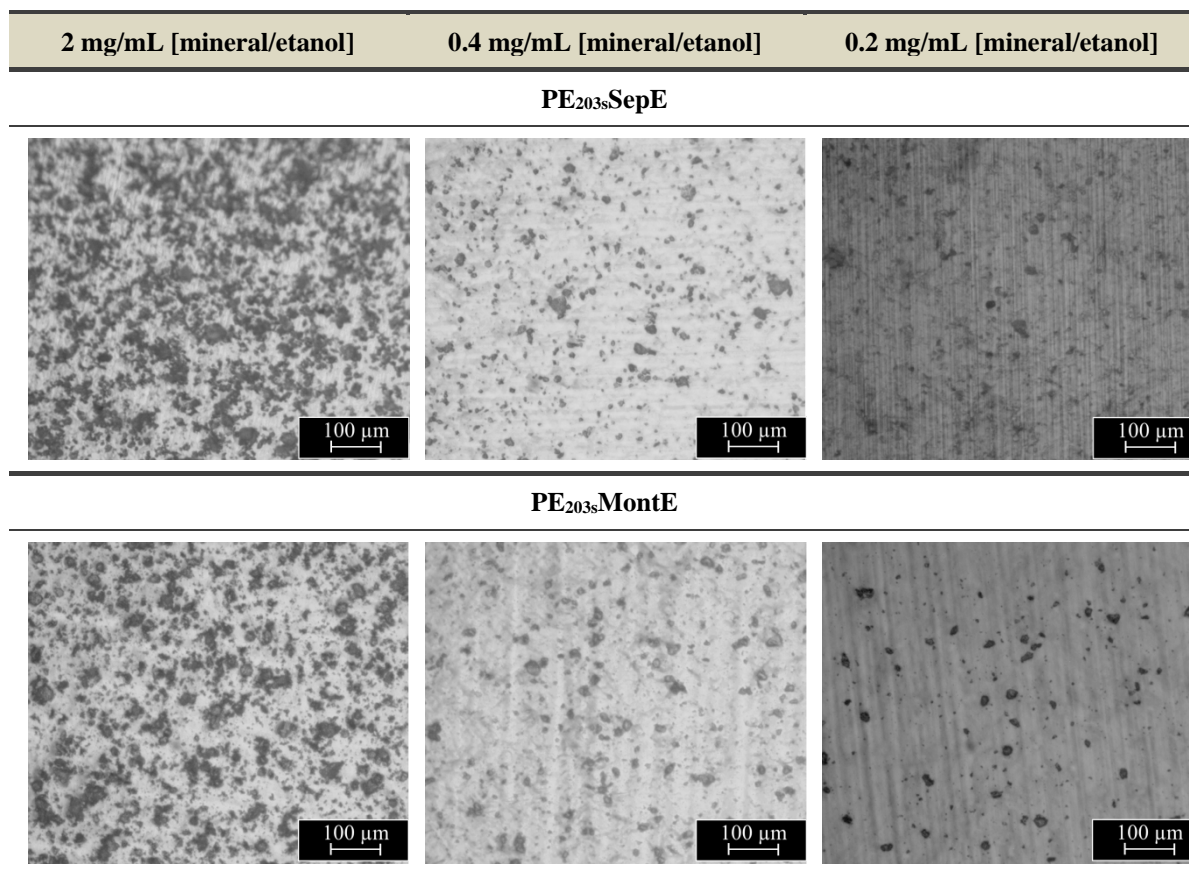


Figura 7.11. Micrografías SEM a 1000x de PE_{203s}SepH (2 mg/mL) y PE_{203s}SepE (0,4 mg/mL).

polímero, cuanto mayor sean las fuerzas de atracción de uno de estos pares, más difícil van a ser las demás interacciones. Cuando mayor afinidad química entre los compuestos, mayor es la compatibilidad de interface entre ambos. Resaltando que, la función principal de los solventes es la de transporte de las partículas minerales, el heptano podría contrarrestar el efecto opuesto de la sepiolita, con respecto a su baja afinidad química con el PE y actuar, en parte, como nexo compatibilizante entre ambos. A su vez, los solventes tienen la capacidad de difundir entre las cadenas de polímero, hinchándolo y ablandándolo. En la sección 2.3, del capítulo 2: definición del sistema de estudio, se discuten estas capacidades en base a referencias bibliográficas, tanto del heptano como del etanol. Vale aclarar que, aunque el etanol tenga menor afinidad química hacia el PE, su tamaño molecular es menor que el heptano, lo que le permite difundir por espacios vacíos más pequeños. Además de la afinidad química y la difusión del solvente en el PE, también deben considerarse los efectos en los fenómenos térmicos asociados al atomizado sobre la película del PE. Algunas propiedades del solvente, tales como el calor específico de evaporación, temperatura de evaporación a la presión de trabajo y la velocidad de evaporación, entre otros, influyen, principalmente en las velocidades de enfriamiento de la película sometida a calor, y por lo tanto, intervienen en la fusión y solidificación de la superficie del PE. Sin embargo, al igual que se explicó anteriormente, este análisis requeriría un estudio termodinámico exhaustivo que no compete a esta tesis. Además, en la **Tabla 7.5** tampoco se observan diferencias claras en la penetrabilidad de las partículas en la matriz de PE utilizando los distintos solventes. El efecto de la variación de solventes en las propiedades mecánicas se analiza más adelante.

En la **Tabla 7.6** se comparan las micrografías ópticas de la superficie frontal de las películas recubiertas con sepiolita con las recubiertas con montmorillonita a las concentraciones de 2 mg/mL, 0.4 mg/mL y 0.2 mg/mL, utilizando en todos los casos, etanol como solvente. El

Tabla 7.6. Micrografías ópticas de la superficie de las películas recubiertas con sepiolita y montmorillonita

a las concentraciones de 2mg/mL, 0.4 mg/mL y 0.2 mg/mL, utilizando como solvente etanol examen comparativo de las micrografías de la **Tabla 7.6** permite analizar el efecto del tipo de partícula y de la concentración en la calidad de los recubrimientos obtenidos.

Todas las superficies de las películas recubiertas que se muestran en la **Tabla 7.6** presentan partículas dispersas, distribuidas en toda el área analizada y de tamaños heterogéneos, que se atribuyen a aglomerados de distintos tamaños. Las diferencias se observan claramente en la disminución de las partículas superficiales detectadas a medida que disminuye la concentración de partículas atomizadas. El mismo comportamiento se evidencia tanto para las películas recubiertas con sepiolita como con montmorillonita. Las películas **PE_{203s}SepE** (2 mg/mL) a la máxima concentración que se muestra, parecieran mostrar una mayor cobertura de recubrimiento que las de **PE_{203s}MontE** (2 mg/mL) a la misma concentración. Esta observación se condice con las observaciones anteriores realizadas sobre micrografías SEM, discutidas durante el análisis morfológico. Sin embargo, dicha diferencia no se percibe en las concentraciones más bajas, en las que el tipo de partícula mineral atomizada pareciera tener una menor influencia sobre el área de cobertura. Este fenómeno podría responder a que al encontrarse, por la baja concentración, más “aisladas” las partículas o aglomerados entre sí, las

interacciones entre las mismas en competencia con las que se dan con el solvente son menores que a mayores concentraciones. A mayores concentraciones, las interacciones entre partículas tienen mayor preponderancia que las interacciones con el solvente y podría sospecharse un comportamiento inverso a bajas concentraciones. Lo que hace sospechar que las partículas de sepiolita y montmorillonita interactúan de modo diferente con el etanol, utilizado como medio de dispersión de las mismas.

Estos resultados indican que los atomizados con las distintas partículas responden al cambio de concentración, a su vez que se mantiene la dispersión en la distribución de las partículas en la superficie. Lo que estaría indicando una respuesta positiva en el cambio de variables del método de recubrimiento propuesto con resultados preliminares promisorios sobre su versatilidad y viabilidad industrial.

7.3 Mecanismos y factores involucrados en la inclusión de partículas

El recubrimiento se produce por atomizado de una suspensión de partículas minerales sobre una película de polietileno ablandada por calor. Para poder seleccionar las condiciones de procesamiento es imprescindible entender todos los mecanismos involucrados en el sistema propuesto. En esta sección se presenta el análisis en función de la fenomenología involucrada y de los resultados presentados en la sección anterior.

Los principales fenómenos involucrados en el proceso son:

- a) La interacción partícula-solvente en la suspensión del atomizador, lo que permitirá variar el tamaño de las mismas en la suspensión inicial por aglomeración y/o desaglomeración de las mismas.
- b) La atomización en sí misma, donde la suspensión es forzada a pasar por un pequeño orificio y las partículas se delaminan al tiempo que el solvente se divide en pequeñísimas gotas que mayoritariamente se vaporizan por diferencia de presión. Las condiciones de ese proceso determinarán, el tamaño final de las partículas, el tamaño del cono y el caudal de atomizado, la fuerza con la que las partículas impactarán sobre la superficie, el alcance de la evaporación del solvente, la velocidad de enfriamiento de la película, etc.
- c) La “incorporación” de las partículas sobre la película ablandada, no fundida, que involucra la “sedimentación” de las partículas en el polímero por su propio peso más la fuerza que proporciona la atomización contra el impedimento viscoso que ejerce el polímero. Estas complejas interacciones son las que determinarán si las partículas

penetran en el polímero, se quedan en superficie, semi-incluidas en el mismo o sólo se “apoyan”.

La importancia relativa de cada uno de estos fenómenos en la calidad final del recubrimiento varía dependiendo de distintas condiciones del proceso y a su vez, estas varían con el tiempo. Para contribuir a entender esta compleja interacción, a continuación se analizan las variables involucradas en cada uno, que cambios podrían sufrir, cómo se interrelacionan y su posible variación con el tiempo.

- a) Interacción partícula-solvente: las características de la suspensión formada está íntimamente relacionadas con las diferencias en la naturaleza química (polaridad relativa) y con la relación de densidades partícula/solvente.

Polaridad relativa partícula-solvente: Durante la formación de la suspensión, intervienen las fuerzas de atracción partícula-partícula y partícula-solvente. Se establece una competencia de afinidad, entre una y otra fuerza de atracción. Dependiendo de la prevalencia de una u otra, las partículas se van a encontrar más o menos separadas en la suspensión, formando una mayor o menor cantidad de aglomerado. Las partículas minerales utilizadas son anfifílicas. Su comportamiento será predominantemente hidrofílico o hidrofóbico dependiendo de la superficie que quede mayoritariamente expuesta. Dentro del carácter hidrofóbico general que presentan todas las partículas, las sepiolitas son las más hidrofílicas pues poseen canales nanométricos con oxidrilos superficiales que son muy afines al agua, siendo su superficie externa hidrofóbica. Por otra parte, las partículas laminares son predominantemente hidrofóbicas pues la superficie basal (mayoritaria) de ambas contiene silicatos y la superficie lateral (minoritaria) contiene oxidrilos²¹. La selección del solvente para las suspensiones se hace, justamente en función de este parámetro. La hipótesis de trabajo que se plantea es que un solvente apolar y afín a las partículas, favorecería la dispersión de las mismas en la suspensión minimizando los aglomerados.

Densidad: Una suspensión ideal se plantea cuando las fuerzas de “afinidad” solvente polímero son balanceadas con las fuerzas de gravedad. Las segundas son función directa de la diferencia de densidades partícula-polímero. Si predominan las fuerzas de gravedad, las partículas tienden a sedimentar modificando la concentración “espacial” de la suspensión a ser atomizada. Teniendo en cuenta que las partículas minerales tienen en general una densidad del orden del doble o triple de la de los solventes y su carácter anfifílico “variable” con la relación de áreas basal a planar de las partículas, y aunque su

²¹Ver Capítulo 2: Definición del Sistema de Estudio. Sección 2.2.2. Tabla 2.9.

pequeño tamaño contribuye a ralentizar la sedimentación, este fenómeno es esperable en los tiempos del experimento. Así entonces para asegurar una “concentración” constante en la suspensión se agita continuamente con perlas de vidrio y con el movimiento del aerógrafo durante el atomizado.

- b) La atomización en sí misma: la temperatura y presión de atomizado son gravitantes para la evaporación del solvente, así también como las propiedades intrínsecas del mismo, presión de vapor y calores específicos. Teniendo en cuenta que la temperatura de la suspensión es la ambiente y se mantiene constante, este fenómeno dependerá fundamentalmente de la diferencias de presiones entre la de atomizado y la atmosférica. Esta presión determina, además el caudal de suspensión a atomizar. Cabe destacar que este caudal depende además de la concentración de la suspensión, por lo que ésta es otra variable a tener en cuenta que influye en el tamaño de partículas atomizadas. A mayores concentraciones, mayores viscosidades de suspensión y por ende mayores aglomeraciones por interacción partícula-partícula. Además las altas concentraciones provocan impedimento en la atomización y llegan a tapar el atomizador haciendo que la atomización no sea homogénea. Para poder fijar parámetros y realizar análisis comparativos se fijó la distancia y presión de atomizado, de modo tal que el cono de atomización y la fuerza de impacto sobre la superficie de la película fuesen función mayoritariamente de la densidad y forma de la partícula y de la concentración de las mismas.

La forma de la partícula tiene en sí misma una influencia en el impacto dado que las partículas se alinean con el flujo, así entonces las partículas aciculares (sepiolitas) impactarán con un gran ángulo, "pinchando" la superficie, en tanto que las partículas laminares (talco y montmorillonita), al alinearse con el cono pero teniendo dos dimensiones más grandes que la tercera tenderán a impactar en ángulo y "caer" sobre la superficie. Este comportamiento está favorecido, además por la diferencia de densidades. la densidad del talco y de la montmorillonita es alrededor de 2.8 g/cm^3 , en tanto que la de la sepiolita es 2 g/cm^3 . El primer esquema de la **Fig. 7.12** grafica esta situación.

- c) La “incorporación” de las partículas sobre la película ablandada: determinará tanto la cantidad como la forma y la calidad de la adhesión partícula polímero. Teniendo en cuenta que la inclusión de las partículas de hace sobre películas ya sopladas y que no se quiere cambiar sus propiedades, se ajustan las condiciones para fundir solamente la superficie como se describió en la parte experimental. Esto hace que en la superficie de la película, dónde por efectos termodinámicos se localizan las cadenas más cortas el

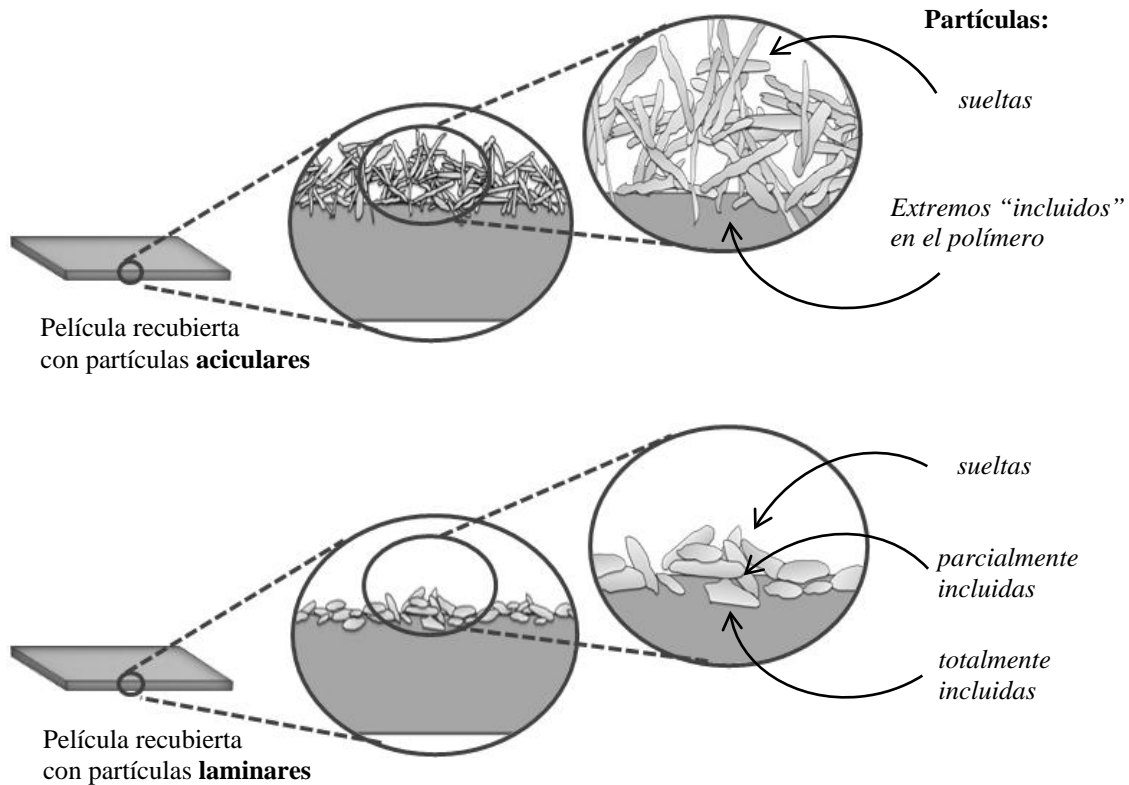


Figura 7.12. Vista esquemática ampliada de la sección transversal de películas recubiertas con partículas aciculares y laminares.

polímero esté "fluido" [Helfand & Tagami, 1972]. Así entonces, el problema de la incorporación de las partículas se puede aproximar como la sedimentación "forzada" de las mismas en un fluido. Lo de forzadas proviene de la fuerza adicional que incluye la atomización. Cabe destacar que la "fluidez" del polímero dónde se incluirán las partículas varía con el espesor de la misma y a su vez con la temperatura durante el proceso de atomizado. Consecuentemente este es un proceso dinámico dónde la viscosidad del polímero varía con la profundidad y el tiempo, consecuencia de la variación de la temperatura durante el atomizado.

Así entonces, durante la inclusión de las partículas se presenta un balance de fuerzas, las de la atomización que "empujan" a las partículas a entrar en el polímero y en la misma dirección (y por la forma en que se hace el atomizado) las de gravedad o sedimentación dado que la densidad de las partículas es mayor que la del polímero. Por otra parte, y en sentido contrario se presentan las fuerzas de sustentación que no son despreciables dada la alta viscosidad del polímero y el "aumento" de la misma en muy corto tiempo debido al enfriamiento súbito de la película durante el atomizado. Como resultado de este balance de fuerzas las partículas quedan completamente "sumergidas" dentro de la película, sueltas o en la condición deseada, que es: expuestas pero adheridas. Por otra

parte, la capacidad de penetración de las partículas atomizadas depende en gran medida de su densidad tanto por la mayor inercia durante el atomizado como por la diferencia de densidades con el polímero, que favorece la "decantación" Cuanto mayor sea la diferencia de densidad de las partículas respecto del PE, más se van a "hundir" dentro de la zona fundida del polímero. Si se considera a las partículas atomizadas semejantes a un "proyectil", que impacta sobre un material de diferente densidad, la distancia que el "proyectil" recorre dentro de un blanco antes de detenerse, podría estimarse con distintos modelos, en los que la densidad es el factor más preponderante. Aproximaciones de la profundidad del impacto de proyectiles lanzados a altas velocidades fueron desarrolladas por primera vez por Newton²², en donde la longitud de penetración es directamente proporcional al cociente entre la densidad del proyectil y la densidad del blanco multiplicado por la longitud del proyectil. Estudios más actuales, avalan que la longitud de penetración depende primordialmente de la longitud y densidad del proyectil y, en segundo orden, de la velocidad justo antes del impacto, de la presión máxima que ejerce el medio al proyectil y de la densidad del medio [Peña, et al., 2013]. De acuerdo a esto se esperaría que la sepiolita, de densidad menor, de alrededor de 2 g/cm³ en comparación con los alrededor de 2.8 g/cm³ del talco y de la montmorillonita, y la que presenta menor diferencia con el PE (0.921 g/mL), sea la partícula que menos penetre en la matriz polimérica.

Cabe destacar, además que la forma de la partícula influye considerablemente en su penetración en la matriz y en la adhesión. Las dos fuerzas que facilitan la penetración dependen del área proyectada. A menor área proyectada, mayor penetración durante el impacto y la sedimentación, por lo que se espera que a menos área las partículas penetren más y las fuerzas de sustentación sean menores. Resumiendo, las partículas aciculares penetrarán más, pero también dejarán mayor parte expuesta pues por flujo la dimensión mayor (el eje) es la expuesta. En cambio las partículas planares estarán más impedidas de penetrar y probablemente "cubran" mayoritariamente la superficie.

Por otra parte, y dado que el impacto de las partículas no es exactamente perpendicular, las sepiolitas, que son aciculares presentarán mayor impedimento estérico al resto de las partículas generando aglomerados "puntiagudos" del tipo de los abrojos como se muestra en la **Fig. 7.12**. Este tipo de aglomerados, aunque las partículas estén bien incluidas en el polímero, son más fáciles de separar mecánicamente.

Por último, es claro que la adhesión polímero-partícula depende también de la interacción y polaridad entre ellos, además de la superficie de contacto. En tal caso y

$${}^{22}L = \frac{\rho_p}{\rho_b} \times D$$

L: Longitud de penetración; ρ_p : densidad del proyectil; ρ_b : Densidad del blanco y *D*: Longitud del proyectil

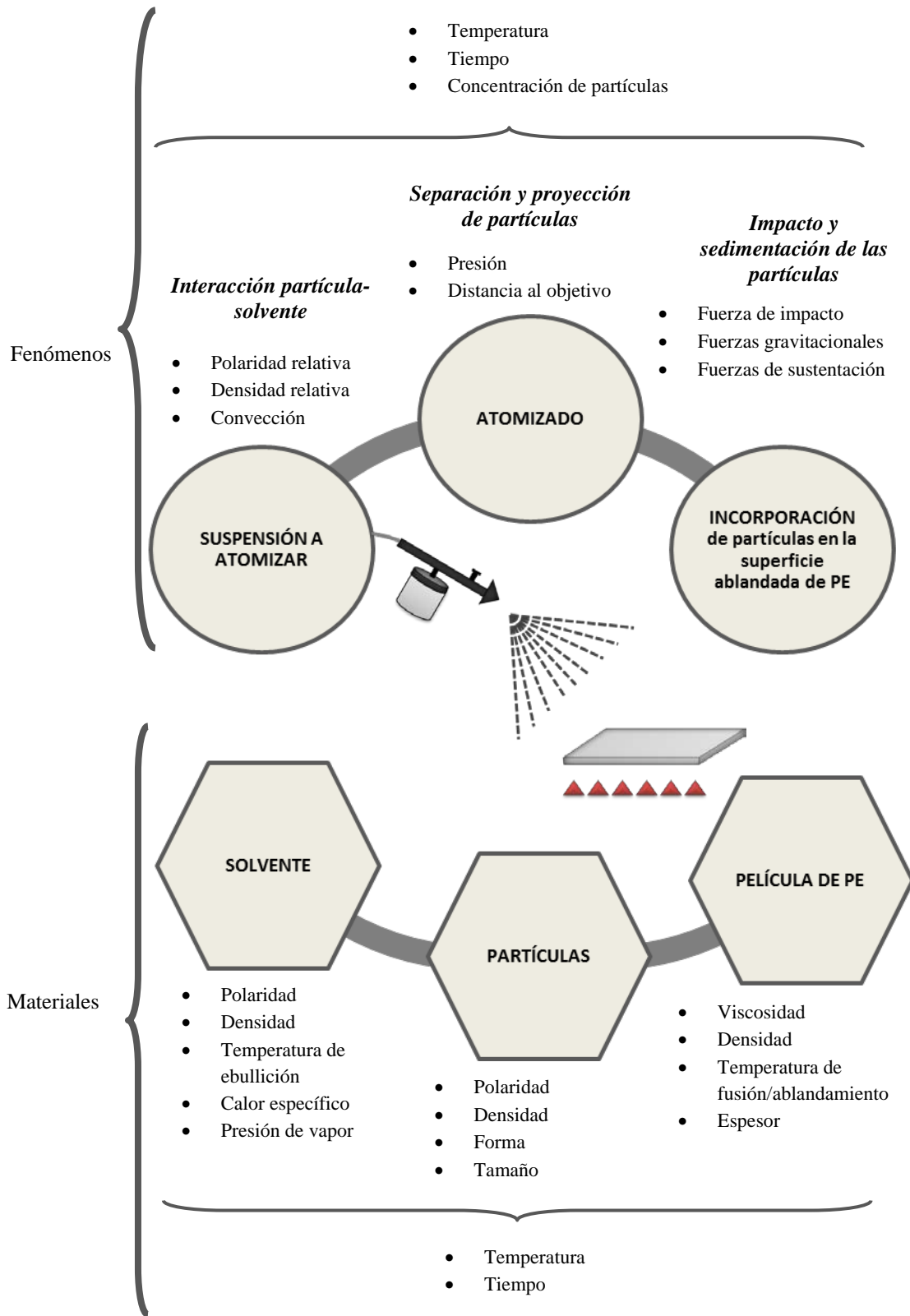


Figura 7.13. Principales variables que afectan el mecanismo de formado del recubrimiento.

debido a que en todas las partículas la superficie externa mayoritaria es hidrofóbica, la interacción con la matriz parece ser muy buena. Antecedentes de adhesión partícula matriz para las tres tipos de partículas y polietileno así lo muestran Le Baron, et al., [1999]; Scaffaro, et al., [2009]; Arunvisut, et al., [2007]; Malucelli, et al., [2007], entre otros.

De acuerdo a lo discutido en esta sección y en base a los resultados mostrados, es claro que la selección de las condiciones del proceso son complejas y dependen tanto de las partículas como del polímero, por lo que sólo con un acabado conocimiento y entendimiento de los fenómenos que gobiernan el proceso se las puede seleccionar y ajustar. En la **Fig. 7.13** se resume lo que se discute en esta sección, enfatizando las variables involucradas.

7.4 Efecto del recubrimiento sobre las propiedades finales

En esta sección se evalúa el efecto de los recubrimientos con partículas minerales sobre las propiedades finales de las películas. Inicialmente, se presenta y discute la capacidad de los recubrimientos para actuar como soporte y vehículo de sustancias activas. Se evalúan, las propiedades antifúngicas de las películas impregnadas con distintos agentes activos, la "absorción/desorción" de aromas, la capacidad de tinte y la variación de la energía superficial. Teniendo en cuenta que el objetivo de la tesis es incluir propiedades específicas en películas de PE sin detrimento de las propiedades intrínsecas de la película, posteriormente se evalúan y analizan las propiedades ópticas, mecánicas y de barrera, y se las compara con las propiedades de la película original.

7.4.1 Evaluación del recubrimiento como material soporte/vehículo de sustancias activas

La **Fig.7.14** resume la hipótesis en la que se basa el incremento en la retención de agentes activos en una película recubierta. Se esquematiza la sección transversal de la película recubierta con partículas a la que se le incorporó el agente activo y la posible difusión del mismo hacia el exterior y el interior. Esta hipótesis se basa en el aprovechamiento de las propiedades intrínsecas de absorción y adsorción de las partículas minerales utilizadas en los recubrimientos [Bergaya, et al., 2011], con el objeto de que confieran buenas características de soporte de sustancias activas a las películas de PE.

Propiedades antifúngicas: Se evalúan, comparando la respuesta en el crecimiento fúngico, del inóculo *Aspergillus niger Sp.* en torno a películas de PE puro (**PE_{203s}**) e impregnadas con tres agentes activos distintos. Estos agentes son de distinta naturaleza química. *Ritiram Crab* es un

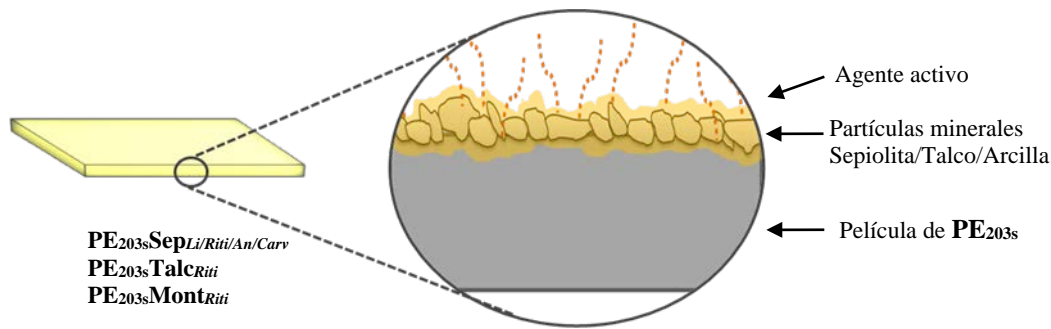


Figura 7.14. Esquema de la sección transversal de una película recubierta con partículas minerales e impregnada con un agente activo.

antifúngico comercial soluble en agua, el *Ácido Nonanoico* es un ácido graso con propiedades antimicrobianas y repelentes y el *Carvacrol* es un compuesto aromático activo derivado de aceites esenciales²³. Las denominaciones de las películas de PE impregnadas son **PE_{203s}Riti**, **PE_{203s}An**, **PE_{203s}Car**, y las de las películas impregnadas recubiertas con las mismas son **PE_{203s}SepRiti**, **PE_{203s}TalcRiti**, **PE_{203s}MontRiti**, **PE_{203s}SepAn** y **PE_{203s}SepCar**. Los resultados del test de difusión en agar sobre una misma placa de Petri con una de cada una de las películas descritas se muestran en la **Fig. 7.15**, y en la **Tabla 7.7**, se informan los promedios (con la desviación estándar) de los diámetros de la zona de inhibición de las películas impregnadas con los agentes activos.

Las películas que no fueron impregnadas con agentes activos (**PE_{203s}Sep**, **PE_{203s}Talc**, **PE_{203s}Mont** y **PE_{203s}**) no presentan alteración detectable en el crecimiento del hongo indicando una nula actividad antifúngica frente a *Aspergillus niger Sp*. Este resultado es esperable ya que, ni la matriz de PE, ni las partículas minerales de sepiolita, talco o montmorillonita, presentan actividad antifúngica intrínseca. En cambio, todas las películas impregnadas (**PE_{203s}SepRiti**, **PE_{203s}TalcRiti**, **PE_{203s}MontRiti**, **PE_{203s}SepAn**, **PE_{203s}SepCar**, **PE_{203s}Riti**, **PE_{203s}An** y **PE_{203s}Car**) muestran resultados positivos en la inhibición del crecimiento del hongo, evidenciado por el halo formado alrededor de las mismas, siendo la magnitud de ese halo para un mismo recubrimiento, una función del agente activo como se aprecia en las imágenes (**Fig. 7.15**).

El efecto del recubrimiento se analiza comparando el comportamiento de las películas impregnadas recubiertas (**PE_{203s}SepRiti**, **PE_{203s}TalcRiti**, **PE_{203s}MontRiti**, **PE_{203s}SepAn**, **PE_{203s}SepCar**) frente a las no recubiertas (**PE_{203s}Riti**, **PE_{203s}An** y **PE_{203s}Car**) para cada agente. Se observa que, en todos los casos, el halo de inhibición es alrededor de 1 cm mayor sobre la película impregnada recubierta que la no recubierta. Esta tendencia se verifica para todos los agentes activos

²³Ver: Capítulo 2: Definición del Sistema de Estudio. Sección 2.4.

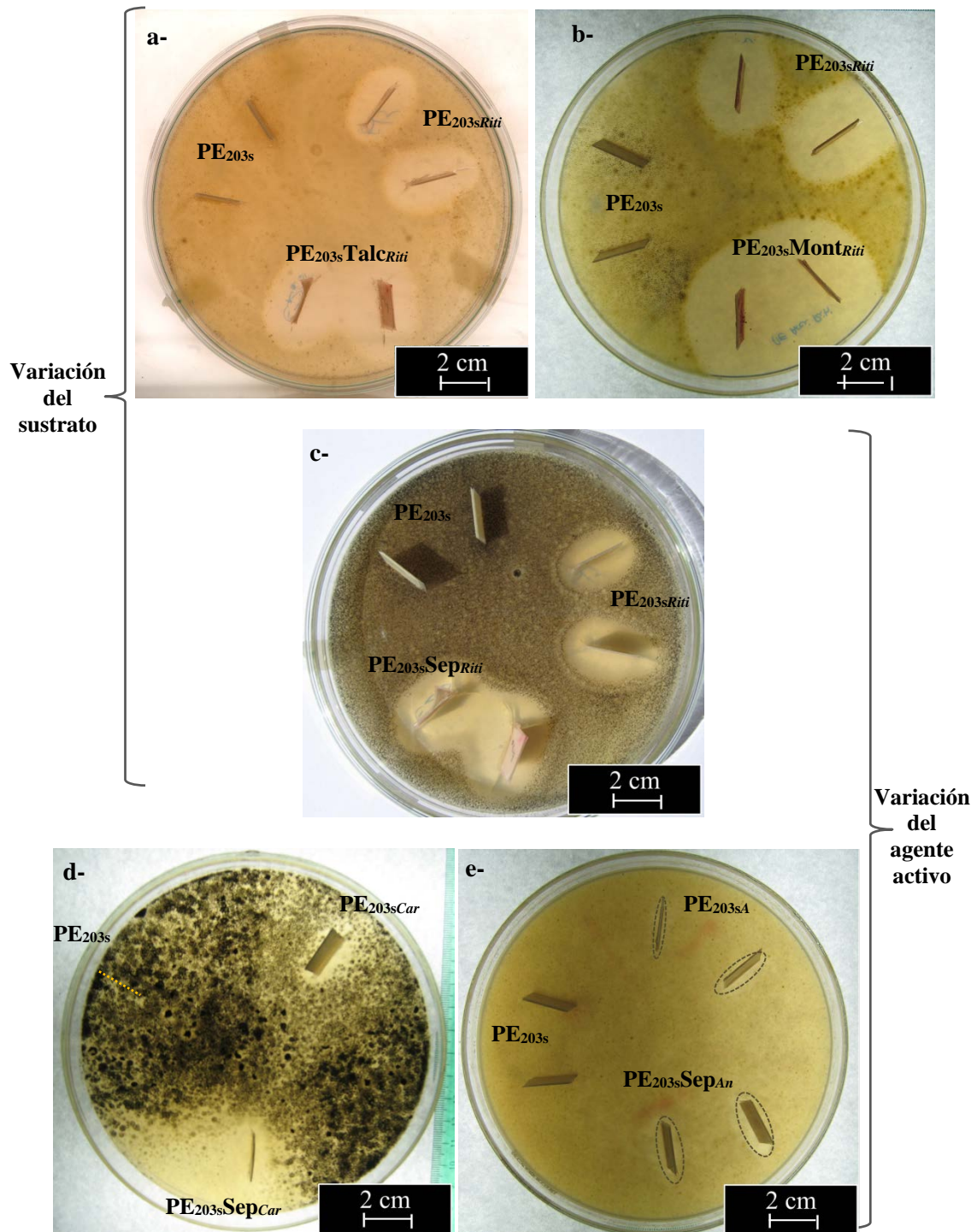


Figura 7.15. Resultados del test de difusión en agar *Aspergillus niger Sp.* Con el mismo agente activo, *Ritiram.Crab*, impregnado sobre películas los tres sustratos de recubrimiento (**a**, **b** y **c**) y sobre el mismo sustrato de sepiolita, además, con Carvacrol y Ácido Nonanoico (**d** y **e**, resp.).

Tabla 7.7. Diámetros del halo de inhibición de las películas impregnadas con agentes activos, medidos sobre 10 muestras del test de difusión en agar con inóculo de *Aspergillus niger Sp*

Película	Promedio [cm]
PE_{203s}Talc_{Riti}	4.10±0.61
PE_{203s}Mont_{Riti}	5.15±1.10
PE_{203s}Sep_{Riti}	4.57±0.44
PE_{203s}Riti	3.40±0.65
PE_{203s}Sep_{Car}	3.07±1.51
PE_{203s}Car	2.20±1.03
PE_{203s}Sep_{An}	1.18±0.11
PE_{203s}An	0.52±0.10

estudiados, demostrando así que el recubrimiento ejerce un buen desempeño como soporte/vehículo de sustancias activas. El éxito de la impregnación con los agentes activos se adjudica a las capacidades de absorción y retención de compuestos propias de las partículas minerales utilizadas [Bergaya, et al., 2011]. Las partículas minerales de sepiolita, montmorillonita y talco tienen gran aplicación como matriz para la liberación de drogas [Aguzzi, et al., 2007]. Específicamente, la sepiolita se ha propuesto como “soporte” de sustancias biocidas en morteros de utilización en la industria de la construcción [Ramirez, 1995].

El PE puro es altamente inerte y no posee actividad antifúngica por sí mismo, sin embargo las películas de PE puro impregnadas responden de manera positiva a la inhibición del hongo. Este mismo comportamiento se observó en el capítulo anterior, al comparar las películas de **PE_{203s}** y **PE_{203s}AB_{at-lav}** impregnadas con *Ritiram Crab* (**PE_{203s}Riti**, **PE_{203s}AB_{at-lavRiti}**) y ácido nonanoico (**PE_{203s}An**, **PE_{203s}AB_{at-lavAn}**), mostrando que el polímero retiene por sí mismo al agente activo. En la **Fig. 7.15** y en la **Tabla 7.7**, se muestran los resultados del bioensayo en los que se incorporó, además de los anteriores, otro agente activo sobre el PE puro: el carvacrol. Éste, es el único de los agentes activos sobre el que sí se tenía antecedentes sobre su uso en empaques activos de HDPE [Peltzer, et al., 2009] y de PP [Ramos, et al, 2012].

La eficacia del recubrimiento en la retención/liberación del agente activo se analizó comparando los halos de inhibición de las películas con un mismo agente activo y distintos recubrimientos, **PE_{203s}Sep_{Riti}**, **PE_{203s}Talc_{Riti}**, **PE_{203s}Mont_{Riti}**. Los mayores valores en el halo de inhibición se obtienen para la película recubierta con momontmorillonita, **PE_{203s}Mont_{Riti}**(5.15 cm ± 1.10 cm), le siguen los medidos sobre **PE_{203s}Sep_{Riti}** (4.57 cm ± 0.44cm) y por último los

correspondientes a **PE_{203s}Talc_{Riti}** (4.10 ± 0.44 cm), siendo estos últimos más repetitivos dado que presentan un error menor al 10 %. Teniendo en cuenta que el agente activo se impregnó a saturación, la eficacia en la actividad antifúngica, se relacionaría con la cantidad de compuesto activo impregnado en cada una de las películas, siendo tanto mayor el halo de inhibición cuanto mayor es el contenido de agente activo en la película impregnada. Así, las diferencias observadas en los valores de los diámetros promedios del halo de inhibición de las películas recubiertas, se atribuirían a los distintos mecanismos de sorción de fluidos que predominan en cada partícula. Se encuentra numerosa bibliografía relacionada con la absorción de compuestos de distinta naturaleza sobre las partículas de recubrimiento. Desde soluciones acuosas, como es en general el caso de los colorantes, hasta compuestos apolares como algunos aceites en sepiolita, montmorillonita y talco [Galan, 1996, Grafia et al., 2014, Yang & Han, 2005, Saleki et al., 2012, Casanova et al., 2007] y particularmente, en pesticidas [Sanchez-Martin, et al., 2006, Cornejo, et al., 2008: Ramirez, 1995]. Dentro de este último grupo se encontraría el agente activo que se está analizando, el antifúngico: *Ritiram Crab*, el cual contiene dos compuestos activos cuya sorción en arcillas está reportada en literatura específica de cada uno: el “thiram”, bisulfito de tiuram tetrametilico [Gonzalez-Pradas et al., 1987, Varverde-García et al., 1988] y el “carbendazim”, 2-metoxicarbamoil benzimidazol [Aharonson & Kafkafi, 1975, Cancela et al., 1992, Paszko, 2006, Torres Sanchez et al., 2011].

Los distintos agentes activos con los que se impregnaron las películas afectan en mayor o menor medida el crecimiento del hongo, *Aspergillus niger Sp*, evidenciado por los valores del diámetro promedio del halo de inhibición. En el capítulo anterior se hizo referencia a los antecedentes bibliográficos que evidencian la actividad antifúngica específica del *Ritiram Crab* y del ácido nonanoico frente a *Aspergillus niger Sp*. En tanto que los antecedentes del carvacrol no se habían presentado antes. El carvacrol, es un antifúngico natural, componente del aceite esencial de orégano y tomillo, que se ha probado, con buenos resultados en su actividad antifúngica frente a *Aspergillus niger Sp* [Bouddine et al., 2012, Daouk et al., 1995, Kalemba & Kunicka, 2003], y especialmente en granos [Paster et al., 1995]. Se tienen antecedentes en bibliografía científica sobre su empleo en nanocompuestos con partículas minerales destinados a envases activos. Tunç & Duman, [2011] trabajan con metil celulosa y montmorillonita y Persico et al., [2009] trabajan, en especial, con un LDPE y una montmorillonita modificada orgánicamente, obteniendo mejoras en las cantidades absorbidas del aceite por efecto de la incorporación del mineral.

Con el fin de analizar el efecto del agente activo en la respuesta antifúngica se comparan las películas impregnadas con *Ritiram-Crab*, Carvacrol y Ácido Nonanoico, de PEpuro (**PE_{203sRiti}**, **PE_{203sCar}** y **PE_{203sAn}**) y recubiertas con un mismo sustrato mineral: sepiolita

(**PE_{203s}Sep_{Riti}**, **PE_{203s}Sep_{Car}** y **PE_{203s}Sep_{An}**). Los valores de los diámetros promedios del halo de inhibición ordenados de mayor a menor alrededor de las películas impregnadas de **PE_{203s}** son: 3.40 ± 0.65 cm (**PE_{203s}Riti**) > 2.20 ± 1.03 cm (**PE_{203s}Car**) > 0.52 ± 0.10 cm (**PE_{203s}An**) y de **PE_{203s}Sep** son: 4.57 ± 0.44 cm (**PE_{203s}Sep_{Riti}**) > 3.07 ± 1.51 cm (**PE_{203s}Sep_{Car}**) > 1.18 ± 0.11 cm (**PE_{203s}Sep_{An}**). La misma tendencia en el orden de efectividad del agente activo (Ritiram-Crab > Carvacrol > Ácido Nonanoico), se evidencia para los dos tipos de películas, con una diferencia de alrededor de 1 cm en la disminución del diámetro medio entre uno y otro agente activo. Si bien, como ya se explicó, la naturaleza química del compuesto a impregnar influye en la adsorción por parte de la película, la capacidad antifúngica propia de cada uno de los agentes activos puros sería la causa principal de la tendencia en los tamaños de los halos de inhibición. Es necesario resaltar que, la respuesta en la actividad antifúngica de las películas recubiertas, con los tres tipos de agentes activos, es siempre mayor que las correspondientes no recubiertas, demostrando así la versatilidad del efecto soporte del recubrimiento.

Propiedades de "soporte de aromas": Con el objetivo de ampliar el estudio sobre la interacción de los recubrimientos con sustancias activas y de la funcionalidad como "soporte", se presenta la evaluación de la impregnación y retención de aceite esencial de limón, de la misma manera que se presentó en el capítulo anterior para las películas con injerto de AB²⁴.

En la **Fig. 7.16** se comparan el espectro de las películas de PE puro y recubierto con sepiolita, antes (**PE_{203s}**, **PE_{203s}Sep**) y después (**PE_{203s}Li**, **PE_{203s}Sep_{Li}**) del ensayo de impregnación a saturación con aceite esencial de limón y a tiempo cero de desorción. En los espectros de las películas impregnadas (**PE_{203s}Sep_{Li}** y **PE_{203s}Li**) se muestran claramente las principales bandas de absorción correspondientes al aceite esencial de limón, el doblete a $1678-1643$ cm^{-1} asignado al doble enlace C=C en limoneno, la banda a 914 cm^{-1} correspondiente al grupo CH en C=C, la banda más notoria a 888 cm^{-1} asignada al grupo -CH₃ (metilo) aromático, característica del limoneno y la banda a 798 cm^{-1} atribuida al grupo -CH₂ (metileno) [Schulz, et al., 2002, García Alcolea, 1970]. Si bien, por FTIR, no es posible cuantificar la masa total impregnada, el que se detecten tan fácil y notoriamente, las bandas del espectro del aceite de limón, estaría indicando una impregnación exitosa/buena en las películas, un resultado semejante y comparable al obtenido con las películas de injerto con AB discutidas en el capítulo anterior.

Es importante destacar que durante el proceso de impregnación con limoneno, el aceite esencial penetra tanto en las partículas como en la película de polímero. Particularmente, la película de polímero sufre un proceso de "hinchamiento", donde las moléculas son rodeadas por el solvente y se relajan. Este proceso podría disminuir la adhesión polímero/partícula dado que

²⁴ Capítulo 6: Resultados II. Injerto de Ácidos Benzoico y Salicílico. Sección 6.2.3

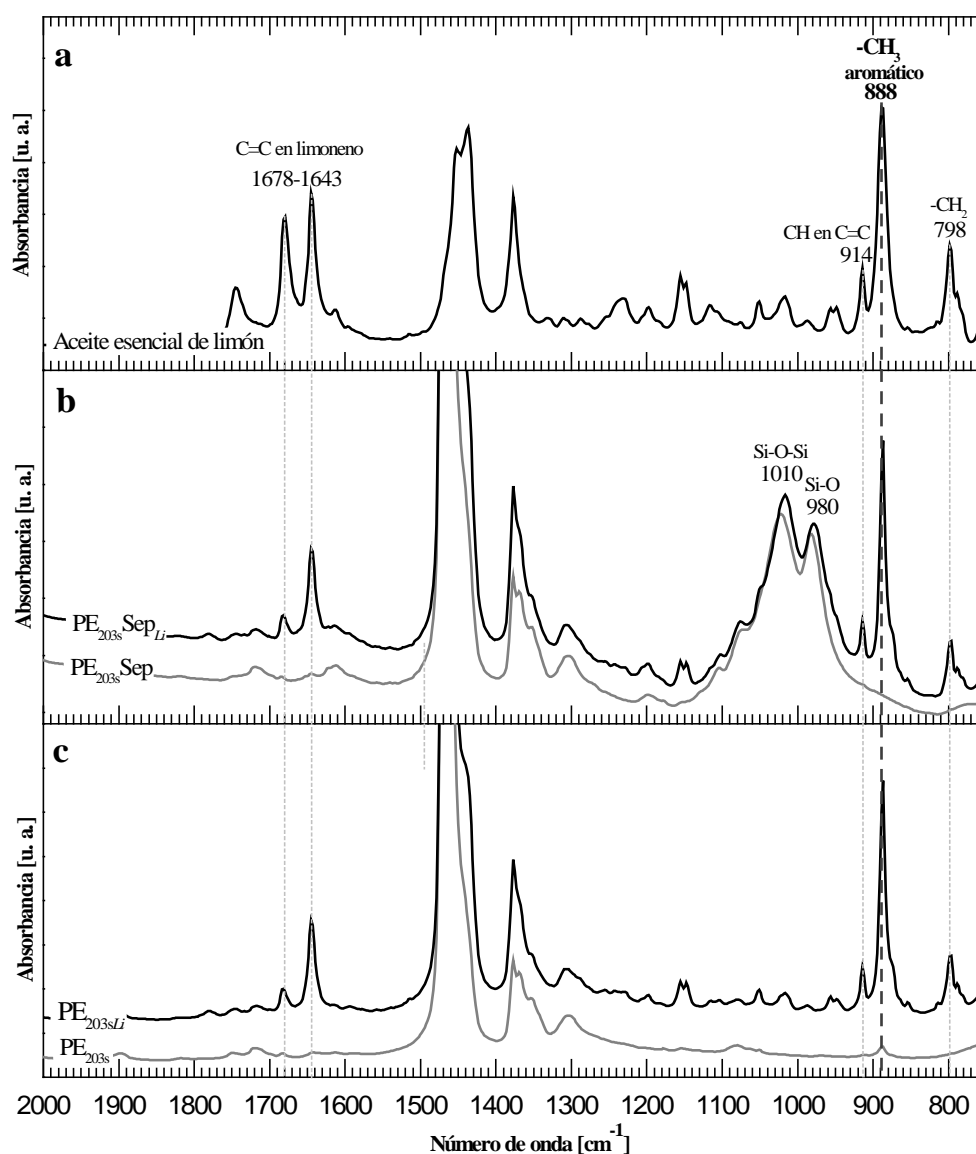


Figura 7.16. Espectros FTIR de **a-** Aceite esencial de limón, **b-** Película recubierta con sepiolita y película recubierta impregnada con el aceite **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Sep_{Li}** **c-** Película de PE puro y PE puro impregnada con el aceite **PE_{203s}** y **PE_{203sLi}**.

cambia la interacción entre ellos. En el espectro de **PE_{203s}Sep_{Li}** que se muestra en la **Fig. 7.16**, se continúan observando las bandas de absorción, características de la sepiolita, a 1010 cm^{-1} y 980 cm^{-1} asignadas a los enlaces Si-O-Si y Si-O respectivamente que presenta el espectro de la película antes de la impregnación, **PE_{203s}Sep** [Beauger, et al., 2013; Castillo, et al., 2011; Cornejo & Hermosin, 1988; Farmer, 1974]. Considerando el efecto descrito anteriormente, este resultado es un índice positivo y una evidencia extra de la adherencia de las partículas de sepiolita a la matriz de PE.

A fin de analizar la liberación del aroma se llevó a cabo el estudio de la desorción del mismo utilizando FTIR in situ. Se siguió la banda de absorción característica del limoneno a

888 cm^{-1} , que no presenta interferencias con las bandas de los espectros de las películas recubiertas. En la **Fig. 7.17** se muestran las curvas de desorción de limoneno en las películas: **PE_{203sLi}** y **PE_{203sSepLi}** que se obtuvieron graficando A_t/A_e versus tiempo, donde A_t es la absorbancia a tiempo t y A_e la absorbancia a saturación o equilibrio. La curva de desorción correspondiente a **PE_{203sSepLi}**, se mantiene por encima de la correspondiente a **PE_{203sLi}**, indicando una desorción más lenta en **PE_{203sLi}**, que significa un aumento en su capacidad de retención del aceite esencial. La mayor diferencia entre las curvas se detecta a alrededor de los 500 segundos y es de aproximadamente un 2%.

Los valores del coeficiente de difusión (D) de limoneno en **PE_{203sLi}** y **PE_{203sSepLi}**, se obtuvieron del ajuste de los datos experimentales de acuerdo a bibliografía [Cava et al., 2005 y Cava et al. 2004]. El valor calculado para **PE_{203sLi}** es $1.41 \times 10^{-12} \pm 0.13 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, cuya discusión y comparación con bibliografía se realizó en el capítulo anterior²⁵. El coeficiente de difusión calculado para **PE_{203sSepLi}** es $0.74 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s} \pm 0.05 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, menor al de **PE_{203sL}**, de alrededor de la mitad de su valor. El menor valor de D está indicando una menor capacidad de difusión por parte de la película recubierta.

El fenómeno de sorción y desorción de un compuesto volátil en una matriz polimérica es gobernado por las propias características de los materiales intervinientes y por las condiciones del sistema. En este caso, las características a considerar son las propiedades del aceite esencial de limón en especial del componente, limoneno, la morfología cristalina y las propiedades de las películas de PE y las condiciones ambientales donde se realizan los experimentos de desorción. Las principales propiedades del limoneno y de la matriz de PE, influyentes en el fenómeno que se discute, fueron analizadas en el capítulo anterior, El análisis de las variaciones aquí observadas se circunscribe a las películas recubiertas. En estas películas, los fenómenos de absorción y desorción del limoneno se pueden relacionar con efectos diferenciales relativos al polímero y a las partículas.

La cristalinidad es uno de los factores principales a considerar en el análisis de difusión de solutos en PE, trabajos previos muestran que es fundamental en la liberación controlada de aceites esenciales [Efrati, et al., 2014]. Un aumento en la cristalinidad implica una disminución en el volumen libre y por ende menor difusión. Así entonces, inicialmente la cristalinidad de las películas recubiertas no podría asumirse igual a la película original por los efectos térmicos a la que se la somete durante el proceso. Para verificarlo se determinó por DSC el grado de cristalinidad de las películas recubiertas. El valor es muy similar al de las películas originales pero cambia levemente su forma, lo que permite inferir que una parte de la masa polimérica de

²⁵ Capítulo 6: Resultados II. Injerto de Ácidos Benzoico y Salicílico. Sección 6.2.3

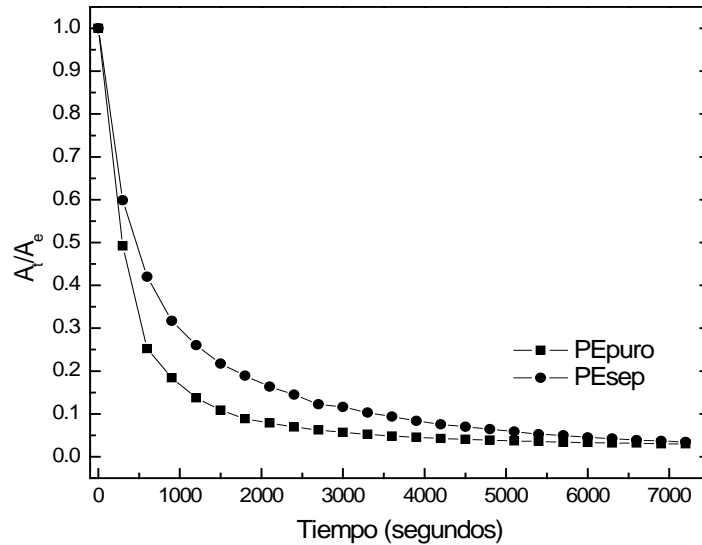


Figura 7.17. Curvas de desorción de limoneno en PE_{203sLi} y $PE_{203sSepLi}$.

la película ablandada recristalizó con cristales levemente distintos. Esto es esperable sobre todo en superficie dado que allí están las cadenas más cortas, las que seguramente alcanzaron su fusión y la recristalización fue súbita en presencia de las partículas. Sin embargo es importante notar que la masa cristalina se conserva.

El efecto en la sorción, difusión y desorción del limoneno provocado por el recubrimiento en sí, se debe a las propiedades de absorción de las partículas de sepiolita y a la incorporación superficial de estas partículas en forma de capa en la superficie de la película de PE. La sepiolita, como todas las arcillas, poseen la capacidad de “hincharse” por la adsorción y absorción de fluidos [Hensen & Smit, 2002]. En su forma natural, la sepiolita es altamente adsorbente y puede retener hasta un 200 a 250 % de su propio peso en agua. Como se señaló anteriormente, la sepiolita posee una gran área de superficie con canales zeolíticos y poros en toda su estructura donde una gran cantidad de agua o sustancias polares, incluyendo las de baja polaridad, pueden ser absorbidas [Alvarez, 1984]. En la superficie de la sepiolita, se pueden distinguir tres tipos de centros activos de absorción:

- 1- Átomos de oxígeno en la capa tetraédrica de sílice, los átomos de oxígeno son donantes débiles en electrones y su interacción con las especies absorbidas será, por lo tanto, débil.
- 2- Las moléculas de agua, coordinadas con iones de magnesio en los bordes, que pueden formar enlaces de puente hidrógeno con las especies absorbidas.
- 3- Grupos Si-OH, procedentes de la rotura de los enlaces Si-O-Si en la superficie externa de la capa tetraédrica, que compensan la carga residual, mediante la aceptación de un protón o una molécula hidroxilo.

Estos grupos Si-OH pueden interactuar con moléculas adsorbidas en la superficie externa de la sepiolita y son capaces de formar enlaces covalentes con ciertos reactivos orgánicos [Serratos, 1979]. Particularmente sobre la adsorción de aceites esenciales en partículas minerales, Nguemtchouin et al., [2009], encontraron resultados muy promisorios respecto de la adsorción de componentes de aceite esencial de limón en caolín, mineral de una familia geológica similar a las sepiolitas, lo que representa un antecedente muy válido para su uso. También hay antecedentes en montmorillonita, otra partícula mineral de la familia de las arcillas. En especial, la adsorción de limoneno fue estudiada por Nagy, et al., [2013] utilizando lecitinas como surfactantes en la preparación de materiales basados en montmorillonita. El análisis de la posibilidad de usar arcillas como soportes de aceites esenciales para análisis de FTIR, se presenta en el trabajo de Kinninmonth, et al., [2013] donde se estudia la adsorción de mezclas de componentes de aceites esenciales, en tres diferentes montmorillonitas, concluyendo que las arcillas no son totalmente inertes al aceite, ya que evidencian cierta degradación del mismo. Sin embargo, la sepiolita tiene una inercia química muy alta. Sus suspensiones son muy poco afectadas por electrolitos y su estructura no es atacada fácilmente por ácidos. Debido a esta inercia química, puede actuar como portadora de plaquicidas o como excipiente de productos farmacéuticos sin alterar dichas sustancias activas [Alvarez, 1984].

Las partículas en las películas recubiertas forman una capa en la superficie de las mismas con una cobertura relativamente homogénea aunque no compacta e impenetrable, dejando varios espacios libres de partículas por donde la sustancia absorbida puede difundir sin impedimentos extras al de la matriz de PE. Cabe destacar que, aunque se empleen nanopartículas, no se espera un efecto en **PE_{203s}Sep**, de la misma magnitud que en los nanocompuestos formados por las nanopartículas dispersas en la masa del polímero, dado la evidente distinta naturaleza del mecanismo de difusión involucrado en cada uno de ellos. La introducción de nanopartículas en materiales poliméricos, normalmente disminuyen la difusión de gases a través de los mismos, siendo ésta una de las formas más comunes utilizadas para mejorar las propiedades de barrera [Choudalakis & Gotsis, 2009]. Las nanopartículas pueden afectar las propiedades de transferencia de masa de las películas poliméricas, químicamente, por el incremento en la afinidad entre los componentes del sistema, y físicamente, mediante la creación de barreras, las cuales extienden el recorrido de la ruta de las moléculas de la sustancia absorbida (aceite esencial) a través de la matriz polimérica [Persico, et al., 2009]. En materiales nanocompuestos, obtenidos por mezclas en masa de nanopartículas y polímero, la creación de estas barreras se debe principalmente a que las partículas actúan como impedimentos al paso de la sustancia que difunde y la disposición de las mismas crea un camino “tortuoso” al recorrido de las mismas [LeBaron, et al., 1999; Sorrentino, et al., 2006; Jacquelot, et al., 2006; Massey, 2003].

La afinidad química entre la sustancia absorbida y el absorbente también tiene gran influencia sobre la adsorción, difusión y desorción de compuestos de aceites esenciales en materiales poliméricos [Massey, 2003]. Para el caso de las películas recubiertas, a diferencia de los otros nanocompuestos discutidos, los sitios activos de absorción de las partículas de sepiolita están más accesibles a interactuar con el aceite esencial y sus canales y poros se encuentran, en comparación, más desocupados. Lo que permitiría que, a igual proporción de nanopartículas, las películas recubiertas absorban mayores cantidades de aceite esencial. A su vez, ya que las partículas se localizan en la superficie de las películas, no es necesario que el aceite difunda en la matriz para que entre en contacto con las partículas. Lo que implicaría que se llegue al equilibrio de saturación de la máxima cantidad absorbida a tiempos más cortos que si las partículas estuvieran dispersas en la masa del polímero.

Así entonces, la mejora en el desempeño de las películas recubiertas como “portadoras” de sustancias activas se adjudica a las propiedades de adsorción y absorción intrínsecas de las partículas. La adsorción, que es un fenómeno de superficie, se ve más influenciada por el aumento de ella a causa de las partículas. En tanto que la absorción por la porosidad de las mismas.

7.4.2 Interacción superficial con agua

Uno de los estudios más utilizados para analizar la interacción de la interface entre una superficie sólida y un líquido es la evaluación y determinación del ángulo de contacto estático. Particularmente si el líquido es agua este análisis permite estimar la hidrofiliidad de la superficie estudiada. Es importante destacar que éste ensayo mide la relación entre las fuerzas adhesivas líquido-sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Las primeras fuerzas están relacionadas tanto con la polaridad superficial como con su rugosidad, en tanto que las segundas, son propias del líquido y si se utiliza siempre el mismo, la medida da una idea de las fuerzas adhesivas líquido-sólido, aunque no permite discernir cuales de las componentes prevalece. Si una gota de agua se esparce sobre una superficie lisa e hidrófila (muy polar), la gota se extenderá completamente por el sólido y el ángulo de contacto tenderá a 0°. Por el contrario si el sólido es un material liso pero hidrófobo (apolar como las poliolefinas), el ángulo de contacto será mucho mayor que 90°. Esto significa que el agua reposa sobre la superficie pero no moja ni se extiende sobre ellas. Sin embargo, la influencia de la textura hace que las superficies se hidrofobicen aún más. Este efecto, denominado efecto Lotus, se debe a que por impedimento estérico (ej. protuberancias en la superficie) la gota no toque la “base” o la toque poco y conserve su forma.


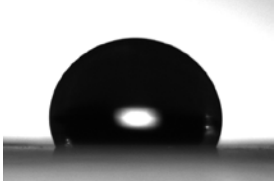
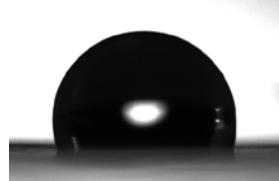
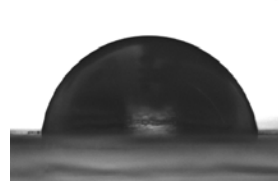
Para hacer un análisis acabado de la actividad de la superficie inicialmente se llevaron a cabo estudios de ángulo de contacto estático sobre cada tipo de partícula utilizada en los recubrimientos y las películas con y sin recubrimientos. En la **Tabla 7.8**, se resumen datos de bibliografía de ángulo de contacto de agua sobre cada uno de los minerales y sobre PE. Los tres minerales presentan valores menores al PE, donde la mayor diferencia se obtiene para montmorillonita.

En la **Tabla 7.9**, se muestran los promedios de más de diez mediciones del ángulo de contacto estático de agua con películas de PE, puro y recubiertas. Se incluye una imagen representativa de la gota de agua en cada superficie. Mientras que las películas de **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Talc** presentan valores promedio del ángulo de contacto mayores a la película de PE puro (**PE₂₀₃**), el de la película de **PE_{203s}Mont** es muy similar. Las variaciones están dentro del error experimental. Para poder interpretar el resultado anterior se debe tener en cuenta que las superficies de las películas de PE puro (**PE_{203s}**) y de las películas recubiertas con sepiolita, talco y montmorillonita difieren tanto en naturaleza química como en rugosidad tal como se muestra en la primera parte de este capítulo. La superficie de la película recubierta con sepiolita (**PE_{203s}Sep**) es la que presenta el mayor valor del ángulo de contacto promedio con agua y a su vez que la mayor desviación en los valores medidos. Este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta dos aspectos principales: la influencia de la afinidad química y de la rugosidad de la superficie. Por un lado, de las partículas minerales analizadas en los recubrimientos, los valores publicados para sepiolita, como se dijo anteriormente, son los

Tabla 7.8. Ángulos de contacto con agua de partículas minerales del tipo a las utilizadas en los recubrimientos y de PE, obtenidos de bibliografía.

Material	Ángulo de contacto [°]	Referencia
Sepiolita	71.7	Benli, et al., 2012
Sepiolita	70.9-71.4	Helmy & Bussetti, 2008
Talco	83.9-86.7	Casanova, et al., 2007
Talco	60	Helmy, et al., 2005
Talco	72	Nalaskowski, et al., 2007
Talco	61-83	Schrader & Yariv, 1990
Montmorillonita	14	Malucelli, et al., 2007
PE	104	Owens & Wends, 1969
PE	94	Aliev, 2001
PE	90	Subedi, 2011
PE	101.7	De Geyter, et al., 2008

Tabla 7.9 Medidas de ángulo de contacto estático con gota de agua de las películas.

PE _{203s}	PE _{203s} Sep	PE _{203s} Talc	PE _{203s} Mont
			
91.4° ± 3.6°	131.98° ± 13.68°	111.62° ± 5.87°	85.25° ± 8.02°

menores más próximos a los de la película de PE, por lo que se espera una menor contribución en este sentido, por cambio en la afinidad química de la superficie. Por otro lado, la forma en que se acomodan las partículas de sepiolita es la más voluminosa e irregular de todos los recubrimientos como se evidenció en el análisis morfológico precedente, lo que podría estar provocando una interferencia mayor para que las gotas de agua puedan extenderse sobre la superficie de mojado como lo hacen los materiales “super-hidrófobos”, los cuales se consiguen manipulando la rugosidad superficial [Bhushan et. al. 2009]. Dado el resultado en los valores del ángulo de contacto en **PE_{203s}Sep**, pareciera prevalecer este segundo efecto por sobre el primero con consecuencias opuestas a las esperadas.

La película de **PE_{203s}Talc** también presenta valores de ángulo de contacto mayores a los de **PE₂₀₃** (**Tabla 7.9**). Las diferencias respecto al recubrimiento con sepiolita son tanto de afinidad hacia el agua como de rugosidad del recubrimiento. Las partículas de talco presentan un carácter anfifílico con un predominio del carácter hidrófobo a diferencia del carácter hidrofílico de la sepiolita y se acomodan de una manera más compacta y plana sobre la superficie de las películas de PE. El talco expone planos perforados de oxígeno dominados por grupos siloxanos neutros que son altamente hidrófobos. Los átomos de oxígeno externos en la superficie de siloxano son donantes de electrones relativamente débiles (bases de Lewis) y no son capaces de establecer fuertes interacciones con las moléculas de agua. Estas superficies son no polares y no son capaces de formar enlaces de tipo puente hidrógeno con las moléculas de agua. Con este tipo de superficies, las moléculas de agua interactúan predominantemente entre sí y no con la superficie [Yariv, 1992; Bergaya et al., 2011]. A pesar de esto los valores de ángulo de contacto de las partículas de talco puras (**Tabla 7.8**), son menores que los del PE puro, ya que su superficie es aún más apolar e hidrófoba. Con respecto a la rugosidad del recubrimiento, las partículas de talco se acomodan de una forma más compacto en la superficie de las películas de PE, como se discutió anteriormente durante el análisis morfológico y por lo tanto se espera una superficie más regular y más plana que la de la película **PE_{203s}Sep** pero aun así más rugosa que la superficie de la película de **PE_{203s}**. Nuevamente, el efecto que pareciera

predominar en la influencia de los valores medidos del ángulo de contacto con agua, mayores a los del material de partida (**PE_{203s}**) y menores a los de la película de **PE_{203s}Sep**, parecieran atribuirse a la rugosidad de la superficie. Se debe enfatizar que, estos valores podrían llegar a ser distintos si las medidas del ángulo de contacto se habrían realizado a tiempos mayores, permitiendo un mejor mojado de la superficie.

Los valores del ángulo de contacto con agua medidos sobre la película de **PE_{203s}Mont** son del orden de los del PE puro (**Tabla 7.9**). Este comportamiento, podría atribuirse al tamaño de partícula expuesta sobre la película. A concentraciones similares las películas recubiertas con mortmorrillonita tienen más superficie de PE expuesta, que las que tienen los demás recubrimientos, la que sería gravitante en la medición del ángulo de contacto y de allí la semejanza en el valor medido.

7.4.3 Pintabilidad

Uno de los efectos deseados de la incorporación de nanopartículas minerales de arcillas en polímeros, también relacionado con las interacciones de interface de su superficie, es el de mejorar su pintabilidad [Uddin, 2013]. Como ensayo preliminar de pintabilidad, se evaluó la tinción de las películas con azul de metileno. El azul de metileno, es un colorante catiónico del que se tiene información sobre su absorción en sepiolitas, montmorillonitas y talco, las partículas minerales utilizadas en los recubrimientos [Grafia, et al., 2014; Sharma, et al., 2011; Rafatullah, et al., 2010; Künceç & Sener, 2010; Oguz & Askin, 2009; Almeida, et al., 2009; Liu & Zhang, 2007; Özdemir, et al, 2006; Hang & Brindley, 1970; Ruiz-Hitzky & Serratos, 1998; Canate, et al., 1998]. Las fotografías de las superficies teñidas de las películas: **PE_{203s}**; **PE_{203s}Sep**; **PE_{203s}Mont**, **PE_{203s}Talc**, se muestran en la **Fig. 7.18**.

En las imágenes de la **Fig. 7.18**, se observa que la intensidad de teñido varía de la siguiente manera: **PE_{203s}Talc** > **PE_{203s}Mont** > **PE_{203s}Sep** > **PE_{203s}**. Si bien se observa un aumento de la tinción en todas las películas recubiertas respecto de la de PE puro (**PE_{203s}**), la tendencia observada es en principio sorprendente dado que la capacidad de adsorción de azul de



Figura 7.18. Fotografías de la superficie teñida con azul de metileno de las películas ensayadas.

metileno en las partículas minerales ensayadas, según bibliografía y trabajos propios, presenta el siguiente orden de mayor a menor: montmorillonita > sepiolita > talco [Grafia et al., 2014; Rafatullah et al., 2010]. Este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta la morfología superficial de las películas recubiertas. La mayor "cobertura" con mayor cantidad de partículas incluidas en la matriz se obtiene en las películas recubiertas con talco. Podría asumirse entonces que estas películas en superficie se comportarían como un "nanocompuesto" obtenido por mezclado, donde las nanopartículas incorporadas durante la formación de los mismos, actúan como "sitios activos" para la absorción de los pigmentos. Numerosos autores postulan que dentro de los nanocompuestos, las nanoarcillas, atraen las moléculas de colorante a través de fuerzas de Van der Waals y posiblemente, también, enlaces puente hidrógeno [Bahrami & Mirzaie, 2011; Fan et al., 2003; Toshniwal et al., 2007; Fan & Mani, 2007].

Es importante destacar que el teñido de las películas se hace sumergiendo las mismas en una solución de azul de metileno durante un tiempo y luego se analiza cuanto se tiñeron, previo "secado" de la superficie con papel tissue. Este experimento es una especie de "lavado" por lo que se espera y corrobora que la mayor cobertura superficial se obtenga con talco. En los compuestos cubiertos con montmorillonita, como se demostró anteriormente, quedaba mucha película de PE expuesta por lo que es esperable que la tinción sea menor dado que sobre el PE la tinción es nula. Respecto de la sepiolita, lo observado es similar a la montmorillonita, y la razón podría ser análoga. Las partículas aciculares quedan pegadas a la superficie, pero en un área muy pequeña dada por el efecto estérico como se explicó anteriormente. Así entonces, cuando se remueven las que no están pegadas al polímero, el área de cobertura es pequeña y eso es lo que se ve en los resultados del teñido.

Es necesario resaltar que los resultados aquí mostrados y discutidos con respecto a la pintabilidad de las películas recubiertas, corresponden sólo a un ensayo preliminar y deben tomarse sólo como indicios de comportamiento. Es claro que, para corroborar las conclusiones anteriores acerca de las causas de la tendencia observada y verificar si este comportamiento se manifiesta también con otras clases de pigmentos y pinturas, se debe profundizar y completar este análisis, con más ensayos de pintabilidad.

7.4.4 Propiedades ópticas: turbidez y color

La apariencia de las películas es de gran importancia en aplicaciones como envases. En tal sentido, a continuación se evalúan parámetros ópticos de color y turbidez que son indicativos de la apariencia de las mismas y de la percepción del usuario. En la **Tabla 7.10** se muestran las

Tabla 7.10. Parámetros de turbidez y color de la película de PE puro y de las películas recubiertas

Película	Turbidez	Escala Hunter de color			Diferencia total de color ΔE
		0= negro 100= blanco	+ = rojo - = verde	+ = amarillo - = azul	
	Haze (total)	L	a	b	
PE_{203s}	49.25±1.48	91.84±2.25	-0.16±0.27	0.87±0.06	
PE_{203s}Sep	94.42±0.10	85.42±0.39	0.33±0.01	2.21±0.02	8.12±0.39
PE_{203s}Talc	86.41±5.22	88.90±0.01	0.29±0.01	1.32±0.06	4.55±0.14
PE_{203s}Mont	49.04±2.06	92.56±2.14	-0.06±0.24	0.95±0.08	1.38±1.71

medidas de turbidez (haze), y de color, según la escala Hunter de la película **PE_{203s}** (que se toma como referencia) y de las películas recubiertas: **PE_{203s}Sep**; **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Mont**.

La turbidez es la evidencia visual de la no homogeneidad del material, esto puede estar causado por dos tipos de heterogeneidades: anisotropía local a escala microscópica en el interior de la muestra, y rugosidad de la superficie [Peacock, 2000]. Se espera que las películas recubiertas sufran una alteración de su turbidez por los dos tipos de heterogeneidades ya que, el tratamiento térmico al que se someten las películas durante el proceso de recubrimiento produce cambios en la cristalinidad superficial de la película y la incorporación de partículas en la superficie aumenta notoriamente la rugosidad superficial. La segunda causa, a priori, parecería ser más importante que la primera. Del ordenamiento de las películas ensayadas de manera decreciente de su valor de turbidez se obtiene la siguiente secuencia: **PE_{203s}Sep** > **PE_{203s}Talc** > **PE_{203s}** > **PE_{203s}Mont**. Mientras las películas de **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Talc** reflejan valores de turbidez de un 90 % y un 75 % respectivamente, mayores a las de PE puro, la película de **PE_{203s}Mont**, presenta un valor cercano, de solo un 10 % menor. Dado que todas las películas recubiertas fueron sometidas al mismo tratamiento térmico durante el procesamiento, las diferencias más significativas se atribuyen al efecto de las distintas partículas y características de cada tipo de recubrimiento. Además, estudios específicos sobre la turbidez en películas de LDPE, concluyen que la rugosidad superficial es el efecto predominante sobre la turbidez [Andreassen, et al., 2002 y Stehling, et al., 1981]. La más alta turbidez medida sobre las películas de **PE_{203s}Sep**, parecieran estar relacionadas con la mayor rugosidad superficial de este recubrimiento, tal y como se sugirió del análisis morfológico. Las películas de **PE_{203s}Talc** parecieran de una rugosidad menor a las de **PE_{203s}Sep**, pero una mayor cobertura con mayor cantidad de nanopartículas incluidas en la matriz. Ambas son mayores que las de **PE_{203s}**, lo que se correspondería con la tendencia observada en los valores de turbidez. Sin embargo, el comportamiento de las películas de **PE_{203s}Mont**, es similar al de las películas sin recubrimiento.

Este comportamiento atípico, pareciera adjudicarse en parte a que estas películas presentan aparentemente una menor cantidad de partículas superficiales comparados con los demás recubrimientos y al hecho de que la película de PE de partida presenta de por sí una alta turbidez, respecto de películas de LDPE obtenidas por soplado publicadas en bibliografía. Mientras los valores medidos de turbidez total en **PE_{203s}** son de alrededor de 50, para LDPE Scaffaro, et al., [2009] publican valores de alrededor de 30; Andreassen, et al., [2002] de 15.7 a 18.9; Wang, et al., [2001] de 5 a menos de 15; Stehling, et al., [1981] de 3.2 a 20.9 y Rokudai, et al., [1979] de 6.2 a 15.2; entre otras variaciones similares.

Dependiendo del uso final de las películas, el aumento de la turbidez podrá ser considerado como algo beneficioso o algo perjudicial en el material. En aplicaciones a envases de alimentos, en general es deseable una baja turbidez que permita ver claramente el contenido, sin embargo en la mayoría de las aplicaciones agrícola como es el caso de los silo-bolsas, donde al PE se les incorporan aditivos, con el objeto de dispersar o absorber la luz, es deseable un alto valor de turbidez. Mientras que, en general, para los envases de alimentos destinados al consumidor final, se requieren películas claras, que permitan el paso de la luz y se utilizan películas no pigmentadas, en envases de alimentos de uso agrícola se utilizan películas opacas [Peacock, 2000]. En especial, para volver opaco al PE en silo-bolsas se utilizan dióxido de titanio y estabilizantes UV en la capa blanca, externa, y negro de humo en alta concentración en la capa negra, interna para otorgar protección UV y opacidad a la bolsa con el fin de lograr el efecto invernáculo [Martínez, 2006].

El color de las películas se analiza comparativamente analizando cada uno de los parámetros de color Hunter, de las películas **PE_{203s}**; **PE_{203s}Sep**; **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Mont** completándose el análisis con la evaluación de la diferencia total de color de cada una de las películas recubiertas respecto a la de PE puro (**Tabla 7.10**). El parámetro “L”, indica la intensidad de color desde totalmente blanco con L=100 a totalmente negro con L=0, por lo que se lo suele denominar como la “luminosidad”. Las películas de **PE_{203s}** y **PE_{203s}Mont** son las que presentan mayor parámetro L, con valores muy cercanos entre sí. Luego le sigue la película de **PE_{203s}Talc** y finalmente, la película de **PE_{203s}Sep**. Estos efectos pueden relacionarse con la morfología superficial de las películas, lo que es coherente con el análisis anterior de turbidez. El parámetro “a” indica la variación y la intensidad de color de rojo (+) a verde (-). Nuevamente se presenta una analogía en la tendencia de los valores de “a”. En **PE_{203s}Mont** con PE puro, valores muy pequeños y negativos, en tanto que en **PE_{203s}Sep** y **PE_{203s}Talc**, pequeños y positivos. El último de los parámetros a analizar es “b” que indica la variación e intensidad de color de amarillo (+) a azul (-). Todas las películas analizadas presentan valores positivos de “b”. Ordenando de menor a mayor los valores de “b” se obtiene la siguiente secuencia:

PE_{203s}Sep > **PE_{203s}Talc** > **PE_{203s}Mont** > **PE_{203s}**. Esta variación hacia tonalidades levemente amarillentas es esperable cuando se hace un recubrimiento con partículas opacas. Ataefard & Moradian, [2011], muestran un aumento del parámetro “b” hacia valores más altos (más amarillos), en nano-compuestos de PP y montmorillonitas modificadas orgánicamente a medida que aumenta el contenido de nano-arcilla. En todos los parámetros se observa la misma tendencia, lo que se ve reflejado en los valores de la diferencia total de color (ΔE), con la menor diferencia para **PE_{203s}Mont** en tanto que la máxima diferencia corresponde a **PE_{203s}Sep**.

Cabe destacar que las diferencias de color son bajas y aceptables para los fines propuestos. En bibliografía, se encuentran valores superiores de ΔE en películas destinadas a aplicaciones de envases de alimentos, por ej, Pranoto, et al., [2005], publican valores superiores a 25 cuando se incorporan antimicrobianos a películas plásticas. La diferencia más grande, pero dentro de los límites aceptables, se tiene en la opacidad pero no en la coloración.

7.4.5 Propiedades mecánicas

Las posibles variaciones en las propiedades mecánicas de las películas por el proceso de recubrimiento se estudian analizando el comportamiento de las mismas a la tracción. Se discuten la influencia del ablandamiento, del solvente y de las partículas sobre la rigidez, la tenacidad y la ductilidad de las películas resultantes.

En la **Fig. 7.19** se muestran las curvas tensión-deformación más representativas de los ensayos de tracción de las películas sometidas a distintas condiciones de procesamiento y se comparan con la película original, no procesada, **PE_{203s}**. Las propiedades mecánicas: módulo de elasticidad (E), tensión máxima o resistencia mecánica (σ_u), elongación a la rotura (ϵ_b) y tenacidad (T), de las películas descritas, se listan en la **Tabla 7.11**.

A fin de analizar el efecto del tratamiento térmico, se prepararon películas especiales: **PE_{203s}Cal** es una película de PE puro sólo sometida al proceso de “ablandamiento” y **PE_{203s}CalH** y **PE_{203s}CalE** que fueron sometida a los efectos combinados de calor (ablandamiento) más el atomizado de los solventes heptano y etanol, respectivamente. En la **Fig. 7.19** se presentan las curvas de las películas descritas junto con la del PE de partida. Es claro que **PE_{203s}Cal**, **PE_{203s}CalH** y **PE_{203s}CalE** presentan un comportamiento similar entre sí y diferente al de **PE_{203s}**, a partir de la “tensión de fluencia”. La rigidez de todas las películas es similar. De la Tabla 5.14 puede verse que la variación de los valores del módulo elástico está dentro del error experimental. Lo que es notable es que en las películas calentadas y con acción de solventes hay mayor dispersión en el dato. Sin embargo, a partir del punto de fluencia las películas tratadas presentan un comportamiento completamente diferente, son menos resistentes

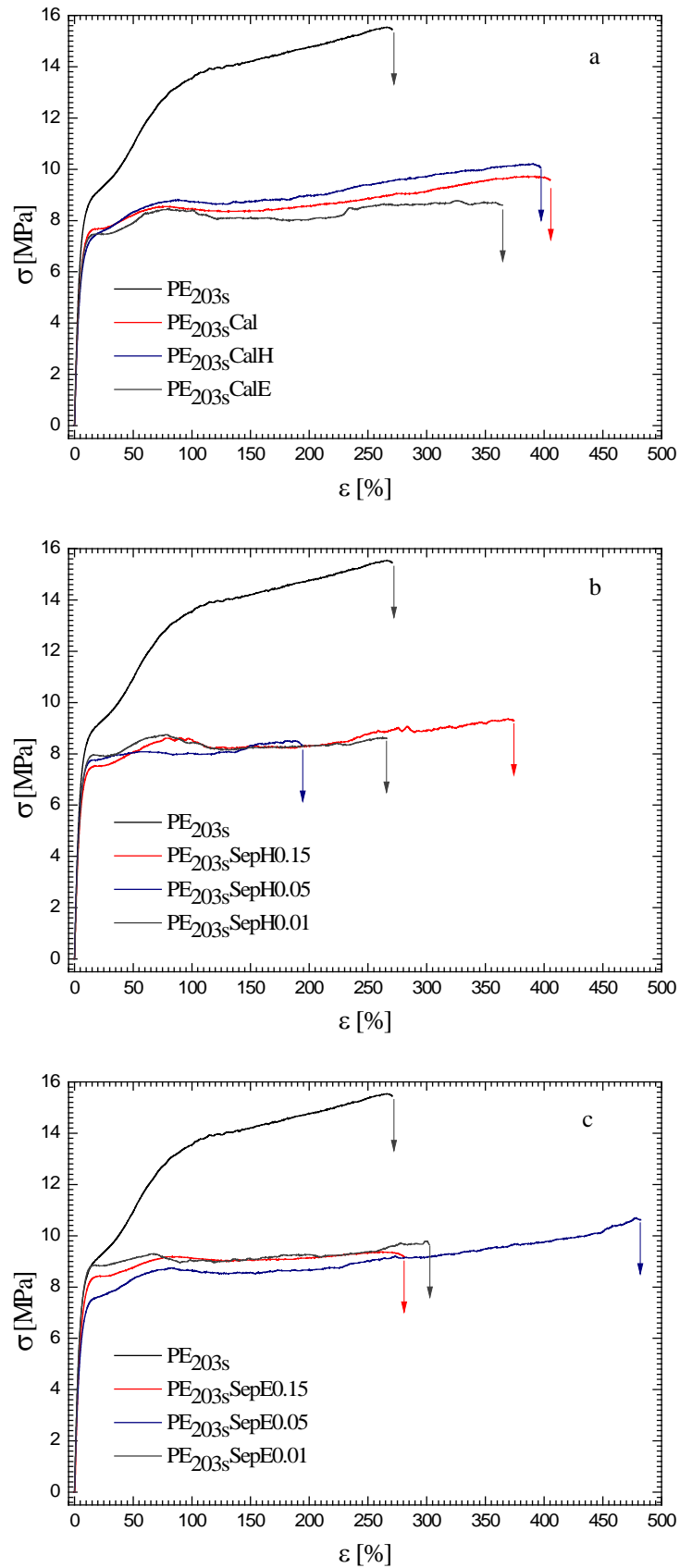


Figura 7.19. Curvas Tensión-Deformación de películas sometidas a distintas condiciones de procesamiento: tratamiento térmico, individual y en conjunto con el atomizado de heptano y etanol (Fig. 5.14.a), variación de la concentración de partículas atomizadas, con heptano (Fig. 5.14b) y con etanol (Fig. 5.14.c).

Tabla 7.11. Propiedades Mecánicas de las películas de PE sometidas a distintas condiciones de procesamiento (promedios de 10 valores).

Muestra	E Módulo Elástico [MPa]	σ_u^* Tensión Máxima * [MPa]	ϵ_b Elongación a la rotura [%]	T Tenacidad [MJ/m ³]
PE _{203s}	187±8	14.8±1.3	277±26	33.43±2.46
PE _{203s} Cal	163±26	9.9±2.3	369±189	30.57±18.37
PE _{203s} CalH	170±21	10.1±1.5	356±129	34.15±15.89
PE _{203s} CalE	166±20	9.44±1.5	242±107	22.29±10.20
PE _{203s} SepH0.15	160±13	9.1±0.5	354±121	27.59±10.07
PE _{203s} SepH0.05	167±24	8.5±1.6	274±217	21.98±19.53
PE _{203s} SepH0.01	175±17	9.3±1.4	344±227	32.77±21.45
PE _{203s} SepE0.15	189±28	9.9±1.0	290±110	24.31±10.77
PE _{203s} SepE0.05	167±13	10.5±1.0	476±116	39.91±11.46
PE _{203s} SepE0.01	173±23	8.5±1.2	327±145	25.62±12.11

* Equivalente por definición a la resistencia mecánica del polímero y en este caso es igual a la tensión de rotura.

pero mucho más dúctiles que el PE de partida. σ_u disminuye alrededor del 33 %, en tanto que los valores de la elongación a la rotura (ϵ_b), aumentan alrededor de un 16 %. Es importante notar que la tenacidad se mantiene constante tendiendo a aumentar. Un análisis ulterior permite evidenciar que no se aprecian diferencias considerables en el comportamiento mecánico entre las películas sometidas sólo al calor y a la combinación calor/atomizado, lo que permite inferir que el responsable de los cambios es el efecto que produce el calentamiento, y que ni el atomizado por sí mismo, o el tipo de solvente son determinantes en la respuesta mecánica. Este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta que el tratamiento térmico, varía la cristalinidad de las películas, en cuanto a cantidad y calidad de los cristales, sobre todo los provenientes de las cadenas más cortas, y actúa como un “recocido” en donde se produce la fusión y re-cristalización de algunas cadenas de PE, por lo que afecta las propiedades mecánicas. Para poder corroborar lo que se deduce anteriormente, las películas se analizaron por calorimetría. Los porcentajes de cristalinidad de todas las películas son de alrededor de 45 %²⁶ y no mostraron variaciones considerables, lo que indica que el tratamiento térmico influye sobre el tipo y cantidad de cristales que se forman que en la cantidad. Es importante notar que por la

²⁶ Calculado considerando el valor de PE 100% cristalino $\Delta H_{100}=292$ J/g [Wunderlich, 1990].

forma y temperaturas a los que se someten las películas, se espera que los mayores cambios se den en las superficies externas de las películas no siendo detectables en el análisis de la película completa. Además, teniendo en cuenta la temperatura la mayor probabilidad es que se hayan fundido los cristales pequeños y de cadena corta y ablandado las cadenas amorfas²⁷. Estos cristales y cadenas amorfas se ubican entre las esferulitas que tardan más en fundirse y que de hecho no se funden en las condiciones de trabajo. Estas conclusiones se fundamentan en que el módulo elástico de conserva. Esta es una propiedad de deformación cero, por lo que el material responde en función de su “porcentaje” de cristalinidad, de la cantidad de ellos, pero si cambia la ductilidad y la resistencia mecánica, que son propiedades a altas deformaciones y justamente dependen de la deformación o el “desenredo” inicial de las cadenas entre las esferulitas y de la movilidad de las cadenas amorfas.

La comparación de las propiedades mecánicas de las películas recubiertas con las sometidas a los tratamientos térmicos evidencia que no se tienen variaciones considerables entre las mismas. A su vez, no se detectan variaciones considerables entre las películas atomizadas con heptano respecto a las atomizadas con etanol ni en las películas atomizadas con distintas concentraciones de partículas entre sí, confirmando que el tratamiento térmico sigue siendo el dominante en la variación de los comportamientos, aún frente a la atomización de partículas que modifican su superficie. Es necesario resaltar que las partículas ubicadas en la superficie de las películas no influyen negativamente en las propiedades mecánicas. Esta aclaración se hace en función de que la incorporación de partículas rígidas así como el aumento de la rugosidad superficial podrían comportarse como puntos de concentración de tensiones donde es más propenso que comiencen las fisuras. Sin embargo, este posible comportamiento no se observa en las películas recubiertas testeadas. Este comportamiento valida por un lado que la adhesión partícula-polímero es buena y por otro que la superficie polimérica es lisa a los efectos mecánicos. Si la adhesión no fuese buena, al estirarse las películas, las partículas generarían pequeños huecos concentradores de tensión por dónde comenzarían las fisuras, acelerando la fractura.

El objetivo de la presente tesis es no producir un detrimento de las propiedades mecánicas del material de partida por la modificación efectuada. Teniendo en cuenta que la aplicación final de las películas modificadas es en envases flexibles, los cambios en las propiedades mecánicas no se consideran perjudiciales. Aunque la resistencia mecánica de las películas disminuyó a la mitad, estas pueden usarse para la aplicación a envases, porque mantienen e incrementan las otras propiedades, que tiene que ver con la flexibilidad como la elongación a la rotura y la tenacidad. Además, a pesar de detectarse esta disminución, los

²⁷ Ver el termograma del PE₂₀₃ en la Fig. 3.2 del capítulo 3: Experimental

valores de σ_u , medidos en las películas modificadas, son semejantes a los que se informan para películas como por ejemplo los silos bolsa. Fenyvesi, et al., [2011] realizaron un análisis del comportamiento mecánico del silo bolsa donde publican valores de E de alrededor de 179 MPa y de σ_u de alrededor de 10 MPa.

7.4.6 Permeabilidad a gases

Con el objeto de mejorar las propiedades de barrera a gases de materiales poliméricos, se han realizado numerosos trabajos que plantean lograr este objetivo mediante la incorporación de partículas minerales a la masa del mismo. Estas partículas actúan como elementos que obstaculizan el paso de los gases a través del material polimérico y pueden incorporarse en masa formando nanocompuestos o como parte de recubrimientos, formando una capa. En los nanocompuestos, las partículas provocan una prolongación del recorrido de las moléculas de gas al interferir en su recorrido lo que se conoce como “camino tortuoso” [Choudalakis & Gotsis, 2009, LeBaron, et al., 1999; Sorrentino, et al., 2006; Jacquelot, et al., 2006; Massey, 2003]. En cambio, cuando las partículas forman parte de un recubrimiento nanocompuesto, la capa formada actúa como una barrera adicional al paso de los gases. En estos casos, el mecanismo es similar al explicado para nanocompuestos polímero-partícula pero ese material se utiliza como recubrimiento. Las partículas siempre están vinculadas por un polímero y no directamente aplicadas a la superficie como se hace en esta tesis [Park, et al, 2011; Alam, et al., 2009; Fernando, 2009; Vaha-Nissi, et al., 2000; Mesic, et al., 2010].

En la **Tabla 7.12** se muestran comparativamente los valores de permeabilidad al vapor de agua de la película de PE puro (**PE_{203s}**) y de las películas recubiertas (**PE_{203s}Sep**, **PE_{203s}Talc** y **PE_{203s}Mont**). Los valores de permeabilidad al oxígeno, también se muestran en la **Tabla 7.12** en donde se comparan las mediciones realizadas sobre la película de PE puro (**PE_{203s}**), la película recubierta con sepiolita (**PE_{203s}Sep**), la película recubierta de más completa caracterización, y con el fin de analizar la influencia del proceso de calentamiento, se compara también con la película **PE_{203s}Cal**. Las películas estudiadas, ordenadas decrecientemente según sus valores de permeabilidad al vapor de agua se ubican de la siguiente manera: **PE_{203s} > PE_{203s}Mont > PE_{203s}Talc > PE_{203s}Sep**. En sentido contrario se ordenan según la mayor barrera al vapor de agua. Las diferencias de las películas recubiertas respecto a la de PE puro van desde un 8 % para **PE_{203s}Mont** hasta un 30 % para la película de **PE_{203s}Sep**. Esta disminución en la permeabilidad al vapor en las películas recubiertas se atribuye a la modificación completa, tanto la efectuada por el tratamiento térmico durante el procesado como por el propio recubrimiento.

Tabla 7.12. Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno.

Muestra	H ₂ O [gm mil/(m ² día)]	O ₂ [cc mil/(m ² día)]
PE_{203s}	3.2±0.5	11364±4000
PE_{203s}Cal	---	6105±500
PE_{203s}Sep	2.24±0.54	6621±517
PE_{203s}Talc	2.82±0.47	
PE_{203s}Mont	2.96±0.56	

Como se explicó anteriormente, el tratamiento térmico, modifica la forma de los cristales de PE, los cuales influyen la permeabilidad, ya que actúan como sitios de interferencia al paso del gas [Krohn, et al, 1997]. Ya que todas las películas fueron sometidas al mismo tratamiento térmico, las diferencias en los valores de permeabilidad medidos entre uno y otro recubrimiento se adjudican a las características específicas de cada capa de partículas. Al contrastar los resultados de permeabilidad al vapor de agua con los de las medidas del ángulo de contacto con agua, se observa que, el orden de las películas recubiertas de hidrofobicidad (mayor ángulo) se corresponde con la más alta barrera. Particularmente, la película de **PE_{203s}Sep**, presenta el mayor valor medido del ángulo de contacto con agua y la menor permeabilidad al vapor de agua, de alrededor de un 70% del valor de la película de PE puro. El recubrimiento con sepiolita, no solo posee la menor afinidad hacia el agua según las mediciones del ángulo de contacto, sino que, además, es el recubrimiento que posee el mayor espesor.

El oxígeno es una molécula de menor tamaño que la del agua, por lo que es más fácil que difunda en espacios más pequeños. Esta es la razón por la que el PE puro no es una buena barrera al oxígeno, ya que los espacios entre las cadenas poliméricas permiten la difusión del mismo. En la **Tabla 7.12** se observa que la permeabilidad de la película **PE_{203s}Sep** es más baja que la de **PE_{203s}**, de alrededor de un 40% menor. Al igual que en el capítulo anterior²⁸, durante el análisis de la permeabilidad al oxígeno de las películas con injerto de AB, para dilucidar las causas de dicho comportamiento, se estudió además **PE_{203s}Cal**. El valor de permeabilidad al oxígeno de **PE_{203s}Cal** es muy próximo e incluso menor al de **PE_{203s}Sep**. Por lo que al igual que lo sugerido en el capítulo anterior, pareciera influir más el efecto del tratamiento térmico que conlleva un cambio en la forma y cantidad de cristales, que la propia modificación superficial.

²⁸ Capítulo 6: Injerto de Ácidos Benzoico y Salicílico. Sección 6.2.5

Las partículas de sepiolita, no se ubican de manera muy compacta en la superficie, dejando espacios vacíos, que permiten la difusión del oxígeno.

Todas las películas modificadas, mostraron una disminución en las permeabilidades a los gases de vapor de agua y oxígeno, por lo tanto un aumento y mejora en las propiedades de barrera. El análisis completo, sugiere que el tratamiento térmico tiene mayor influencia en la disminución de la permeabilidad que la misma incorporación de la capa de partículas. Los resultados de la permeabilidad al vapor de agua, parecieran indicar que las partículas de recubrimiento también influyen en la permeabilidad y que esta influencia se relaciona con las características propias de cada tipo de recubrimiento. En cambio, de los resultados de la permeabilidad al oxígeno no se pudo establecer claramente una influencia propia de las partículas del recubrimiento.

7.5 Películas multicapa

Las películas multicapa son películas “sándwich” formadas por la unión de dos o tres películas recubiertas, de modo que las partículas quedan formando una “capa” en la interface interior entre las películas que la componen y en el exterior como los recubrimientos discutidos hasta el momento, obteniendo así una funcionalidad “extra”. En la **Fig. 7.20** se muestra un esquema que sintetiza la preparación de las películas “sándwich” a partir de películas recubiertas de sepiolita y las “blanco” a partir de películas de PE, con su respectiva nomenclatura.

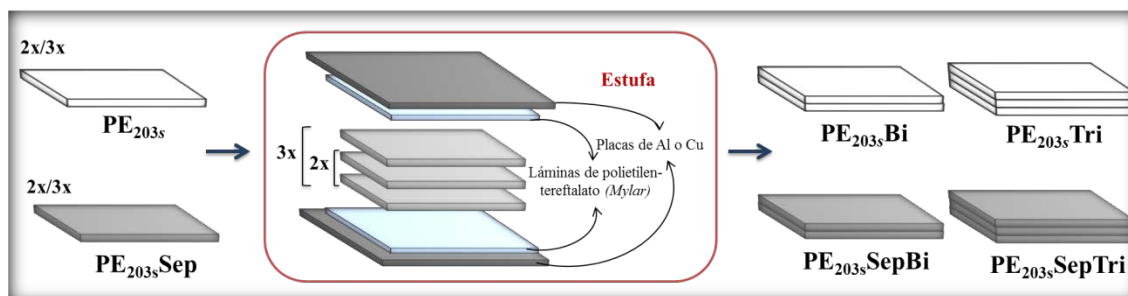


Figura7.20. Diagrama de flujo del preparado de películas multicapa.

Las ventajas de películas multicapa con partículas minerales formando “capas” radican principalmente en la gran variedad de posibilidades de utilidad que brindan y que permiten su aplicación en diversos fines. En el área de envases de alimentos, las películas multicapa se emplean principalmente con los objetivos de mejorar las propiedades de barrera, las propiedades mecánicas y también en la elaboración de envases activos [Kim, et al., 2010; Holder, et al,

2012; Ha, et al., 2001]. Teniendo en cuenta el éxito en el desempeño de los recubrimientos como material soporte de sustancias activas, el desarrollo de “películas multicapa con partículas minerales”, brindaría nuevas oportunidades a explorar en el campo de los envases activos. Por ej., permitiría obtener materiales con distintas cinéticas de liberación de agentes activos y con la posibilidad de incorporar más de un agente activo a la vez y de manera individual en cada capa. La obtención de películas multicapa con capas de partículas minerales intercaladas entre las capas de PE, se incluye en el marco de un proyecto de alcances que superan a los de esta tesis y que se completará en trabajos futuros. A continuación se presentan resultados preliminares de ensayos exploratorios de películas bi y tri capas de **PE_{203s}Sep** cuyas estructuras se esquematizan en la **Fig. 7.21**. La eficacia de la metodología empleada, para obtener las películas multicapa, radica principalmente en el éxito de la adhesión entre las películas individuales y las propiedades de barrera al oxígeno es una de las propiedades de mayor interés a mejorar en envases de alimentos de base de PE. La calidad de las películas multicapa se evalúa principalmente analizando la morfología de la interface entre las películas individuales (sepiolita-PE), observada en las micrografías obtenidas por SEM y MO, que se constata con análisis químicos, elemental (EDX) y espectroscópico (FTIR) y testeando las propiedades de barrera al oxígeno.

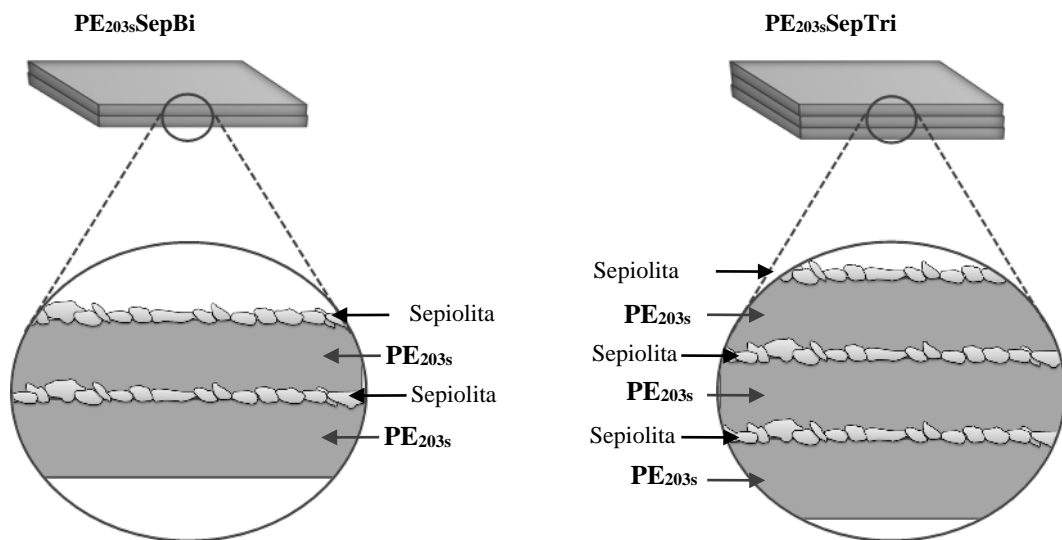


Figura 7.21. Vista esquemática ampliada de la sección transversal de **PE_{203s}SepBi** y **PE_{203s}SepTri**.

7.5.1 Análisis morfológico-elemental

El análisis morfológico planteado se enfoca hacia las interfaces entre la capa de partículas y la capa de la película de PE, a fin de estudiar si las capas logran “pegarse” y cuál es

el efecto de las partículas en la interpenetración de las moléculas superficiales que permiten ese pegado. Para ello, en la **Fig. 7.22**, se muestran las micrografías a 200x y 400x de la superficie de fractura criogénica de las películas: **PE_{203s}Bi**, **PE_{203s}SepBi** y **PE_{203s}SepTri**.

Inicialmente y a fin de validar el método de obtención de las películas se efectuó una película bicapa de sólo polietileno, **PE_{203s}Bi**. En las micrografías correspondientes no es posible detectar la ubicación concreta de la interface de unión **PE_{203s}-PE_{203s}**. lo que estaría revelando una muy buena adhesión entre las películas e interpenetración de las moléculas superficiales y por consiguiente el éxito en la metodología empleada para obtenerlas. A su vez, es importante destacar que la película bicapa conserva su espesor, es decir no se produjo la fusión completa de cada una de las capas por presión. Las originales de **PE_{203s}**, tienen alrededor de 100 μm de espesor, pero la bicapa posee un espesor cercano a la suma de ambos, 200 μm . Estas evidencias, morfología y espesor, validan el método de obtención dado que las películas se adhieren y el espesor no es afectado por parámetros de proceso como la presión y temperatura. Se determinaron así las condiciones experimentales que se usarán para el resto de las películas y que permiten y avalan el análisis comparativo.

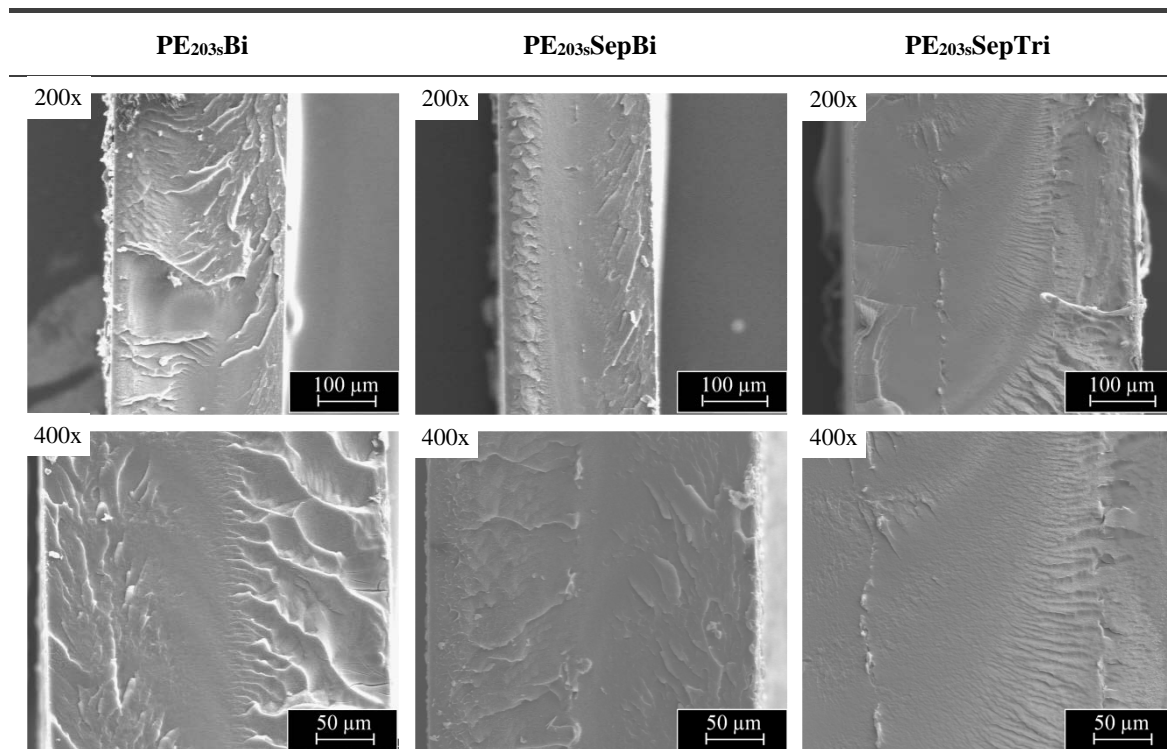


Figura 7.22. Micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de las películas Bicapa de **PE_{203s}** y Bi y Tricapa de **PE_{203s}Sep**.

Las superficies de fractura criogénica de las películas **PE_{203s}SepBi** y **PE_{203s}SepTri** exhiben, respectivamente, una y dos líneas interiores paralelas a las líneas de borde. Estas líneas corresponden a las interfaces entre el recubrimiento con sepiolita y la película de PE, las cuales se definen por la detección de las sepiolitas. Particularmente, en la magnificación a 400x de la micrografía de la película **PE_{203s}SepBi**, se detecta también la presencia de las partículas en uno de los bordes exteriores. La película de **PE_{203s}SepTri**, también presenta partículas en uno de sus bordes, sin embargo, el borde no se muestra en la figura a 400x correspondiente. En las interfaces recubrimiento-PE no se detectan espacios vacíos por huecos o aire atrapado, demostrando así la buena adhesión entre las capas, al igual que sobre las películas **PE_{203s}Bi**. También, se mantienen los espesores de las películas de partida. El espesores de la película **PE_{203s}SepBi** es de alrededor de 200 μm y el de la película **PE_{203s}SepTri** es de alrededor de 300 μm . Estos resultados indican que las mismas condiciones de procesamiento seleccionadas para las películas **PE_{203s}Bi**, se pueden aplicar exitosamente, también, a las películas multicapa con recubrimientos de sepiolita a pesar de las diferencias en el área de contacto del recubrimiento.

Para tener un acabado análisis de la interface entre capas y corroborar lo observado por SEM, se lleva a cabo un mapeo elemental EDX. Se mapea silicio y carbono ya que, caracterizan cada uno de los materiales involucrados. Así entonces, las interfaces sepiolita-PE se contrastan con los mapeos de silicio como se muestra en la **Fig. 7.23**. Las zonas de concentración de puntos de silicio en los respectivos mapeos, permiten confirmar la presencia de partículas minerales en la línea de interface. Las partículas detectadas, en especial, sobre la interface interna, observada a 860 x, parecieran encontrarse totalmente rodeadas por la matriz de PE. A su vez, es necesario resaltar que, en toda el área analizada, aún en las menores magnificaciones discutidas, no se detectan huecos que podrían ser adjudicados a desprendimientos de partículas y/o a burbujas durante el proceso de formación de las películas multicapa

Las líneas de interface, evidenciadas por la detección de partículas, en todas las imágenes analizadas, no son líneas definidas por partículas continuas sino más bien por partículas espaciadas en una trayectoria más o menos recta. La segunda fase que se detecta en las interfaces, adjudicada al material mineral, es de tamaño demasiado grande como para corresponder a partículas pequeñas o a pequeñas agrupaciones de sepiolitas, atribuyéndose a aglomerados. Si bien, el tamaño de los aglomerados es semejante al de los espesores de la capa de recubrimiento, discutido anteriormente para **PE_{203s}Sep** ($11.8 \pm 6.9 \mu\text{m}$), no se detectan aglomerados más pequeños como en **PE_{203s}Sep** (en las que se tiene mayor dispersión de datos). Aparentemente, las partículas de menor tamaño de la interface, no se detectan por encontrarse totalmente cubiertas por la matriz de PE, dominando la zona de fractura las zonas correspondientes a los aglomerados grandes, como es esperable.

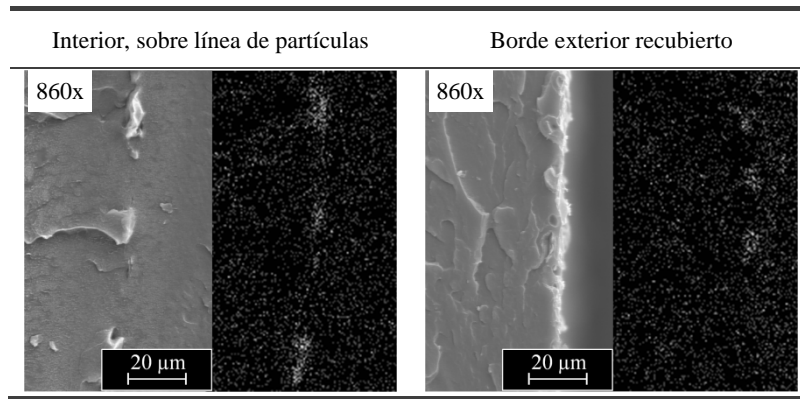


Figura 7.23. Micrografías SEM y Mapeo de Silicio (amarillo) de la superficie de fractura criogénica de las interfaces de partícula-polímero en **PE_{203s}SepBi**.

Paralelamente, las superficies transversales de las películas multicapa se observaron por MO de cortes efectuados con micrótopo. En la **Fig. 7.24** se muestran sólo las micrografías correspondientes a la película **PE_{203s}SepTri**, del corte completo y de cada una de las partes ampliadas. Las líneas de interface se detectan por zonas opacas oscuras, que definen dos líneas paralelas, una en la parte superior, otra en la inferior y ambas en la parte media. El borde recubierto pareciera ser el de arriba aunque no se puede detectar claramente, debido a la finalización irregular del corte en esta parte. Sobre las líneas internas, se observan algunas zonas con mayor continuidad de partículas que otras, en donde se observan zonas en donde no se detectan partículas. Los espesores de las capas delimitadas por las líneas de interfaces y por los bordes externos medidos sobre las imágenes de la **Fig. 7.24**, son de alrededor de 100 µm, lo mismo que se midió sobre las micrografías SEM. Estos resultados corroboran la conservación de los espesores de las películas de partida.

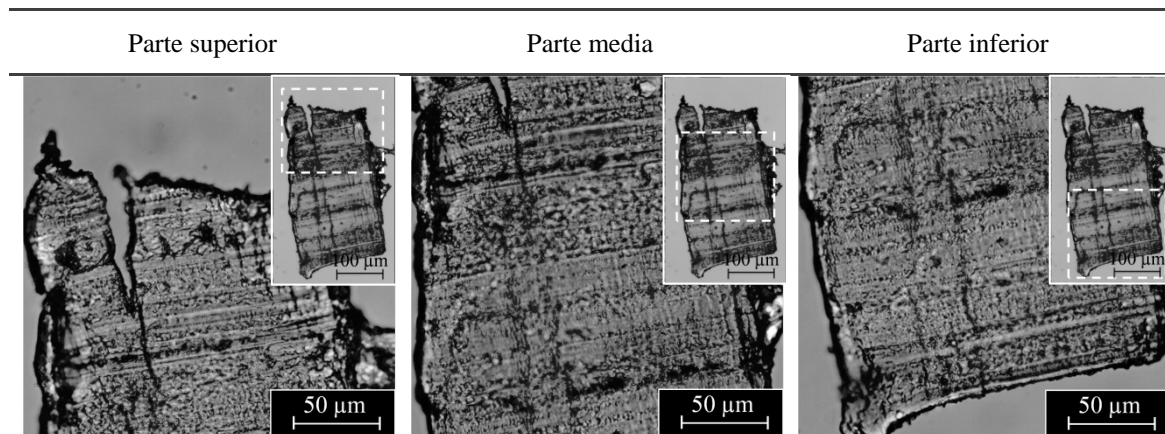


Figura 7.24. Micrografías ópticas en modo transmisión de cortes con micrótopo de **PE_{203s}SepTri**

Resumiendo, el análisis morfológico evidencia que se pueden obtener películas multicapa con intercalado de capas de nanopartículas que era el objetivo de esta prueba.

7.5.2 Análisis químico

En la **Fig. 7.25** se muestra la micrografía óptica de la película **PE_{203s}SepTri** y los espectros FTIR (Micro-FTIR) tomados en las zonas señaladas: zona de línea de partículas y zona de matriz de PE, ampliados en la zona de aparición de las bandas características de silicatos de 1800 cm^{-1} a 750 cm^{-1} y completos, comparados con los espectros de la sepiolita y del **PE_{203s}** resp.

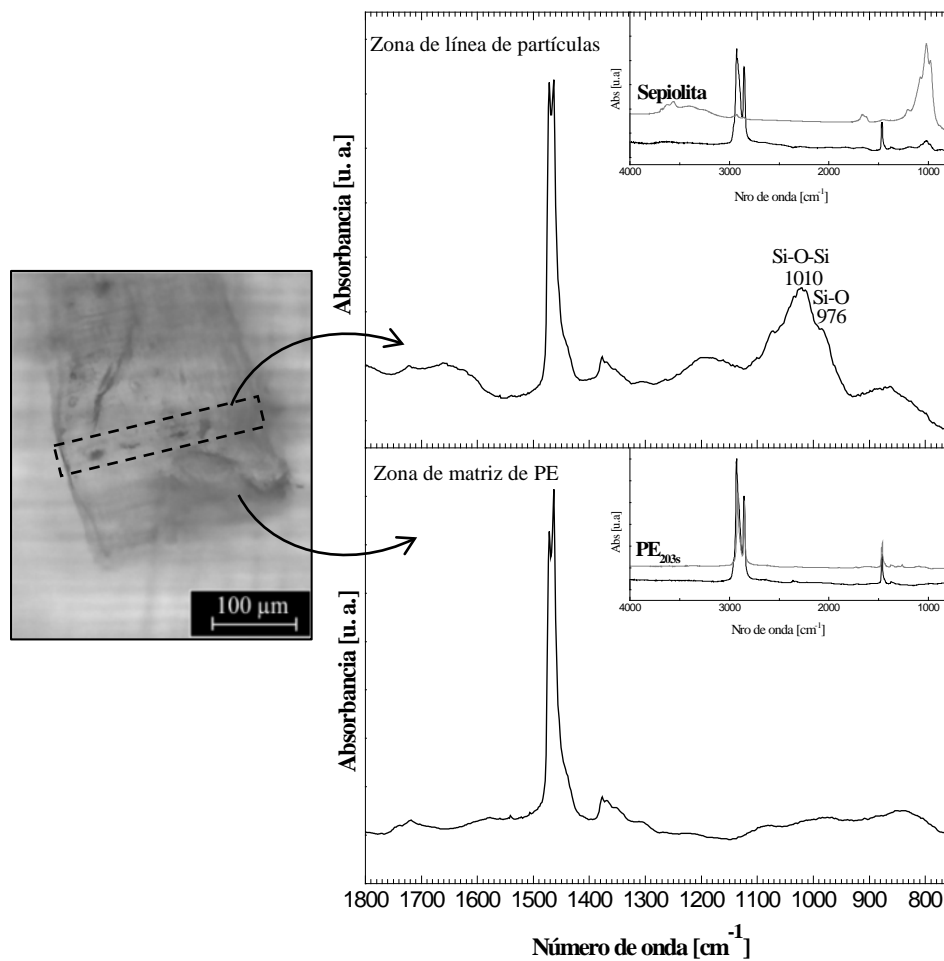


Figura 7.25. Micrografía óptica y espectros FTIR de la película **PE_{203s}SepTri**, adquiridos en las zonas señaladas: zona de línea de partículas y zona de matriz de PE, comparados con los espectros de sepiolita y de **PE_{203s}** resp.

En el espectro FTIR correspondiente a la zona de línea de partículas, se identifican claramente las bandas a 1010 cm^{-1} y 976 cm^{-1} asignadas a los enlaces Si-O y a Si-O-Si respectivamente [Beauger et al., 2013; Castillo et al., 2011; Cornejo & Hermosin, 1988; Farmer, 1974]. Estas bandas son características del espectro de sepiolita, que se muestra en el rango

completo en la esquina superior izquierda, aunque con pequeños corrimientos como se discutió anteriormente (sección 7.1.2). De esta forma se comprueba y reafirma la presencia de material mineral, sobre las zonas en donde se espera que se encuentren ubicadas las partículas, utilizando una técnica independiente más. El resto de las bandas que se detectan en el espectro, corresponden al PE. En cambio, los espectros adquiridos en la zona de matriz de PE, sólo muestran las bandas típicas del PE tal como era esperado. Al comparar este espectro con el de la película de PE_{203s} se evidencia una total reciprocidad de bandas, demostrando, además, que tienen efectos indeseables como oxidación y/o contaminación durante los experimentos involucrados en la obtención de las películas multicapa.

7.5.3 Permeabilidad a gases

Uno de los principales objetivos en el desarrollo de películas multicapa a usar en envases de alimentos es el de mejorar las propiedades de barrera a gases, incorporando capas con propiedades de alta barrera [Massey, 2003]. Particularmente, el uso de montmorillonita como material barrera en películas delgadas multicapa de sus nanocompuestos poliméricos ha mostrado muy buenos resultados en la mejora de las propiedades de barrera a oxígeno y vapor de agua [Kim, et al., 2010; Holder, et al, 2012].

En la **Tabla 7.13** se muestran los valores de la permeabilidad al oxígeno de las películas bicapas de PE (**PE_{203s}Bi**) y recubiertas con sepiolita (**PE_{203s}BiSep**). Teniendo en cuenta, que las películas multicapa, requieren más tiempo de elaboración, y por lo tanto no se pudieron obtener una gran cantidad de películas es que se eligió testear la permeabilidad a un sólo gas, oxígeno. debido a que el PE es baja barrera al oxígeno y en cambio, sería una propiedad muy deseable de incrementar. Los valores de las permeabilidades al oxígeno de **PE_{203s}Bi** y **PE_{203s}BiSep**, son muy próximos entre sí, siendo el promedio ligeramente más bajo en **PE_{203s}Bi**. En este caso, a diferencia de lo que ocurre al comparar el blanco (**PE_{203s}**) y con las películas recubiertas individuales, ambas películas **PE_{203s}Bi** y **PE_{203s}BiSep** poseen la misma historia térmica. Por lo que, este resultado, pareciera revelar una supremacía del efecto que tiene el tratamiento térmico al de la propia incorporación de las partículas en la permeabilidad de las películas multicapa. Aunque no se tiene un indicio de aumento en las propiedades de barrera a oxígeno, no se descarta totalmente que las partículas actúen como obstáculos que impidan el paso de los gases, sino que, la prevalencia del cambio de cristalinidad podría llegar a estar enmascarando este efecto. Para aclarar, el comportamiento, el análisis debería completarse con un mayor número de capas recubiertas y evaluando distintas condiciones de atomizado como concentraciones, partículas y presión de trabajo, lo que escapa al alcance de esta tesis. Vale destacar que, los antecedentes en el uso de partículas minerales en materiales multicapa no son directamente

comparables con los resultados aquí expuestos, ya que las películas se obtienen con métodos diferentes y las capas de polímero no son de PE [Kim, et al., 2010; Holder, et al, 2012].

Tabla 7.13. Permeabilidad al oxígeno de las películas bicapas.

Muestra	O ₂ [cc mil/(m ² día)]
PE_{203s}Bi	7658±700
PE_{203s}BiSep	8070±490

SUMARIO

De los resultados y discusiones anteriores respecto de la metodología de modificación superficial mediante recubrimientos por atomización directa de partículas minerales sobre las películas es importante destacar que se consiguen recubrimientos con partículas minerales nanométricas, independientemente de la partícula utilizada y de su forma, acicular o planar. A continuación se resaltan los aspectos más importantes a destacar:

Calidad del recubrimiento:

- Los recubrimientos sobre las películas resultaron homogéneos con buena adhesión, y dispersión, distribución, y disposición espacial de partículas en la superficie de las películas para todas las partículas usadas, independientemente de su forma.
- La cantidad y el tamaño de las partículas superficiales detectadas en las películas recubiertas y el espesor de recubrimiento varían de acuerdo al mineral atomizado.
- Se evidenciaron tres formas distintas de asociación entre las partículas y la matriz polimérica:
 - *Partículas “sueltas”*: grupos de partículas sólo asociadas entre sí, que tienen muy escaso o nulo contacto directo con el PE.
 - *Partículas “parcialmente incluidas”*: con una parte por debajo de la superficie y otra expuesta al exterior.
 - *Partículas “totalmente incluidas”*: que parecieran haber penetrado en el PE y estar recubiertas de polímero, localizándose debajo de la superficie de la película.
- Los recubrimientos que conservan mayor cantidad de partículas luego de los tratamientos de lavados-extracción, son aquellos en donde predominan las asociaciones partícula-matriz de tipo parcial y/o totalmente incluidas a la matriz de PE. Esta cantidad, varía según el tipo de mineral, en el siguiente orden: **PE_{203s}Talc** > **PE_{203s}Mont** > **PE_{203s}Sep**.
- La forma de las partículas es uno de los parámetros que más influencia la estructuración del recubrimiento. Mientras las partículas de sepiolita, aciculares, se acomodan de manera relativamente perpendicular a la superficie, trabándose unas con otras, las de talco y montmorillonita, laminares, se ubican predominantemente con su cara plana paralela a la superficie de las películas de PE.
- El método de recubrimiento responde al cambio de concentración de la suspensión atomizada, con menor concentración se obtienen menor cantidad de partículas sobre la superficie, manteniendo la dispersión de las mismas.

- La variación de la naturaleza del solvente, mientras estos cumplan con los requerimientos específicos del método, no evidenció una influencia determinante sobre la calidad del recubrimiento.
- Se puso de manifiesto la versatilidad del método para obtener recubrimientos con características específicas diferenciadas. Lo cual, puede lograrse manipulando las condiciones del proceso de recubrimiento, obtener películas con características diferenciadas. Por ej: variando el tipo de partícula, estas tienen distinta capacidad de penetración en la película, lo que permitiría obtener películas más o menos superficiales según sea la aplicación específica.
- La selección de las condiciones del proceso son complejas y dependen tanto de las partículas como del polímero, por lo que sólo con un acabado conocimiento y entendimiento de los fenómenos que gobiernan el proceso se las puede seleccionar y ajustar.

Efecto del recubrimiento sobre las propiedades finales:

- Todas las propiedades analizadas, que se relacionan con la capacidad “soporte” permiten concluir que las partículas minerales ejercen un muy buen efecto soporte de agentes activos:
 - *Propiedades antifúngicas:* Todas las películas recubiertas impregnadas mostraron mayor actividad antifúngica respecto a las impregnadas no recubiertas para todos los agentes activos probados.
 - *Propiedades de retención de aromas:* el recubrimiento incrementa la retención de aromas controlando la liberación del mismo y haciéndola más lenta.
- Se determinó que la hidrofiliidad de las películas recubiertas depende más de la microrugosidad que incorporan las partículas que de su propia actividad superficial. Comportamiento análogo al de los materiales super hidrófobicos.
- Todas las películas recubiertas mejoran su pintabilidad respecto a las no recubiertas. Este comportamiento depende de la forma en que se acomodan y se incluyen las partículas sobre la superficie. Comparadas con los demás recubrimientos, las partículas de talco son las que mayormente se asocian a la matriz de modo “incluidas” o “semi-incluidas”, conservándose adheridas luego de la inmersión en la solución con agua y actuando como “sitios activos” para la adsorción de pigmentos.
- Las películas recubiertas con sepiolita y talco aumentan considerablemente su turbidez por influencia de la rugosidad de la superficie y por lo tanto, se relaciona con la forma en que se acomodan las partículas. Dependiendo del uso final de las películas, el aumento de la turbidez podrá ser considerado como algo beneficioso o algo perjudicial en el material.

- La diferencia total de color respecto de la película original son pequeñas y aceptables para los fines propuestos. La menor diferencia se encuentra para las películas recubiertas con montmorillonita en tanto que la máxima diferencia corresponde a las recubiertas con sepiolita, y al igual que pasa con las medidas de turbidez, es atribuido al efecto de rugosidad superficial.
- Los cambios en las propiedades mecánicas de las películas recubiertas respecto de las de partida no se consideran perjudiciales. La rigidez se mantiene en tanto que la resistencia mecánica disminuye, en tanto que la elongación a la rotura aumenta, manteniendo la tenacidad, por lo que, estas podrían seguir usándose para la aplicación a envases. El análisis completo permite inferir que el responsable de los cambios es el efecto que produce el tratamiento térmico, y que ni el atomizado por sí mismo, el tipo de solvente o la incorporación de partículas son determinantes en la respuesta mecánica.
- Todas las películas modificadas, mostraron una disminución en las permeabilidades a los gases de vapor de agua y oxígeno, por lo tanto un aumento y mejora en las propiedades de barrera a gases, pero que parecieran ser consecuencia del tratamiento térmico y no de las partículas por sí mismas.

Películas multicapa:

- Se consiguió preparar películas bi y tricapa, homogéneas y de buena calidad, con las películas recubiertas con partículas minerales.
- La adhesión entre capas es buena independientemente de la presencia de las partículas, las interfaces entre cada película son continuas, sin espacios vacíos o “huecos” con aire atrapado.
- Los espesores de las películas de partida se mantienen después del formado de la película multicapa, lo que demuestra una buena elección de las condiciones de procesado.
- Los valores de la permeabilidad al oxígeno de las películas bicapa formadas por películas de PE recubiertas con sepiolita son similares a las de PE puro.

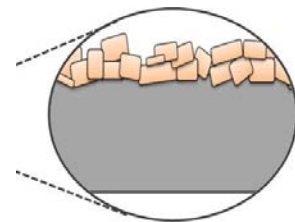
El método de recubrimiento propuesto resultó exitoso tanto para la obtención de películas recubiertas individuales como para formar multicapas y para el fin propuesto, ser vehículo de agentes activos. Este método es muy versátil dando lugar a un sin número de variantes de modificación que permiten obtener el objetivo deseado, diseñar las propiedades de la película “a medida”.

Capítulo 8

Resultados IV.

Recubrimientos con Natamicina

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de recubrimientos activos por sí mismos utilizando natamicina, (antifúngico). Se analiza y evalúa la calidad del recubrimiento, partiendo de una suspensión y de una solución, respecto de la dispersión y distribución de cristales y luego la adherencia de los cristales a la matriz polimérica. En todos los casos se evalúa conjuntamente la actividad antifúngica. Se analiza también, el efecto de la modificación en las propiedades mecánicas y de barrera de las películas con mejor calidad de recubrimiento.



Capítulo 8: Recubrimientos con Natamicina

Con el fin de facilitar la comprensión de la información incluida en este capítulo, en la **Fig. 8.1** se muestra un esquema que resume los procedimientos experimentales llevados a cabo para obtener las películas que se discuten en el mismo. Se incluye además la nomenclatura utilizada.

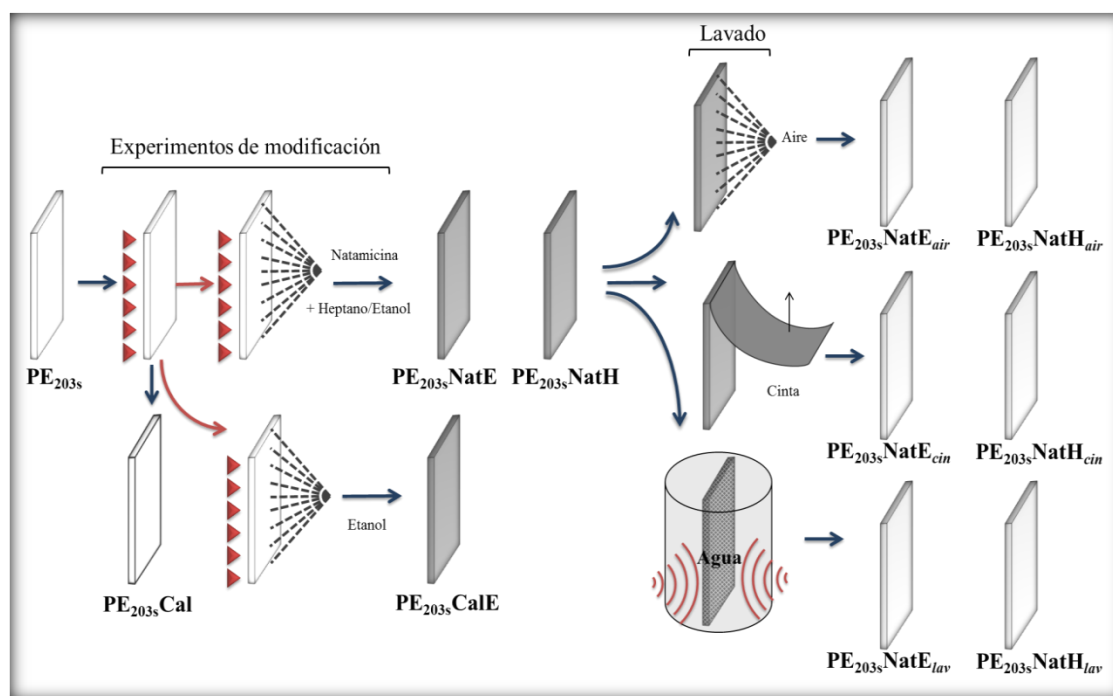


Figura 8.1 Diagrama de flujo de los métodos de recubrimiento con natamicina, incluidos los experimentos intermedios y los tratamientos de lavado.

La natamicina es un antifúngico natural, empleado mayormente en medicina para tratamientos de piel y oftálmicos, y en la industria alimentaria como conservante de alimentos directo [Atta, et al., 2012; Welsher, 2010; Davidson, et al., 2005; Stark & Tan, 2003; Brik, 1994] y/o en envases activos, principalmente en el envasado de quesos [Ture, et al., 2011; Fajardo, et al., 2010; de Oliveira, et al., 2007; Var, et al., 2006; Repts, et al., 2002; Hanusova, et al., 2010; Basilico, et al., 2001; entre otros]. En tal sentido, se seleccionó la natamicina para recubrir películas de PE con el objetivo de diseñar envases activos para quesos. Este tipo de envases podrían ser utilizados tanto en el envasado de quesos en origen y ser combinados con el envasado en atmósfera controlada y/o para aumentar el "tiempo de góndola" de los quesos envasados en supermercados, con la consecuente ventaja en higiene y economía.

Las películas se recubren con natamicina, por atomización de la misma sobre la superficie de PE ablandada por calor, de manera análoga al recubrimiento con partículas

minerales y con la misma hipótesis de trabajo: El pegado de las “partículas” proviene principalmente de la interacción de éstas con el polímero semi-fundido. Sin embargo, los fenómenos involucrados en el recubrimiento con natamicina son diferentes al de las partículas minerales tanto por las características del material como de la interacción natamicina-solvente en la mezcla de atomización. La natamicina es una sustancia de naturaleza intrínsecamente activa, que forma cristales cuyo tamaño varía de acuerdo al proceso con el que se forman. Dependiendo del solvente utilizado, esta sustancia se puede solubilizar. En tal sentido se trabajó con dos solventes de modo tal de generar mezclas de atomización de dos tipos: una, en donde se usa un solvente en el que la natamicina es insoluble: heptano, y otra, donde se utiliza un solvente en el que es parcialmente soluble, dependiendo de la concentración: etanol²⁹. Mientras que la primera de las mezclas es una suspensión similar a las obtenidas con las partículas minerales, la segunda es una solución dependiendo de las concentraciones usadas.

La natamicina utilizada es un preparado comercial de uso industrial con composición 50% natamicina/50% lactosa (porcentajes en peso). La lactosa, que también es cristalina, se comporta como excipiente, no tiene ninguna actividad destacable para este trabajo y no es soluble en ninguno de los solventes usados para la atomización, por lo que el mecanismo de incorporación a las películas y formado del recubrimiento, así como su efecto, es semejante al de partículas minerales. Por otra parte es importante tener en cuenta que la lactosa es soluble en agua y la natamicina no³⁰. Esto permite asegurar que si la película modificada es lavada con agua y quedan cristales remanentes sobre ella, estos serán de natamicina.

En la **Fig 8.2** se esquematiza la vista de sección transversal de una película recubierta que resume la idea general de las películas que se pretenden obtener. Los cristales de natamicina, incorporados o “formados in-situ” (según sean provenientes de la suspensión o de la solución), extendidos y dispersados sobre la superficie por la atomización donde se evapora el solvente, formará una “capa” sobre la superficie de la película de PE de partida, quedando adheridas a él, el resto, solo depositadas sin contacto directo al PE, quedarán adheridas solo por electricidad estática o rozamiento.

Las diferencias mencionadas entre el proceso de recubrimiento con natamicina y con partículas minerales hace aún más compleja la interacción de todos los fenómenos físicos involucrados que definen el éxito del recubrimiento. Se introducen nuevos fenómenos a analizar tales como la conservación de la actividad antifúngica en el recubrimiento, el efecto de la morfología y tamaño de los cristales en la calidad del mismo (distribución, dispersión y

²⁹ Ver Capítulo 2: Definición del Sistema de Estudio. Sección 2.3.

³⁰ Solubilidad de lactosa en agua (25 °C): 190g/l [Brittain, et al., 1991; Machado, et al., 2000; Peña, et al., 2000]
Solubilidad de natamicina en agua (25 °C): 0.03 g/l [Brik, 1981]

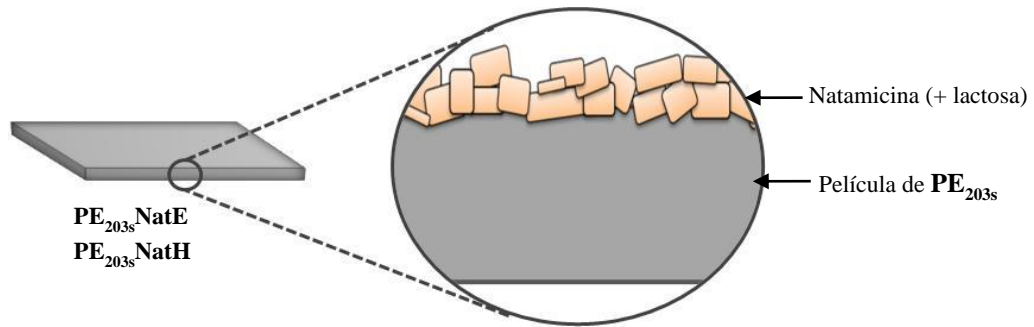


Figura 8.2. Vista esquemática ampliada de la sección transversal de una película recubierta con natamicina.

adhesión de los cristales), y la cristalización in-situ de natamicina durante la atomización de la solución con etanol. Los fenómenos de cristalización, por su parte, son los que en mayor grado de complejidad incorporan al sistema. Mientras este fenómeno puede despreciarse al atomizar la mezcla con heptano, dada la baja solubilidad de la natamicina en el mismo, sí debe ser tenido en cuenta al atomizar la mezcla con etanol, dónde en principio los cristales de lactosa actuarían como puntos de nucleación. En la **Fig. 8.3** se sintetizan los dos mecanismos de incorporación de natamicina según la naturaleza del solvente utilizado.

La actividad de la natamicina puede verse afectada durante el proceso de recubrimiento principalmente por efecto del tratamiento térmico. Sin embargo, de acuerdo a bibliografía [Brik H., 1994], tratamientos térmicos de hasta 120 °C y menores a una hora de duración, no deberían afectar la estabilidad de los cristales de natamicina ni su actividad. Durante el atomizado, el

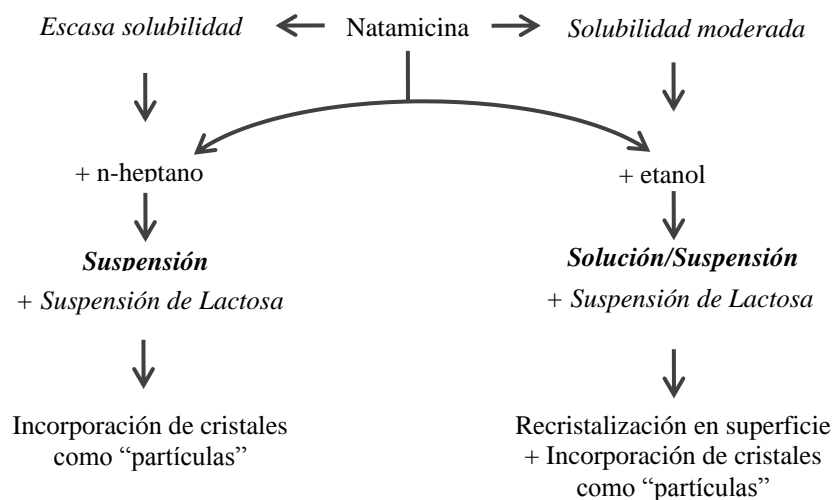


Figura 8.3. Esquema sintético de los mecanismos de incorporación de natamicina según la naturaleza del solvente utilizado.

polímero está a menos de 110 °C, pero sufre un enfriamiento súbito durante la atomización, por lo que la temperatura a la que está sometida la natamicina es menor a 110 °C y los tiempos son menores a 5 minutos, por lo que no se espera inactivación térmica de la sustancia activa o un efecto de detrimento de su actividad.

El efecto de la morfología y tamaño de los cristales es otro factor a analizar ya que en capítulo anterior se concluyó que la forma en que interaccionan las partículas y se adhieren a la matriz de PE está íntimamente ligada a esas características. Se esperan diferentes comportamientos con los dos solventes utilizados ya que, estos aspectos se definen durante la cristalización de los mismos [Brik, 1994]. La recristalización in-situ al atomizar la mezcla de natamicina/etanol, es un fenómeno dinámico que depende, entre otras cosas, del límite de solubilidad del medio en que se encuentren, de los posibles puntos de nucleación y de las velocidades de evaporación del solvente y de enfriamiento. La hipótesis antes planteada se analiza en los tres aspectos involucrados, es decir se verifica que se incorporan y forman los cristales de natamicina, que estos quedan adheridos a la superficie del PE y que son activos. La metodología de estudio fue: inicialmente se evalúa la factibilidad del recubrimiento a partir de la suspensión dado que es una situación análoga a la del recubrimiento con partículas minerales y se continúa con el método que involucra la recristalización de natamicina en la superficie de la película, para lo cual, se analiza la morfología y química superficial y se evalúa la actividad antifúngica de las películas recubiertas. Una vez analizada la incorporación superficial de la sustancia con cada uno de los sistemas, se analiza comparativamente el efecto de los distintos mecanismos de incorporación evaluando la adhesión de los cristales a la matriz y la posible influencia de la lactosa, mediante el análisis de la morfología superficial y la actividad antifúngica de las películas recubiertas, no recubiertas y extraídas. Por último, se evalúan las propiedades mecánicas y de permeabilidad de las películas recubiertas.

Para el análisis de la morfología superficial se utiliza microscopía SEM y MO, y para el análisis químico, FTIR. La actividad antifúngica se evalúa utilizando el método de difusión en agar inoculando el hongo *Aspergillus niger Sp* dado que, de bibliografía, se sabe que la natamicina es efectiva frente al mismo [Atta, et al., 2012, Pedersen, 1992]. A fin de estudiar la actividad de la droga que se utiliza en esta tesis y tener un experimento de referencia, se llevaron a cabo ensayos con la natamicina tal como fue provista. En la **Fig. 8.4** se muestra la prueba de halo de inhibición mediante el ensayo de difusión en agar. La actividad de la droga de partida es indiscutible a partir de este resultado, dónde el halo de inhibición es evidente.

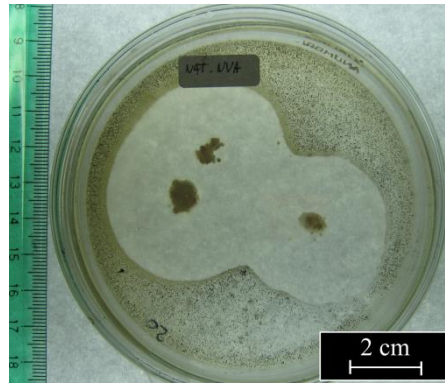


Figura 8.4. Resultados del test de inhibición de *Aspergillus niger Sp.* con natamicina (+ lactosa).

8.1. Factibilidad del recubrimiento

8.1.1. Atomizado a partir de una suspensión de natamicina en n-heptano

En la **Fig. 8.5**, se comparan micrográficas SEM de la superficie de las películas **PE_{203s}** y **PE_{203s}NatH** a 100x y 5000x. Se observa que, mientras la superficie de la película de **PE_{203s}** muestra una apariencia lisa, sobre la superficie de la película **PE_{203s}NatH** se detectan partículas dispersas en toda su superficie. Particularmente, en la micrografía a 100x correspondiente a la película recubierta se exhibe una cobertura de cristales homogéneamente dispersos en toda el área analizada. Los cristales se encuentran distribuidos de manera uniforme a nivel micrométrico, pero su dispersión es menos homogénea al mismo nivel, dejando espacios

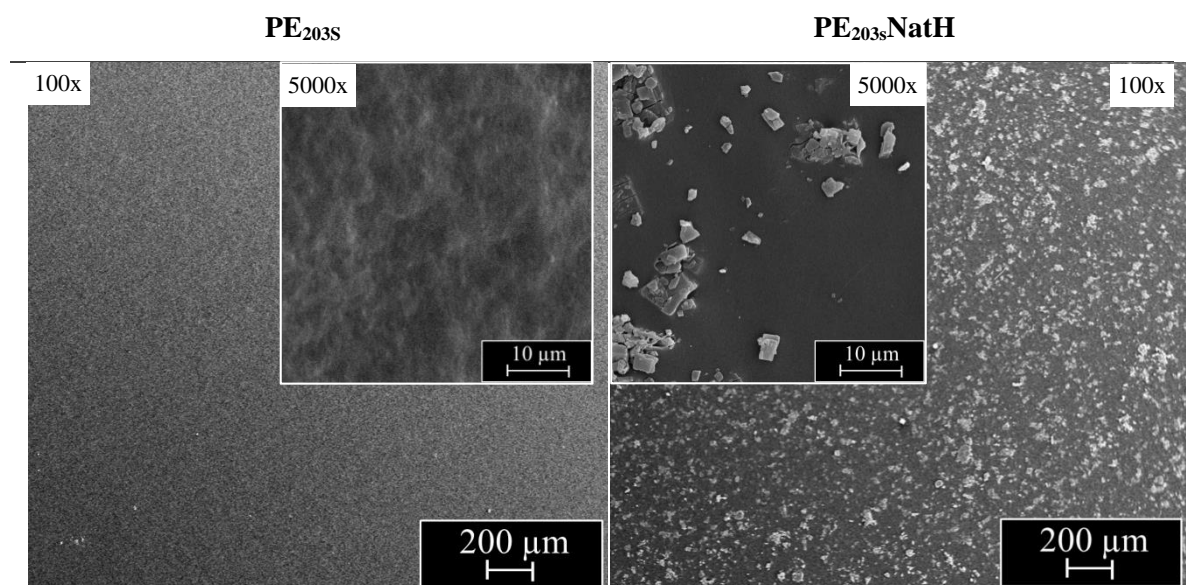


Figura 8.5. Micrográficas SEM de la superficie de las películas de PE puro y recubiertas (**PE_{203s}NatH-20mg/mL**).

micrométricos despejados mostrando un fondo liso. Teniendo en cuenta que tanto la natamicina como la lactosa son cristalinas y que la forma de estos cristales es análoga entre ellas, a partir de las micrografías SEM no se pueden detectar cuales son los cristales de una u otra especie. Vale destacar que en la bibliografía se presentan los cristales de natamicina como laminares con dos dimensiones más grandes que la tercera [Brik, 1994] y los de lactosa láminas/bloques cuyo espesor depende de las condiciones de atomizado [Harjunen et al., 2002]. En condiciones análogas a las de este trabajo, los cristales tendrían una forma muy similar entre si y esa es la razón por la cual son difíciles de detectar por esta técnica.

En primera instancia, al igual que lo observado sobre los recubrimientos con partículas minerales, parecieran detectarse tres tipos de interacciones cristal-matriz polimérica, cristales “suelos”, parcialmente inmersos y totalmente incluidos y cubiertos por una muy delgada capa de PE. Los tamaños de cristales llegan a valores de alrededor de los 5 μm .

Paralelamente, la presencia de natamicina sobre las películas recubiertas se constata químicamente mediante análisis espectroscópico. En la **Fig. 8.6**, se muestran los espectros FTIR de las películas recubiertas, **PE_{203s}NatH** y se los compara con el de la película no recubierta, **PE_{203s}** y con la natamicina. La identificación y asignación de las principales bandas de absorción en **PE_{203s}NatH**, atribuidas a la natamicina y a la matriz de PE, se lista en la **Tabla 8.1**.

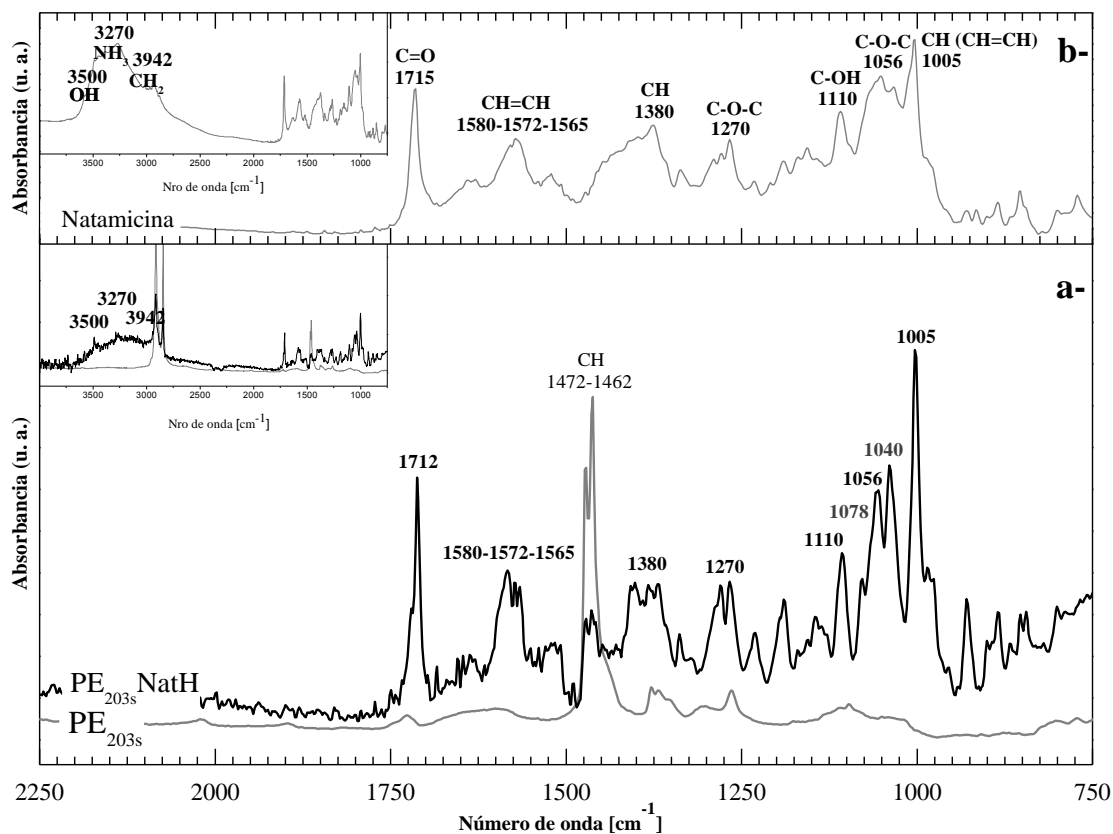


Figura 8.6. Espectros FTIR de **a- PE_{203s}Nat** y **PE_{203s}**, y **b- Natamicina**.

Tabla. 8.1. Identificación y asignación de las principales bandas de absorción de las películas recubiertas **PE_{203s}Nat**, de las películas no recubiertas (**PE_{203s}**) y de la natamicina.

Frecuencia* [cm ⁻¹]		Asignación	Referencias	
PE _{203s} NatE/H	PE _{203s} Natamicina			
3500	3500	OH vibraciones de tensión	Brick., 1994; Atta, et al., 2012	
3270	3270	NH ₃ ⁺ vibraciones de tensión N-H		
2942	2942	CH ₂ vibración de tensión		
3600-2400	3600-2400	-OH de agua		
2915	2915	CH ₂ vibración de tensión antisimétrica	Gulmine, et al., 2002	
2847	2847	CH ₂ vibración de tensión simétrica		
1712	1715	C=O de éster conjugado, lactona	Brick., 1994; Atta, et al., 2012	
1572	1572	CH=CH; COO ⁻		
1472 1462	1472 1462	CH vibraciones de deformación	Gulmine, et al., 2002	
1380	1380	CH vibraciones de tensión		
1378	1378	CH ₃ deformación simétrica	Gulmine, et al., 2002	
1306	1306	CH ₃ vibraciones de torsión antisimétricas (“twisting”)		
1270	1270	Diferentes vibraciones de tensión C-O	Brick., 1994; Atta, et al., 2012	
1110	1110			C-O-C de epoxi
1056	1056			C-OH vibraciones de tensión asimétricas
1078-1040		Lactosa (1075 cm ⁻¹ -1040 cm ⁻¹)	Solís-Oba, et al., 2011	
1005	1005	CH vibraciones de deformación en CH=CH	Brick., 1994; Atta, et al., 2012	
721-719	721-719	CH ₂ vibraciones de balanceo (“rocking”)	Gulmine, et al., 2002	

*Se resaltan en negrita las bandas adjudicadas al recubrimiento.

El espectro de la película **PE_{203s}NatH** presenta las bandas características del PE sin corrimientos aparentes y nuevas bandas de absorción que se atribuyen a la presencia de natamicina. Las mejores definidas y más intensas son, en orden decreciente de intensidad, la banda a 1005 cm⁻¹, asignada a vibraciones del grupo CH en CH=CH, la banda a 1712 cm⁻¹, asignada a los enlaces C=O de éster conjugado y la banda a 1056 cm⁻¹, asignada a los enlaces C-O-C [Brick., 1994; Atta, et al., 2012]. Otras bandas del espectro de **PE_{203s}NatH** que se corresponden con las del espectro de la natamicina son las bandas ubicadas a las frecuencias de: 3500 cm⁻¹, 3270 cm⁻¹, 2942 cm⁻¹, 1572 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1270 cm⁻¹ y 1110 cm⁻¹, cuyas

asignaciones se detallan en la **Tabla 8.1**. Por otro lado, aunque, las bandas de absorción del espectro de natamicina, se exhiben en el espectro de la película recubierta con leves corrimientos, las intensidades relativas de algunas bandas, parecieran cambiar de manera más notoria. Estas diferencias, podrían explicarse considerando que la natamicina utilizada contiene lactosa cuyo espectro presenta bandas de absorción características en las mismas zonas que la natamicina, lo que hace muy difícil distinguir un espectro del otro [Brittain, et al., 1991]. Particularmente, en el rango de 1220 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , el espectro FTIR de la lactosa, presenta dos bandas bien definidas, a 1075 cm^{-1} y 1042 cm^{-1} [Solís-Oba, et al., 2011]. El espectro de **PE_{203s}NatH**, presenta, las dos bandas vecinas a la banda a 1056 cm^{-1} , a 1075 cm^{-1} y a 1040 cm^{-1} , que muestran reciprocidad con las mencionadas de la lactosa. Estas bandas, son más difíciles de identificar en el espectro mostrado de la natamicina, ya que se encuentran solapadas.

El efecto de la variación de la concentración de natamicina atomizada con heptano en la morfología superficial y en la actividad antifúngica de las películas recubiertas es de suma importancia para elegir las condiciones del tratamiento. Se analiza la morfología final por MO y el poder antifúngico con ensayo de difusión en agar frente a *Aspergillus niger Sp.*, de ocho películas recubiertas con distintas concentraciones de natamicina, las que se comparan con la película blanco. Respecto de las concentraciones de atomizado, las mismas van desde 0.15 mg/mL (0.01 mg/cm^2) hasta 5 mg/mL (0.44 mg/cm^2) en base de natamicina/lactos³¹a. La elección del rango de concentraciones de natamicina se realizó basándose en el trabajo de Türe, et al, [2011], las cuales también se basan en una natamicina comercial de igual composición que la utilizada en esta tesis. En ese trabajo se analizan el efecto en la acción antifúngica de la incorporación de natamicina en biopolímeros obtenidos a partir de gluten o metilcelulosa, frente a *Aspergillus niger*. La menor concentración del rango seleccionado es próxima a la concentración mínima inhibitoria (CMI) (0.015 mg/cm^2), mientras que la mayor supera la máxima usada por Türe.

En la **Fig.8.7** se muestran las micrografías ópticas de la superficie de la película de PE puro (blanco) y de las recubiertas, a las concentraciones especificadas. Mientras que la superficie de la película “blanco” se observa lisa y homogénea, las superficies de todas las películas recubiertas, muestran cristales de natamicina dispersos en toda el área analizada. La cantidad de cristales detectados en la superficie disminuye a medida que disminuye la concentración de natamicina atomizada, como es esperable. El “fondo” de las superficies recubiertas, se continúa detectando liso y claro, como se pudo apreciar anteriormente en las micrografías de la **Fig.8.5**. También, se observa una leve tendencia de aumento del tamaño de los cristales con el aumento de la concentración de natamicina.

³¹ Las concentraciones por área se calcularon considerando que la cantidad total atomizada sobre el área total atomizada.

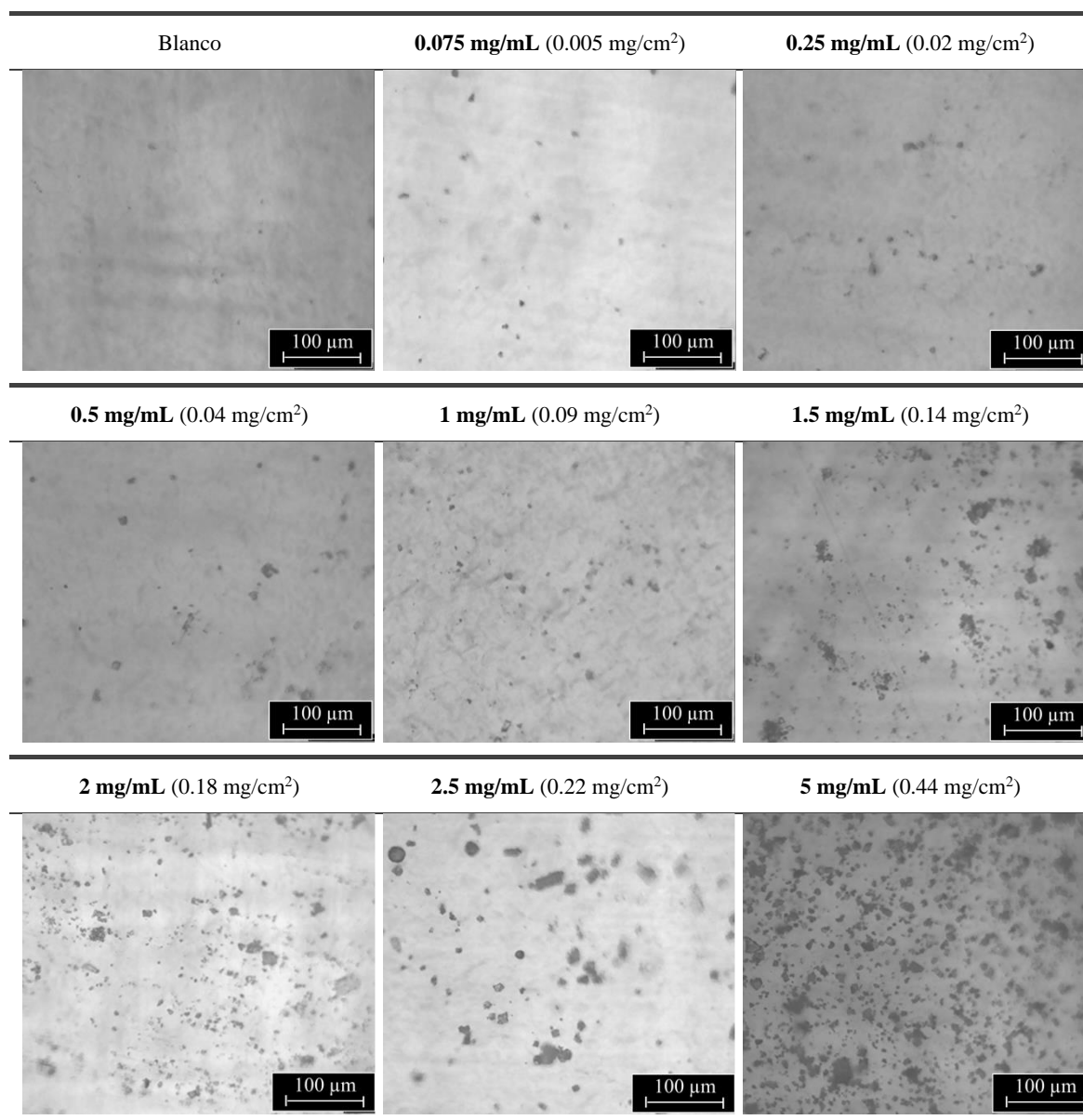


Figura 8.7. Micrografías ópticas de la superficie de las películas blanco y recubiertas ($PE_{203s}NatH$) variando la concentración de natamicina desde 0.15 mg/mL hasta 5 mg/mL.

La variación de la eficacia antifúngica con la concentración de natamicina atomizada en las películas recubiertas se analiza con el test de difusión en agar. Los resultados, a los 4 días de incubación, se presentan en la **Fig. 8.8** comparativamente con el PE puro (PE_{203s}). Todas las películas recubiertas presentan halo de inhibición, en tanto que las películas de PE_{203s} no inhiben al hongo, tal se ha mostrado y discutido en los capítulos anteriores. Se observa que el tamaño de los halos aumenta con la cantidad de natamicina atomizada tendiendo a un valor constante a partir de 2 mg/mL. Este resultado está indicando que en las tres últimas concentraciones usadas (2 mg/mL, 2.5 mg/mL y 5 mg/mL) se está superando la capacidad

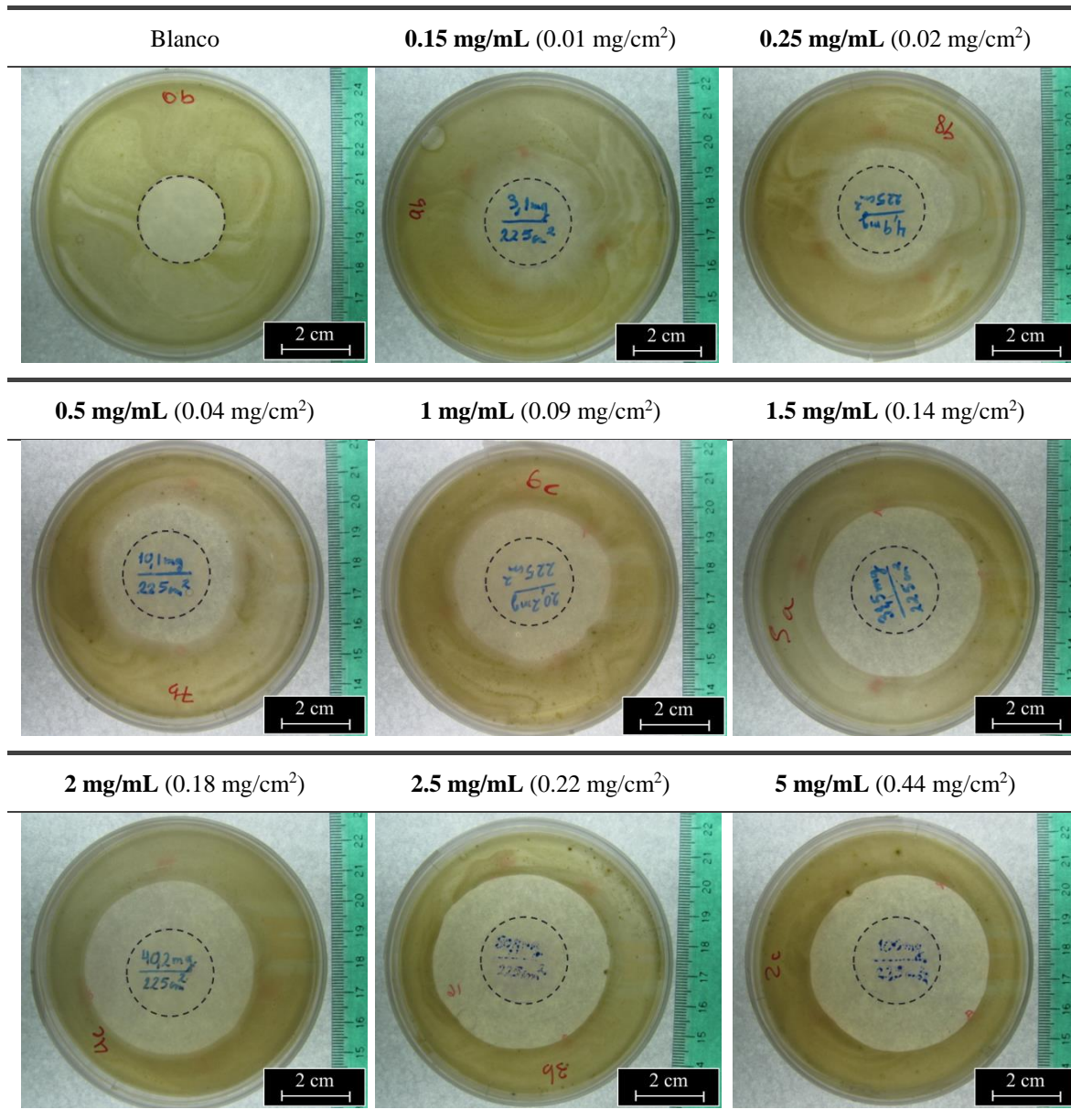


Figura 8.8. Resultados del test de difusión en agar a los 4 días de incubación con *Aspergillus niger* sp de las películas blanco y recubiertas (PE_{203s}NatH) variando la concentración de natamicina desde 0.15 mg/mL hasta 5 mg/mL.

máxima de inhibición para este tiempo. Este tipo de análisis permite definir la concentración óptima para no tener un exceso de natamicina atomizada.

Por otro lado, en las mismas fotografías (**Fig. 8.8**) se observa que los bordes de los halos de inhibición se presentan “difusos”, con una zona más oscura que la cercana a la película “libre de crecimiento fúngico” pero más clara que el resto del cultivo de la placa. Este efecto evidencia el avance del crecimiento fúngico en el tiempo con la consecuente disminución del tamaño del halo de inhibición, debido a la pérdida de efectividad antifúngica de la natamicina con el tiempo. Vale aclarar que las medidas del diámetro se toman sobre el perímetro circular interno,

delimitado por la interface entre la zona libre de hongo y el crecimiento más reciente, siendo éste el que varía con el tiempo. Estos resultados muestran que la atomización de suspensiones de natamicina en heptano permite obtener películas con actividad antifúngica cuyo poder depende de la concentración superficial de natamicina hasta un valor límite. Además se verifica la conservación de la actividad antifúngica de la natamicina luego del recubrimiento indicando que el proceso de atomizado y la presencia de lactosa no perjudican el poder activo de la misma.

La respuesta de la actividad antifúngica en el tiempo es fundamental para la aplicación real de las películas recubiertas. Esta actividad se verificó para distintas concentraciones y a distintos tiempos, a través de las medidas del halo de inhibición desde el día 2 hasta el día 20 de la incubación con el hongo. En la **Fig. 8.9.** se grafica la variación del diámetro del halo de inhibición en función de la concentración de natamicina atomizada, a los 2, 6, 9 y 20 días desde la incubación con *Aspergillus niger Sp.* Se observa una tendencia de disminución del diámetro del halo de inhibición con la disminución de la concentración de natamicina atomizada y con el aumento del tiempo desde el inicio del test de difusión en agar. Hasta el día 9, todas las películas recubiertas estudiadas, muestran actividad antifúngica, evidenciada por la presencia de halo de inhibición. En tanto que, en el día 20, no se detecta halo de inhibición en las películas recubiertas con concentraciones inferiores a 0.07 mg/cm^2 , permaneciendo activas, solo las películas recubiertas con concentraciones de natamicina igual o superior a esta. La CMI, según estos resultados, para el día 20 es de entre los 0.14 mg/cm^2 y 0.09 mg/cm^2 , en tanto que hasta el día 9 la CMI es inferior a los 0.01 mg/cm^2 , valor más cercano a lo publicado por Türe, et al, [2008], quienes informan una CMI de entre 0.015 mg/cm^2 y 0.01 mg/cm^2 medida a los 3 días de incubación con *Aspergillus niger*. Nilson, et al. [1975], estudiaron el efecto del agregado de natamicina en la vida útil de queso inoculado con *A. Niger*, encontrando, también, preservación de la actividad antifúngica de hasta los 20 días (en quesos almacenados a $4.4 \text{ }^\circ\text{C}$). A su vez, mantener la natamicina en forma sólida, es una ventaja en cuanto a su estabilidad, mayor en el sólido que en solución o suspensión [Brik , 1994].

La disminución del diámetro del halo de inhibición con la disminución de la concentración de natamicina, varía de manera más gradual en las mediciones del día 2 respecto de los demás, mientras que la variación más abrupta se observa para el día 6. Las mediciones de a las concentraciones en el rango de 0.44 mg/cm^2 a 0.14 mg/cm^2 , son las que presentan menos variaciones entre sí, en las mediciones de los días 2, 6 y 9, a su vez, parecieran detectarse dos pares más semejantes entre sí: las concentraciones de 0.44 mg/cm^2 y 0.22 mg/cm^2 y las concentraciones de 0.18 mg/cm^2 y 0.14 mg/cm^2 . En tanto que, a partir de la concentración de 0.09 mg/cm^2 en adelante los cambios son mayores.

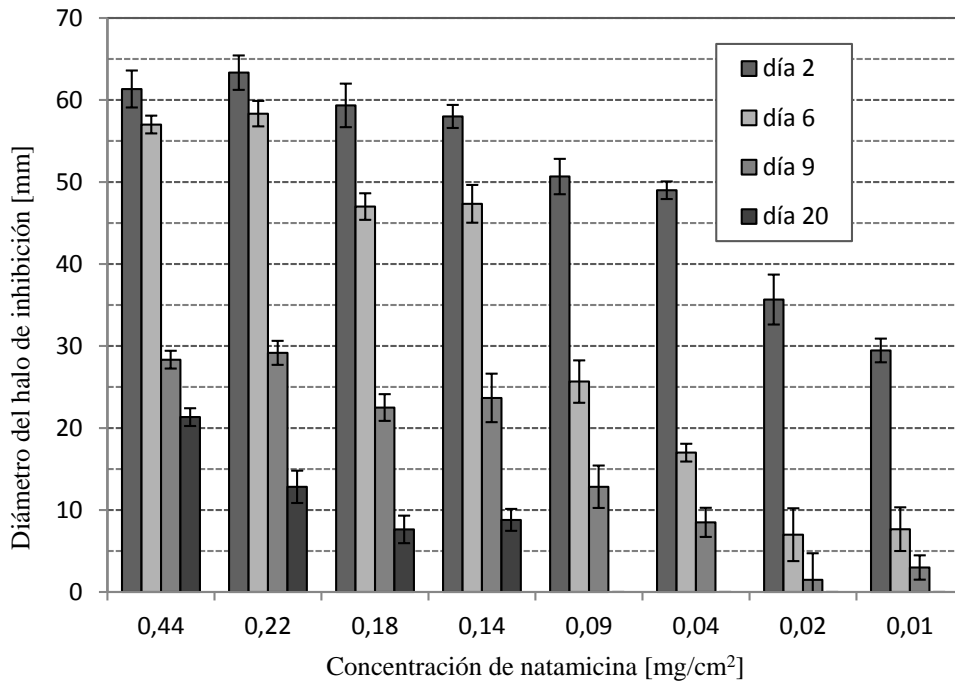


Figura 8.9. Variación del diámetro del halo de inhibición en función de la concentración de natamicina, medidos a distintos días de incubación con *Aspergillus niger Sp.*

En el segundo día, los valores de los diámetros del halo de inhibición de las películas recubiertas a las concentraciones de 0.44 mg/cm² y 0.22 mg/cm² son superiores a los 60 mm, a las concentraciones de 0.18 mg/cm² y 0.14 mg/cm² son superiores a los 55 mm, a las concentraciones de 0.09 mg/cm² y a 0.04 mg/cm² son superiores a los 45 mm, a la concentración de 0.02 mg/cm², superior a 30 mm y a la menor concentración, 0.01 mg/cm², es superior a los 25 mm. En el sexto día, la tendencia es similar, disminuyendo los valores del diámetro del halo de inhibición respecto al segundo día en una magnitud semejante a un corrimiento hacia concentraciones menores. Así se tiene: para las concentraciones de 0.44 mg/cm² y 0.22 mg/cm² valores superiores a los 55 mm, para las concentraciones de 0.18 mg/cm² y 0.14 mg/cm², valores superiores a los 45 mm, para la concentración de 0.09 mg/cm² valores superiores a los 20 mm, para la concentración de 0.04 mg/cm² valores superiores a los 15 mm y finalmente para las menores concentraciones: 0.02 mg/cm² y 0.01 mg/cm² valores superiores a los 5 mm. En las medidas del halo de inhibición del día 9, se observa que, las películas recubiertas a las concentraciones de 0.44 mg/cm² y 0.22 mg/cm² presentan valores por encima de los 25 mm y a las de 0.18 mg/cm² y 0.14 mg/cm², presentan valores por encima de los 20 mm. Mientras que a la concentración de 0.09 mg/cm², los valores del diámetro del halo de inhibición se ubican por debajo de los 10 mm y a las dos concentraciones menores (0.02 mg/cm² y 0.01 mg/cm²), los valores son menores a los 5 mm. Los valores promedios del diámetro del halo de inhibición de las películas recubiertas con

concentraciones de natamicina entre los 0.44 mg/cm^2 y 0.14 mg/cm^2 , son los que presentan menos variaciones entre sí, en las mediciones de los días 2, 6 y 9. En tanto que, las medidas correspondientes al día 20 muestran que, para las dos concentraciones mayores de natamicina (0.44 mg/cm^2 y 0.22 mg/cm^2), los diámetros del halo de inhibición superan los 10mm, para las concentraciones de 0.18 mg/cm^2 y 0.14 mg/cm^2 los diámetros son menores y las concentraciones desde 0.09 mg/cm^2 a menores no presentan halo de inhibición. Estas comparaciones, ponen en evidencia la fuerte influencia de la concentración de natamicina en el tamaño del halo de inhibición medido durante el test de difusión en agar.

La comparación de los valores del diámetro del halo de inhibición medidos a los distintos días, para una misma concentración de natamicina permite relacionar el efecto de la concentración en la velocidad de pérdida de actividad antifúngica de las películas recubiertas con el tiempo. Para las medidas correspondientes a las concentraciones de 0.44 mg/cm^2 y 0.22 mg/cm^2 , la mayor pérdida de actividad se evidencia entre los días 6 y 9, con una disminución de alrededor del 50 %, para las concentraciones de 0.18 mg/cm^2 y 0.14 mg/cm^2 , se evidencian 2 grandes “saltos”, uno entre los días 6 y 9 y otro entre los días 9 y 20, ambos, con una disminución también de alrededor del 50 %, mientras que para las concentraciones de 0.09 mg/cm^2 y menores, las mayores diferencias se detectan entre los días 2 y 6. Estos resultados, sugieren una tendencia de aumento de la velocidad de pérdida de actividad con la disminución de la concentración de natamicina atomizada. Es importante notar que a bajos tiempos, (menores de 9 días) los halos de inhibición para las concentraciones mayores de natamicina bajan en igual magnitud, sin embargo a altos tiempos (20 días) la caída es mayor cuanto menor es la concentración. Esto pone en evidencia que, aunque para tiempos pequeños se tenga una concentración óptima de natamicina a partir de la cual los efectos son similares, dependiendo de la durabilidad estimada para la película, esa concentración deberá ser ajustada.

Las pruebas con el hongo se llevaron a cabo inicialmente en veinte días porque es el tiempo de vida medio de un queso duro en góndola de supermercado y supera el de un queso blando. Teniendo en cuenta que una de las aplicaciones a la que se dirige este desarrollo, que es el incremento de vida en góndola en supermercado de quesos frescos y que estos se exhiben en frío (4°C), las películas recubiertas son aptas para conservar el queso al menos 20 días, el doble de lo que se conserva actualmente.

8.1.2 Atomizado a partir de una solución-suspensión de natamicina en etanol

Al igual que en el caso anterior, con el fin de conocer las características morfológicas del recubrimiento, en la **Fig. 8.10**, se comparan micrografías SEM de la superficie de las películas de PE de partida con las recubiertas (**PE_{203s}** y **PE_{203s}NatE** a 100x y 5000x). La superficie de la película de **PE_{203s}NatE** contrasta notoriamente con la de **PE_{203s}**, por la presencia de una gran cantidad de cristales dispersos. La cobertura es homogénea a nivel micrométrico, presentando una distribución y dispersión más homogéneas. En los mayores acercamientos se nota una “aglomeración” de partículas y espacios sin ellas, sin embargo la zona “libre” de cristales es menor que cuando se utiliza heptano como solvente. Algunos de los cristales parecieran netamente superficiales y no estar adheridos a la matriz, otros parcialmente inmersos.

La cristalización de natamicina a partir de soluciones acuosas de alcoholes inferiores produce cristales de trihidratos, en forma de láminas rectangulares delgadas [Brik, 1994]. La solución inicial contiene lactosa en suspensión dado que esta no se disuelve en etanol. Así entonces durante el atomizado de natamicina sobre las películas de **PE_{203s}**, se produce la evaporación del disolvente, la deposición de los cristales de lactosa y sobre ellos comienza a cristalizar la natamicina cuando se alcanzan los límites de sus solubilidad. Por lo que, los límites de solubilidad son uno de los factores que influyen sobre las características del cristal a obtener, además de que los cristales de lactosa hacen las veces de puntos de nucleación para la cristalización. El tamaño de los cristales formados, depende fuertemente de la velocidad de cristalización, que se ve modificada por la velocidad de evaporación del solvente. Los tamaños

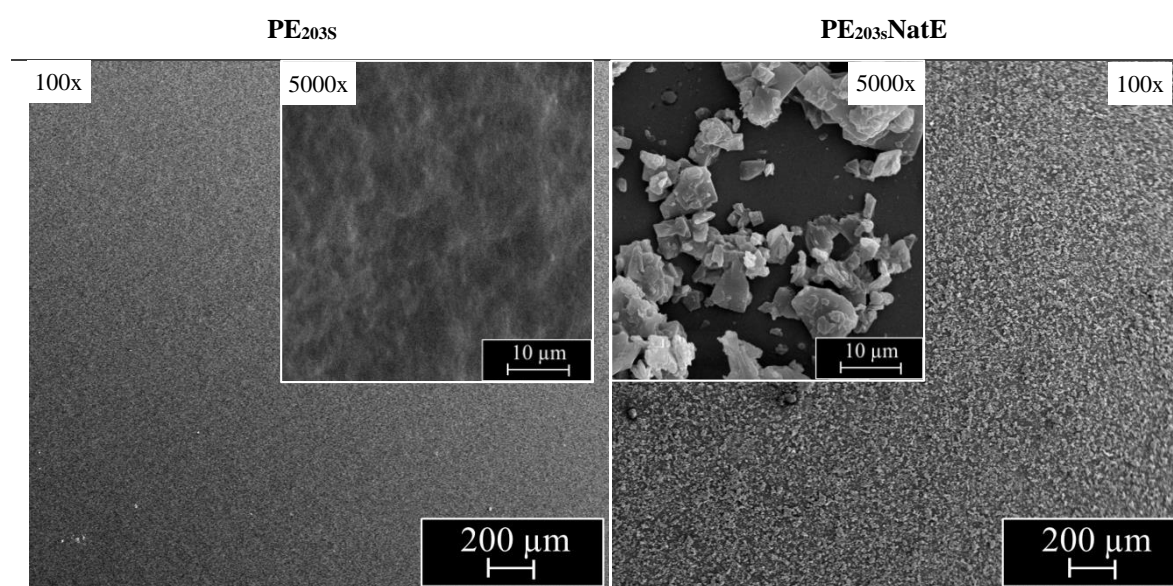


Figura 8.10. Micrografías SEM de la superficie de las películas de PE puro y recubiertas (**PE_{203s}NatH-20mg/mL**).

de los cristales observados en las micrografías, llegan hasta valores próximos a los 10 μm , siendo menores a los observados cuando se usa heptano como solvente.

Al comparar estas imágenes SEM (**Fig. 8.10**) con las anteriores de **PE_{203s}NatH** (**Fig. 8.5**), las diferencias son notorias no solo en el tamaño y forma de los cristales, sino también en el área cubierta, siendo mayor la cobertura en **PE_{203s}NatE**. Teniendo en cuenta que, a diferencia del atomizado de una suspensión, en **PE_{203s}NatE** se producen los fenómenos de cristalización y/o recristalización, el atomizado, al esparcir la natamicina sobre la superficie de la película, genera numerosos núcleos de crecimiento de cristales por efecto de “lluvia de natamicina”, causando una cobertura de mayor homogeneidad. Los cristales, parecen haber crecido en forma laminar con láminas paralelas a la superficie, confirmando la hipótesis del crecimiento a partir de las partículas de lactosa.

En la **Fig.8.11** se muestran los espectros FTIR de las películas recubiertas **PE_{203s}NatE** y se los compara con el de la película de **PE_{203s}** y con la natamicina. Los resultados son muy similares a los obtenidos para las películas **PE_{203s}NatH**, constatando por análisis químico la presencia de natamicina en las películas recubiertas. Con respecto a la lactosa, es válido destacar

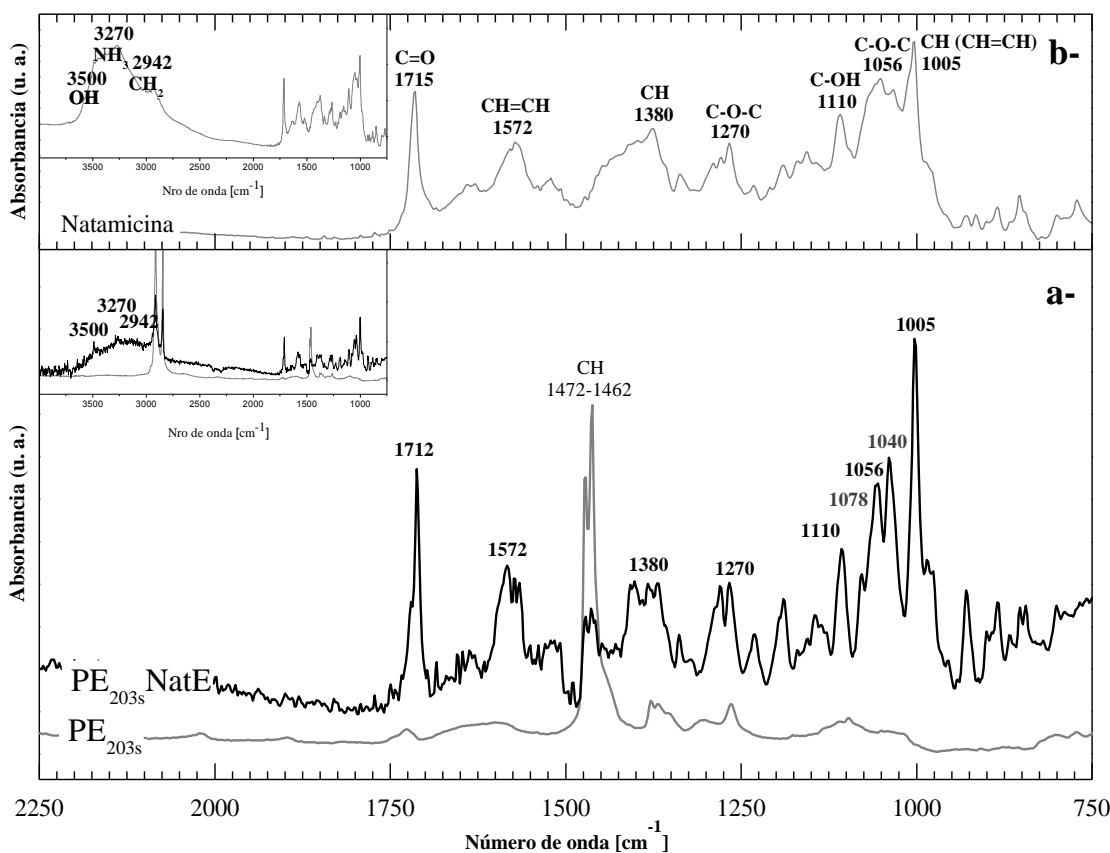


Figura 8.11. Espectros FTIR de a- **PE_{203s}NatE** y **PE_{203s}** y b- natamicina.

que tanto en los espectros de **PE_{203s}NatE** como en los de **PE_{203s}NatH** se detectó su banda característica a 1078-1040 cm^{-1} [Solís-Oba, et al., 2011], se sugiere entonces, que la lactosa presente en la natamicina original responde de manera similar al atomizado independientemente del solvente utilizado, lo que es esperable dado que esta sustancia es muy poco soluble tanto en etanol como en heptano [Brittain, et al., 1991b]. La asignación de las bandas de absorción se detalla en la **Tabla 8.1**, mostrada anteriormente para las películas **PE_{203s}NatE**.

A fin de verificar la sensibilidad del método de recubrimiento a la variación de la cantidad de natamicina atomizada, utilizando como solvente etanol, se analizan las superficies a dos concentraciones totales (0.15 mg/mL y 5 mg/mL). En la **Fig. 8.12** se muestran las respectivas micrografías ópticas, tomadas en modo reflexión. Como es esperable, se observa una tendencia de disminución de cristales en la superficie, de acuerdo a la cantidad de natamicina atomizada, con una buena distribución de cristales en toda el área analizada.

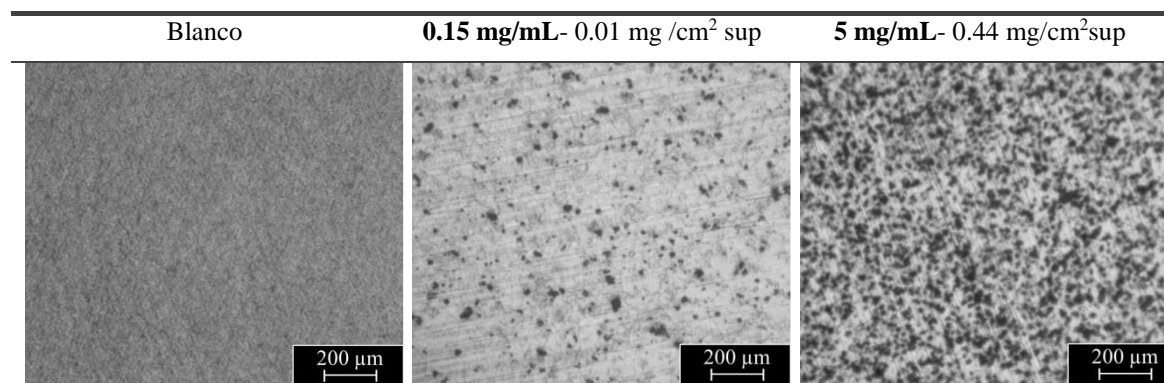


Figura 8.12. Micrografías ópticas en modo reflexión de la superficie de las películas blanco y recubiertas atomizadas con etanol (H) con dos cantidades de natamicina: 0.15 mg/mL y 5 mg/mL.

La conservación de la actividad antifúngica de las películas **PE_{203s}NatE**, se evaluó siguiendo el mismo método de difusión en agar e inóculo de *Aspergillus niger Sp.* En la **Fig. 8.13** se muestra el resultado del experimento de la prueba sobre las películas recubierta (**PE_{203s}NatE-20mg/mL**) y de PE puro (**PE_{203s}**) en una misma placa de Petri. Se observa, la respuesta antifúngica de las películas recubiertas evidenciado por el halo de inhibición, en tanto que las películas de **PE_{203s}** no presentan halo.

De esta forma, se verifica la conservación de la actividad antifúngica de la natamicina en el recubrimiento utilizando un etanol como solvente. Se observa también que, los halos de inhibición de las películas **PE_{203s}NatE**, son muy semejantes entre sí, mostrando una buena repetitividad en los resultados. Este comportamiento ratifica la homogeneidad de los recubrimientos, tal y como se observó al inspeccionar las micrografías superficiales.

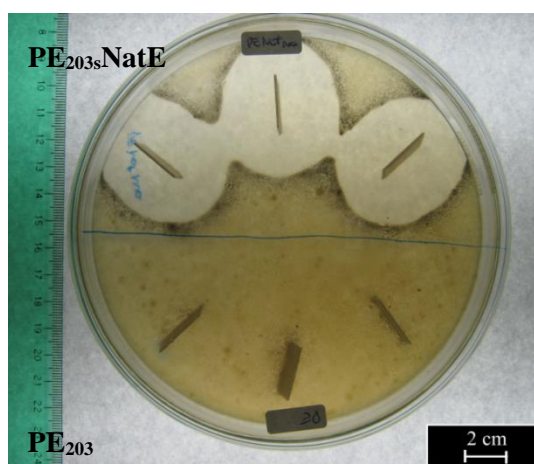


Figura 8.13. Fotos de los resultados del test de difusión en agar con inóculo *Aspergillus niger sp.* de las películas **PE_{203s}NatE-20mg/mL** y **PE_{203s}**.

8.2 Análisis de la adherencia

A fin de investigar sobre la naturaleza e intensidad de la fuerza y el modo de unión de los cristales de natamicina con la superficie de la matriz de PE, las películas recubiertas se han sometido a distintos “procesos de lavado” o “pruebas de adherencia”. Se simulan situaciones desfavorables, abrasivas, agresivas al recubrimiento, que provocarían el desprendimiento de las partículas superficiales si estas no se encuentran fuertemente unidas a la matriz de PE. Los tratamientos efectuados y la caracterización efectuada es análoga a la efectuada en el capítulo anterior durante el análisis de las películas recubiertas con partículas minerales. Se efectúa un estudio comparativo entre las películas sometidas a los procesos de lavado con aire a presión y agua en ultrasonido y las originales. Se efectúa un análisis morfológico a partir de micrografías ópticas que se completa con estudios morfológicos más “cercaños” (SEM) y finaliza con el más conclusivo de todos respecto de la presencia de natamicina remanente.

En la **Fig.8.14** se presenta una selección de micrografías ópticas en modo reflexión de la superficie de las películas de **PE_{203s}**, de las películas recubiertas utilizando ambos solventes vehículo: etanol **PE_{203s}NatE** y heptano **PE_{203s}NatH**; y las sometidas a los lavados con aire a presión: **PE_{203s}NatE_{air}**, **PE_{203s}NatH_{air}** y agua en ultrasonido: **PE_{203s}NatE_{lav}**, **PE_{203s}NatH_{lav}**. La superficie de todas las películas recubiertas, aún las sometidas a los lavados, exhiben partículas diseminadas por toda el área analizada. En tanto que, la superficie de la película de partida, **PE_{203s}**, se presenta homogénea, lisa y como se espera, sin partículas en su superficie. Entre las películas recubiertas (**PE_{203s}NatE** y **PE_{203s}NatH**) y recubiertas sometidas al tratamiento de lavado con aire a presión, (identificadas con el subíndice “*air*”: **PE_{203s}NatE_{air}** y **PE_{203s}NatH_{air}**) no se observan diferencias considerables. Únicamente en las películas lavadas con agua y

ultrasonido, ($PE_{203s}NatE_{lav}$ y $PE_{203s}NatH_{lav}$) se observa una disminución de las partículas superficiales respecto a las no lavadas. No obstante, aparentemente, los cristales permanecerían unidos a la superficie aún después de los lavados más severos, revelando así, una adhesión satisfactoria con la matriz de PE.

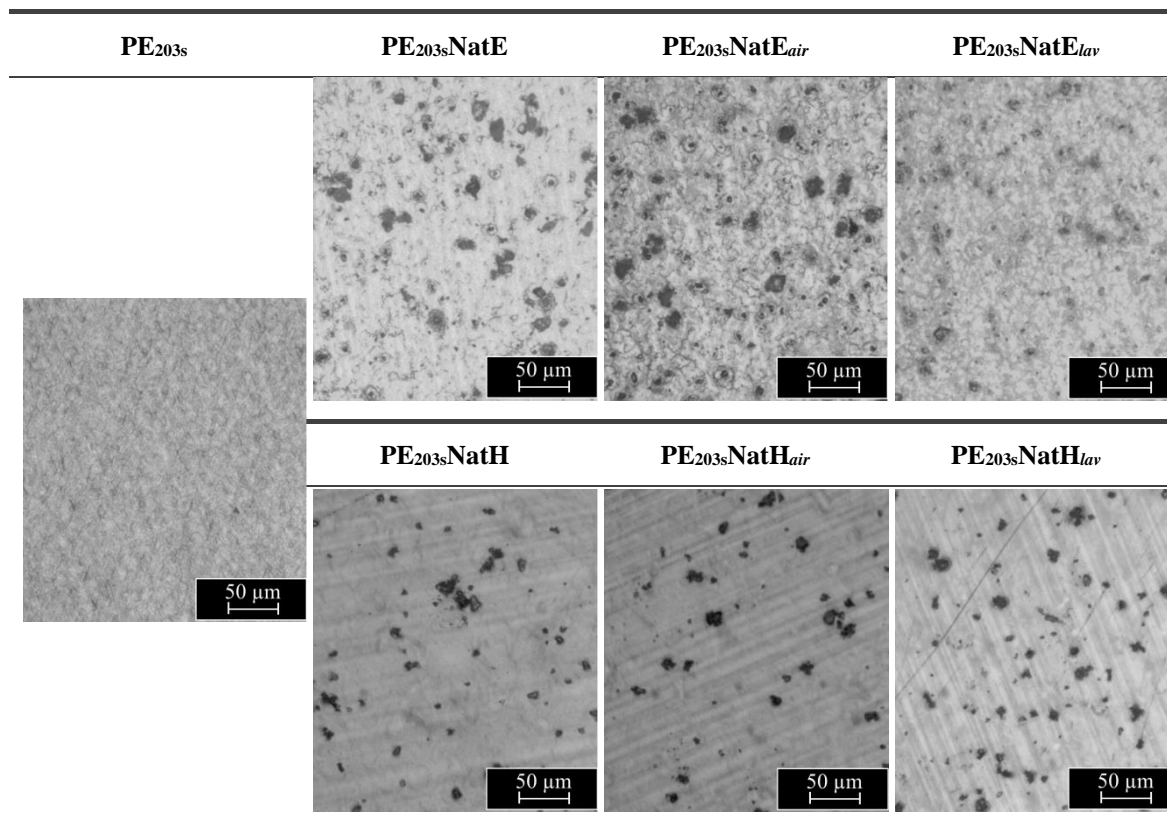


Figura 8.14. Micrografías ópticas en modo reflexión de la superficie de las películas de PE blanco, recubiertas con **natamicina** (5mg/mL) pre y post lavados utilizando etanol (E) o heptano (H).

Dado que el tratamiento con aire a presión es el menos severo de los lavados, y a que no se detectaron cambios considerables en la morfología superficial es que se decidió no profundizar en el análisis de la respuesta de las películas recubiertas a este tratamiento. En cambio, se lo reemplaza por un método que utiliza una cinta adhesiva como medio abrasivo. Este método es análogo a las normas estandarizadas para la evaluación de la adherencia de recubrimientos [ASTM-D 3359-02, 2002]. Vale aclarar que, el tratamiento con agua y ultrasonido afecta el recubrimiento por acción mecánica y solubilización de los cristales de lactosa, en tanto que el método de la cinta “arranca” mecánicamente las partículas que no están bien adheridas a la película. Así entonces, los cristales remanentes en la superficie de las películas lavadas corresponden solamente a natamicina, en tanto que las que quedan pegadas

luego del “arrancado” con la cinta, no puede asegurarse de que especie son. El análisis comparativo se hace también más exhaustivo, utilizando SEM para observar la morfología superficial. Las micrografías SEM de la superficie frontal de las películas de PE blanco (PE_{203s}), de las recubiertas con natamicina, utilizando como solvente etanol ($\text{PE}_{203s}\text{NatE}$) o heptano ($\text{PE}_{203s}\text{NatH}$) y las mismas, luego del ensayo con cinta adhesiva ($\text{PE}_{203s}\text{NatE}_{cin}$ y $\text{PE}_{203s}\text{NatH}_{cin}$) y del tratamiento con agua en ultrasonido ($\text{PE}_{203s}\text{NatE}_{lav}$ y $\text{PE}_{203s}\text{NatH}_{lav}$), se muestran a 1000x en la **Fig. 8.15** y a un mayor acercamiento, a 10000x en la **Fig. 8.16**.

La superficie de la película PE_{203s} es lisa como se observó en las MO, y en las imágenes presentadas en capítulos anteriores sobre la misma película. En las micrografías a 1000x de las películas recubiertas con natamicina en las que se utilizó heptano como solvente: $\text{PE}_{203s}\text{NatH}$, que se muestran en la **Fig. 8.15**, se observan cristales de natamicina formando agrupaciones de mayor concentración de cristales diseminadas en toda el área analizada. Comparativamente la dispersión y distribución superficial de cristales es menor que en $\text{PE}_{203s}\text{NatE}$, dónde se observan espacios descubiertos de menor tamaño. En las micrografías correspondientes a $\text{PE}_{203s}\text{NatH}_{cin}$ se observa una menor cantidad de cristales y la mayoría de estos, aparentemente no se encuentran en contacto directo con la superficie exterior, sino que, parecieran haber penetrado en la superficie del PE, de manera parcial o total. En cambio, la superficie de las películas $\text{PE}_{203s}\text{NatH}_{lav}$, muestran “huecos” o “huellas” del tamaño y forma de los cristales dispersos por toda el área analizada. A diferencia de lo que se observa en $\text{PE}_{203s}\text{NatE}_{lav}$, sobre la superficie de las películas $\text{PE}_{203s}\text{NatH}_{lav}$ no se distinguen cristales de natamicina, por lo que, pareciera que, sobre esta última, los cristales no han resistido el tratamiento de lavado. Las características superficiales de las películas descritas, sugiere dos niveles en las fuerzas de unión entre los cristales y la matriz de PE. Las fuerzas de unión, más débiles, para los cristales ubicados en la parte más externa, sobre la superficie que son los primeros en “desprenderse” durante el tratamiento con cinta adhesiva, evidenciado por las diferencias entre las superficies $\text{PE}_{203s}\text{NatH}$ y $\text{PE}_{203s}\text{NatH}_{cin}$. El nivel más alto, o de mayores fuerzas de unión, correspondería a aquellos cristales que han logrado penetrar la superficie o que aparentemente son “extraídos” solo con el tratamiento de lavado en agua y ultrasonido, revelado principalmente por los “huecos” en $\text{PE}_{203s}\text{NatH}_{lav}$. Estos últimos son los de lactosa.

En las micrografías de la **Fig. 8.16**, a la magnificación de 10000x, pueden observarse con mayor precisión las interacciones de interface, entre los cristales y la matriz de PE. La forma y los tamaños de los cristales observados en $\text{PE}_{203s}\text{NatH}$, difieren de los observados en su par con etanol: $\text{PE}_{203s}\text{NatE}$. Aunque los cristales de la superficie de $\text{PE}_{203s}\text{NatE}$ conservan la misma forma rectangular observada en los cristales de la superficie de $\text{PE}_{203s}\text{NatH}$, tienen apariencia más plana, con una estructura menos voluminosa que se aproxima más a láminas que

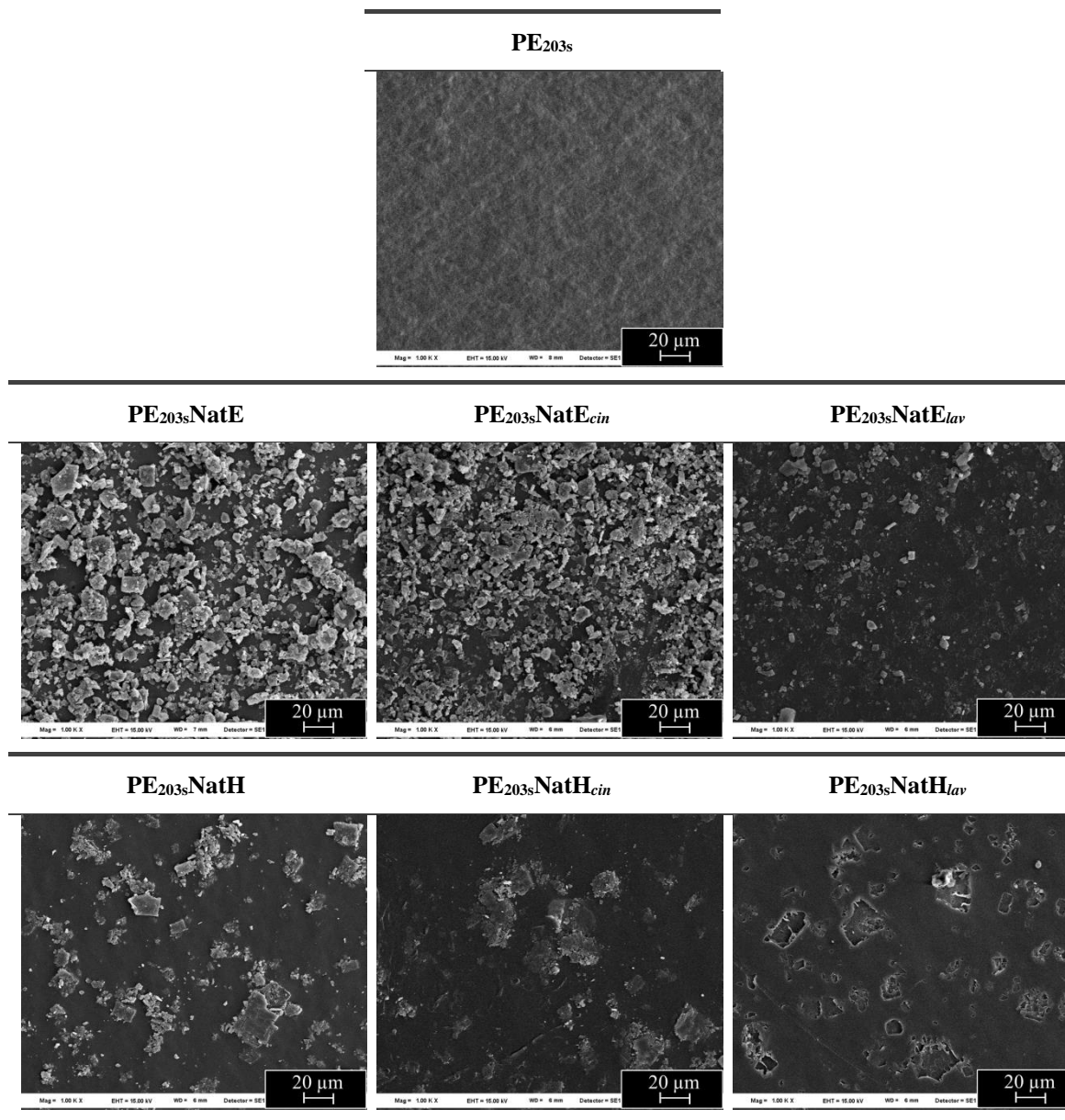


Figura 8.15. Micrografías SEM a 1000x de la superficie frontal de las películas de PE blanco, recubiertas con **natamicina (20mg/mL)** utilizando como solvente etanol (E) o heptano (H) y recubiertas, luego de los lavados: prueba de la cinta adhesiva (*cin*) y de agua con ultrasonido (*lav*).

a prismas. En tanto que, el tamaño de los cristales es menor. Estas diferencias, se atribuyen al efecto del solvente utilizado, sobre la cristalización de la natamicina. El heptano, a diferencia del etanol, tiene límites de solubilidad muy bajos para la natamicina considerándola prácticamente insoluble [Brik, 1994]. Además, algunos de estos cristales, parecieran “agrietados” y haber penetrado en forma parcial o total la matriz de PE. El “fondo”, la matriz de PE, pareciera tener mayor interacción con los cristales, evidenciada por unas estructuras semejantes a “filamentos” o “hilos”, que revelan la tendencia del PE a ser arrastrado durante la cristalización de la natamicina o por un posible movimiento de los cristales. Aunque al observar la micrografía correspondiente a **PE_{203s}NatH_{cin}** la mayoría de los cristales parecieran total o

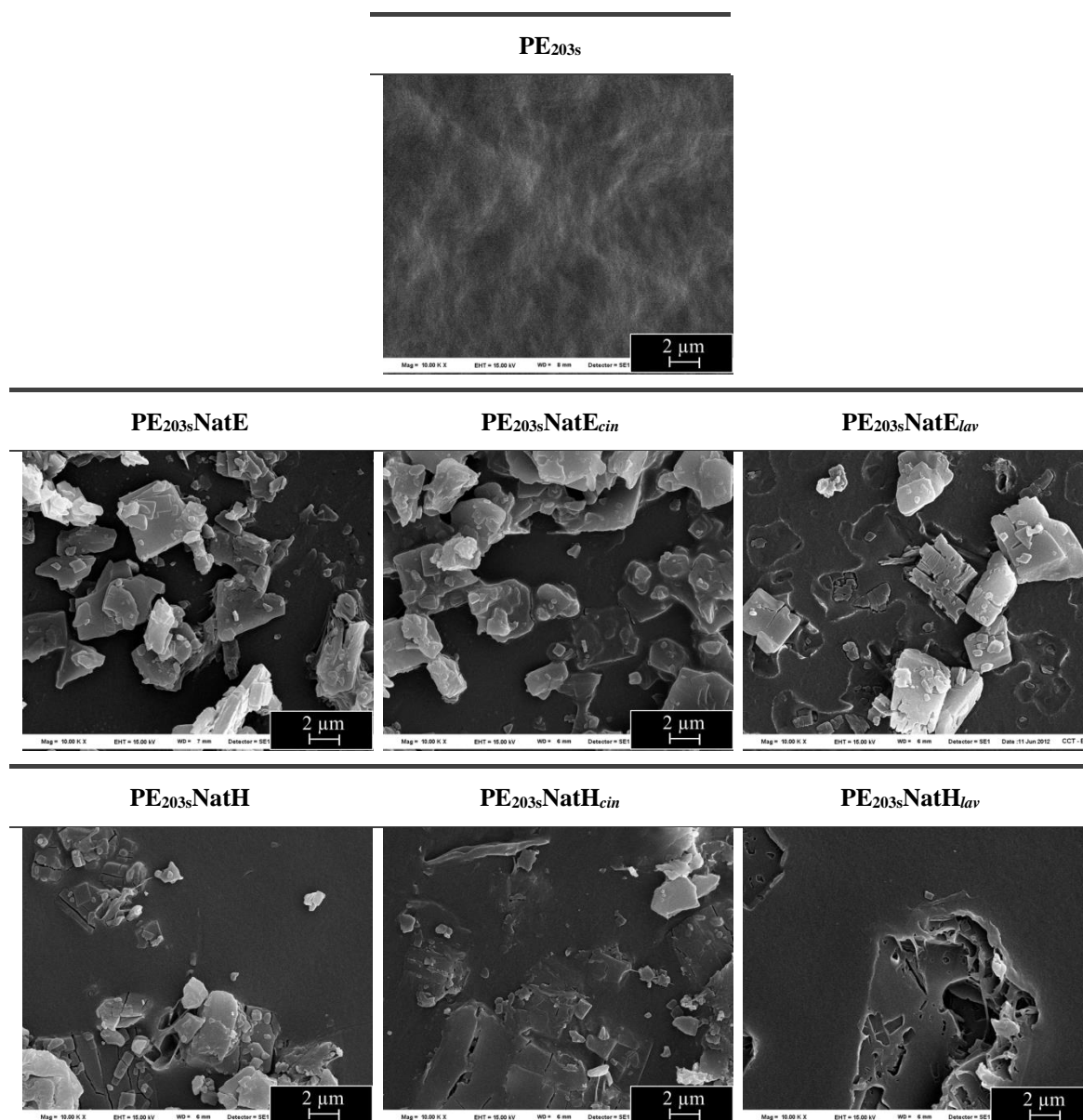


Figura 8.16. Micrografías SEM a 10000x de la superficie frontal de las películas de PE blanco, recubiertas con **natamicina (20mg/mL)** utilizando como solvente etanol (E) o heptano (H) y recubiertas, luego de los lavados: prueba de la cinta adhesiva (*cin*) y de agua con ultrasonido (*lav*).

parcialmente inmersos en la matriz de PE, se encuentran, todavía, algunos cristales superficiales. Mientras que, los cristales “inmersos” presentan grietas en un mismo sentido, formando un grupo de grietas paralelas en una misma dirección, los cristales superficiales se observan sin grietas. Se estima que, se observa mayor cantidad de cristales “inmersos” por haberse quitado con la cinta adhesiva muchos de los cristales ubicados en la superficie más externa y así queda el “fondo” despejado, donde se llegan a detectar dichos cristales. En las micrografías de la superficie de las películas **PE_{203s}Nath_{lav}**, no se observan cristales, sino “huecos” o “huellas”, con “huecos” más pequeños en el interior de los mismos. A diferencia de

los observados en las películas **PE_{203s}NatE_{lav}**, éstos son de mayores tamaños y aparentemente más profundos y los huecos interiores se encuentran “vacíos” y no ocupados por cristales. Una particularidad a destacar de estos huecos, es que algunos de sus bordes no son rectos como la forma de los cristales, sino que, parecen haberse deformado, la matriz de PE parece haberse “estirado” durante el desprendimiento de los cristales. Este comportamiento estaría revelando una tendencia de las cadenas del PE a sostener unidos los cristales a la matriz y a evitar así que estos sean extraídos de la misma.

En la **Fig. 8.15** se observa que, las películas sometidas a los tratamientos de lavado, muestran una menor cantidad de cristales superficiales, tanto menor cuánto más severo es el tratamiento, respondiendo al siguiente orden decreciente: **PE_{203s}NatE** > **PE_{203s}NatE_{cin}** > **PE_{203s}NatE_{lav}**. Es válido resaltar que, aún en las películas sometidas al tratamiento de lavado con agua en ultrasonido, una cierta cantidad de cristales parecieran resistir el “lavado”, permaneciendo adheridos a la superficie de PE y confirmando que son de natamicina. Los cristales que se observan sobre la superficie de **PE_{203s}NatE**, además de la mayor cantidad respecto a las superficies de las películas lavadas, estos parecieran “suelos” sobre la misma, aparentemente, ubicados en la zona más externa de la superficie, en contacto con otros cristales y no con la matriz de PE. Por lo que, serían los menos fuertemente unidos a la superficie y los primeros en desprenderse durante los tratamientos de lavados.

Tanto las superficies de **PE_{203s}NatE** como la de **PE_{203s}NatE_{cin}** observadas a la magnificación de 1000x en la **Fig. 8.15**, muestran agrupaciones de cristales, con definiciones poco claras de los límites de cada cristal individual por encontrarse, rodeados por otros cristales. Además de la menor cantidad de cristales superficiales en **PE_{203s}NatE_{cin}**, respecto de **PE_{203s}NatE**, las diferencias radican en el recubrimiento aparentemente menos voluminoso y más compacto, producto de una “capa” de cristales más “delgada” y más próxima con mayores interacciones hacia la matriz de PE, con menos cristales “suelos”. A diferencia de lo observado sobre **PE_{203s}NatE** y **PE_{203s}NatE_{cin}** en la **Fig. 8.15**, sobre las superficies de **PE_{203s}NatE_{lav}**, los cristales de natamicina, sí se pueden individualizar fácilmente. Además, sobre **PE_{203s}NatE_{lav}** se observan algunas zonas aparentemente vacías y se insinúan algunos “huecos” sobre el “fondo”.

Con un mayor detalle, las micrográficas de la superficie de las películas referidas, se observan a la magnificación de 1000x en la **Fig. 8.16**. La forma y los tamaños de los cristales que se detectan sobre las superficies de **PE_{203s}NatE**, **PE_{203s}NatE_{cin}** y **PE_{203s}NatE_{lav}** son, aparentemente, similares. La forma de los cristales es de tendencia a prisma rectangular formado por láminas, como se apreció anteriormente durante el análisis de las MO y el tamaño promedio de alrededor de 2 µm de lado. Las mayores diferencias entre los tres tipos de

superficies de las películas que se discuten, son en la cantidad de cristales y en las características del fondo.

El fondo en **PE_{203s}NatE_{cin}** pareciera “despejarse” en algunos sectores, sobre los que se insinúan relieves de formas y tamaños muy semejantes a los observados en los cristales. Estos “relieves” se definen por una tonalidad más clara respecto al fondo pero no tanto como la de los cristales superficiales, sugiriendo así que, posiblemente, una parte de la natamicina atomizada, ha logrado penetrar la capa más superficial de las películas de PE y ha cristalizado en el interior. Estos espacios “descubiertos” sobre los que se observan los mencionados “relieves” se deberían al efecto de la cinta adhesiva que, retiraría los cristales más débilmente unidos a la superficie de PE, entre ellos los mencionados “suelos”. En cambio, sobre el fondo de **PE_{203s}NatE_{lav}** se observan “huecos” delimitados por siluetas semejantes a las de los “relieves” del fondo de las películas **PE_{203s}NatE_{cin}**. La forma y distribución de estos “huecos” en la superficie de **PE_{203s}NatE_{lav}**, pareciera indicar que corresponderían a lugares anteriores ocupados por los cristales de lactosa (que se disolvieron), asemejándose a “huellas” provocadas por la ausencia de los cristales. La existencia de estas “depresiones” con cierta profundidad, reveladas por la tonalidad más oscura en las micrografías, a las que denominamos “huecos” o “huellas”, sugiere que algunos cristales han penetrado en la superficie, de manera total o parcial. Se estima que algunos cristales se han localizado de manera total por debajo de la superficie de las películas de PE, al contrastar estos “huecos” con los relieves apreciados en el fondo de **PE_{203s}NatE_{cin}**. En tanto que, también se estima que algunos cristales se han formado en parte por debajo de la superficie y en parte por encima de la superficie de la película, dado que se observa una mayor cantidad de “huecos” o “huellas” que los “relieves” de **PE_{203s}NatE_{cin}** y la mencionada menor cantidad de cristales. A su vez, en el interior de estos “huecos” o “huellas” se observan algunos cristales más pequeños que parecieran encajar perfectamente a huecos de menor tamaño en el fondo de los huecos más grandes desocupados.

En cuanto a los cristales, observados en la superficie de **PE_{203s}NatE_{lav}**, aunque mantienen la forma de prisma rectangular, observada en las demás películas, algunos de ellos parecieran resquebrajados, con grietas en la superficie, lo que podría estar indicando un principio de disgregación, consecuencia del efecto del ultrasonido y, posiblemente, por la disolución parcial provocada en el agua utilizada en el tratamiento de lavado. Este tratamiento de lavado, ataca la superficie de las películas recubiertas combinando, el poder disolvente del agua sobre la lactosa con el efecto vibratorio del componente mecánico del ultrasonido. Por lo que, éste, es el tratamiento de lavado, más agresivo de los tres tipos estudiados, que logra desprender hasta los cristales más fuertemente unidos a la superficie de PE, lo que se puede comprobar al observar la superficie de la película **PE_{203s}NatE_{lav}**, que se acaba de discutir.

El análisis morfológico completo de la superficie de las películas sometidas a los tratamientos de lavado, indica que, el mecanismo de adherencia de los cristales de natamicina a la matriz de PE es, por inmersión parcial o total de la natamicina en la capa superficial fundida/ablandada del PE, de manera similar a lo que ocurre con las partículas minerales, de los recubrimientos discutidos en el capítulo anterior. Sin embargo, mientras que, anteriormente, no se observaron diferencias claras en la penetrabilidad de las partículas minerales en la matriz de PE, con los distintos solventes, sí se tienen diferencias en los recubrimientos con natamicina, debido a la solubilidad de la misma en etanol, lo que conlleva a la recristalización in-situ.

Dado la distinta naturaleza química entre los solventes utilizados: etanol y heptano, y entre el material de recubrimiento: natamicina y la matriz polimérica: PE, los efectos sobre los cristales y su posible penetrabilidad en la superficie de las películas, son opuestos en base al estudio de las afinidades químicas entre cada par. Mientras el etanol es más afín a la natamicina y menos al PE, el heptano es más afín al PE y menos a la natamicina. Este efecto opuesto entre cada par se evidencia en las características superficiales de los recubrimientos que se ha discutido. Mayor cantidad y menor tamaño de cristales, sobre las superficies de las películas recubiertas utilizando etanol como solvente y mayor penetrabilidad/profundidad de inmersión de los cristales en las superficies de las películas recubiertas utilizando heptano como solvente.

Las observaciones SEM permiten sacar conclusiones a partir de la forma y tamaño de cristales y “huecos” pero el análisis conclusivo de lo que quedó luego de los lavados se lleva a cabo comparando la actividad “remanente”. Esto nos permite dilucidar si lo que quedó es preponderantemente natamicina, lactosa o una mezcla de ambos. En el primer y tercer caso la actividad debería ser evidente, en el segundo no debería presentar actividad

En la **Fig. 8.17**, se muestran las fotos de los resultados del test de difusión en agar con el inóculo *Aspergillus niger Sp.*, sobre placas de Petri individuales. Se observa que todas las películas estudiadas, a excepción de las de PE blanco (**PE_{203s}**), presentan halo de inhibición, demostrando que todas las películas recubiertas poseen actividad antifúngica frente al hongo: *Aspergillus niger Sp.* Es válido resaltar que inclusive las películas sometidas al tratamiento más severo (**PE_{203s}NatE_{lav}** y **PE_{203s}NatH_{lav}**) son activas, inhibiendo el crecimiento del hongo. Este resultado, demuestra que, a pesar de detectarse muy pocos cristales superficiales (**PE_{203s}NatE_{lav}**) o de no detectarse (**PE_{203s}NatH_{lav}**) y en cambio, de observarse superficies “ahuecadas” que parecieran sin restos de cristales (**PE_{203s}NatH_{lav}**), presentan prácticamente la misma actividad antifúngica que la de las películas sin los tratamientos de lavados. Por lo que, se evidencia la existencia de material activo (natamicina) en las películas lavadas, comprobando que este permanece en las películas recubiertas aún después de los tratamientos de lavado más severo y específicamente sobre en la película **PE_{203s}NatH_{lav}** sobre la que no se pudo detectar la presencia

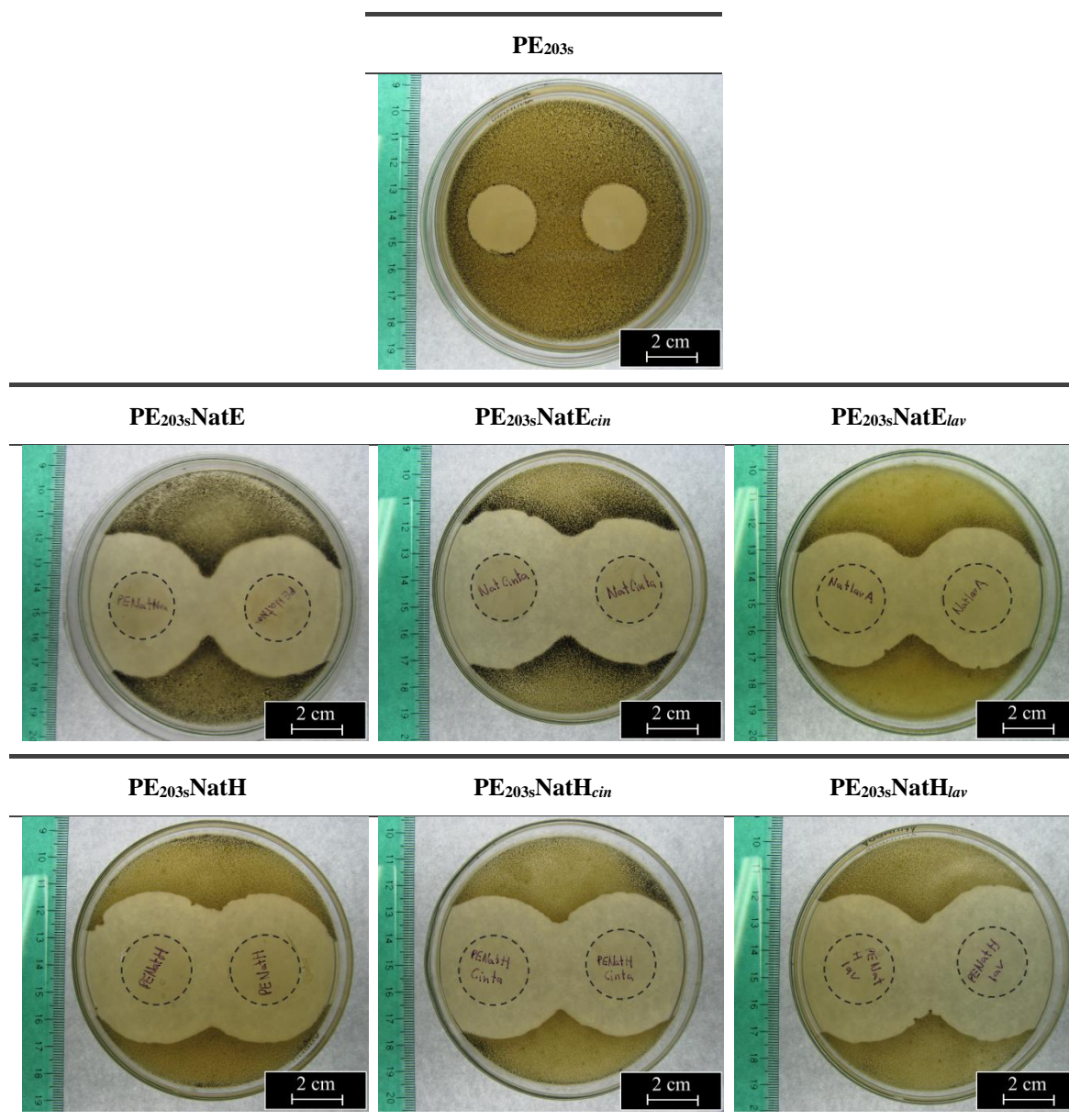


Figura 8.17. Fotos de los resultados del test de difusión en agar con inóculo *Aspergillus niger sp* de las películas de PE blanco, recubiertas con **natamicina** utilizando como solvente etanol (E) o heptano (H) y recubiertas, luego de los lavados: prueba de la cinta adhesiva (cin) y de agua con ultrasonido (lav).

de cristales de natamicina durante el análisis morfológico. Teniendo en cuenta que la lactosa es muy soluble en agua, a diferencia de la natamicina que es escasamente soluble, el material cristalino remanente luego de los lavados corresponde mayormente a natamicina, y por esto es que las películas conservan su actividad.

El valor numérico promedio del diámetro del halo de inhibición de cada una de las películas recubiertas, no presenta diferencias significativas entre sí, siendo el valor promedio global de todas ellas: 5.5 ± 0.2 cm. Türe et al., [2008] testean la actividad antifúngica de una natamicina comercial (50 % natamicina pura- 50 % lactosa), utilizando el mismo método de

difusión en agar con muestras de papel cuadradas de 1 cm de lado impregnadas con una solución de natamicina en 1:1 de glicerol/etanol. Los valores del diámetro de la zona de inhibición publicados para la concentración de: 0.1 mg/cm^2 , la máxima estudiada es de $3.98 \pm 0.3 \text{ cm}$. Con el objeto de comparar este resultado con los obtenidos en la presente tesis, se calcula un “neto” restando del diámetro total de la zona de inhibición, el diámetro de la muestra a estudiar. El valor “neto” informado por Türe, et al., [2008], para la concentración de: 0.1 mg/cm^2 sería de alrededor de 2cm, en tanto que, el valor “neto”, para la concentración de 1.77 mg/cm^2 , de las películas **PE_{203s}NatE** y **PE_{203s}NatH** sería de alrededor de 3 cm. Considerando que la concentración estimada en base a la concentración de la solución/suspensión utilizada en la atomización de las películas es más de 17 veces superior a la publicada por Türe, et al., [2008], es de esperar un valor promedio del diámetro de inhibición también mayor, de aproximadamente un 150 % del valor publicado. Lo que a su vez, estaría de acuerdo con Türe, et al., [2008] quienes demuestran que con el aumento de la concentración de natamicina, el diámetro de la zona de inhibición también aumenta, encontrando que para un aumento de alrededor de 10 veces en la concentración de natamicina, se puede tener un aumento de alrededor de un 250 % en el valor del halo de inhibición (comparando los datos publicados de: un diámetro promedio de $1.5 \text{ cm} \pm 0 \text{ cm}$ para la concentración de 0.015 mg/cm^2 y un diámetro promedio de $3.98 \pm 0.3 \text{ cm}$ para una concentración de: 0.1 mg/cm^2).

Por otro lado, que la variación en los valores del diámetro de la zona de inhibición para la distintas películas estudiadas, sea tan baja que no sea importante, a pesar de haberse encontrado variaciones considerables con el análisis morfológico parecería deberse al hecho de que se está muy por encima de la concentración mínima inhibitoria. Türe, et al., [2008] informan un valor de concentración mínima inhibitoria menor a 0.015 mg/cm^2 , el cual es de más de dos órdenes de magnitud por encima de la concentración que se utilizó para las películas **PE_{203s}NatE** y **PE_{203s}NatH** (de alrededor de 1.77 mg/cm^2). Por lo que se sospecha que, aún las películas sometidas a los tratamientos de lavados retienen una cantidad de natamicina notablemente superior a la mínima inhibitoria. A su vez, esta concentración llegaría a un máximo de saturación de la actividad antifúngica, provocando el mismo valor de halo de inhibición con todas las películas.

Una apreciación a destacar es que en las fotografías de la **Fig. 8.17** se observa que los halos de inhibición de las películas que fueron atomizadas utilizando como solvente etanol (**PE_{203s}NatE**, **PE_{203s}NatE_{cin}** y **PE_{203s}NatE_{lav}**), se remarcan con un borde negro. Como se explicó en el Capítulo 6³², la aparición de este borde negro podría deberse a la formación de esporas, una forma de resistencia del hongo bajo condiciones adversas. Este resultado estaría indicando

³² Capítulo 6: Resultados II, Injerto de Ácidos Benzoico y Salicílico. Sección 6.2.2

una respuesta distinta en el desarrollo del hongo para las películas atomizadas con etanol respecto a las atomizadas con heptano. Este fenómeno podría deberse a la mayor cantidad de cristales de natamicina y/o a la forma de los mismos en las películas atomizadas con etanol que resulten en una condición más adversa para el hongo o a algún otro efecto del solvente que se llega a dilucidar.

Al comparar específicamente, las películas atomizadas con etanol entre sí, se observa que, la intensidad del borde oscuro disminuye de acuerdo con la severidad de los lavados, de acuerdo al siguiente orden de mayor a menor: **PE_{203s}NatE** > **PE_{203s}NatE_{cin}** > **PE_{203s}NatE_{lav}**. Este comportamiento, pareciera responder a la concentración de natamicina en las películas, mayor en las películas sin lavar, por lo que provocarían una mayor formación de esporas que las de menor concentración como lo son las sometidas al tratamiento de lavado con agua y ultrasonido.

En la **Fig. 8.18**, se muestran, sobre una misma placa de Petri, los resultados del test de difusión en agar con inóculo de *Aspergillus niger Sp.* de todas las películas discutidas (**PE_{203s}NatE**, **PE_{203s}NatE_{cin}**, **PE_{203s}NatE_{lav}**, **PE_{203s}NatH**, **PE_{203s}NatH_{cin}**, **PE_{203s}NatH_{lav}**). Es de importancia destacar que, los mismos fenómenos observados sobre las placas de Petri individuales, se observan al realizar el mismo ensayo colocando todas las películas a testear en una misma placa. Tanto las dimensiones del halo de inhibición, como el efecto del borde oscuro de los halos en determinadas películas, se manifiestan de la misma forma. De esta forma, todas las películas son sometidas a las mismas condiciones de ensayo: mismo medio de cultivo,

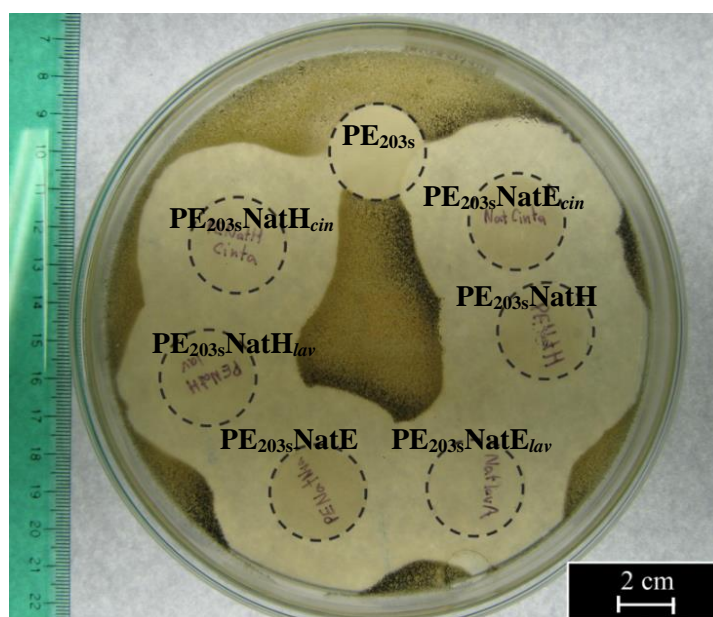


Figura 8.18. Resultados del test de difusión en agar con inóculo *Aspergillus niger sp.* de las películas de PE blanco, recubiertas con **natamicina** utilizando como solvente etanol (E) o heptano (H) y recubiertas, luego de los lavados: prueba de la cinta adhesiva (*cin*) y de agua con ultrasonido (*lav*)

misma temperatura, mismo ambiente, mismo tiempo de incubación, etc, que hacen que muchas variables no interfieran en la comparación de los resultados, validando así, los resultados observados sobre las placas individuales.

Resumiendo, con ambos métodos de pegado (por suspensión o por solución, la natamicina queda adherida a la superficie de la película. Sin embargo la eficiencia tanto en la dispersión y distribución de los cristales como en la adhesión y tamaño de los mismos es mayor cuando se usa etanol, es decir el método de solución. Estos resultados fueron corroborados tanto por observaciones morfológicas como por tests de actividad. Teniendo en cuenta esto, sobre estas muestras se hará el análisis de propiedades finales mecánicas y de barrera.

8.3 Propiedades mecánicas

La influencia del proceso de recubrimiento con natamicina sobre las propiedades mecánicas de las películas de PE, se analiza mediante el comportamiento de las películas a la tracción. Se utiliza la metodología descrita en el capítulo anterior a fin de evaluar la influencia de cada uno de los siguientes parámetros de procesamiento: tratamiento térmico, atomizado con solvente y carga adicionada (cristales de natamicina/lactosa). Se midieron propiedades mecánicas sobre: las películas de partida, las películas de PE puro (**PE_{203s}**), las que se sometieron solo a la fuente de calor (**PE_{203s}Cal**), las sometidas al tratamiento térmico y atomizadas con el solvente, etanol en este caso, (**PE_{203s}CalE**) y finalmente, las recubiertas con natamicina utilizando etanol como solvente (**PE_{203s}NatE**). Las curvas tensión-deformación se muestran en la **Fig. 8.19**, en tanto que en la **Tabla 8.2** se resumen los valores promedios de las principales propiedades mecánicas determinadas con los resultados del ensayo de tracción. La respuesta mecánica a la tracción de todas las películas de PE modificadas a lo largo del proceso de recubrimiento, presentan un comportamiento similar entre sí, que se diferencia del de la película de partida (**PE_{203s}**). Tanto el efecto del tratamiento térmico como del atomizado con etanol, fueron analizados en el capítulo anterior³³. En donde, al comparar las respectivas curvas tensión-deformación y las propiedades mecánicas con las de las películas recubiertas con sepiolita, se revela que es el tratamiento térmico el que pareciera más influyente en el comportamiento mecánico. La misma tendencia, se repite en la respuesta mecánica al ensayo de tracción de las películas recubiertas con natamicina (**PE_{203s}NatE**). Por lo que, además de ser válido el análisis anterior, corroborando que la incorporación del material de recubrimiento a las películas de PE pareciera no afectar de manera considerable la performance mecánica, este resultado demuestra cierta independencia respecto del tipo de partícula incorporada. Sin embargo, para poder concluir esta “independencia” en el comportamiento mecánico respecto del

³³ Capítulo 7: Resultados III: Recubrimientos con partículas minerales. Sección 7.4.5

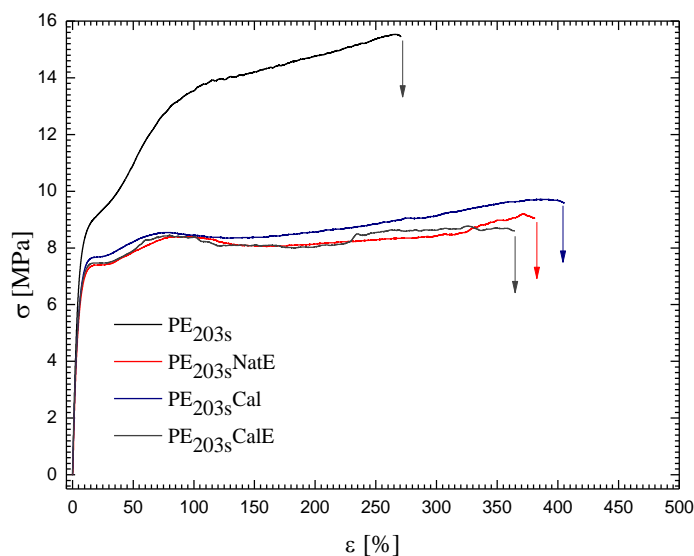


Figura 8.19. Curvas Tensión-Deformación de películas de PE en las distintas etapas del proceso de recubrimiento.

Tabla 8.2. Propiedades Mecánicas de las películas de PE sometidas a distintas condiciones de procesamiento (promedios de 10 valores).

Muestra	E Módulo Elástico [MPa]	σ_u^* Tensión Máxima * [MPa]	ϵ_b Elongación a la rotura [%]	T Tenacidad [MJ/m ³]
PE_{203s}	187±8	14.8±1.3	277±26	33.43±2.46
PE_{203s}Nat	173±20	9.6±2.1	386±238	33.22±22.67
PE_{203s}Cal	163±26	9.9±2.3	369±189	30.57±18.37
PE_{203s}CalE	166±20	9.44±1.5	242±107	22.29±10.20

* Equivalente por definición a la resistencia mecánica del polímero y en este caso es igual a la tensión de rotura.

material particulado atomizado, sería necesario explorar más condiciones de procesamiento variando la naturaleza del material atomizado. Lo que, se plantea como trabajo futuro, abriendo así, de esta forma, grandes posibilidades de expansión para distintas aplicaciones finales.

La comparación de la respuesta al ensayo de tracción de las películas, revela que las películas modificadas durante el proceso de recubrimiento son menos rígidas pero más dúctiles que las iniciales, sin variaciones considerables en la tenacidad. A continuación, solo se compara el comportamiento mecánico de las películas recubiertas con natamicina, respecto del de las de PE puro, ya que la comparación de los de las películas **PE_{203s}Cal** y **PE_{203s}CalE** se discutió anteriormente. El análisis del comportamiento mecánico se realiza en base a las propiedades

mecánicas de la **Tabla 8.2**, específicamente: el módulo de elasticidad (E), la tensión máxima (σ_u), la elongación a la rotura (ϵ_b) y la tenacidad (T). Las tendencias son completamente análogas a las descritas en el capítulo anterior. Los valores del módulo elástico se conservan, sólo se hace mayor la dispersión, en tanto que la σ_u de la películas recubierta es un 35 % menor y la ϵ_b es un 39 % mayor que la del PE de partida, Las películas se hacen más “blandas” y más ductiles conservando la tenacidad. Este último parámetro, es muy importante en aplicaciones a envases flexibles. Por lo que se puede concluir que aunque disminuya la resistencia mecánica de las películas recubiertas, estas pueden usarse bien para la aplicación en envases porque mantienen e incrementan las otras propiedades mecánicas que tienen que ver con la flexibilidad. La justificación de estos comportamientos en función de la variación de cristalinidad se incluye en el capítulo 7.

8.4 Permeabilidad a gases

Las propiedades de barrera a gases, se analizan, comparando los valores medidos de la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de la película recubierta **PE_{203s}NatE** respecto de la de PE puro (**PE_{203s}**) que se muestran en la **Tabla 8.3**. Mientras los valores permeabilidad al agua permanecen sin variaciones considerables, lo que indicaría que no es afectada por el recubrimiento, los valores de permeabilidad al oxígeno disminuyen alrededor de un 40 %. A fin de esclarecer cuál de las modificaciones introducidas durante el proceso tiene mayor influencia en la permeabilidad al oxígeno, se comparan también los valores medidos de las películas que fueron sometidas solo al tratamiento térmico (**PE_{203s}Cal**). Los valores promedios de la permeabilidad al oxígeno de las películas **PE_{203s}NatE** y **PE_{203s}Cal** son próximos entre sí, lo que sugiere, al igual que en los capítulos anteriores, que es el tratamiento térmico el proceso que más afecta la difusión del oxígeno, el cual, involucra un cambio en la forma y cantidad de cristales.

Tabla 8.3. Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno.

Muestra	H ₂ O [gm mil/(m ² día)]	O ₂ [cc mil/(m ² día)]
PE_{203s}	3.2±0.5	11364±4000
PE_{203s}Cal	---	6105±500
PE_{203s}NatE	3.17±0.52	7200±450

SUMARIO

Los principales aspectos a destacar a partir de los resultados y discusiones anteriores respecto de la metodología de modificación superficial mediante recubrimientos por atomización directa de natamicina que es una partícula con actividad intrínseca antifúngica son:

- Los cristales de natamicina se adhieren recubriendo la superficie y demostrando que el método funciona independientemente de la naturaleza de la partícula, orgánica o inorgánica y también en el caso de la cristalización in-situ.
- La evaluación completa de la calidad del recubrimiento permite concluir que las películas presentan distribución homogénea de los cristales de natamicina en la superficie de PE, buena adhesión de los cristales a la matriz, y buena respuesta a la variación de condiciones del proceso de recubrimiento con los utilizados.
- El mecanismo de adherencia de los cristales de natamicina a la matriz de PE, es por inmersión parcial o total de la misma en la capa superficial de PE de manera similar a lo observado en el recubrimiento con partículas minerales.
- La solubilización parcial de la natamicina contribuye favorablemente a la homogeneidad del recubrimiento. Cuando hay cristalización in-situ, las partículas se dispersan mejor y los cristales son más pequeños observándose mayor cantidad y menor tamaño de partículas sobre las superficies de las películas recubiertas.
- Todas las películas estudiadas recubiertas con natamicina, presentan actividad antifúngica independientemente del solvente utilizado para el atomizado, sin mostrar disminución de su poder activo a causa del proceso de recubrimiento.
- La respuesta a la concentración de natamicina atomizada es la esperada, con una menor cantidad de cristales a la menor concentración, tendencia esperable y similar a la observada en los recubrimientos con partículas minerales.
- El poder antifúngico disminuye con la disminución de la cantidad de natamicina atomizada, y con el aumento del tiempo desde el inicio del test de difusión en agar.
- El comportamiento mecánico y de permeabilidad a gases de las películas recubiertas con natamicina es análogo al de las películas recubiertas con partículas minerales.
- No se tienen variaciones considerables en la permeabilidad al vapor de agua, en tanto que sí en los valores de la permeabilidad al oxígeno. La cual, pareciera deberse al cambio de cristalinidad por efecto del tratamiento térmico durante el proceso.

La relevancia de estos resultados, radica en el éxito de obtención de películas recubiertas directamente con agentes activos, lo que amplía más aún la versatilidad del método propuesto y permite ajustar más “a medida” las propiedades deseadas.

Capítulo 9

Conclusiones y Trabajos Futuros



FOR LINIES

9.1 Conclusiones

El objetivo general de esta tesis es desarrollar películas de base poliolefínica con actividad superficial modificada de modo tal de incluir y/o incrementar propiedades específicas para su uso en envases para alimentos y granos. Este objetivo se alcanzó dado que se han desarrollado nuevas metodologías de modificación superficial, sencillas, sustentables, de bajo costo y de fácil aplicación, con las que se logró obtener materiales con propiedades de superficie modificadas a medida, como la pintabilidad, propiedades antimicrobianas y retención-liberación de aromas, evitando el detrimento de las propiedades mecánicas y de barrera de la película inicial.

Las afirmaciones anteriores se basan en que:

- Se propone modificar películas de poliolefinas que son las de mejor relación costo/performance/sustentabilidad para ser utilizadas en envases flexibles.
- Se diseñaron y pusieron a punto dos vías de modificación superficial de películas de poliolefinas: una consiste en injertar moléculas específicas en las películas ya fabricadas y la otra en recubrirlas con partículas activas o que actúen como vehículo de sustancias activas.
- A partir de un exhaustivo análisis bibliográfico y en función de los requerimientos de propiedades a modificar, bajo costo, sustentabilidad y sencilla procesabilidad; se seleccionaron los polímeros, reactivos, reacciones y partículas a utilizar, así como la metodología para llevar a cabo cada una de las vías propuestas.
- Para la vía de reacción de injerto superficial de moléculas específicas se seleccionó la reacción de copolimerización catiónica de tipo Friedel-Crafts catalizada por AlCl_3 , conocida por su sencillez operativa y bajo costo del catalizador por sí mismos y por las pequeñas cantidades que se utilizan. Las moléculas a injertar, que confieren actividades específicas, son: estireno (cambio en la polaridad/pintabilidad), ácido benzoico y ácido salicílico (cambios de polaridad y actividad antimicrobiana). La selección de la metodología del experimento se realizó en base de experimentos iniciales, lo que permitió definir dos formas: introduciendo la película en una suspensión que contiene la sustancia a injertar y el catalizador “método de inmersión”, y por atomizado dónde se aplicaron directamente los reactivos sobre la película ablandada. Esta última es claramente la más innovativa y la que tiene mayor perspectiva de ser escalada a nivel industrial.
- La segunda vía seleccionada es la de modificación superficial por recubrimientos con partículas minerales y/o sustancias específicas activas. El método seleccionado, siempre en función de los requerimientos iniciales es el de atomización de las partículas sobre las películas previamente ablandadas por calor. Las partículas minerales son de muy bajo costo

y probaron ser un vehículo muy versátil para la incorporación de distintos agentes activos. En tanto que el método también probó ser efectivo para la incorporación de partículas orgánicas que tiene actividad intrínseca como la natamicina, que conserva su actividad luego de todo el proceso.

- Las propiedades preseleccionadas para modificar fueron la actividad superficial que permita incrementar la pintabilidad, propiedades antimicrobianas y la retención y liberación de aromas. Todas ellas fueron incluidas o incrementadas e las películas de polietileno con todas o algunas de las vías descriptas anteriormente. Además la variación de propiedades obtenidas fue repetitiva y constante.
- En todos los casos testeados las propiedades mecánicas y de permeabilidad de las películas se conservaron o variaron en forma positiva para la aplicación requerida.

Las conclusiones específicas para cada vía de modificación son:

- *Modificación superficial por reacciones de:*
 - *Injerto de estireno:* Sobre polietileno la reacción ocurrió y fue exitosa en todos los casos: por inmersión y atomizado independientemente del tipo de polietileno usado, de baja densidad y lineal de baja densidad. En todos los casos reacción se extendió homogéneamente sobre toda la superficie de la película y los resultados fueron repetitivos. Las películas modificadas incrementaron su pintabilidad, se hicieron más hidrofílicas y no sufrieron deterioro por desintegración física ni por oxidación. Sin embargo, la reacción no fue exitosa sobre polipropileno con ninguna de las metodologías experimentales propuestas. En base a este resultado, se decidió seguir trabajando con los mismos experimentos generales de modificación, enfocados únicamente al PE. Este polímero es el material de mayor interés de acuerdo a las aplicaciones en envases flexibles.
 - *Injerto de ácidos benzoico y salicílico:* La reacción ocurrió y fue exitosa en todos los casos y en ambos polietilenos. El análisis químico evidenció la presencia de complejos de coordinación de benzoatos y salicilatos de aluminio en la superficie de las películas reaccionadas. La reacción en todos los casos fue homogénea en la superficie de las películas y repetitiva entre películas. Sin embargo, las películas modificadas no mostraron actividad antimicrobiana aunque no se comportaron como totalmente inocuas para al hongo *Aspergillus niger*, evidenciando cierta resistencia con formación de esporas. Cabe destacar que se obtuvo un buen desempeño de las películas como portadoras/vehículo de sustancias activas, con buenos resultados de la impregnación con *Ritiram-Crab* y ácido nonanoico, mostrando mayor halo de inhibición en el test de

difusión en agar con inóculo de *Aspergillus niger*, y una mejora en la retención de limoneno, evidenciado en las curvas de desorción. El estudio de la actividad superficial mostró una variación en la misma debido al incremento de la rugosidad y del cambio de polaridad por la presencia de las moléculas injertadas.

Las propiedades mecánicas y de barrera muestran cambios debido al tratamiento térmico más que a las reacciones en sí mismas. Esto no invalida el método dado que esos cambios son favorables a la aplicación a películas flexibles y se debe tener en cuenta que la extensión industrial utilizará el ablandamiento propio de la película al formarse.

- - *Modificación superficial por atomización de partículas:*

- *Partículas minerales:* Se consiguieron recubrimientos homogéneos, con nanopartículas muy bien adheridas, bien dispersas y distribuidos en toda la superficie de la película. Se demostró que la forma en que se estructura el recubrimiento y la adhesión de las partículas es función de características tales como: morfología, tamaño, y densidad.
 - La sepiolita, partícula acicular, se acomoda de manera más perpendicular a la superficie y penetra menos la matriz de PE.
 - El talco, partícula laminar, se acomoda de manera más paralela a la superficie de la película y es la que más se incluídas totalmente en la matriz de PE.
 - La montmorillonita, partícula laminar, se acomoda de manera similar al talco pero son partículas de mayor tamaño y la superficie de la película muestra mayor cantidad de espacios libres de partículas.

Todos los recubrimientos tienen buen desempeño como soporte de drogas activas tales como antifúngicos, aromas y colorantes. Además cambian la energía superficial más por la inclusión de micro rugosidad en la superficie que por la polaridad intrínseca de las partículas.

Se prepararon películas multicapa con dos y tres capas de películas recubiertas. El análisis de las mismas muestra que tienen buena adhesión interfacial, sin burbujas o huecos de aire entre las capas, que es la base del éxito de la metodología de obtención de estas películas. La capa de partículas se mantiene intermedia y podría ser aprovechada para ajustar las propiedades deseadas.

- *Recubrimientos con partículas orgánicas y activas (natamicina):* La evaluación completa de la calidad del recubrimiento permite concluir que la modificación llevada a cabo es muy exitosa. Esta afirmación se basa en que se obtiene una película con distribución homogénea de los cristales en la superficie, buena adhesión de los mismos a la matriz, y conservación de la actividad antifúngica. Esta calidad se ve incrementada cuando se utiliza un solvente que produce la solubilización parcial de la natamicina. Se

obtienen cristales de mayor cantidad y menor tamaño sobre las superficies de las películas recubiertas.

El poder antifúngico es función de la cantidad de natamicina atomizada y del tiempo de contacto con el hongo. Se tienen muy buenos resultados con hasta tres semanas de permanencia, y con evidencia de alta actividad remanente.

El método de atomización de partículas modifica las propiedades mecánicas y de barrera principalmente por la acción del tratamiento térmico al igual que en las películas modificadas por injerto. Sin embargo este cambio en las propiedades es favorable para la aplicación a envases flexibles.

Finalmente puede afirmarse entonces que los objetivos de esta tesis se han alcanzado, se han diseñado metodologías muy versátiles que permiten obtener películas con propiedades “a medida” de los requerimientos de las aplicaciones a envases flexibles. Además, los resultados obtenidos demuestran que a partir de ella se originan un amplio abanico de posibilidades de trabajos futuros, algunos de los cuales se listan a continuación.

9.2 Trabajos futuros

Los resultados de esta tesis han generado tanto inquietudes para ampliar los estudios planteados como también nuevas líneas de investigación y desarrollos conjuntos con empresas. En tal sentido se está desarrollando una tesis doctoral que plantea el escalado a nivel piloto de la modificación superficial con partículas y en temas originados a partir de los resultados de esta tesis se está llevando a cabo un proyecto de transferencia de tecnología con una empresa multinacional, que por razones de confidencialidad y porque se está elaborando una patente de invención conjunta no se pueden dar más detalles.

Los trabajos futuros que se plantean en el corto y mediano plazo y que se derivan de la modificación superficial de películas vía reacciones de injerto son:

- Optimizar las condiciones operativas de modo de aumentar el rendimiento de las reacciones y disminuir toda alteración no deseada en la película de partida.
- Aplicar la reacción de injerto con reactivos aromáticos con más de un grupo carboxílico, de modo de “ocupar” solo uno como “puente” del injerto mientras mantenga el otro “libre” y así pueda actuar como antifúngico.

- Probar la eficacia de la reacción con reactivos todavía más polares que los utilizados en esta tesis tal que permitan obtener superficies con mayor hidrofiliidad y por lo tanto incrementar mucho más su pintabilidad.
- Desarrollar metodologías experimentales basadas en la misma hipótesis de reacción que la de esta tesis, pero que permitan trabajar a temperaturas mayores, para así poder ser aplicadas con éxito sobre películas de polipropileno.
- Modificar películas por esta vía directamente sobre la salida de la misma durante su proceso de fabricación por extrusión con boquilla plana. Para tal fin se está construyendo el dispositivo aspersor que se instalará en el sistema preexistente en PLAPIQUI dónde se cuenta con un extrusor de planta piloto con boquilla plana y tren de tirado. Esta línea en partículas se planea como tema de tesis doctoral en un futuro inmediato.

Respecto de la modificación superficial vía atomizado de partículas, uno de los aspectos fundamentales a explorar es el diseño de películas con funcionalidad “soporte/vehículo” superficial dado que es un campo prácticamente inexplorado y extremadamente versátil. Se propone en el futuro estudiar un rango más amplio de agentes activos, de naturalezas bien distintas y para distintas aplicaciones, combinación de los mismos, distintas características del “sustrato” y combinación de las mismas con las que se podrían obtener múltiples materiales diseñados según sea el requerimiento específico. Específicamente para aplicaciones de silo bolsa, resultan necesarias todas aquellas acciones que contribuyan a “prevenir” el daño por rotura de la bolsa, como la inclusión de agentes repelentes de alimañas.

En tal sentido se propone además el estudio de la incorporación de múltiples partículas que permitan diseñar envases “multi-activos” y con actividades diferenciadas en el tiempo. En tal sentido se estudiará la combinación de partículas soporte con partículas activas para mejorar su actividad tanto instantánea como la durabilidad en el tiempo.

Otro aspecto que se está explorando y se continuará en el futuro en el grupo es el aprovechamiento de las características que tienen algunas arcillas de “absorber” contaminantes para el diseño de “envases” o sistemas basados en películas poliméricas, que sirvan para la recuperación de alimento contaminado [Jouany, 2007]. Otra posibilidad es la de diseñar películas que absorban contaminantes provenientes de aguas residuales coloreadas, por ejemplo de curtiembres o industrias textiles. En un trabajo previo hemos verificado la capacidad de la sepiolita y del talco utilizados en esta tesis, de absorber azul de metileno [Grafia, et al., 2014].

Particularmente, se propone continuar con el diseño de metodologías de caracterización para testear propiedades específicas en el laboratorio y en “campo” donde se usen los envases.

Es importante destacar que la “evaluación de la actividad soporte” podría ser en sí mismo un tema completo de investigación. Dado que justamente una de las ventajas de la modificación superficial radica en el bajo consumo de “agente activo” a impregnar, es la medición a tiempos prolongados, lo que a su vez es uno de los objetivos más deseados. En tal sentido, durante el desarrollo de esta tesis, se han diseñado y ensayado metodologías específicas para tal fin. Particularmente, se ha diseñado un dispositivo que permite contener una porción de película impregnada y someterla a condiciones que “imitan” las de “interperie” con una corriente de aire controlada “simulando” viento para luego analizar por cromatografía gaseosa el aire circundante y así cuantificar el componente de agente activo volátil en el mismo y por ende su liberación al medio. La puesta a punto de este sistema permitirá simular en el laboratorio distintas condiciones de “campo” aplicables tanto a silo bolsa como a envases refrigerados o almacenados en depósitos por largos tiempos.

Otras áreas que se plantean como trabajos futuros en éste área son:

- Desarrollar sistemas de recubrimientos que puedan ser útiles para obtener “papel sintético”. El papel sintético se compone de una película de un polímero sintético que tiene propiedades superficiales cambiadas de modo tal que le permitan ser impresos. La incorporación de partículas minerales por atomizado podría ser una alternativa eficaz para tal fin. También, se podrían incorporar partículas por ej: de celulosa, lo que todavía se vería reducida la cantidad consumida comparado con la fabricación de papel tradicional y mejoraría aún más las propiedades de superficie con una metodología muy económica y que además podría ser aplicada directamente sobre material reciclado [Lunk & Stange, 1971].
- Expandir el método a atomizado “seco” con aire como medio de suspensión de partículas. En aplicaciones industriales es fundamental reducir o incluso anular el uso de solventes durante el atomizado, tanto por costos como por cuestiones medio ambientales y de seguridad laboral.
- Adaptar la metodología de recubrimiento a sistemas que permitan incluir en paralelo más de un tipo de sustancia, por ejemplo, se podría pensar en una solución-suspensión, donde las partículas no solubles actúen como puntos de nucleación
- Optimizar las condiciones operativas, tales como temperaturas, presión, tiempos, y cantidades atomizadas durante el proceso de recubrimiento, de modo de disminuir al máximo los costos de operación.
- Aprovechar esta metodología y adaptarla a sistemas que permitan obtener superficies con determinados “patrones”, es decir obtener distintos “estampados” a medida, de

modo tal, de por ejemplo poder controlar la rugosidad, y parámetros como el coeficiente de fricción de un material.

- Dado los resultados obtenidos del ángulo de contacto sobre las superficies recubiertas con partículas minerales, surge la inquietud de explorar la posibilidad de obtener materiales “super-hidrófobos”, aplicando el recubrimiento a, por ejemplo: polímeros naturales que son sensibles y/o degradan con agua, variando con el tipo de partícula atomizada la rugosidad de la superficie.

Es claro que el abanico de inquietudes científicas que se abre a partir de los resultados es muy amplio, acá se han listado sólo algunas de los temas en los que se seguirá trabajando en el corto y mediano plazo. Además es importante destacar que se vislumbran múltiples desarrollos tecnológicos, algunos de los cuales ya se están llevando a cabo y otros están en vía de diseño con empresas afines.

Anexo

Técnicas de Caracterización

Cromatografía de permeación de geles (GPC)

Aplicación/ Determinación: GPC es la técnica más versátil para la determinación de pesos moleculares de polímeros. Permite medir la distribución completa de pesos moleculares (MWD) y calcular sus valores promedios ($\overline{M}_w, \overline{M}_n$).

Fundamento: Esta técnica consiste en hacer pasar una solución diluida de polímero a través de una columna tubular empacada con esferas de un gel polimérico (entrecruzado). El flujo de la solución a alta presión fuerza a las cadenas poliméricas cortas a pasar por los poros del gel quedando retenidas, mientras que las más grandes pasan entre las esferas de gel. El tiempo de residencia de una dada cadena de polímero en la columna empacada depende del camino que tomó a través del gel. De este modo, un oligómero de bajo peso molecular será fácilmente forzado dentro de los poros y tomará un camino indirecto dentro de la columna, viajando una distancia equivalente a cientos de veces la longitud de la misma. Las especies de alto peso molecular no pueden entrar dentro de los poros del gel, y pasan hacia la salida de la columna viajando una distancia aproximadamente igual a la longitud de la columna. La señal a detectar en un GPC debe variar linealmente con la concentración, por lo que típicamente se utiliza la medida del índice de refracción de la solución. El refractómetro en línea mide cambios en el índice de refracción de la fase móvil como consecuencia de la presencia de un soluto, en comparación con la fase móvil sin soluto (solvente puro). Un sustrato disuelto en un solvente le cambia a éste el valor de índice de refracción original. El signo y la magnitud de este cambio dependerán de la polarizabilidad de la molécula en dicho solvente. El detector registra la concentración de polímero en el solvente eluido (solvente que pasó a través de la columna) como una función del tiempo, a una velocidad de flujo volumétrico constante [Delamare & Cazes, 1981].

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Aplicación/ Determinación: En polímeros se la utiliza para medir entalpías ($\Delta H_f, \Delta H_c$) y temperaturas de fusión (T_f), cristalización (T_c) y de transición vítrea (T_g).

Fundamento: La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la cual se mide la diferencia de la cantidad de calor requerida para incrementar la temperatura de una muestra respecto de una referencia en función de la temperatura. Tanto la muestra como la referencia se mantienen a una temperatura muy cercana a través del experimento. Generalmente, la temperatura se programa de tal forma que aumente linealmente en función del tiempo (rampa). La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en todo el rango de temperaturas que será barrido. El principio básico de esta técnica consiste en que,

cuando la muestra pasa a través de una transformación física tal como una transición de fase, se necesita entregar mayor o menor cantidad de calor (dependiendo si el proceso es exotérmico o endotérmico), en comparación con la muestra de referencia, para mantener a ambas a la misma temperatura. Mediante la observación de la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia se determina la temperatura a la cual ocurre la transición de fase y la cantidad de energía absorbida o liberada durante la misma [Quinn & Hatakeyama, 1994]. La cristalinidad (X%) se evalúa usando como referencia el calor de fusión del material 100% cristalino:

$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{100\%}}$$

Difracción de rayos X (DRX)

Aplicación/ Determinación: Estructuras cristalinas, ubicación (2 θ) y distancia de planos basales.

Fundamento: Consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de la muestra. Si es cristalina, el haz se dispersa en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, sistemas biológicos in vivo, sistemas amorfos o gases.

Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

Aplicación/ Determinación: Análisis químico. Determinación de grupos funcionales.

Fundamento: La espectroscopia de infrarrojo es una técnica muy útil porque proporciona información respecto de los enlaces químicos presentes en una molécula. La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Esta interacción es de diferente naturaleza (excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotacionales moleculares) dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda). En particular, una molécula al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [Griffiths, 1975].

La radiación incidente sobre la muestra puede: absorberse, transmitirse y/o reflejarse. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es menor que la intensidad incidente. La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida). El espectro por transmisión a través de la muestra determina la intensidad transmitida por la sustancia, ya que esta pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia está descrita por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon c l$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra (A) es proporcional a la longitud del camino óptico (ancho de la celda, l), a la concentración de la solución, c, y a una constante proporcional específica de cada muestra, ε , denominada absorptividad molar [Day y Underwood, 1999]. El proceso de la señal se hace mediante transformadas de Fourier para minimizar ruidos, por lo que la técnica actualmente se denomina Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Para el estudio de superficies, películas delgadas o materiales opacos, es más adecuada la espectroscopia basada en el fenómeno de reflexión como la reflectancia total atenuada (ATR) y la reflectancia difusa. En ATR, un haz de luz infrarroja incide en un cristal transmisor y de alto índice de refracción lo que produce reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

Prueba de identificación de aromáticos de cloroformo y cloruro de aluminio

Aplicación/ Determinación: Análisis químico. Identificación de compuestos aromáticos.

Fundamento: Es un ensayo colorimétrico de la química micro-analítica, muy sensible a la presencia de compuestos aromáticos que se basa en una sustitución electrofílica aromática, la reacción de Friedel-Crafts. Los anillos de benceno pueden alquilarse por reacción con cloruro de alquilo en presencia de cloruro de aluminio (ácido de Lewis) como catalizador, obteniéndose como producto un hidrocarburo aromático y un haluro de hidrógeno. Ya que para la identificación se utiliza cloroformo como cloruro de alquilo se produce la formación de un derivado del ion triarilmetilo, el cual es causante de la coloración observada en el test, lo que indica que se ha producido una reacción positiva. El cloroformo reacciona con el cloruro de aluminio para generar el complejo ácido Lewis- base Lewis y posteriormente formar el carbocatión en la molécula de cloroformo y el anión tetracloruro de aluminio. Los

alquilbencenos dan colores del naranja al rojo, estos colores se deben a los iones triarilmetilo generados [Shriner, et al., 1980].

Análisis termogravimétrico (TGA)

Aplicación/ Determinación: Degradación inerte y oxidativa

Fundamento: a partir de esta técnica se detectan los cambios de masa que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien, variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina dinámico o isotérmico, respectivamente. El termograma obtenido permite evaluar los cambios de masa que se producen a diferentes temperaturas, indicando las transformaciones que tienen lugar. También es posible medir el gradiente de la variación de peso con la temperatura o el tiempo, constituyendo el análisis térmico diferencial (DTA). El análisis de TGA representa una forma fácil y rápida de análisis de la estabilidad térmica de los materiales.

Microscopía óptica (MO)

Aplicación/ Determinación: Morfología

Fundamento: La microscopía óptica utiliza la luz visible para crear una imagen aumentada de un objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2.000 veces. El microscopio óptico tiene un límite de resolución aproximado de 200 nm (0.2 μm). Este límite se debe a la longitud de onda de la luz (0.4-0.7 μm). El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se observa a través del ocular se ve una imagen virtual que corresponde a la imagen real aumentada. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes. Un microscopio óptico puede adoptar varias configuraciones que permiten la observación de diferentes tipos de muestra: por transmisión, por reflexión, iluminado en claro o en campo oscuro, etc [Sawyer y Grubb, 1996].

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Aplicación/ Determinación: Morfología

Fundamento: Es una herramienta analítica ligada al estudio de las características superficiales. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Los diferentes tipos de señal generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra tales como electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, etc, proveen información específica de la superficie (topografía, morfología, composición elemental, etc). Es requisito que la superficie de la muestra sea conductora, si esto no es así (por ejemplo, en polímeros), se los recubre con una delgada capa de metal noble como oro [Sawyer y Grubb, 1996].

La señal de electrones secundarios es la más usada en SEM y brinda una imagen topográfica superficial que permite aumentar una imagen hasta 200000 veces a través de un accesorio que expone una muestra a una columna de electrones en un sistema al vacío. El registro de las interacciones de los electrones con la muestra crea una imagen que permite visualizar rasgos extremadamente pequeños en la superficie. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 \AA (10^{-10} m), en tanto que la de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor 0.5 \AA . El microscopio electrónico tiene un límite de resolución de 2 nm .

SEM- Tinción con Rutenio: El tetróxido de Rutenio (RuO_4) tiñe preferentemente al PS sobre el PE y por lo tanto proporciona contraste de fases [Wünsch, 2000, Trent, et al., 1983]. Los átomos de Rutenio pesados, retrodispersan más electrones generando un contraste brillante en electrones retrodifundidos [Goizueta, et al., 1992]. Por esta razón, esta técnica se empleó especialmente para el análisis de las películas con injerto de estireno (ver Capítulo 5).

SEM- Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX): El microscopio electrónico puede estar acoplado además a un sistema EDX que permite realizar análisis elemental. Esta técnica aprovecha la señal de rayos x característicos que permite conocer la composición elemental del área irradiada por el haz de electrones. Es posible detectar elementos desde B ($Z=5$) a U ($Z=92$) con un límite de detección de 0.1% en peso aproximadamente [Goldstein, et al., 1992]. La combinación SEM-EDX es una herramienta de gran utilidad para el análisis de superficies dado que permite correlacionar simultáneamente la información topográfica con la composición elemental del área bajo estudio. Los datos pueden presentarse en tres formas cualitativas distintas que pueden ser combinadas con la información topográfica y morfológica que brinda el uso del SEM:

- *Espectro:* se identifican los elementos presentes en el microárea analizada

- *Mapeo de puntos*: se muestra la localización espacial de los elementos presentes en la zona de análisis.
- *Barrido de línea*: provee información de la variación de intensidad o concentración de los elementos a lo largo de una longitud previamente seleccionada sobre el microárea

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Aplicación/ Determinación: Morfología, Topografía y Rugosidad

Fundamento: se basa en el escaneo de la superficie de una muestra con una punta muy aguda (púa), de un par de micrones de largo y menos de 100 Å de diámetro. La púa se localiza al final del brazo del cantilever de 100 a 200 μm de largo. La fuerza entre la púa y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione. Un detector mide esta flexión, que ocurre conforme la púa barre la superficie, y con ello se obtiene un mapa topográfico de la misma. Varias son las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantilever siendo las más comunes las del tipo de van der Waals. Un rayo láser es enfocado hacia el extremo final del cantiléver (preferentemente sobre la púa), y es dirigido hacia el detector fotodiodo luego de ser reflejado por un espejo. Como la púa se mueve en respuesta a la topografía de la muestra durante el barrido, el ángulo del rayo láser reflejado cambia de acuerdo a la ley de Hooke, causando cambios en la intensidad del rayo reflejado en los diferentes cuadrantes del detector. La diferencia en la intensidad del láser produce una señal eléctrica que cuantifica el movimiento real de la púa. Cuando la muestra es escaneada, la topografía de su superficie causa deflexión en el cantilever como resultado de los cambios en la fuerza entre la púa y la muestra y el mapa de la superficie topográfica se construye a partir de esta deflexión [Eaton & West, 2010].

Existen 3 modos de operación del AFM:

- *Modo contacto*: la punta se encuentra siempre apoyada sobre la superficie y la fuerza y la deflexión se mantienen constantes. El principal problema de este modo es que las muestras blandas y/o delicadas pueden dañarse.
- *Modo de no contacto*: la punta se encuentra siempre a la misma distancia de la superficie y se mantiene constante la frecuencia de resonancia.
- *Modo de repiqueteo (tapping mode)*: la punta golpea intermitentemente la superficie y se mantiene constante la amplitud.

Con la información obtenida se puede realizar un análisis de la rugosidad. Los parámetros estadísticos se calculan de acuerdo a la altura relativa de cada píxel en la imagen, previa corrección de la inclinación de las imágenes y son los siguientes:

- *Área de la superficie (μm^2):* corresponde al área tridimensional de la imagen y se calcula como la suma de las áreas de todos los triángulos formados por tres puntos adyacentes.
- *Rugosidad promedio (nm):* corresponde a la media aritmética de los valores absolutos de las alturas medidas a partir de un plano de referencia.
- *RMS (nm):* corresponde a la desviación estándar de las alturas, teniendo en cuenta toda la imagen

Ángulo de contacto

Aplicación/ Determinación: Actividad Superficial. Interacción Interfacial entre una superficie sólida y un líquido.

Fundamento: Consiste en depositar una gota de líquido de referencia sobre la superficie de un sustrato sólido y medir el ángulo formado entre la tangente de la curva que forma la gota en el punto de contacto con la superficie y la superficie del sólido. Este ángulo se denomina ángulo de contacto. En la **Fig. I** se representa esquemáticamente como se define el ángulo de contacto, θ , de una gota depositada sobre la superficie de un sólido.

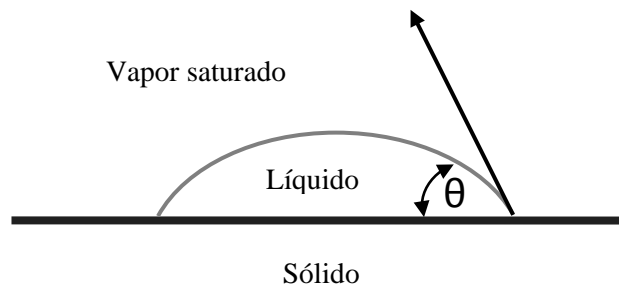


Figura I. Esquema de la determinación del ángulo de contacto

Para llevar a cabo el análisis se requiere un líquido patrón o de referencia, de modo que el ángulo de contacto da idea del grado de afinidad entre el líquido y el sólido. Un líquido de referencia que exhibe una gran cantidad de puntos de contacto con la superficie, se dice que moja adecuadamente al sustrato, y como resultado se miden ángulos de contacto menores que 90° . Por el contrario, cuando se miden ángulos mayores que 90° el líquido no moja la superficie con lo cual no se evidencia una fuerte interacción líquido-sólido. Un líquido de referencia que exhibe una gran cantidad de puntos de contacto con la superficie, se dice que moja adecuadamente al sustrato, y como resultado se miden ángulos de contacto menores que 90° . Por el contrario, cuando se miden ángulos mayores de 90° el líquido no moja la superficie con lo cual no se evidencia una fuerte interacción líquido-sólido.

Si bien las medidas de ángulo de contacto constituyen un método de caracterización superficial muy sencillo con muy pocas variables que lo afectan, un factor que debe considerarse especialmente es la característica de la superficie a analizar. Para estos ensayos, la superficie debe ser perfectamente lisa, dado que una superficie rugosa y heterogénea puede conducir a diferentes valores del ángulo de contacto dependiendo del lugar donde se realiza la medición, generando falta de reproducibilidad de resultados [Chan, 1994].

Los líquidos elegidos como referencia deben reunir ciertas características de modo que su utilización no contribuya a incrementar los errores propios del método. A continuación se detallan las características más importantes que deben presentar:

- Debe ser poco volátil, poco viscoso y no tóxico.
- Debe ser estable, frente a la luz, la humedad o la temperatura.
- No deben atacar o reaccionar con la superficie del sólido estudiado.

Entre los líquidos patrón usualmente empleados se pueden citar: agua, di-yodometano, n-alcanos con más de 5 carbonos, glicerina, etano diol, etc.

- *Método directo para determinar ángulos de contacto. Sistema goniométrico:* Esta medición puede realizarse mediante un equipo especial denominado goniómetro. Básicamente están constituidos por tres unidades:

1. Una cámara termostatazada de vidrio o cuarzo donde se ubica el sólido. En su parte superior se encuentra una jeringa que contiene el líquido de referencia. En algunos equipos existe un carrusel que permite el uso de varios líquidos.
2. Una fuente de luz que permite obtener el perfil de la gota en la superficie del sólido. Suele contener un filtro para facilitar la medida usando el ocular.
3. Un ocular al que se le puede acoplar una cámara fotográfica o de video para seguir la evolución de la dimensión de la gota sobre la superficie del sólido [Chan, 1994].

- *Método indirecto. Dimensiones de la gota:* El ángulo de contacto de una gota de líquido de referencia depositada sobre la superficie de un sólido, puede calcularse midiendo algunas de las dimensiones de la gota.

Cuando las fuerzas superficiales son más fuertes que las fuerzas gravitatorias, el perfil de la gota puede aproximarse a la sección de una esfera. Para que esta aproximación sea válida y poder despreciar las distorsiones causadas por la fuerza gravitatoria, es preciso que el volumen de la gota no exceda los 5 μ l. En estos casos, pueden emplearse relaciones geométricas para expresar el ángulo de contacto en función del volumen de líquido depositado, V , la altura de la gota h , o

el radio r [Chatterjee, 2003; Stockelhuber, et al., 1999; Chan, 1994]. En casos, como los de esta tesis, en que se miden el volumen de líquido depositado y el radio de contacto, el ángulo de contacto está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{3V}{\pi r^3} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{\sin^3\theta}$$

Energía de superficie a partir del ángulo de contacto

Aplicación/ Determinación: Actividad superficial- Energía superficial

Fundamento: La energía superficial se define como la energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares dando lugar a una superficie. El “mojado” de una superficie se favorece por una baja energía libre de interface, alta energía libre de superficie y la sustancia líquida baja tensión superficial. El cálculo de la energía libre de superficie es útil para predecir el comportamiento de una superficie frente a distintas sustancias de interés, como por ej. pinturas y tintas. El método más adecuado para determinar la energía superficial es a partir de las medidas del ángulo de contacto con varios solventes de tensión superficial conocida.

Basada en consideraciones termodinámicas, la relación entre el ángulo de contacto y la tensión superficial del líquido sobre el sólido es dada por la ecuación de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \times \cos\theta$$

Donde θ , γ_{sv} , γ_{sl} , y γ_{lv} , representan el ángulo de contacto y las tensiones de las interfaces sólido/vapor, sólido/líquido y líquido/vapor, respectivamente. Sólo dos de estas cuatro variables pueden ser determinadas por mediciones experimentales directas: el ángulo de contacto θ y la tensión interfacial γ_{lv} , que generalmente equivale a la tensión superficial intrínseca del líquido γ_L .

En consecuencia, el cálculo de la energía libre de superficie del sólido, requiere el establecimiento de otra ecuación que relacione la tensión interfacial γ_{sl} con las otras variables. Sin embargo, no existe acuerdo general sobre la manera más correcta de determinarla a partir de los valores de ángulo de contacto. Las distintas teorías se basan en una descripción física de las interacciones entre los componentes de la materia completamente distinta. No son generalizaciones, ni refinamientos del mismo concepto, sino que son incompatibles. Una de ellas es la teoría basada en la separación de las interacciones físicas entre interacciones dispersivas (fuerzas de London) e interacciones polares (es decir interacciones entre dipolos

permanentes). En este caso, es necesaria la determinación del ángulo de contacto con al menos dos líquidos.

Una de las ecuaciones derivadas de esta teoría y la usada en esta tesis, es la ecuación de Owens y Wendt [1969]:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2[(\gamma_L^d \gamma_S^d)^{0.5} + (\gamma_L^p \gamma_S^p)^{0.5}]$$

Donde los superíndices d y p representan las componentes dispersivas y polares de la energía libre de superficie respectivamente, siendo la total γ_S^t la suma de ambas.

La “tensión crítica de mojado” γ_c , es definida como el valor de γ_{lv} que intercepta el gráfico de $\cos\theta$ vs γ_{lv} con la línea horizontal en $\cos\theta = 1$, [Zisman, 1963]. Es de esperar que líquidos con γ_{lv} menor que γ_c se extiendan sobre la superficie sólida. Para su cálculo Owens y Wendt [1969] proponen:

$$\gamma_c = \gamma_s - \left[\left(\sqrt{\gamma_s^d} - \sqrt{\gamma_l^d} \right)^2 + \left(\sqrt{\gamma_s^p} - \sqrt{\gamma_l^p} \right)^2 \right]$$

Medición del color y la turbidez

Aplicación/ Determinación: Propiedades ópticas

Fundamento: El color puede ser evaluado subjetivamente, por inspección visual, u objetivamente con in espectrofotómetro o un colorímetro. Los colorímetros son instrumentos que proveen medidas que se correlacionan con nuestra percepción visual. Una de las escalas de medición de color más usadas en la escala Hunter, que consta de tres coordenadas “L, a y b”. La coordenada a, representa la variación rojo-verde, tomando valores positivos para el primero y negativos para el segundo; el parámetro b, representa la variación amarillo a azul, siendo positivo para el primero y negativo para el segundo y el parámetro L de luminosidad varía entre 0, para el negro mate y 100 para el blanco. También se puede determinar la diferencia total de color calculada como:

$$\Delta E = [(L_{\text{estándar}} - L_{\text{muestra}})^2 + (a_{\text{estándar}} - a_{\text{muestra}})^2 + (b_{\text{estándar}} - b_{\text{muestra}})^2]^{0.5}$$

Utilizando un colorímetro, otra de las posibles medidas es la de “Haze” que da idea de la “turbidez” y se calcula como el porcentaje de transmisión difusa respecto del total.

Ensayos de mecánicos de tracción

Aplicación/ Determinación: Propiedades mecánicas. Curva tensión-deformación.

Fundamento: Los ensayos de tracción permiten evaluar la capacidad del material para soportar cargas y deformarse cuando se lo somete a una tensión. La geometría de la muestra, temperatura y velocidad de deformación son factores que deben controlarse para obtener resultados reproducibles. La parte inicial de la curva tensión-deformación corresponde a la deformación elástica del material y siguiendo la ley de Hooke, hasta alcanzar el límite de proporcionalidad. La pendiente en este tramo corresponde al módulo de Young o módulo elástico. A partir de este punto, comienza una zona de transición entre el comportamiento elástico y plástico del material. Cuando se supera el límite elástico, se observa un máximo que corresponde al valor de la tensión que puede soportar un material sin sufrir una deformación permanente, denominado punto de fluencia. A partir de este punto, el material sufre deformación plástica permanente, es decir, si se suprime la carga, el material no recupera sus dimensiones originales. En la zona plástica, la muestra sufre grandes deformaciones incluso sin grandes aumentos de la carga, y de hecho puede ocurrir que la deformación aumente aún cuando la carga o tensión disminuye, es lo que se denomina estricción o cedencia y que consiste en la formación de un cuello o reducción local de la sección transversal de la muestra. En algunos casos la curva vuelve a ser ascendente hasta llegar a la fractura final. Este aumento de tensión tras el estiramiento es conocido como endurecimiento por deformación. La deformación plástica continúa hasta la fractura o rotura del material.

Ensayos de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua

Aplicación/ Determinación: Propiedades difusivas

Fundamento: El término difusión es un término empleado para identificar un proceso por el cual las moléculas se mueven en una dirección desde un lugar de alta concentración a otro de baja concentración, a una velocidad que depende del gradiente de concentración inicial en la dirección apropiada. Una de las formas de medir las propiedades difusivas es a través de la permeabilidad, la cual, es directamente proporcional a la solubilidad del gas y a la velocidad de difusión a través del material. La permeabilidad a los gases se puede medir como la cantidad de masa permeante intercambiada entre una película y el medioambiente, bajo una atmósfera controlada donde la diferencia de presión parcial de los gases a ambos lados de la película proporciona la fuerza impulsora para que el flujo de gas pase a través de la misma.

Bioensayo: método de difusión en agar

Aplicación/ Determinación: Actividad Antimicrobiana

Fundamento: Es un estudio de susceptibilidad de un organismo microbiano frente a un agente activo. Un disco que tiene una cantidad específica de antimicrobiano, es aplicado a una superficie de agar inoculado con un microorganismo. El antimicrobiano difunde desde el disco al medio de cultivo produciendo una zona de inhibición, en la cual una concentración crítica de antimicrobiano inhibe el crecimiento bacteriano [Bonev, et al., 2008]. Esta técnica es muy empleada para la determinación de la actividad antimicrobiana de materiales activos por medio de esta técnica [Pranoto, et al., 2005].

Bibliografía

- Abba, A. (2014). Los armadillos en los agroecosistemas de la pampa bonaerense: primeros datos acerca de los peludos (*Chaetophractus villosus*) y su impacto sobre los silos. *Libro de Resúmenes del Primer Congreso Internacional de Almacenamiento de Granos en Silo Bolsa*. Mar del Plata: INTA.
- Abdouss, M., Sharifi-Sanjani, N., & Bataille, P. (1999). Abdouss, M., Sharifi-Sanja Oxidation of polypropylene homopolymer in the molten state in presence of air. *Journal of macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 36(10), 1521-1535.
- Abeytunga, D. T., Peiris, T. E., & Wijesundera, R. L. (1998). Structure-Antibacterial activity relationship of some aromatic acids. *Journal of the National Science Council of Sri Lanka*, 26(2), 133-139.
- Abounassif, M. A., Mian, M. S., & Mian, N. A. (1994). Salicylic acid. *Analytical profiles of drug substances and excipients*, 23, 421-470.
- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., & Caramella, C. (2007). Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36(1), 22-36.
- Ahamed, M. A., Azarudeen, R. S., Karunakaran, M., & Burkanudeen, A. R. (2010). Synthesis, characterization, metal ion binding capacities and applications of a terpolymer resin of anthranilic acid/salicylic acid/formaldehyde.Iranian. *Polymer Journal*, 19(8), 635-646.
- Aharonson, N., & Kafkafi, U. (1975). Adsorption of benzimidazole fungicides on montmorillonite and kaolinite clay surfaces. *Journal of agricultural and food chemistry*, 23(3), 434-437.
- Ahn, Y. J., Lee, S. B., Lee, H. S., & Kim, G. H. (1998). Insecticidal and acaricidal activity of carvacrol and β -thujaplicine derived from *Thujopsis dolabrata* var. *hondai* sawdust. *Journal of Chemical Ecology*, 24(1), 81-90.
- Al-Tayib, Y. A., & Al-Basham, M. M. (2007). Experimental Studies on the Potential for Acid Tolerance, Growth and Survival of *Salmonella enterica* Serovar Typhimurium and *Escherichia coli* O157:H7 in Orange juices. *Advances in Biological Research*, 1(3-4), 99-107.
- Alam, P., Byholm, T., Kniivilä, J., Sinervo, L., & Toivakka, M. (2009). Calculating the permeability of model paper coating structures comprising incongruent particle shapes and sizes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(3), 685-688.
- Aliev, R. (2001). Hydrophilicity and surface energy of polyethylene modified by radiation grafting of acrylamide. *Polymer Bulletin*, 47, 99-104.

- Almeida, C. A., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L., & Mello, C. A. (2009). Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science*, 332(1), 46-53.
- Alvarez, A. (1984). Sepiolite: properties and uses. *Developments in sedimentology*, 37, 253-287.
- American Society for Testing and Materials-ASTM. (2002). Standar test methods for measuring adhesion by tape test, D 3359-02. En *Annual Book of ASTM*. Philadelphia.
- Anderson, D., & Freeman, E. S. (1961). The Kinetics of the Thermal Degradation of Polystyrene and Polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 54, 253-260.
- Andreassen, E., Larsen, A., Nord-Varhaug, K., Skar, M., & Oysaed, H. (2002). Haze of polyethylene films—effects of material parameters and clarifying agents. *Polymer Engineering & Science*, 42(5), 1082-1097.
- Aneja, M., Gianfagna, T. J., & Hebbar, P. K. (2005). *Trichoderma harzianum* produces nonanoic acid, an inhibitor of spore germination and mycelial growth of two cacao pathogens. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 67(6), 304-307.
- Aoyagi, T., Araki, T., Oguni, N., Mikumo, M., & Tani, H. (1973). Synthesis of inuclear organoaluminum compounds containing oxygen, nitrogen, and sulfur atoms. *Inorganic Chemistry*, 12(11), 2702-2707.
- Arunvisut, S., Phummanee, S., & Somwangthanaroj, A. (2007). Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 106(4), 2210-2217.
- Asfour, A., Saleem, M., & De Kee, D. (1989). Diffusion of saturated hydrocarbons in low density polyethylene (LDPE) films. *Journal of Applied Polymer Science*, 38(8), 1503-1514.
- Ataeefard, M., & Moradian, S. (2011). Surface properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Applied Surface Science*, 257(6), 2320-2326.
- Atta, H. M., Selim, S. M., & Zayed, M. S. (2012). Natamycin Antibiotic Produced By *Streptomyces* sp.: Fermentation, Purification And Biological Activities. *Journal of American Science*, 8(2), 469-475.
- Award, R. M. (2013). Effect of post-harvest salicylic acid treatments on fruit quality of peach cv." Flordaprince" during cold storage. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(7), 920-927.
- Babalar, M., Asghari, M., Khosroshahi, A., & Talaei, A. (2007). Effect of pre-and postharvest salicylic acid treatment on ethylene production, fungal decay and overall quality of Selva strawberry fruit. *Food chemistry*, 105(2), 449-453.
- Bahrami, S. H., & Mirzaie, Z. (2011). Polypropylene/Modified Nanoclay Composite-Processing and Dyeability Properties. *World Applied Science Journal*, 13(3), 493-501.

- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils—a review. *Food and chemical toxicology*, 46(2), 446-475.
- Balaguer, M. P., Fajardo, P., Gartner, H., Gomez-Estaca, J., Gavara, R., Almenar, E., y otros. (2014). Functional properties and antifungal activity of films based on gliadins containing cinnamaldehyde and natamycin. *International Journal of food microbiology*, 173, 62-71.
- Bapurayagouda, B. P., & Sajjan, A. S. (2011). Efficacy of different fungicidal seed treatment against grain smut in sorghum seeds [*Sorghum bicolor* (L.) Moench.] during storage. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*, 24(4), 533-535.
- Baratta, M. T., Dorman, H. J., Deans, S. G., Figueiredo, A. C., Barroso, J. G., & Ruberto, G. (1998). Antimicrobial and antioxidant properties of some commercial essential oils. *Flavour and fragrance journal*, 13(4), 235-244.
- Barentsen, W. M., & Heikens, D. (1973). Mechanical properties of polystyrene/low density polyethylene blends. *Polymer*, 14(11), 579-583.
- Barentsen, W., Heikens, D., & Piet, P. (1974). Effect of addition of graft copolymer on the microstructure and impact strength of PS/LDPE blends. *Polymer*, 15(2), 119-122.
- Barra, J., Peña, M., & Bustamante, P. (2000). Proposition of group molar constants for sodium to calculate the partial solubility parameters of sodium salts using the Van Krevelen group contribution method. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 10(2), 153-161.
- Barrer, R. M., Mackenzie, N., & MacLeod, D. M. (1954). Sorption by attapulgite. II. Selectivity shown by attapulgite, sepiolite and montmorillonite for n-paraffins. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(7), 568-572.
- Bartosik, R. (2-5 de Marzo de 2011). Más de 40 M de toneladas de granos, se embolsaron en la última campaña. (Expoagro, Entrevistador) Baradero.
- Bartosik, R. (2012). An inside look at the silo-bag system. En S. Navarro, H. J. Banks, D. S. Jayas, C. H. Bell, R. T. Noyes, A. G. Ferizli, y otros (Ed.), *Proc 9th. Int. Conf. on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stores Products* (págs. 117-128). Antalya, Turkía: ARBER Professional Congress Services.
- Bartosik, R. (15 de Mayo de 2013). *La poscosecha en Argentina: contexto actual*. Recuperado el 04 de Noviembre de 2014, de INTA: <http://inta.gob.ar/documentos/la-poscosecha-en-argentina-contexto-actual>
- Bartosik, R., Gastón, A., & Abalone, R. (2014). *Libro de Resúmenes del 1er Congreso Internacional de Almacenamiento de granos en Silo Bolsa*. Mar del Plata: Poscosecha Ediciones.
- Basilico, J., Debasilico, M., Chiericatti, C., & Vinderola, C. G. (2001). Characterization and control of thread mould in cheese. *Letters in applied microbiology*, 32(6), 419-423.

- Beauger, C., Lainé, G., Burr, A., Taguet, A., Otazaghine, B., & Rigacci, A. (2013). NafionR-sepiolite composite membranes for improved Proton Exchange Membrane Fuel Cell performance. *Journal of Membrane Science*, *130*, 167-179.
- Beenen, W., Wal, D. J., Janssen, L. P., Buijtenhuijs, A. B., & Hogt, A. H. (1996). Graft-copolymerization of styrene on polypropylene in the solid phase. *Macromolecular Symposia*, *102*(1), 255-263.
- Beerbower, A., Wu, P., & Martin, A. (1984). Expanded solubility parameter approach I: Naphthalene and benzoic acid in individual solvents. *J. Pharm. Sci.*, *73*, 179-188.
- Ben Arfa, A., Preziosi-Bellov, L., Chalier, P., & Gontard, N. (2007). Antimicrobial paper based on a soy protein isolate or modified starch coating including carvacrol and cinnamaldehyde. *Journal of agricultural and food chemistry*, *55*(6), 2155-2162.
- Benli, B., Du, H., & Celik, M. S. (2012). The anisotropic characteristics of natural fibrous sepiolite as revealed by contact angle, surface free energy, AFM and molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *408*, 22-31.
- Bergaya, F., Theng, B. K., & Lagaly, G. (2011). *Handbook of clay science*. The Netherlands: Elsevier.
- Bergbreiter, D. E. (1994). Polyethylene surface chemistry. *Progress in polymer science*, *19*(3), 529-560.
- Bertello, F. (15 de Enero de 2013). La soja, otra vez refugio frente a la incertidumbre. *La Nación*, pág. 12.
- Bhushan, B., Jung, Y., & Kock, K. (2009). Micro-, nano-and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, *367*(1894), 1631-1672.
- Biber, M. V., & Stumm, W. (1994). An In-Situ ATR-FTIR Study: The surface Coordination of Salicylic Acid on Aluminum and Iron (III) Oxides. *Environmental Science Technology*, *28*, 763-768.
- Bierhalz, A. C., da Silva, M. A., & Kiechbusch, T. G. (2012). Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications. *Journal of food Engineering*, *110*(1), 18-25.
- Bisio, A. L., & Xanthos, M. (1995). *How to manage plastics waste: technology and market opportunities*. USA: Hanser Gardner Publications.
- Blais, P., Carlsson, D., Csullog, G., & Wiles, D. (1974). The chromic acid etching of polyolefin surfaces, and adhesive bonding. *Journal of Colloid and Interface Science*, *47*(3), 636-649.

-
- Bluma, R. V., & Etcheverry, M. G. (2008). Application of essential oils in maize grain: Impact on *Aspergillus Flavi* growth parameters and aflatoxin accumulation. *Food Microbiology*, 25(2), 324-334.
- Boczar, M., Boda, L., & Wóicik, M. J. (2006). Theoretical model for a tetrad of hydrogen bonds and its application to interpretation of infrared spectra of salicylic acid. *Journal of Chemical Physics*, 124(8), 1-12.
- Bonev, B., Hooper, J., & Parisot, J. (2008). Principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using the agar diffusion method. *Journal of antimicrobial chemotherapy*, 61(6), 1295-1301.
- Borreani, G., Tabacco, L., & Cavallarin, L. (2007). A new oxygen barrier film reduces aerobic deterioration in Farm-Scale Corn Silage. *Journal of Dairy Science*, 90(10), 4701-4706.
- Borysenko, A., Clennell, B., Sedev, R., Burgar, I., Ralston, J., Raven, M., y otros. (2009). Experimental investigations of the wettability of clays and shales. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B7), 1-11.
- Bosund, I. (1962). The action of benzoic and salicylic acids on the metabolism of microorganisms. *Adv. Food Research*, 11, 331-353.
- Bouddine, L., Louaste, B., Achahbar, S., Chami, N., Chami, F., & Remmal, A. (2012). Comparative study of the antifungal activity of some essential oils and their major phenolic components against *Aspergillus niger* using three different methods. *African Journal of Biotechnology*, 11(76), 14083-14087.
- Boudenne, J. L., Boussetta, S., Brach-Papa, C., Branger, C., Margaillan, A., & Theraulaz, F. (2002). Modification of poly (styrene co-divinylbenzene) resin by grafting on an aluminium selective ligand. *Polymer international*, 51(10), 1050-1057.
- Boussetta, S., Branger, C., Margaillan, A., Boudenne, J. L., & Coulomb, B. (2007). Modification of poly (styrene- co-divinylbenzene) membrane by grafting of salicylic acid via a ketone bridge. *European polymer journal*, 43(2), 416-424.
- Boussetta, S., Branger, C., Margaillan, A., Boudenne, J. L., & Coulomb, B. (2008). Salicylic acid and derivatives anchored on poly styrene-co-divinylbenzene resin and membrane via a diazo bridge: Synthesis, characterisation and application to metal extraction. *Reactive and Functional Polymers*, 68(3), 775-786.
- Boutrif, E. (1995). FAO programmes for prevention, regulation, and control of mycotoxins in food. *Natural toxins*, 3(5), 322-326.
- Brandrup, J., & Immergut, E. H. (1975). *Polymer Handbook. Second Edition*. John Wiley & Sons.
- Breeuwer, P., De Reu, J. C., Drocourt, J., Rombouts, F. M., & Abee, T. (1997). Nonanoic acid, a fungal self-inhibitor, prevents germination of *Rhizopus oligosporus* sporangiospores by dissipation of the pH gradient. *Applied and environmental microbiology*, 63(1), 178-185.
-

- Brik, H. (1981). Natamycin. En K. Florey, *Analytical profiles of drug substances, 10* (págs. 513-561). New York: Academic Press.
- Brik, H. (1994). Natamycin. En H. Brittain, *analytical profiles of drug substances and excipients* (págs. 399-420). Academic Press.
- Brittain, H. G., Bogdanowich, S. J., Bugay, D. E., DeVicentis, J., Lewen, G., & Newman, A. W. (1991). Lactose, anhydrous. *Analytical Profiles of Drug Substances, 20*, 369-398.
- Brody, A. L., & Marsh, K. S. (1997). *The Wiley encyclopedia of packaging technology*. USA: Wiley.
- Brody, A. L. (2002). Active and intelligent packaging the saga continues. *Food technology, 56*(12), 65.
- Bruzzone, I. (2008). Aceite esencial de limón. *Alimentos Argentinos, 37-39*.
- Burt, S. (2004). Essential oils their antibacterial properties and potential applications in foods- a review. *International Journal of food microbiology, 94*(3), 223-253.
- Caballo, A. R., Novo, R. J., & Pérez, M. A. (2005). Eficiencia de fungicidas en el control de la flora fúngica transportada por semillas de maní (*Arachis hypogaea* L.) en la Argentina. *Agriscientia, 22*(1).
- CAIP. (2007). Informe estadístico. Cámara Argentina de la Industria del Plástico.
- Camandone, J. (29 de Junio de 2011). Con un crecimiento de 16%, la venta de silobolsas vuelve a marcar un nuevo récord. *Cronista.com*.
- Campo en acción. (28 de Enero de 2013). *www.campoenacción.com*. Recuperado el 21 de Febrero de 2013, de <http://www.campoenaccion.com/actualidad/nota.php?id=21995>
- Canate, K., Bayel, D., & Ünver, E. L. (1998). In vitro adsorption study of drugs by various excipients. *Acta pharmaceutica Turcica, XXXX*(3), 103-119.
- Cancela, G., Taboada, E. R., & Sánchez-Rasero, F. (1992). Carbendazim adsorption on montmorillonite, peat and soils. *Journal of Soil Science, 43*(1), 99-111.
- Carlsson, D. J., & Wiles, D. M. (1969). The photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products. *Macromolecules, 2*(6), 587-597.
- Carrick, W. L. (1970). Reactions of polyolefins with strong lewis acids. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 8*(1), 215-223.
- Carvalho, C. L., Silveira, A. F., & Derval dos Santos, R. (2013). A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents. *SpringerPlus, 2*(623), 1-11.
- Casanova, H., Orrego, J. A., & Zapata, J. (2007). Oil absorption of talc minerals and dispersant demand of talc mineral non-aqueous dispersions as a function of talc content: A surface

- chemistry approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1), 38-44.
- Casini, C. (8 de Noviembre de 2012). Bolsas plásticas, una experiencia que se traduce. (INTA, Entrevistador)
- Castillo, L. (2010). *Tesis Doctoral: "Materiales compuestos con cargas minerales: Relación de las interacciones matriz-carga con propiedades finales"*. Bahía Blanca: UNS.
- Castillo, L., Lescano, L., Sirvent, L., Barbosa, S., Marfil, S., & Maiza, P. (2011). Separación y purificación de fibras de sepiolita: contribución al procesamiento de arcillas especiales para uso industrial. *GEOACTA*, 36, 113-127.
- Cava, D., Catala, R., Gavara, R., & Lagaron, J. M. (2005). Testing limonene diffusion through food contact polyethylene by FT-IR spectroscopy: Film thickness, permeant concentration and outer medium effects. *Polymer Testing*, 24, 483-489.
- Cava, D., Lagarón, J. M., López-Rubio, A., Catalá, R., & Gavara, R. (2004). On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films. *Polymer Testing*, 23, 551-557.
- CEP. (2010). Informe estadístico 2010. Centro Español de Plásticos.
- Cerisuelo, J. P., Muriel-Galet, V., Bermúdez, J. M., Aucejo, S., Catalá, R., Gavara, R., y otros. (2012). Mathematical model to describe the release of an antimicrobial agent from an active package constituted by carvacrol in a hydrophilic EVOH coating on a PP film. *Journal of Food Engineering*, 110(1), 26-37.
- Cerqueira, M. A., Costa, M. J., Fuciños, C., Pastrana, L. M., & Vicente, A. A. (2014). Development of Active and Nanotechnology-based Smart Edible Packaging Systems: Physical-chemical Characterization. *Food and Bioprocess Technology*, 7(2), 1472-1482.
- Chadeganipour, M., & Haims, A. (2001). Antifungal activities of pelargonic and capric acid on *Microsporum gypseum*. *Mycoses*, 44(3-4), 109-112.
- Chammanee, P., Sombatsompop, K., Kositchaiyong, A., & Sombatsompop, N. (2009). Effects of anti-bacterial agents, sample preparation and contact time on anti-bacterial efficacy in MDPE film. *Journal of Macromolecular Science*, 48(4), 755-765.
- Chan, C. M., Ko, T. M., & Hiraoka, H. (1996). Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24, 1-54.
- Chan, C. M. (1994). *Polymer Surface Modification and Characterization*. Munich: Hanser Publishers.
- Chatterjee, J. (2003). Limiting conditions for applying the spherical section assumption in contact angle estimation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, 139-147.

- Chen, M. J., Weng, Y. M., & Chen, W. (1999). Edible Coating as preservative carriers to inhibit yeast on taiwanese-style fruit preserves. *Journal of food safety*, 12(9), 89-96.
- Cheol, H. C., & Miklos, K. (1997). Conformational Information from Vibrational Spectra of Styrene, trans-Stilbene, and cis-Stilbene. *Journal of physical chemistry*, 3823-3831.
- Chichester, D. F., & Tanner, F. W. (1972). Antimicrobial food additives. En T. E. Furia, *Handbook of Food Additives* (págs. 115-184). New York: CRC.
- Chiple, J. R. (2010). Chapter 2, Sodium Benzoate and Benzoic Acid. En P. M. Davidson, J. R. Sofos, & L. Branen, *Antimicrobials in Food, Third Edition* (págs. 11-48). New York: CRC Press- Taylor & Francis.
- Choudalakis, G., & Gotsis, A. D. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 967-984.
- Chulze, S. N. (2010). Strategies to reduce mycotoxin levels in maize during storage a review. *Food Additives & Contaminants, Part A*(27), 651-657.
- Clausen, C. A., Coleman, R. D., & Yang, V. W. (2010). Fatty acid-based formulations for wood protection against mold and sapstain. *Forest Products Journal*, 60(3), 301-304.
- Codex Alimentarius. (Actualizado hasta la 36a Reunión de la Comisión del Codex Alimentarius (2013)). Recuperado el 1 de 09 de 2014, de <http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/groups/details.html?id=162&lang=es>
- Código Alimentario Argentino. (01 de 2014). www.anmat.gov.ar. Recuperado el 01 de 09 de 2014, de http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XVIII.pdf
- Cole, K. C. (2008). Use of Infrared Spectroscopy to characterize Clay Intercalation and Exfoliation in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 41, 834-843.
- Coleman, R., Yang, V., Woodward, B., Lebow, P., & Clausen, C. (2010). Efficacy of fatty acid chemistry: candidate mold and decay fungicides. *American Wood Protection Association*, 106, 287-297.
- Conde, M. (2012). Presente Futuro de la Industria del Plástico en México. *Día del Plástico*. México D. F.: Centro Empresarial del Plástico y Ambiente Plástico.
- Cong, F., Zhang, Y., & Dong, W. (2007). Use of surface coatings with natamycin to improve the storability of Hami melon at ambient temperature. *Postharvest Biology and Technology*, 46(1), 71-75.
- Conte, A., Scrocco, C., Sinigaglia, M., & Del Nobile, M. A. (2007). Innovative active packaging systems to prolong the shelf life of mozzarella cheese. *Journal of dairy science*, 90(5), 2126-2131.
- Cornejo, J., & Hermosin, M. (1988). Structural alteration of sepiolite by dry grinding. *Clay Minerals*, 23, 391-398.

-
- Cornejo, J., Pavlovic, I., & Ulibarri, M. A. (2008). Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, 43(2), 155-175.
- Cosentino, S., Tuberoso, C. I., Pisano, B., Satta, M., Mascia, V., Arzedi, E., y otros. (1999). In vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils. *Thymus essential oils. Letters in Applied Microbiology*, 29, 130-135.
- Cran, M. J., & Rupika, L. A. (2010). Release of naturally derived antimicrobial agents from LDPE films. *Journal of food science*, E 126- E133.
- Cruz-Romero, M. C., Murphy, T., Morris, M., Cummins, E., & Kerry, J. P. (2013).). Antimicrobial activity of chitosan, organic acids and nano-sized solubilisates for potential use in smart antimicrobially-active packaging for potential food applications. *Food Control*, 34(2), 393-397.
- Curró, C., & Seró, C. (2008). Embolsado de grano y riesgo de pérdidas por granizo. *Noticias Agroindustria INTA*.
- D'Mello, J. F., MacDonald, A. M., Postel, D., Dijkema, W. T., Dujardin, A., & Placinta, C. M. (1998). Pesticide use and mycotoxin production in Fusarium and Aspergillus phytopathogens. *European Journal of Plant Pathology*, 104(8), 741-751.
- Damen, D., & Spinollo, M. (2003). Evaluación de respuesta al ataque de mamífero, en silos-bolsa del repelente NTP. *Para mejorar la producción*, 117-118.
- Daouk, R. K., Dagher, S. M., & Sattout, E. J. (1995). Antifungal activity of the essential oil of *Origanum syriacum* L. *Journal of Food Protection*, 58(10), 1147-1149.
- Davidse, L. C. (1986). Benzimidazole fungicides: mechanism of action and biological impact. *Antopathologynual review of phy*, 24(1), 43-65.
- Davidson, P. M., Sofos, J. N., & Branen, A. L. (2005). *Antimicrobials in food*. New York: CRC Press.
- Day, R. A., & Underwood, A. L. (1999). *Química Analítica Cuantitativa*. México: Prentice Hall.
- De Carli, R., Behr, E., & Pasgal, G. (2008). *Como cuidar el Silo Bolsa*. Paraná: INTA.
- De Geyter, N., Morent, R., & Leys, C. (2008). Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy. *Surface Interface Analysis*, 40, 608-611.
- Delamare, X., & Cazes, J. (1981). *Chromatographic Science Series-Vol 13 Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials-II*. New York: Marcel Dekker.
- De Lima, C. P. (1990). Chapter 2: Airtight storage: principle and practice. En M. Calderon, & R. Barkai-Golan, *Food Preservation by Modified Atmospheres* (págs. 9-19). Boca Ratón: CRC Press.
-

- De Oliveira, T., de Fátima Ferreira Soares, N., Pereira, R., & de Freitas Fraga, K. (2007). Development and evaluation of antimicrobial natamycin-incorporated film in gorgonzola cheese conservation. *Packaging Technology and Science*, 20(2), 147-153.
- De Geiso, R. C., Donaruma, L. G., & Tomic, E. A. (1962). Polymeric ligands. I. Some salicylic acid derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 27(4), 1424-1426.
- Del Nobile, M. A., Conte, A., Buonocore, G. G., Incoronato, A. L., Massaro, A., & Panza, O. (2009). Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. *Journal of Food Engineering*, 93(1), 1-6.
- Desai, S. M., & Singh, R. P. (2004). Surface Modification of Polyethylene. En A. C. Albertsson, *Long Term Properties of polyolefins* (págs. 231-294). Berlin: Springer.
- Díaz de Ackermann, M., & Pereyra, S. (2010). Manejo de enfermedades en trigo y cebada. *Seminario de actualización*. La Estanzuela, Colonia, Uruguay.
- Díaz, M. F. (2004). *Compatibilización de mezclas de PE, PP y PS. Aplicación de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts*. Tesis Doctoral en Química. Bahía Blanca, Argentina: Universidad Nacional del Sur.
- Díaz, M. F., Barbosa, S. E., & Capiati, N. J. (2004). Polypropylene/polystyrene blends: In situ compatibilization by Friedel-Crafts alkylation reaction. *Journal of Polymer Science Part B. Polymer Physics*, 42(3), 452-462.
- Díaz, M. F., Barbosa, S. E., & Capiati, N. J. (2004). Polypropylene/polystyrene blends: In situ compatibilization by Friedel-Crafts alkylation reaction. *Journal of Polymer Science Part B. Polymer Physics*, 42(3), 452-462.
- Díaz, M. F., Barbosa, S. E., & Capiati, N. J. (2007). Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior. *Polymer*, 48(4), 1058-1065.
- Díaz, M. F., Barbosa, S. E., & Capiati, N. J. (2009). Effect of styrene addition on polystyrene molecular degradation by Lewis acids. *Journal of applied polymer science*, 114(5), 3081-3086.
- Didry, N., Dubreuil, L., & Pinkas, M. (1994). Activity of thymol, carvacrol, cinnamaldehyde and eugenol on oral bacteria. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 69(1), 25-28.
- Diwivedi, V., Jain, A., & Sharma, G. (2008). Synthesis And Antifungal Activities Of Some New-1 Aroyl-3 Methyl-4-substituted Phenyl-6-imino1, 4, 7 Trihydro (1, 3)-thiazino (5-4 D) Pyrazoles. *Journal Ind. Council Chem.*, 25(2), 103-105.
- Dobiás, J., Chudackova, K., Voldrich, M., & Miroslav, M. (2000). Properties of polyethylene films with incorporated benzoic anhydride and/or ethyl and propyl esters of 4-hydroxybenzoic acid and their suitability for food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 17, 1047-1053.

- Dorman, H. J. (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of applied microbiology*, 88(2), 308-316.
- dos Santos Pires, A. C., de Fátima Ferreira Soares, N., de Andrade, N. J., da Silva, L. H., Camilloto, G. P., & Bernardes, P. C. (2008). Development and evaluation of active packaging for sliced mozzarella preservation. *Packaging Technology and Science*, 21(7), 375-383.
- Du, W. X., Avena-Bustillos, R. J., Woods, R., Breksa, A. P., McHugh, T. H., Friedman, M., y otros. (2012). Sensory evaluation of baked chicken wrapped with antimicrobial apple and tomato edible films formulated with cinnamaldehyde and carvacrol. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(32), 7799-7804.
- Du, W. X., Olsen, C. W., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., Levin, C. E., & Friedman, M. (2008). Storage stability and antibacterial activity against *Escherichia coli* O157: H7 of carvacrol in edible apple films made by two different casting methods. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(9), 3082-3088.
- Dubey, N. K., Srivastava, B., & Kumar, A. (2008). Current status of plant products as botanical pesticides in storage pest management. *Journal of Biopesticides*, 1(2), 182-186.
- Eaton, P. J., & West, P. (2010). *Atomic force microscopy*. Oxford: Oxford University Press.
- Edgington, L. V., Martin, R. A., Bruin, G. C., & Parsons, I. M. (1980). Systemic fungicides: a perspective after 10 years. *Plant Disease*, 64(1), 19-23.
- Edris, A. E. (2007). Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: a review. *Phytotherapy Research*, 21(4), 308-323.
- Efrati, R., Natan, M., Pelah, A., Haberer, A., Banin, E., Dotan, A., y otros. (2014). The effect of polyethylene crystallinity and polarity on thermal stability and controlled release of essential oils in antimicrobial films. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(40309), 1-11.
- El-Mougy, N. S., El-Gamal, N. G., & Abb-El-Kareem, F. (2008). Use of organic acids and salts to control postharvest diseases of lemon fruits in Egypt. *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, 41(7), 467-476.
- Elvira, C., Gallardo, A., Lacroix, N., Schacht, E., & San Román, J. (2001). Incorporation of salicylic acid derivatives to hydrophilic copolymer systems with biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 12(6), 535-542.
- Erdmann, L., Macedo, B., & Urich, K. E. (2000). Erdmann, L., Macedo, B., & Urich, K. E. (2000). Degradable poly (anhydride ester) implants: effects of localized salicylic acid release on bone. *Biomaterials*, 21(24), 2507-2512. *Biomaterials*, 21(24), 2507-2512.
- Fajardo, P., Martins, J. T., Fuciños, C., Pastrana, L., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. *Journal of Food Engineering*, 101(4), 349-356.

- Fan, Q., & Mani, G. (2007). Dyeable polypropylene via nanotechnology. En P. J. Brown, & K. Stevens, *Nanofibers and Nanotechnology in Textiles* (págs. 320-350). Cambridge: CRC Press.
- Fan, Q., John, J., Ugbohue, S. C., Wilson, A. R., Dar, Y. S., & Yang, Y. (2003). Nanoclay-Modified Polypropylene Dyeable with Acid and Disperse Dyes. *AATCC review*, 3(6), 25-28.
- FAO. (12 Y 13 de Octubre del 2009). How to feed the World 2050. The technology challenge. *High level Expert Forum*. Roma: FAO.
- FAO, WFP, IFAD. (2012). *The State of Food Insecurity in the World 2012. Economic growth is necessary but not suficiente to accelerate reduction of hunger and malnutrition*. Roma: FAO.
- Farmer, V. (1958). The infrared spectra of talc, saponite and hectorite. *Miner. Mag.*, 31(1), 829-845.
- Farmer, V. (1974). *The infrared spectra of minerals*. London: Mineralogical Society.
- Farmer, V., & Aldrichs, J. (1968). Characterization of clay minerals by infrared spectroscopy. *Trans. 9th Int. Congr. Sci.*, 3.
- Farmer, V., & Russel, J. (1967). Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays Minerals*, 15, 121-142.
- Farris, S., Pozzoli, S., Biagioni, P., Duó, L., Mancinelli, S., & Piergiovanni, L. (2010). The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers—A review. *Polymer*, 51(16), 3591-3605.
- Fenoll, P., & Martin Vivaldi, J. I. (1968). Contribución al estudio de la Sepiolita. IV. Superficie específica de los cristales. *Anales de Química* 64, 77-82.
- Fenyvesi, L., Bellus, Z., Csorba, L., & Csatár, A. (2011). Deformation and mechanical analyses of silo foil tube. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 225(11), 2565-2574.
- Fernando, R. H. (2009). Nanocomposite and nanostructured coatings: Recent advancements. *ACS symposium series*, 1008, 2-21.
- Fisher, K., & Phillips, C. (2008). Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? *Trends in food science & technology*, 19(3), 156-164.
- Fitzgerald, C. S., Curtis, P. D., Richmond, M. E., & Dunn, J. A. (1995). Effectiveness of capsaicin as a repellent to birdseed consumption by gray squirrels. *National Wildlife Research Center Repellents Conference* (pág. 16). Lincoln: University of Nebraska.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2002). *Agricultural commodities: Profiles and relevant WTO negotiating issues*. Roma: FAO.

-
- Food and Drug Administration. (14 de 07 de 2014). *GRAS*. Recuperado el 01 de 09 de 2014, de <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/default.htm>
- Friedman, M., Henika, P. R., & Mandrel, R. E. (2003). Antibacterial Activities of Phenolic Benzaldehydes and Benzoic Acids against *Campylobacter jejuni*, *Escherichia Coli*, *Listeria monocytogenes*, and *Salmonella enterica*. *Journal of Food Protection*, *66*(10), 1811-1821.
- Fuciños, C., Guerra, N. P., Teijón, J. M., Pastrana, L. M., Rúa, M. L., & Katime, I. (2012). Use of Poly (N-isopropylacrylamide) Nanohydrogels for the Controlled Release of Pimaricin in Active Packaging. *Journal of food science*, *77*(7), N21-N28.
- Fuentes, E. (3-9 de Junio de 2011). Según estimaciones de empresas privadas, incremento en la venta de silos bolsas. *Infocampo*.
- Fuzail, M., Shah, G., & Anwar, J. (2010). Modification of polyethylene and incorporation of Al (OH) 3 for improvement of mechanical properties, burning behaviour and thermal stability. *Iran Polym J*, *19*, 47-56.
- Galan, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, *31*(4), 443-454.
- Galimberti, M. (2011). *Rubber-Clay nanocomposites*. New York: John Wiley & Sons.
- Galuccio, M. (2014). *Informes internos YPF*. Buenos Aires.
- Gao, B., Zhang, J., & Guo, J. (2010). Synthesis of Salicylic Acid-Polystyrene Type Chelate Resin with a New Route. *Journal of polymer research*, *12*(7), 301-308.
- Gao, Y., Huang, H., Yao, Z., Shi, D., Ke, Z., & Yin, J. (2003). Morphology, structure, and properties of in situ compatibilized linear low-density polyethylene/polystyrene and linear low-density polyethylene/high-impact polystyrene blends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *41*(15), 1837-1849.
- García Alcolea, E. (1970). *Oligómeros de la esencia de limón y sus componentes aislados*. Murcia: Murcia: Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones.
- Gashti, M. P., Willoughby, J., & Agrawal, P. (2011). Surface and Bulk Modification of Synthetic Textiles to Improve Dyeability. En P. Hauser, *Textile Dyeing* (págs. 261-298). Tech.
- Gisi, U., Binder, H., & Rimbach, E. (1985). Synergistic interactions of fungicides with different modes of action. *Transactions of the British Mycological Society*, *85*(2), 299-306.
- Goizueta, G., Chiba, T., & Inoue, T. (1992). Phase morphology of polymer blends: scanning electron microscope observation by backscattering from a microtomed and stained surface. *Polymer*, *33*(4), 886-888.
-

- González-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Socias Viciano, M., Rey-Bueno, D., & García-Rodríguez, A. (1987). Adsorption of thiram from aqueous solution on activated carbon and sepiolite. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 39(1), 19-27.
- Gonzalez Pereyra, M. L., Chiacchiera, S., Rosa, C., Sager, R., Dalcero, A., & Cavaglieri, L. (2011). Comparative analysis of the mycobiota and mycotoxins contaminating corn trench silos and silo bags. (J. W. Ltd, Ed.) *Journal of science of food and agriculture*, 1474-1481.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., & Romig, J. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.
- Grafia, A. L., Castillo, L. A., & Barbosa, S. E. (2014). Use of talc as low cost clarifier for wastewater. *Water Science & Technology*, 69(3), 640-646.
- Granadino-Roldán, J., Fernández-Gómez, M., & Navarro, A. (2003). The vibrational analysis of styrene, revisited. *Chemical physics letters*(372), 255-262.
- Grauby, O., Petit, S., Enguehard, F., Martin, F., & Decarreau, A. (1991). XRD, EXAFS and FTIR octahedral cation distribution in synthetic Ni-Co kerolites. *Proc. 7th Euroclay Conf.*, 2, págs. 447-452. Dresden.
- Griffiths, P. (1975). *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*. New York: John J. Wiley & Sons.
- Groff, R. P. (1983). Adsorption and Orientation of Benzoic Acid on Aluminum Oxide: An Infrared Study. *Journal of catalysis*, 79, 259-263.
- Guan, X. H., Chen, G. H., & Shang, C. (2004). Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared and X-ray photoemission spectra study on the structure of complexes formed between simple organic acids and aluminum hydroxide. *Young Researchers*, 159-166.
- Guan, X., Chen, G., & Shang, C. (2007). ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide. *Journal of Environmental Science*, 19, 438-443.
- Guan, X., Shang, C., & Chen, G. H. (2006). ATR-FTIR investigation of the role of phenolic groups in the interaction of some NOM model compounds with aluminum hydroxide. *Chemosphere*, 65, 2074-1081.
- Guarda, A., Rubilar, J. F., Miltz, J., & Galotto, M. J. (2011). The antimicrobial activity of microencapsulated thymol and carvacrol. *International Journal of food microbiology*, 146(2), 144-150.
- Guertin, D. L., Wiberley, S. E., Bauer, W. H., & Goldenson, J. (1956). The infrared spectra of three Aluminum Alkoxides. *Journal of Physical Chemistry*, 60(7), 1018-1019.
- Gulmine, P. R., Janissek, P. R., Heise, H. M., & Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21(5), 557-563.

-
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., Otterdijk, R., & Meybeck, A. (2012). *Pérdidas y desperdicios de alimentos en el mundo*. Roma, Italia: FAO.
- Gutierrez, L., Escudero, A., Batlle, R., & Nerín, C. (2009). Effect of mixed antimicrobial agents and flavors in active packaging films. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(18), 8564-8571.
- Guzmán Gimenez, G., & Perez Sanchez, C. (1964). Posibilidades del Ácido Benzoico y Benzoatos en la Industria de conservas vegetales. *Anales de la Universidad de Murcia*, 34.
- Ha, J., Kim, Y. M., & Lee, D. S. (2001). Multilayered antimicrobial polyethylene films applied to the packaging of ground beef. *Packaging Technology and Science*, 14(2), 55-62.
- Hamel, R. G., & Rei, N. M. (1991). A novel carrier for enhancing the effectiveness of biocides in glassy polymers. *ANTE'91*, 1897.
- Hang, P. T., & Brindley, G. W. (1970). Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and clay minerals*, 18(4), 203-212.
- Hanlon, J. F., Kelsey, R. J., & Forcinio, H. E. (1998). *Handbook of package engineering*. USA: Technomic Publishing Company, Inc.
- Hans, J. K., Tyagi, P. D., Kataria, H. R., & Grover, R. K. (1981). The influence of soil and other physical factors on the antifungal activity of carbendazim against rhizoctonia solani. *Pesticide Science*, 12(4), 425-432.
- Hanusova, K., St`astná, M., Votavová, L., Klaudivová, K., Dobias, J., Voldrich, M., y otros. (2010). Polymer films releasing nisin and/or natamycin from polyvinylidene chloride lacquer coating: Nisin and natamycin migration, efficiency in cheese packaging. *Journal of Food Engineering*, 99(4), 491-496.
- Harjunen, P., Lehto, V. P., Väliisaari, J., Lankinen, T., Paronen, P., & Järvinen, K. (2002). Effects of ethanol to water ratio in feed solution on the crystallinity of spray-dried lactose. *Drug development and industrial pharmacy*, 28(8), 949-955.
- Hartman, M., Trnka, O., & Solcova, O. (2005). Thermal Decomposition of Aluminum Chloride Hexahydrate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6591-6598.
- Hayashi, S., & Kimura, N. (1966). Infrared Spectra and Molecular Configuration of Benzoic acid. *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, 44(4), 335-340.
- Hazan, R., Levine, A., & Abeliovich, H. (2004). Benzoic acid, a weak organic acid food preservative, exerts specific effects on intracellular membrane trafficking pathways in *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied and environmental microbiology*, 70(80), 4449-4457.
-

- Hegel, C., Jones, C., Cabrera, F., Yáñez, M., & Bucalá, V. (2014). Particle Size Characterization: Comparison Of Laser Diffraction (LD). *Acta Microscópica*, 23(1), 11-17.
- Heikens, D., & Barentsen, W. (1977). Particle dimensions in polystyrene/polyethylene blends as a function of their melt viscosity and of the concentration of added graft copolymer. *Polymer*, 18(1), 69-72.
- Helander, I. M., Alakomi, H. L., Latva-Kala, K., Mattila-Sandholm, T., Pol, I., Smid, E. J., y otros. (1998). Characterization of the action of selected essential oil components on Gram-negative bacteria. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(9), 3590-3595.
- Helfand, E., & Tagami, Y. (1972). Theory of the interface between immiscible polymers. II. *The Journal of Chemical Physics*, 56(7), 3592-3601.
- Helmy, A. K., & Bussetti, S. G. (2008). The surface properties of sepiolite. *Applied Surface Science*, 2920-2924.
- Helmy, A. K., Ferreira, E. A., & De Bussetti, S. G. (2005). The surface energy of talc. *Journal of colloid and interface science*, 285(1), 314-317.
- Hensen, E. J., & Smit, B. (2002). Why clays swell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 12664-12667.
- Henson, S. (2006). The Role of Public and Private Standards in Regulating International Food Markets. *IATRC Summer Symposium "Food Regulation and Trade: Institutional Framework, Concepts of Analysis and Empirical Evidence"*. Bonn Alemania: IATRC.
- Hesse, M., Meier, H., & Zeeh, B. (1995). *Métodos espectroscópicos en química orgánica*. Madrid, España: Editorial Síntesis.
- Hilton, B. W., & Nee, S. Y. (1978). Permeability of Organic Vapor through Packaging Films. 1. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 17(1).
- Hoffman, A. S. (1995). Surface modification of polymers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 13(3), 195-203.
- Hoffman, A. S. (1996). Surface modification of polymers: Physical, chemical, mechanical and biological methods. *Macromolecular Symposia*, 101(1), 443-454.
- Hoffman, C., Schweitzer, T. R., & Dalby, G. (1939). Fungistatic properties of the fatty acids and possible biochemical significance. *Journal of Food Science*, 4(6), 539-545.
- Holder, K. M., Priolo, M. A., Secrist, K. E., Greenlee, S. M., Nolte, A. J., & Grunlan, J. C. (2012). Humidity-Responsive Gas Barrier of Hydrogen-Bonded Polymer-Clay Multilayer Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry*, 116(37), 19851-19856.
- Horrocks, A. R., & Price, D. (2001). *Fire Retardant Materials*. Cambridge, England: CRC Press.

-
- Hudson, R. (1994). *Commodity plastics - As engineering materials?* Shawbury: Rapra Tech. LTD.
- INDEC. (2014). Recuperado el 11 de 12 de 2014, de http://www.indec.mecon.ar/nivel4_default.asp?id_tema_1=3&id_tema_2=8&id_tema_3=89
- Ibrahim, M. A., Kainulainen, P., & Aflatuni, A. (2008). Insecticidal, repellent, antimicrobial activity and phytotoxicity of essential oils: with special reference to limonene and its suitability for control of insect pests. *Agricultural and Food Science*, *10*(3), 243-259.
- Indrayanto, G., Syahrani, A., Mugihardjo, Rahman, A., Soeharjono, Tanudjojo, W., y otros. (1999). Benzoic acid. *Analytical profiles of drug substances and excipients*, 1-46.
- Instituto de Estudios Económicos. Bolsa de Cereales. (2011). *Desarrollo productivo y cambio de paradigma. Diez años de agroindustria argentina*. Buenos Aires.
- INTA. (Octubre de 2014). Granos a la bolsa. Innovación Argentina para el mundo. *INTA Informa, Año XII*(148).
- INTA. (23 de Septiembre de 2010). 48 M más de toneladas de alimentos para el mundo. *INTA Informa*, pág. <http://intainforma.inta.gov.ar/?p=2417>.
- INTA Manfredi. (2009). *Almacenamiento de granos en bolsas plásticas*. Manfredi, Córdoba: INTA.
- Ishii, M., Shimanouchi, T., & Nakahira, M. (1967). Far infrared absorption spectra of layer silicates. *Inorg. Chim. Acta*, *1*, 378-392.
- Isman, M. B. (2000). Plant essential oils for pest and disease management. *Crop protection*, *19*(8), 603-608.
- Isman, M. B. (2006). Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. *Annu. Rev. Entomol.*, *51*, 45-66.
- Jacquelot, E., Espuche, E., Gérard, J. F., Duchet, J., & Mazabraud, P. (2006). Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *44*(2), 431-440.
- James, D. H., & Castor, W. (2011). Styrene. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th edition*. Wiley- VCH Verlag GmbH.
- Joint Comitee on Powder Diffraction Standards. (1980). JCPDS - Mineral Powder Diffraction File. (19-770).
- Jouany, J. P. (2007). Methods for preventing decontaminating and minimizing the toxicity of mycotoxins in feeds. *Animal Feed Science and Technology*, *131*, 343-362.
- Kalemba, D., & Kunicka, A. (2003). Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Current medicinal chemistry*, *10*(10), 813-829.
-

- Kennedy, J., & Maréchal, E. (1982). *Carbocationic Polymerization*. New York: John Wiley & Sons.
- Kim, H., Miura, Y., & Macosko, C. W. (2010). Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials*, 3441-3450.
- Kim, J., Marshall, M. R., & Wei, C. I. (1995). Antibacterial activity of some essential oil components against five foodborne pathogens. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 2839-2845.
- King, S. T. (1980). An Infrared Spectroscopic Flow Reactor for in Situ Studies of Heterogeneous Catalytic Reactions at High Temperature and the Reactions at High Temperature and the Reactions of CO₂ and benzyl Benzoate on Alumina. *Applied Spectroscopy*, 34(6), 632-636.
- Kinninmonth, M. A., Liauw, C. M., Verran, J., Taylor, R., Edwards-Jones, V., Shaw, D., y otros. (2013). Investigation into the suitability of layered silicates as adsorption media for essential oils using FTIR and GC-MS. *Applied Clay Science*, 83, 415-425.
- Kiskó, G., & Roller, S. (2005). Carvacrol and p-cymene inactivate Escherichia coli O157: H7 in apple juice. *BMC*, 5(1), 5-36.
- Knowles, J. R., Roller, S., Murray, D. B., & Naidu, A. S. (2005). Antimicrobial action of carvacrol at different stages of dual-species biofilm development by Staphylococcus aureus and Salmonella enterica serovar Typhimurium. *Applied and environmental microbiology*, 71(2), 707-803.
- Koul, O., Walia, S., & Dhaliwal, G. S. (2008). Essential oils as green pesticides: potential and constraints. *Biopestic Int*, 4(1), 63-84.
- Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 394-412.
- Krebs, H. A., Wiggins, D., & Stubbs, M. (1983). Studies on the mechanism of the antifungal action of benzoate. *Biochemical Journal*, 214, 657-663.
- Krohn, J., Tate, R., & Jordy, D. (1997). Factors affecting the permeability of PE blown films. *Journal of plastic film and sheeting*, 13(4), 327-335.
- Kubichi, J. D., Itoh, M. J., Schroeter, L. M., & Apitz, S. E. (1997). Bonding Mechanisms of Salicylic Acid Adsorbed onto Illite Clay: An ATR-FTIR and Molecular Orbital Study. *Environmental Science Technology*, 31, 1151-1156.
- Kubicki, et. al. (1999). Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 63(18), 2709-2725.
- Künce, I., & Sener, S. (2010). Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(1), 250-257.

-
- Kuiper, A. E., Medema, J., & Van Bokhoven, J. J. (1973). Infrared and Raman Spectra of benzaldehyde adsorbed on alumina. *Journal of Catalyst*, 29(1), 40-48.
- Kung, E., Lesser, A. J., & McCarthy, T. J. (1998). Morphology and mechanical performance of polystyrene/polyethylene composites prepared in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 31(13), 4160-4169.
- Kuorwel, K. K., Cran, M. J., Sonneveld, K., Miltz, J., & Bigger, S. W. (2011). Essential oils and their principal constituents as antimicrobial agents for synthetic packaging films. *Journal of food science*, 76(9), R164-R177.
- Kurek, M., Mondanga, S., Favier, C., Galic, K., & Debeaufort, F. (2013). Antimicrobial efficiency of carvacrol vapour related to mass partition coefficient when incorporated in chitosan based films aimed for active packaging. *Food Control*, 32(1), 168-175.
- Lacey, J. (1989). Pre-and post-harvest ecology of fungi causing spoilage of foods and other stored products. *Journal of Applied Bacteriology*, 67(18), 11s-25s.
- Lademheim, R. (2014). Argentina innovadora 2020: Tecnologías para petróleo y gas. *Desafíos*, 1(4), 56-60.
- Lambert, R. J., Skandamis, P. N., Coote, P. J., & Nychas, G. J. (2001). A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of applied microbiology*, 91(3), 453-462.
- Le Baron, P. C., Wang, Z., & Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15(1), 11-29.
- Lee, C. H., Oon, J. S., Lee, K. C., & Ling, M. H. (2012). Escherichia coli ATCC 8739 Adapts to the Presence of Sodium Chloride, Monosodium Glutamate, and Benzoic Acid after Extended Culture. *ISRN Microbiology*, 2012, 1-10.
- LeMaster, N. (2007). *Modern Plastic World Encyclopedia*. USA: A Canon Communications LLC Publication.
- Lewandowski, W., & Baranska, H. (1987). The influence of Selected Metals on the Aromatic System of Salicylic Acid. *Applied Spectroscopy*, 41(6), 976-980.
- Liang, C., & Krimm, S. (1958). Infrared Spectra of High Polymers. VI Polystyrene. *Journal of polymer science*, 241-254.
- Liu, P., & Zhang, L. (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 32-39.
- Liu, Z. L., & Ho, S. H. (1999). Bioactivity of the essential oil extracted from *Evodia rutaecarpa* Hook f. et Thomas against the grain storage insects, *Sitophilus zeamais* Motsch. and *Tribolium castaneum* (Herbst). *Journal of Stored Products Research*, 35(4), 317-328.
-

- Long, R. B. (1965). Liquid Permeation through Plastic Films. *Industrial and Engineering Chemistry*, 4(4), 445-451.
- López, G. M., & Oliveiro, G. (2008). *Argentina: Infraestructura Básica. Capacidad de almacenamiento de granos*. Fundación Producir Conservando.
- López, P., Sánchez, C., Batlle, R., & Nerín, C. (2007). Development of flexible antimicrobial films using essential oils as active agents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(21), 8814-8824.
- López-Rubio, A., Almenar, E., Hernández-Muñoz, P., Lagarón, J. M., Catalá, R., & Gavara, R. (2004). Overview of Active Polymer-Based Packaging Technologies for Food Applications. *Food Reviews*, 20(4), 357-387.
- Lu, L., Frost, R. L., & Cai, J. (2002). Desorption of benzoic acid and stearic acid adsorbed upon montmorillonite: a thermogravimetric study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99(2), 377-384.
- Lützow, N., Tihminlioglu, A., Danner, R. P., Duda, J. L., Haan, A. D., Warnier, G., y otros. (1999). Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity. *Polymer*, 40, 2797-2803.
- Lunk, H., & Stange, K. (1971). Synthetic Paper. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 10(5), 287-294.
- Machado, J. B., Coutinho, J. A., & Macedo, E. A. (2000). Solid-liquid equilibrium of α -lactose in ethanol/water. *Fluid Phase Equilibria*, 173(1), 121-134.
- Machi, S., Kamel, I., & Silverman, J. (1970). Effect of swelling on radiation-induced grafting of styrene to polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 8(11), 3329-3337.
- Macris, B. J. (1975). Mechanism of benzoic acid uptake by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied microbiology*, 30(4), 503-506.
- Magan, N., & Aldred, D. (2007). Post-harvest control strategies: minimizing mycotoxins in the food chain. *International Journal of Food Microbiology*, 119(1-2), 131-139.
- Magan, N., Hope, R., Cairns, V., & Aldred, D. (2003). Post-harvest fungal ecology: impact of fungal growth and mycotoxin accumulation in stored grain. *Journal of Plant Pathology*, 109(7), 723-730.
- Maier, D., & Cook, S. (2014). Mejora de la seguridad alimentaria mundial y reducción de las pérdidas poscosecha de granos a través del almacenamiento hermético. *Libro de Resúmenes, Primer Congreso Internacional de Silo Bolsa*. Mar del Plata: INTA.
- Mainil, M., Alexandre, M., Monteverde, F., & Dubois, P. (2006). Polyethylene organo-clay nanocomposites: the role of the interface chemistry on the extent of clay intercalation/exfoliation. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(2), 337-344.

-
- Makhlouf, A. S., & Tiginyanu, I. (2011). *Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications*. Elsevier.
- Malandrini, H., Clauss, F., Partyka, S., & Douillard, J. M. (1997). Interactions between talc particles and water and organic solvents. *Journal of colloid and interface science*, 183-193.
- Mallakpour, S., & Dinari, M. (2011). Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acid sand Cloisite Na⁺. *Applied Clay Science*, 51, 353-359.
- Malucelli, G., Ronchetti, S., Lak, N., Priola, A., Dintcheva, N. T., & La Mantia, F. P. (2007). Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites. *European polymer journal*, 43(2), 328-335.
- Månsson, P. E., Schliter, F., Eriksson, C., & Siödin, K. (2006). Nonanoic acid, other alkanolic acids, and related compounds as antifeedants in *Hylobius abietis* pine weevils. *Entomología experimentales et applicata*, 121(3), 191-201.
- Martin, P. M. (2009). *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. Oxford: William Andrew - Elsevier.
- Martínez, A. G. (2006). *Guía para Almacenar Granos en Bolsas Plásticas*. INTA - PRECOP.
- Martini, R. E. (2007). *Solubilización selectiva de polímeros comerciales a alta presión y temperatura: aplicación a la separación de mezclas y a reacciones de copolimerización*. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. . Bahía Blanca: Universidad Nacional del Sur.
- Martini, R. E., Brignole, E. A., & Barbosa, S. E. (2009). Dissolution mechanism of polymers in high pressure-high temperature n-alkanes—Application to blends separation. *Polymer Engineering & Science*, 49(3), 602-612.
- Martini, R. E., Brignole, E. A., & Barbosa, S. E. (2012). Grafting of Styrene onto polyethylene in near critical media. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(5), 2787-2799.
- Martini, R. E., Tegola, S., Terenzi, A., Kenn, Kenny, J. M., & Barbosa, S. E. (2013). Polyethylene-based nanocomposite films: Structure/properties relationship. *Polymer Engineering & Science*, 54(8), 1931-1940.
- Massey, L. K. (2003). *Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials*. New York: William Andrew.
- Mastromatteo, M., Conte, A., & Del Nobile, M. A. (2010). Advances in controlled release devices for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 21(12), 591-598.
- Maul, J., Frushour, B. G., Kontoff, J. R., Eichenauer, H., Ott, K. H., & Schade, C. (2011). Polystyrene and Styrene Copolymers. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH.
-

- McIntyre, J. F., Foley, R. T., & Brown, B. F. (1982). Infrared Spectra of Aluminum Salt Solutions. *Applied Spectroscopy*, 36(2), 128-136.
- McNamara, K., O'Kiely, P., Whelan, J., Forristal, P. D., & Lenehan, J. J. (2002). Simulated bird damage to the plastic stretch-film surrounding valed silage and its effects on conservation characteristics. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 41, 29-41.
- Mesic, B., Kugge, C., & Järnström, L. (2010). Superhydrophobic paper coating containing nonconventional clay. *Tappi Journal*, 33-40.
- Ministerio de Economía de Argentina. (s.f.). Obtenido de <http://www.mecon.gov.ar>
- Miller, J. D. (1995). Fungi and mycotoxins in grain: implications for stored product research. *Journal of Stored Products Research*, 31(1), 1-16.
- Montes-Belmont, R., & Carvajal, M. (1998). Control of *Aspergillus flavus* in maize with plant essential oils and their components. *Journal of Food Protection*, 61(5), 616-619.
- Mortland, M. M. (1971). Clay-Organic complexes and Interactions. En N. C. Brady, *Advances in Agronomy, Volumen 22* (págs. 75-118). New York: Academic Press.
- Nagy, K., Bíró, G., Berkesi, O., Benczédi, D., Ouali, L., & Dékány, I. (2013). Intercalation of lecithins for preparation of layered nanohybrid materials and adsorption of limonene. *Applied Clay Science*, 72, 155-162.
- Nahin, P. G. (1966). Organoclays bonded to polyethylene by ionizing radiation. *Clays and Clay Minerals: Proceedings of the Conference* (págs. 317-330). Pergamon Press.
- Nalaskowski, J., Abdul, B., Du, H., & Miller, J. D. (2007). Anisotropic character of talc surfaces as revealed by streaming potential measurements, atomic force microscopy, molecular dynamics simulations and contact angle measurements. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 46(3), 227-235.
- Navarro, S. (2014). Efectos de la atmósfera modificada en insectos con especial referencia a los silos bolsa. *Libro de resúmenes del Primer congreso internacional de almacenamiento de granos en Silo Bolsa*. Mar del Plata: INTA.
- Navarro, S., & Donahaye, J. (2005). Innovative environmentally friendly technologies to maintain quality of durable agricultural produce. *Environmentally Friendly Technologies for Agricultural Produce Quality*, 205-262.
- Nawrot, J., & Harmatha, J. (1994). Natural products as antifeedants against stored products insects. *Postharvest News and Information*, 5(2).
- Nerio, L. S., Olivero-Verbel, J., & Stashenko, E. (2010). Repellent activity of essential oils: a review. *Bioresource Technology*, 101(1), 372-378.

-
- Nguemtchouin, N. M. (2009). Adsorption of essential oil components of *Xylopiya aethiopica* (Annoaceae) by kaolin from Wak, Adamawa province (Cameroon). *Applied Clay Science*, 1-6.
- Nikpay, A. (2007). Insecticidal efficacy of three vegetable oils as post-harvest grain protectants of stored wheat against *Rhizopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrychidae). *Insect Science*, 14, 145-150.
- Nilson, K. M., Shahani, K. M., Vakil, J. R., & Kilara, A. (1975). Pimaricin and mycostatin for retarding cottage cheese spoilage. *Journal of dairy science*, 58(5), 668-671.
- Niwa, M., Inagaki, S., & Murakami, Y. (1985). Alumina: Sites and Mechanism for Benzaldehyde and Ammonia Reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 2550-2555.
- Nostro, A., & Papalia, T. (2012). Antimicrobial activity of carvacrol: current progress and future prospectives. *Recent patents on anti-infective drug discovery*, 7(1), 28-35.
- Noureddini, H., & Rempe, M. L. (1996). Pelargonic acid in enhanced oil recovery. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 73(7), 939-941.
- Obeng-Ofori, D., & Reichmuth, C. H. (1999). Plant oils as potentiation agents of monoterpenes for protection of stored grains against damage by stored product beetle pests. *Journal of Pest Management*, 45(2), 155-159.
- Oddino, C., March, G., Zuza, M., Marinelli, A., Soave, J., & Moresi, A. (2005). Comportamiento de fungicidas curasemillas en maní según calidad de la semilla y fecha de siembra. *Jornada Nacional de Maní*. General Cabrera, Cba.
- Oguz, I., & Askin, A. (2009). Adsorption of Monovalent Cationic Dyes on Some Silicates. *Turkish Journal of Chemistry*, 20(4), 276-282.
- Olafsson, G., & Hildingsson. (1995a). Sorption of Fatty Acids into Low-Density Polyethylene and Its Effect on Adhesion with Aluminum Foil in Laminated Packaging Material. *Journal of agricultural and food chemistry*, 43, 306-312.
- Olafsson, G., Hildingsson, I., & Bergnstahl, B. (1995b). Transport of Oleic and Acetic Acids from Emulsions into Low Density Polyethylene; Effects on Adhesion with Aluminum Foil in Laminated Packaging. *Journal of food Science*, 60(2), 420-425.
- Olafsson, G., Jägerstad, M., Öste, R., & Wesslén, B. (1993). Effects of different organic acids on the adhesion between polyethylene film and aluminium foil. *Food Chemistry*, 47, 227-233.
- Olasupo, N. A., Fitzgerald, D. J., Gasson, M. J., & Narbad, A. (2003). Activity of natural antimicrobial compounds against *Escherichia coli* and *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. *Letters in applied microbiology*, 37(6), 448-451.
-

- Olle Resa, C. P., Jagus, R. J., & Gerschenson, L. N. (2014). Natamycin efficiency for controlling yeast growth in models systems and on cheese surfaces. *Food Control*, 35(1), 101-108.
- Owens , D. K., & Wendt , R. C. (1969). Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1741-1747.
- Özdemir, M., Yurteri, C. U., & Sdikoglu, H. (1999). Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. *Critical reviews in food science and nutrition*, 39(5), 457-477.
- Özdemir, Y., Dogan, M., & Alkan, M. (2006). Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1), 419-427.
- Pal, K., Banthia, A. K., & Majumdar, D. K. (2006). Polyvinyl alcohol—gelatin patches of salicylic acid: preparation, characterization and drug release. *Journal of biomaterials*, 21(1), 75-91.
- Park, E. S., Lee, H. J., Park, H. Y., Kim, M. N., Chung, K. H., & Yoon, J. S. (2001). Antifungal effect of carbendazim supported on poly (ethylene-co-vinyl alcohol) and epoxy resin. *Journal of applied polymer science*, 80(5), 728-736.
- Park, E. S., Moon, W. S., Song, M. J., Kim, M. N., Chung, K. H., & Yoon, J. S. (2001). Antimicrobial activity of phenol and benzoic acid derivatives. *International biodeterioration & biodegradation*, 47(4), 209-214.
- Park, S. H., Kim, S. J., Lee, H. S., Choi, J. H., Jeong, C. M., Sung, M. H., y otros. (2011). Improvement of oxygen barrier of oriented polypropylene films coated by gravure ink-containing nanoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(3), 1788-1795.
- Park, S. J., & Jin, J. S. (2001). Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film. *Journal of colloid and interface science*, 236(1), 155-160.
- Parvinzadeh, G., & Moradian, S. (2012). Effect of nanoclay type on dyeability of polyethylene terephthalate/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(5), 4109-4120.
- Parvinzadeh, M., Moradian, S., Rashidi, A., & Yasdanshenas, M. E. (2010). Effect of the addition of modified nanoclays on the surface properties of the resultant polyethylene terephthalate/clay nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(9), 874-884.
- Paster, N., Menasherov, M., Ravid, U., & Juven, B. (1995). Antifungal activity of oregano and thyme essential oils applied as fumigants against fungi attacking stored grain. *Journal of Food Protection*, 59(1), 81-85.
- Paszko, T. (2006). Sorptive Behavior and Kinetics of Carbendazim in Mineral Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), 449-456.

-
- Patel, H., Somani, R., Bajaj, H., & Jasra, R. (2007). Synthesis and characterization of organic bentonite using Gujarat and Rajasthan clays. *Curr. Sci.*, 92, 1004.
- Patel, R., Ratta, V., Saavedra, P., & Li, J. (2005). Surface haze and surface morphology of blown film compositions. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 21(3), 217-231.
- Patterson, D. (1969). Free Volume and Polymer Solubility. A Qualitative View. *Macromolecules*, 2.
- Peacock, A. (2000). *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. New York: CRC Press.
- Pedersen, J. C. (1992). Natamycin as a fungicide in agar media. *Applied and environmental microbiology*, 58(3), 1064-1066.
- Peltzer, M., Wagner, J., & Jiménez, A. (2009). Migration study of carvacrol as a natural antioxidant in high-density polyethylene for active packaging. *Food Additives and Contaminants*, 26(6), 938-946.
- Peña, E., Centeno, A., Cordido, F., & Falcón, N. (2013). Modelo colisional para la penetración de proyectiles sobre un plano semi-infinito. *Revista Ingeniería UC*, 20(1), 53-59.
- Peña, M. A., Daali, Y., Barra, J., & Bustamante, P. (2000). Partial Solubility Parameters of Lactose, Mannitol and Saccharose Using the Modified Extended Hansen Method and Evaporation Light Scattering. *Chem. Pharm. Bull.*, 48(2), 179-183.
- Pereira, C. E., Oliveira, J. A., Caldeira, C. M., & Botelho, F. J. (2010). Efeito do tratamento das sementes de soja com fungicidas e período de armazenamento na resposta da planta inoculada com Bradyrhizobium. *Revista Agro@ambiente On-line*, 4(2), 62-66.
- Pereira, C. E., Oliveira, J. A., Oliveira, G. E., Rosa, M. C., & Costa Neto, J. (2009). Fungicide treatment by film coating and soybean seed inoculation with Bradyrhizobium. *Revista Ciencia Agronómica*, 40(3), 433-440.
- Persico, P., Ambrogio, V., Carfagna, C., Cerruti, P., Ferrocino, I., & Mauriello, G. (2009). Nanocomposite polymer films containing carvacrol for antimicrobial active packaging. *Polymer Engineering & Science*, 49(7), 1447-1455.
- Peterson, J. D., Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (2001). Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly (propylene). *Macromolecular Chemistry And Physics*, 202(6), 775-784.
- Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., de Parseval, P., & Decarreau, A. (2004). Crystal chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study. *American Mineralogist*, 89, 319-326.
- Psychès-Bach, A., Moutounet, M., Peyron, S., & Chalier, P. (2009). Factors determining the transport coefficients of aroma compounds through polyethylene films. *Journal of Food Engineering*, 95, 45-53.
-

- Phambu, N. (2002). Adsorption of Carboxylic Acids on Submicrocrystalline Aluminum Hydroxides in Aqueous Solution. Part I: Qualitative Study by Infrared and Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 56(6), 756-761.
- Picone, J. L. (2014). Beneficios del reciclado industrial de plásticos y sustentabilidad de la industria. *Conferencia del Taller de Reciclado de Silo Bolsa del "Primer Congreso Internacional de Silo Bolsa"*. Mar del Plata: INTA.
- Pieper, G., Borgudd, L., Ackermann, P., & Fellers, P. (1992). Absorption of Aroma Volatiles of Orange Juice into Laminated Carton Packages Did Not Affect Sensory Quality. *Journal of Food Science*, 57, 1408-1411.
- Pinninger, D. B., & Chambers, J. (1986). The use of pheromones in stored products protection: A UK view. *Proc. 4th Int Work Conf Stored-Product Protection* (págs. 24-34). E. Donahaye & S. Navarro.
- Pinsky, J. (1957). *Modern Packaging*, 34(145).
- PIRA International Ltd. (2009). *Mercado de plásticos*.
- PIRA International Ltd. (2011). *Mercado de envases*.
- PIRA International Ltd. (2012). *El futuro del envase global*.
- Pohl, C. H., Kock, J. L., & Thibane, V. S. (2001). Antifungal free fatty acids: a review. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, 44(3-4), 61-71.
- Pol, I. E., & Smid, E. J. (1999). Combined action of nisin and carvacrol on *Bacillus cereus* and *Listeria monocytogenes*. *Letters in Applied Microbiology*, 29, 166-170.
- Pórfido, O. D. (2014). *Los plaguicidas en la República Argentina*. Buenos Aires: Ministerio de Salud Ambiental.
- Pranoto, Y., Rakshit, S. K., & Salokhe, V. M. (2005). Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *LWT-Food Science and Technology*, 38(8), 859-865.
- Price, C. T., Lee, I. R., & Gustafson, J. E. (2000). The effects of salicylate on bacteria. *The international Journal of biochemistry & cell biology*, 32(10), 1029-1043.
- Price, G., Clifton, A., & Keen, F. (1996). Ultrasonically enhanced persulfate oxidation of polyethylene surfaces. *Polymer*, 37(26), 5825-5829.
- Pundir, R. K., & Jain, P. (2011). Evaluation of five chemical food preservatives for their antibacterial activity against bacterial isolates from bakery products and mango pickles. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3(1), 24-31.
- Puttipipatkachorn, S., Nunthanid, J., Yamamoto, K., & Peck, G. E. (2001). Drug physical state and drug-polymer interaction on drug release from chitosan matrix films. *Journal of Controlled Release*, 75(1), 143-153.

-
- Quinn, F. X., & Hatakeyama, T. (1994). *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester: Wiley & Sons.
- Raab, W. P. (1972). *Natamycin (Pimaricin). Its properties and possibilities in medicine*. Stuttgart: Georg Thieme Publishers.
- Rabek, J. F., & Lucki, J. (1988). Crosslinking of Polystyrene under Friedel-Crafts Conditions in Dichloroethane and Carbon Tetrachloride Solvents Through the Formation of Strongly Colored Polymer-AlCl₃-Solvent Complexes. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26, 2537-2551.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., & Hashim, R. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1), 70-80.
- Rajasekaran, A., Sivakumar, V., Karthika, K., Preetha, J. P., & Abirami, T. (2010). Design and evaluation of polymeric controlled release natamycin ocular inserts. *Kathmandu University. Journal of Science, Engineering and Technology*, 6(1), 108-115.
- Rajendran, S., & Srinranjini, V. (2008). Review: Plant products as fumigants for stored product insect control. *Journal of Stored Products Research*, 44, 126-135.
- Rama Devi, G., & Polasa, H. (1985). Inhibitory effects of Bavistin (carbendazim) on growth and mycotoxin production by *Aspergilli* grown on maize. *Pesticides*, 18, 32-34.
- Ramirez, M. D. (1995). *Desarrollo de nuevos morteros de reparación resistentes al ataque biológico: empleo de la sepiolita como material soporte de los biocidas - Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid.
- Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., & Garrigós, M. C. (2012). Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 513-519.
- Rangaswamy, J. R., Poornima, P., & Majumder, S. K. (1971). Observations on the breakdown of thiram at different moisture levels in stored grain sorghum. *Journal of Stored Products research*, 7(2), 129-131.
- Rapra Technology. (1996). *Enhancing Polymers Using Additives and Modifiers II: A One-day Symposium Held at Rapra Technology Limited*. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing.
- Rasmussen, J. R., Stedronsky, E. R., & Whitesides, G. M. (1977). Introduction, modification, and characterization of functional groups on the surface of low-density polyethylene film. *Journal of the American Chemical Society*, 99(14), 4736-4745.
- Ratner, B. D. (1995). Surface modification of polymers: chemical, biological and surface analytical challenges. *Critical reviews in food science and nutrition*, 39(5), 457-477.
- Reddy, K. R., Nurdijati, S. B., & Salleh, B. (2010). An overview of plant-derived products on control of mycotoxigenic fungi and mycotoxins. *Asian Journal of Plant Sciences*, 9(3), 1-8.
-

- Reddy, K. R., Reddy, C. S., & Muralidharan, K. (2009). Efficacy of certain agrochemicals on *Aspergillus* spp. and subsequent aflatoxin production in rice. *Pesticide biochemistry and physiology*, 93(2), 53-57.
- Regnault-Roger, C. (1997). The potential of botanical essential oils for insect pest control. *Integrated Pest Management Reviews*, 2(1), 25-34.
- Regnault-Roger, C., Vincent, C., & Arnason, J. T. (2012). Essential oils in insect control: low-risk products in a high-stakes world. *Annual review of entomology*, 57, 405-424.
- Reps, A., Drychowski, L. J., Tomasik, J., & Winiewska, K. (2002). Natamycin in ripening cheeses. *Pakistan Journal of Nutrition*, 1(5), 243-247.
- Restuccia, D., Spizzirri, U. G., Parisi, O. I., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., y otros. (2010). Review. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, 21, 1425-1435.
- Reyner, A., Dole, P., Fricoteaux, F., Saillard, P., & Feigenbaum, A. E. (2004). Stabilization of Aroma Compounds through Sorption-Release by Packaging Polymers. *Journal of Agricultural Compounds through Sorption-Release by Packaging Polymers*, 52(18), 5653-5662.
- Ricke, S. C. (2003). Perspectives on the use of organic acids and short chain fatty acids as antimicrobials. *Poultry Science*, 82(4), 632-639.
- Riesgraf, D. A., & May, M. L. (1978). Infrared Spectra of Aluminum Hydroxide Chlorides. *Applied Spectroscopy*, 32(4), 362-366.
- Rodriguez, R. (5 de Septiembre de 2012). Guarda con el guardado, cómo evitar pérdidas en bolsas plásticas. *INTA informa*.
- Rodriguez-Lafuente, A., Nerin, C., & Batlee, R. (2010). Active paraffin-based paper packaging for extending the shelf life of cherry tomatoes. *Jurnal of agricultural and food chemistry*, 58(11), 6780-6786.
- Rokudai, M., Mihara, S., & Fujiki, T. (1979). Influence of shearing history on the rheological properties and processability of branched polymers. II. Optical properties of low-density polyethylene blown films. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(11), 3289-3294.
- Rooney, M. L. (1995). Active packaging in polymer films. En M. L. Rooney, *Active Food Packaging* (págs. 74-110). New York: Blackie Academic & Professional.
- Rosenberg, L. E., Carbone, A. L., Römling, U., Uhrich, K. E., & Chikindas, M. L. (2008). Salicylic acid based poly (anhydride esters) for control of biofilm formation in *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. *Letters in applied microbiology*, 46(5), 593-599.
- Rossi, C., & González, S. (2008). Factores a tener en cuenta para asegurar la siembra de semillas libres de enfermedades. *Jornada de Cultivos de Invierno*, 71.

-
- Ruiz-Hitzky, E., & Serratos, J. M. (1998). Adsorption of monovalent organic cations on sepiolite: experimental results and model calculations. *Clays and Clay Minerals*, 46(3), 340-348.
- Russell, P. E. (2005). A century of fungicide evolution. *The Journal of Agricultural Science*, 143(01), 11-25.
- Sadaka, F., Nguimieu, C., Brachais, C. H., Vroman, I., Tighzert, L., & Couvercelle, J. P. (2014). Review on antimicrobial packaging containing essential oils and their active biomolecules. *Innovative Food Science & Technologies*.
- Sadler, G. D., & Braddock, R. J. (1991). Absorption of Citrus Flavor Volatiles by Low Density Polyethylene. *Journal of Food Science*, 56(1), 35-37.
- Saleki, K., Mowla, D., & Karimi, G. (2012). Removal of Oil Spills from Salty Waters by Commercial Organoclays. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(12), 1682-1687.
- Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., & Sanchez-Camazano, M. (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science*, 31(3), 216-228.
- Santos, J. P. (2006). Alternatives to chemical control of stored product insects on small farms in the tropics. *9th International Working Conference on Stored Product Protection*, (págs. 664-673). São Paulo.
- Sawyer, L. C., & Grubb, D. T. (1996). *Polymer Microscopy*. London: Chapman & Hall.
- Scaffaro, R., Botta, L., & La Mantia, F. P. (2009). Preparation and Characterization of Polyolefin-Based Nanocomposite Blown Films for Agricultural Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(6-7), 445-454.
- Schlotter, N. E., & Furlan, P. Y. (1992). A review of small molecule diffusion in polyolefins. *Polymer*, 33(16), 3323-3342.
- Schrader, M. E., & Yariv, S. (1990). Wettability of clay minerals. *Journal of colloid and interface science*, 136(1), 85-94.
- Schultz, J., Carré, A., & Mazeau, C. (1984). Formation and rupture of grafted polyethylene/aluminium interfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 4(4), 163-168.
- Schulz, H., Schrader, B., Quilitzsch, R., & Steuer, B. (2002). Quantitative Analysis of Various Citrus Oils by ATR/FT-IR and NIR-FT Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 56(1), 117-124.
- Scott, & Et, a. (1953). Infrared spectra of Aluminum soaps and soaps-hydrocarbon gels. *Journal of Physical Chemistry*, 58(1), 61-64.
-

- Selke, S. E. (1997). *Understanding Plastic Packaging Technology*. Munich: Hanser Publishers.
- Sellin, N., & Campos, J. S. (2003). Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge. *Materials Research*, 6(2), 163-166.
- Serna, C., & Fernández-Alvarez, T. (1975). Adsorción de hidrocarburos en Sepiolita. Propiedades de superficie. *Anales de Química* 71, 371-376.
- Serratos, J. M. (1979). Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite). *Developments in Sedimentology*, 27, 99-109.
- Shaava, E., Kostjukovski, M., Eilberg, J., & Sukprakarn, C. (1997). Plant Oils as Fumigants and Contact Insecticides for the Control of Stored-product Insects. *Journal of Stored Products Research*, 33(1), 7-15.
- Shaaya, E., Kostjukovski, M., Eilberg, J., & Sukprakarn, C. (1997). Plant oils as fumigants and contact insecticides for the control of stored-product insects. *Journal of Stored Products Research*, 33(1), 7-15.
- Shah, B. A., Shah, A. V., & Shah, P. M. (2006). Synthesis, characterization, and analytical applications of o-substituted benzoic acid chelating resin. *Iranian Polymer Journal*, 15(10), 809.
- Shan, B. A., Shah, A. V., & Bhatt, R. R. (2007). Studies of chelation ion-exchange properties of copolymer resin derived from salicylic acid and its analytical applications. *Iranian polymer journal*, 16(3), 173-184.
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. (2011). Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. (2011). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. Environmental monitoring and assessment, 183(1-4), 151-195. *Environmental monitoring and assessment*, 183(1-4), 151-195.
- Sharma, V. K., Aulakh, J. S., & Malik, A. K. (2003). Thiram: degradation, applications and analytical methods. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(5), 717-723.
- Shriner, Fuson, Curtin, & Morrill. (1980). *The systematic identification of organic compounds*. New York: John Wiley and Sons.
- Silva, M. A., Iamanaka, B. T., Taniwaki, M. H., & Kiechbusch, T. G. (2013). Evaluation of the Antimicrobial Potential of Alginate and Alginate/Chitosan Films Containing Potassium Sorbate and Natamycin. *Packaging Technology and Science*, 26(8), 479-492.
- Silverstein, R. M., Clayton, G., & Morrill, T. C. (1991). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: John Wiley & Son.
- Singh, B., Chauhan, G. S., Sharma, D. K., & Chauhan, N. (2007a). The release dynamics of salicylic acid and tetracycline hydrochloride from the psyllium and polyacrylamide based hydrogels (II). *Carbohydrate polymers*, 67(4), 559-565.

-
- Singh, B., Sharma, D. K., & Gupta, A. (2007b). Controlled release of thiram fungicide from starch-based hydrogels. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42(6), 677-695.
- Singh, B., Sharma, D. K., & Gupta, A. (2008). In vitro release dynamics of thiram fungicide from starch and poly (methacrylic acid)-based hydrogels. *Journal of hazardous materials*, 154(1), 278-286.
- Singh, B., Sharma, D. K., & Gupta, A. (2009). The controlled and sustained release of a fungicide from starch and alginate beads. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 44(2), 113-122.
- Singh, B., Sharma, D. K., Kumar, R., & Gupta, A. (2009). Controlled release of the fungicide thiram from starch–alginate–clay based formulation. *Applied Clay Science*, 45(1), 76-82.
- Solbrig, O. (2008). Análisis de la situación alimentaria mundial y su probable impacto sobre la cadena agroindustrial argentina. En O. Solbrig, & J. Adámoli, *Agro y Ambiente: una agenda compartida para e desarrollo sustentable* (págs. 1-23). Buenos Aires: Foro de la Cadena Agroindustrial Argentina.
- Soliman, K. M., & Badeaa, R. I. (2002). Effect of oil extracted from some medicinal plants on different mycotoxigenic fungi. *Food and chemical toxicology*, 40(11), 1669-1675.
- Solís-Oba, M., Teniza-García, O., Rojas-López, M., Delgado-Macuil, R., Díaz-Reyes, J., & Ruiz, R. (2011). Application of infrared spectroscopy to the monitoring of lactose and protein from whey after ultra and nano filtration process. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 55(3), 190-193.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., Tortora, M., & Vittoria, V. (2006). Barrier properties of polymer/clay nanocomposites. En *Polymer nanocomposites* (págs. 273-293). Cambridge: CRC.
- Stark, J., & Tan, H. S. (2003). Natamycin. En J. Russell, & G. Gould, *Food preservatives* (págs. 179-195). New York: Springer.
- Staroscik, J. A., & Wilson, A. A. (1982). Quantitative analysis of cold-pressed lemon oil by glass capillary gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30(3), 507-509.
- Stehling, F. C., Speed, C. S., & Westerman, L. (1981). Causes of haze of low-density polyethylene blown films. *Macromolecules*, 14(3), 698-708.
- Stenersen, J. (2004). *Chemical pesticides mode of action and toxicology*. New York: CRC.
- Stockelhuber, K., Radoev, B., & Schulze, H. (1999). Some new observations on line tension of microscopic droplets. *Journal of Colloid and Interface Science, A: Physicochemical and engineering aspects*, 323-333.
-

- Strälin, A., & Hjertberg, T. (1993). Hydrated Aluminum and Polar Groups in Ethylene Copolymers. *Surface and Interface analysis*, 20, 337-340.
- Su, H., & Horvat, R. (1987). Isolation and characterization of four major components from insecticidally active lemon peel extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(4), 509-511.
- Subedi, D. P. (2011). Contact Angle Measurement for The Surface Characterization of Solids. *The Himalayan Physics*, 1-4.
- Sun, Y. J., & Baker, W. E. (1997). Polyolefin/polystyrene in situ compatibilization using Friedel–Crafts alkylation. *Journal of applied polymer science*, 65(7), 1385-1393.
- Sun, Y. J., Willemse, R. J., Liu, T. M., & Baker, W. E. (1998). In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel—Crafts alkylation through reactive extrusion. *Polymer*, 39(11), 2201-2208.
- Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., & Bigger, S. W. (2003). Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *Journal of Food Science*, 68(2), 408-420.
- Takeuchi, Y., & Okamura, H. (1976). Permeation of hydrocarbon vapors through polyethylene films. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 9(2), 136-139.
- Thomas, C. A. (1941). *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*. New York: American Monograph Series. Reinhold Publishing Corporation.
- Thornton, R. H. (1963). Anti-fungal activity of fatty acids to *Pithomyces chartarum* (Berk. & Curt.) MB Ellis and other fungi. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 6(6), 469-483.
- Tirrell, D., & Vogl, O. (1980). Preparation and polymerization of methyl 4vinylsalicylate, 4vinylsalicylic acid and 4vinylacetylsalicylic acid. *Die Makromolekulare Chemie*, 181(10), 2097-2109.
- Tobin, M. C. (1960). The infrared spectra of polymers. III The infrared and raman spectra of isotactic polypropylene. *The Journal of physical chemistry*, 64(2), 216-219.
- Tomizawa, T., Watanabe, A., Limwikrant, W., Tozuka, Y., Moribe, K., Yamamoto, K., y otros. (2008). Molecular incorporation of benzoic acid and salicylic acid into BEA zeolites. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3(6), 233-239.
- Tomlinson, A., Simmons, P. A., Seal, D. V., & McFadyen, A. K. (2000). Salicylate inhibition of acanthamoeba attachment to contact lenses: A model to reduce risk of infection. *Ophthalmology*, 107(1), 112-117.
- Torres Sanchez, R. M., Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Alfonso, M., & Yunes, S. (2011). Torres Sánchez, R. M., Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 53(3), 366-373.

- Toshniwal, L., Fan, Q., & Ugbohue, S. C. (2007). Dyeable polypropylene fibers via nanotechnology. *Journal of applied polymer science*, *106*(1), 706-711.
- Trent, J. S., Scheinbeim, J. I., & Couchman, P. R. (1983). Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy. *Macromolecules*, *16*(4), 589-598.
- Türe, H., Eroglu, E., Soyer, F., & Özen, B. (2008). Antifungal activity of biopolymers containing natamycin and rosemary extract against *Aspergillus niger* and *Penicillium roquefortii*. *International Journal of food science & technology*, *43*(11), 2026-2032.
- Tuite, J., & Foster, G. H. (1979). Control of storage diseases of grain. *Annual Review of Phytopathology*, *17*(1), 343-366.
- Tunç, S., & Duman, O. (2011). Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. *LWT- Food Science and Technology*, *44*(2), 465-472.
- Ture, H., Eroglu, E., Ozen, B., & Soyer, F. (2011). Effect of biopolymers containing natamycin against *Aspergillus niger* and *Penicillium roquefortii* on fresh kashar cheese. *International Journal of Food Science & Technology*, *46*(1), 154-160.
- Ultee, A., Slump, R. A., Steging, G., & Smid, E. J. (2000). Antimicrobial activity of carvacrol toward *Bacillus cereus* on rice. *Journal of Food Protection*, *63*(5), 620-624.
- Uraih, N., & Offonry, S. (1981). Inhibition of aflatoxin production in groundnut with benzoic acid derivatives and possible toxic effect of their aromatic residues. *Microbios*, *31*(124), 93-102.
- Urbanek, A., Szadziwski, R., Stepnowski, P., Boros-Majewska, J., Gabriel, I., Dawgul, M., y otros. (2012). Composition and antimicrobial activity of fatty acids detected in the hygroscopic secretion collected from the secretory setae of larvae of the biting midge *Forcipomyia nigra* (Diptera: Ceratopogonidae). *Journal of Insect Physiology*, *58*(9), 1265-1276.
- Urbaniak-Domagala, W. (2012). The Use of Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface. En M. A. Farrukh, *Advanced aspects of spectroscopy*. InTech.
- Uyama, Y., Kato, K., & Ikada, Y. (1998). Surface modification of polymers by grafting. *Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling*, 1-39.
- Vaha-Nissi, M., Rintanen, J., Lahti, J., Savolainen, A., Rissa, K., & Lepisto, T. (2000). Characterization of Barrier Clay Coatings Using AFM and SEM. *Coating Conference Proceedings*. Tampere.
- Van Krevelen, D. W. (1997). *Properties of Polymers*. Amsterdam: Elsevier.
- Van Oss, C. J., & Giese, R. F. (1995). The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. *Clays and Clay Mierals*, *43*, 474-477.

- Var, I., Erginkaya, Z., Güven, M., & Kabak, B. (2006). Effects of antifungal agent and packaging material on microflora of Kashar cheese during storage period. *Food Control*, 17(2), 132-136.
- Varverde-García, A., Gonzalez-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., del Rey-Bueno, F., & García-Rodríguez, A. (1988). Adsorption of thiram and dimethoate on Almeria soils. *Soil Science Society of America Journal*, 52(6), 1571-1574.
- Vedder, W. (1964). Correlations between infrared spectrum and chemical compositions of micas. *American Mineral*, 49, 736-768.
- Veldhuizen, E. J., Tieerdsma-van Bokhoven, J. L., Zweijtzer, C., Burt, S. A., & Haagsman, H. P. (2006). Structural requirements for the antimicrobial activity of carvacrol. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 54(5), 1874-1879.
- Velluti, A., Sanchis, V., Ramos, A. J., & Marín, S. (2004). Effect of essential oils of cinnamon, clove, lemon grass, oregano and palmarosa on growth of and fumonisin B1 production by *Fusarium verticillioides* in maize. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(10), 1141-1146.
- Viseras, C., & Lopez-Galindo, A. (1999). Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Applied Clay Science*, 14(1), 69-82.
- Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernandez-Lopez, J., & Perez-Alvarez, J. (2008). Antibacterial activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils. *Journal of food safety*, 28(4), 567-576.
- Vu, K. D., Hollingsworth, R. G., Leroux, E., Salmieri, S., & Lacroix, M. (2011). Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries. *Food Research International*, 44(1), 198-203.
- Výchopňová, J., Čermák, R., & Obadal. (2007). Morphology variations of polypropylene. *Výchopňová, J., Čermák, R., & ObaModern Research and Educational Topics in Microscopy*, 2, 704-712.
- Wang, L., Kamal, M. R., & Rey, A. D. (2001). Light transmission and haze of polyethylene blown thin films. *Polymer Engineering & Science*, 41(2), 358-372.
- Warth, A. D. (1988). Effect of Benzoic Acid on Growth Yield of Yeasts Differing in their Resistane to Preservatives. *Applied and environmental microbiology*, 54(8), 2091-2095.
- Warth, A. D. (1991a). Effect of benzoic acid on glycolytic metabolite levels and intracellular pH in *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied and environmental microbiology*, 57(12), 3415-3417.
- Warth, A. D. (1991b). Mechanism of action of benzoic acid on *Zygosaccharomyces bailii*: effects on glycolytic metabolite levets, energy production, and intracellular pH. *Applied and environmental microbiology*, 57(12), 3410-3414.

-
- Welsher, Y. (2010). *The antifungal activity of Natamycin. A novel mode of action of the polyene antibiotics*. Utrecht: Universiteit Utrecht.
- Weng, Y. M., & Hotchkiss, J. H. (1993). Anhydrides as Antimycotic Agents Added to Polyethylene Films for Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, 6, 123-128.
- Weng, Y. M., Chen, M. J., & Chen, W. (1997). Benzoyl chloride modified ionomer films as antimicrobial food packaging materials. *Journal of Food Science & Technology*, 32, 229-234.
- Weng, Y. M., Chen, M. J., & Chen, W. (1999). Antimicrobial food packaging materials from poly (ethylene-co-methacrylic acid). *LWT-Food Science and Technology*, 32(4), 191-195.
- Wilkie, C. A., & Morgan, A. B. (2009). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. New York: CRC Press.
- Woodward, A. E. (1988). *Atlas of polymer morphology*. USA: Hanser Publishers.
- Woolford, M. K. (1975). Microbiological screening of the straight chain fatty acids (c1-c12) as potential silage additives. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 26(2), 219-228.
- Wünsch, J. R. (2000). *Polystyrene: Synthesis, production and applications*. United Kingdom: Rapra Publishing.
- Wunderlich, B. (1990). *Thermal Analysis*. New York, USA: Academic Press.
- Xin, X., Si, W., Yao, Z., Feng, R., Du, B., Yan, L., y otros. (2011). Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites. 359, 499-504.
- Yalcin, H., & Bozkaya, Ö. (1995). Sepiolite-Palygorskite from the Hekimhan region (Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 43(6), 705-717.
- Yan, J., Miao, X., Cui, X., Jin, W., Liang, H., Li, J., y otros. (2010). Process of grafting styrene onto LLDPE by swelling and suspension copolymerization. *Polymer Engineering and Science*, 50(9), 1713-1720.
- Yariv, S. (1992). Wettability of clay minerals. En M. E. Schrader, & G. I. Loeb, *Modern approaches to wettability* (págs. 279-326). New York: Springer US.
- Yariv, S., & Cross, H. (2001). *Organo-clay complexes and interactions*. New York: CRC Press
- Yariv, S., & Cross, H. (2002). *Organo-Clay Complexes and Interactions*. New York: The Clay Minerals Society.
- Yehia, A. A., Akelah, A. M., Rehab, A., El-Sabbagh, S. H., El-Nashar, D. E., & Koriem, A. A. (2012). Evaluation of clay hybrid nanocomposites of different chain length as reinforcing agent for natural and synthetic rubbers. *Materials and Design*, 33, 11-19.
-

- Yildirim, M., Gülec, F., Bayman, M., & Yildirim, Z. (2006). Yildirim, M., Gülec, F., Bayram, M., & Yildirim, Z. (2006). Properties of kashar cheese coated with casein as a carrier of natamycin. *Italian journal of food science*, 18(2), 127-138. *Italian Journal of food science*, 18(2), 127-138.
- Yin, X. R., Zhang, Y., Zhang, B., Yang, S. L., Shi, Y. N., Ferguson, I. B., y otros. (2013). Effects of acetylsalicylic acid on kiwifruit ethylene biosynthesis and signaling components. *Postharvest Biology and Technology*, 83, 27-33.
- Yost, E. C., Tejedor-Tejedor, M. I., & Anderson, M. A. (1990). In situ CIR-FTIR Characterization of Salicylate Complexes at Goethite/Aqueous Solution Interface. *Environmental Science Technology*, 24, 822-828.
- Yu, C., Zhu, M., Shong, X., & Chen, Y. (2001). Study on dyeable polypropylene fiber and its properties. *Journal of applied polymer science*, 82(13), 3172-3176.
- Zeng, W. R., Chew, W. K., & Yao, B. (2007). Chemical Kinetics And Mechanism Of Polystyrene Thermal Decomposition. *AOFST Symposium*.
- Zhang, Y. J., Fan, P. S., Zhang, X., Chen, C. J., & Zhou, M. G. (2009). Quantification of *Fusarium graminearum* in harvested grain by real-time polymerase chain reaction to assess efficacies of fungicides on *Fusarium* head blight, deoxynivalenol contamination, and yield of winter wheat. *Phytopathology*, 95-100.
- Zhang, Y., & Li, D. (2009). Polypropylene Fibre Grafted Styrene-divinylbenzene Copolymers Post-cross-linked with Cyanuric Chloride. *Iranian Polymer Journal*, 18(8), 617-622.
- Zhao, Z., Tang, T., Qin, Y., & Huang, B. (2003). Relationship between the Continually Expanded Interlayer Distance of Layered Silicates and Excess Intercalation of Cationic Surfactants. *Langmuir*, 19, 9260-9265.
- Zhong, Y., Janes, D., Zheng, Y., Hetzer, M., & De Kee, D. (2007). Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films. *Polymer Engineering & Science*, 1101-1107.
- Zilli, J. É., Ribeiro, K. G., Campo, R. J., & Hungria, M. (2009). Influence of fungicide seed treatment on soybean nodulation and grain yield. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33(4), 917-923.

