



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Desarrollo de películas para mulching con liberación
controlada de micronutrientes**

PAULA BELEN LINARES

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2022

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al 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 u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre abril de 2016 y diciembre de 2022, bajo la dirección de la Dra. Silvia E. Barbosa Profesora Titular de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Superior de CONICET y la Dra. Luciana A. Castillo, Profesora Adjunta de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Adjunta de CONICET.



Ing. Paula B. Linares



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Para mamá y papá, por todo

AGRADECIMIENTOS

A los abuelos, las Elbas, Jorge y Modesto, que fortuna la mía tenerlos.

A papá y mamá, les doy las gracias por haber confiado en mí, por haberme acompañado en cada uno de mis pasos, por apoyarme en mis decisiones, por festejar los triunfos y por llorar conmigo cuando las cosas no salían como quería. No me alcanza la vida para alguna vez devolverles todo lo que me han dado.

A Laureano y Sofía, que dicha y orgullo que sean mis hermanos.

A Andrés, por ser mi compañero. A Aura y Oreo, por existir. Gracias por hacer mi vida mil veces más linda.

Silvia y Luciana, mis directoras, les agradezco por haber confiado y apostado por mí y darme la oportunidad de alcanzar el sueño de muchos años que era ser Doctora. Especialmente gracias por este último tramo que, a pesar de las distancias y los malabares para encontrarnos, logramos alcanzar el objetivo. Y que linda nos quedó la tesis.

Yami, Yane, Ro, Anita y todo el GSB, por el día a día en PLAPIQUI y la ayuda incondicional. A Matias Mendez, Leticia Lescano y el grupo de Geología, Pablo Marinangeli y Gabriela Mockel por haber aportado su granito de arena para el desarrollo de esta tesis. Gracias por su colaboración.

Al resto de mi familia, amigos y compañeros de PLAPIQUI les agradezco por recorrer este camino conmigo, de una forma u otra.

Y, por último, a la educación pública, la Universidad Nacional del Sur, PLAPIQUI y CONICET, por darme la oportunidad de formarme y convertirme en el profesional que soy hoy en día

Nada de esto hubiera sido posible sin ustedes. ¡¡Gracias infinitas!!

RESUMEN

En la agricultura moderna se usan diferentes tipos de plásticos sintéticos para mejorar las condiciones de cultivo y favorecer el desarrollo, la productividad y el manejo de las plantas. Además, permiten incrementar la conservación y comercialización de productos frutihortícolas. Particularmente, la técnica de mulching es una práctica agrícola que consiste en colocar una protección/cobertura plástica sobre el suelo para mejorar el desarrollo de cultivos dado que cambia el microclima y el balance energético del suelo. En tal sentido, deben controlarse principalmente dos aspectos como la incidencia de la radiación solar y las condiciones del suelo que influyen directamente sobre el crecimiento de los cultivos. El primer aspecto se regula teniendo en cuenta que, la incidencia de la radiación solar depende del color del mulch. Asimismo, el color influye sobre la estabilidad térmica de la película plástica. El segundo aspecto depende principalmente del contenido de micro y macronutrientes en el suelo de modo tal que estén disponibles para el crecimiento y desarrollo del cultivo y, de esta manera, alcanzar rendimientos elevados. La deficiencia de estos nutrientes se debe a varios factores, siendo el principal la continua remoción debido al cultivo intensivo, alcanzando, en algunos casos, concentraciones inferiores a las requeridas para un crecimiento normal. Particularmente, los micronutrientes como hierro, cobre, manganeso, etc. son los que están en pequeñas cantidades y se agotan más rápidamente. Por esta razón, es de vital importancia incluirlos en los planes de fertilización de los cultivos que comúnmente se utilizan para incorporar macronutrientes.

Estas problemáticas conducen a la necesidad de desarrollar materiales plásticos para mulching que presenten un comportamiento activo, con un costo competitivo y conservando las propiedades mecánicas de las películas plásticas que actualmente se usan para tal fin. En tal sentido, el objetivo general de esta tesis es desarrollar películas plásticas para mulching que permitan la liberación controlada de micronutrientes a partir de películas de polietileno/negro de humo. Para tal fin, se planteó que, mediante una modificación superficial con partículas minerales con capacidad de sorción, las películas plásticas podrían retener micronutrientes en superficie que posteriormente, durante ciclos de riego- evaporación-condensación, puedan ser aportados al suelo. De esta manera, el mulch activo proveerá micronutrientes en función de los requerimientos nutricionales específicos de las plantas (actividad a medida) y contribuirá a mantener/incrementar la concentración de estos elementos en el suelo aún en cultivos intensivos. Asimismo, estas películas activas deberán conservar sus propiedades al ser expuestas a las condiciones ambientales severas y ser durables durante el tiempo de cultivo para luego poder retirarlas y disponerlas en forma sostenible, por ejemplo, reciclándolas. Para el desarrollo de este mulch activo se tuvieron en cuenta aspectos económicos y sostenibles tanto en el diseño de la formulación como en las propiedades finales de la película y el proceso de obtención propuesto. Inicialmente, se dimensionó el mercado

actual de agroplásticos a nivel nacional y global. Por otra parte, a partir de la interacción con productores del sector agrícola, empresas fabricantes de mulch plástico e investigadores y profesionales de agronomía se analizó el proceso de producción actual con sus ventajas y desventajas, los costos, los sistemas de colocación y recolección de mulch plástico y las tendencias actuales de uso. Asimismo, se identificó que, una de las problemáticas asociada al uso del mulch, es la deficiencia de micronutrientes en el suelo luego de la postcosecha como consecuencia del cultivo intensivo.

Para desarrollar el mulch activo se propone una metodología que incluye dos etapas. Inicialmente, se llevará a cabo una modificación superficial de películas plásticas incluyendo partículas minerales con capacidad de sorción. Posteriormente, los micronutrientes se incorporarán sobre las películas modificadas superficialmente mediante atomizado de soluciones de sales solubles para obtener las películas activas. El sistema de modificación superficial a emplearse es factible de ser escalado, pudiendo adaptarse a sistemas continuos de producción de películas plásticas o ser aplicado en línea en el procesamiento industrial convencional.

En el marco de esta tesis doctoral se prepararon películas con y sin la inclusión de micronutrientes. Estas películas se caracterizaron morfológica, fisicoquímica, térmica y mecánicamente con múltiples técnicas analíticas complementarias. Además, se estudió la capacidad de liberación de micronutrientes y el comportamiento de degradación de las películas por exposición directa a la intemperie y por envejecimiento acelerado según norma. Para ello, películas de polietileno/negro de humo fueron modificadas superficialmente con distintas partículas minerales: talco, zeolita y carbonato de calcio. Se utilizó un tipo de partícula para cada película modificada. Como micronutrientes se usaron hierro, cobre y manganeso que son fundamentales para el crecimiento de lechuga, cultivo utilizado como testigo debido a su rápido crecimiento y mostrar síntomas visibles frente a la deficiencia de los micronutrientes.

Se verificó que las partículas minerales se adhirieron correctamente a la superficie de las películas y que los micronutrientes se sorbieron sobre las tres partículas. Asimismo, se probó que los micronutrientes se liberan en forma controlada con distintos experimentos que dan conclusiones complementarias. En todos los casos, las películas presentan propiedades mecánicas adecuadas para la colocación manual y automática del mulch en campo. Además, sus propiedades térmicas les permiten soportar las temperaturas a las que estará expuesto el mulch. Por otra parte, se demostró que resisten el envejecimiento acelerado y la exposición directa a la intemperie durante al menos 6 meses, tiempo de cultivo promedio para la mayoría de los productos frutihortícolas.

Para demostrar la eficacia del sistema propuesto como mulch activo, se llevó a cabo un estudio de campo durante 50 días, utilizando cultivo de lechuga y películas modificadas con talco porque, a nivel laboratorio, tienen el mejor comportamiento de retención/liberación de micronutrientes. Se tomaron muestras de hojas, raíces y sustrato para determinar parámetros tales como peso fresco

y seco de hojas y raíces, área foliar, número de hojas desplegadas, tasa de crecimiento de cultivo, índice de clorofila y concentración de nutrientes en hoja y sustrato. Estos parámetros permiten evaluar el efecto del sistema propuesto sobre el crecimiento de las plantas y sobre la retención de micronutrientes en el suelo. En todos los casos se realizó un análisis comparativo con un sistema testigo que comprende el uso de mulch comercial con una fertilización conteniendo macronutrientes, nutrientes secundarios y micronutrientes.

Los resultados de este estudio son muy promisorios dado que se observó que las plantas donde el sustrato se cubrió con las películas activas presentaron un muy buen desarrollo, sin señales de deficiencia de micronutrientes. Se evidenció también que los micronutrientes retenidos en la superficie de las películas activas pueden liberarse y migrar hacia el suelo de manera tal que el cultivo pueda absorberlos y desarrollarse adecuadamente. Asimismo, se consiguió conservar y/o aumentar el contenido de micronutrientes en el suelo, que era uno de los objetivos prioritarios del desarrollo dado que lo habilita para el cultivo intensivo, paliando el problema de remoción de micronutrientes en suelo.

ABSTRACT

In modern agriculture, different kinds of synthetic plastics are used to improve growing conditions and favor the development, productivity and management of plants. In addition, they allow an increase in the conservation and commercialization of fruit and vegetable products. The mulching technique is an agricultural practice that consists of placing a protection/plastic cover on the soil to improve the development of crops since it changes the microclimate and the energy balance of the soil. In this sense, two aspects such as the incidence of solar radiation and soil conditions that directly influence crop growth must be controlled. The first aspect is regulated considering that the incidence of solar radiation depends on the color of the mulch. Likewise, the color influences the thermal stability of the plastic film. The second aspect depends mainly on the content of micro and macronutrients in the soil. They should be available for the growth and development of the crop and, thus, achieve high yields. The deficiency of these nutrients is due to several factors, being the main one, their continuous removal. It is caused by intensive farming reaching, in some cases, concentrations lower than those required for normal plant growth. This problem is more remarkable with micronutrients such as iron, copper and manganese that are in small quantities and run out more quickly. For this reason, it is of vital importance to include them in fertilization plans that are commonly used to incorporate macronutrients.

These problems lead to the need to develop plastic materials for mulching that present an active behavior, with a competitive cost and conserving the mechanical properties of the plastic films that are currently used for this application. In this sense, the general objective of this thesis is to develop plastic films for mulching that allow controlled release of micronutrients from polyethylene/carbon black films. To this end, it was suggested that, through a superficial modification with mineral particles with sorption capacity, plastic films could retain micronutrients on the surface that later, during irrigation-evaporation-condensation cycles, could be released to the soil. In this way, the active mulch will provide micronutrients based on the specific nutritional requirements of the plants (tailored activity) and will contribute to maintain/increase the concentration of these elements in the soil even in intensive farming. Likewise, these active films should retain their properties when exposed to environmental conditions and be durable during cultivation time so that they can be sustainably removed and disposed, for example, by recycling them. For the development of this active mulch, economic and sustainable aspects were considered both in the formulation design and film final properties, and the proposed production process. Initially, the current agro-plastics market was seized at a national and global level. Moreover, from the interaction with producers of the agricultural sector, companies that manufacture plastic mulch and agronomy professionals, the mulching system was analyzed with its advantages and disadvantages, costs, plastic mulch placement and collection

systems and current usage trends. Likewise, it was identified that one of the main problems associated with the use of mulch is the micronutrients deficiency in soil after post-harvest because of intensive farming.

A two stages methodology is proposed to develop the active mulch. Initially, surface modification of plastic films will be carried out using mineral particles with sorption capacity. Subsequently, the micronutrients will be incorporated on the superficially modified films by spraying soluble salt solutions to obtain the active films. The surface modification system should be feasible to be scaled, being able to adapt to continuous plastic film production systems or to be applied online in conventional industrial processing.

Within the framework of this doctoral thesis, films were prepared with and without the inclusion of micronutrients. These films were subjected to morphological, physicochemical, thermal and mechanical characterization through multiple complementary analytical techniques. In addition, the ability to release micronutrients and the degradation behavior of the films under direct exposure to the environment and accelerated aging were studied. For this purpose, polyethylene/carbon black films were surface modified with different mineral particles such as talc, zeolite and calcium carbonate. One type of particle was used for each modified film. Iron, copper and manganese were used as micronutrients, since they are essential for the growth of lettuce, crop used as a control plant due to its rapid growth and for showing visible symptoms of micronutrient deficiency.

It is verified that mineral particles are correctly adhered to the film surface and micronutrients were sorbed on the particles. Likewise, it was proven that the micronutrients are released in a controlled way. In all cases, films have adequate mechanical properties for the manual and automatic placement of mulch in the field. In addition, their thermal properties allow them to withstand the temperatures to which mulch will be exposed. On the other hand, it was shown that they resist accelerated aging and direct exposure to the environment for at least 6 months, which is the average cultivation time for most fruit and vegetable products.

To demonstrate the effectiveness of the proposed system as active mulch, a field study was carried out for 50 days, using lettuce crops and talc-modified films since they have the best micronutrient retention/release behavior. Leaf, root and substrate samples were used to determine parameters such as fresh and dry weight of leaves and roots, leaf area, number of unfolded leaves, crop growth rate, chlorophyll index and concentration of nutrients in leaf and substrate. These parameters allow the evaluation of the effect of the proposed system on plant growth and on the retention of micronutrients in soil. In all cases, a comparative analysis was carried out with respect to a control system that includes the use of commercial mulch with a fertilization containing macronutrients, secondary nutrients and micronutrients.

The results of this study are very promising since plants grown with the active films presented a very good development without signs of micronutrient deficiency. It was also evidenced that the micronutrients retained on the active film surface can be released and migrate to the soil being available for proper crop development. Likewise, it was possible to preserve and/or increase the micronutrient content in the soil, which is one of the main objectives of this thesis since it enables minimizing the problem of soil micronutrient removal due to intensive farming.

NOMENCLATURA

C: Carbonato de calcio

C-Cu: Carbonato de calcio cargado con cobre

C-Fe: Carbonato de calcio cargado con hierro

C-Mn: Carbonato de calcio cargado con manganeso

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

HDPE: Polietileno de alta densidad

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad

M: Película polietileno/negro de humo comercial

MC: Película M modificada con carbonato de calcio

MC-Cu: Película M modificada con carbonato de calcio y cargada con cobre

MC-Fe: Película M modificada con carbonato de calcio y cargada con hierro

MC-Mn: Película M modificada con carbonato de calcio y cargada con manganeso

MT: Película M modificada con talco

MT-Cu: Película M modificada con talco y cargada con cobre

MT-Fe: Película M modificada con talco y cargada con hierro

MT-Mn: Película M modificada con talco y cargada con manganeso

MZ: Película M modificada con zeolita

MZ-Cu: Película M modificada con zeolita y cargada con cobre

MZ-Fe: Película M modificada con zeolita y cargada con hierro

MZ-Mn: Película M modificada con zeolita y cargada con manganeso

P: Película de polietileno/negro de humo obtenida en laboratorio

PC: Película P modificada con carbonato de calcio

PC-Cu: Película M modificada con carbonato de calcio y cargada con cobre

PC-Fe: Película M modificada con carbonato de calcio y cargada con hierro

PC-Mn: Película M modificada con carbonato de calcio y cargada con manganeso

PE: Polietileno

PT: Película P modificada con talco

PT-Cu: Película M modificada con talco y cargada con cobre

PT-Fe: Película M modificada con talco y cargada con hierro

PT-Mn: Película M modificada con talco y cargada con manganeso

PZ: Película P modificada con zeolita

PZ-Cu: Película M modificada con zeolita y cargada con cobre

PZ-Fe: Película M modificada con zeolita y cargada con hierro

PZ-Mn: Película M modificada con zeolita y cargada con manganeso

T: Talco

T-Cu: Talco cargado con cobre

T-Fe: Talco cargado con hierro

TGA: Análisis termogravimétrico

T-Mn: Talco cargado con manganeso

XRD: Difracción de rayos X

Z: Zeolita

Z-Cu: Zeolita cargado con cobre

Z-Fe: Zeolita cargado con hierro

Z-Mn: Zeolita cargado con manganeso

ÍNDICE

PREFACIO	i
AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	xi
NOMENCLATURA	xv
ÍNDICE	xvii
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
I.1. Introducción	3
I.2. Objetivos	10
I.3. Metodología	12
I.4. Organización de la tesis	15
CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE	17
II.1. Mulching	19
II.2. Modificación superficial de poliolefinas para sistemas de liberación controlada	30
II.3. Procesos de sorción/desorción en partículas minerales	32
II.4. Selección del sistema bajo estudio e hipótesis de trabajo	40
CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL	41
III.1. Materias primas	43
III.1.1. Polietileno	43
III.1.2. Negro de humo	44
III.1.3. Partículas minerales	45
III.1.4. Micronutrientes	46
III.1.5. Película comercial polietileno/negro de humo	46
III.2. Material compuesto polietileno/negro de humo. Preparación y caracterización	47
III.3. Películas polietileno/negro de humo. Preparación y caracterización	49

III.4. Modificación superficial de las películas. Metodología y caracterización	49
III.5. Sorción de micronutrientes en partículas minerales. Metodología y caracterización	51
III.6. Sorción de micronutrientes en películas modificadas. Metodología y caracterización	52
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN I	55
IV.1. Análisis de las películas polietileno/negro de humo	57
IV.2. Película polietileno/negro de humo modificada superficialmente	61
IV.3. Análisis de la sorción de micronutrientes en partículas minerales	69
IV.4. Análisis de la sorción de micronutrientes sobre las películas modificadas	75
IV.5. Análisis de la liberación de micronutrientes en contacto directo con agua	86
IV.6. Conclusiones parciales	93
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN II	95
V.1. Película polietileno/negro de humo comercial	97
V.2. Película polietileno/negro de humo comercial modificada superficialmente	102
V.3. Análisis de la sorción de micronutrientes sobre las películas modificadas	108
V.4. Análisis de la liberación de micronutrientes por ciclos continuos de evaporación/condensación	117
V.5. Conclusiones parciales	124
CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN III	127
VI.1. Exposición directa a la intemperie	129
VI.1.1. Metodología	129
VI.1.2. Resultados	130
VI.2. Envejecimiento acelerado	143
VI.1.1. Metodología	143
VI.1.2. Resultados	143
VI.3. Conclusiones parciales	150

CAPÍTULO VII: RESULTADOS Y DISCUSIÓN IV	153
VII.1. Metodología del ensayo de campo	155
VII.2. Resultados ensayo en campo	160
VII.3. Conclusiones parciales	174
CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	177
VIII.1. Conclusiones	179
VIII.2. Trabajos futuros	181
BIBLIOGRAFIA	183
ANEXO	203

I

INTRODUCCIÓN

I.1. Introducción

En la agricultura moderna se usan diferentes tipos de plásticos sintéticos para mejorar las condiciones de cultivo, favorecer el desarrollo, productividad y manejo de las plantas y/o para incrementar la conservación y comercialización de los productos frutihortícolas.

En las últimas décadas, los plásticos para uso agrícola, comúnmente llamados agroplásticos, adquirieron un gran interés y captaron la atención por parte de los productores, generando un gran mercado alrededor de ellos. El empleo de agroplásticos está cada vez más extendido en países de América, Europa, África y Asia, con una tendencia positiva. En la Figura I.1 se presenta el consumo de agroplásticos (en millones de toneladas) de cada continente para el año 2018 y la proyección del consumo para el año 2030. En el año 2018 se emplearon aproximadamente 6,1 millones de toneladas de agroplásticos en todo el mundo, siendo Asia el mayor consumidor (4,3 millones de toneladas), seguido por Europa, Norteamérica, África y, finalmente, Latinoamérica (0,24 millones de toneladas). Para el año 2030 se estima que se usarán 9,4 millones de toneladas, lo que representa un crecimiento promedio anual del 4,5%. Particularmente, para Latinoamérica y Asia se espera un mayor crecimiento en el consumo de agroplásticos, donde se estima que superará el 5% anual debido al crecimiento de la población, y, en consecuencia, de la demanda de alimentos [Tudor et al., 2019].

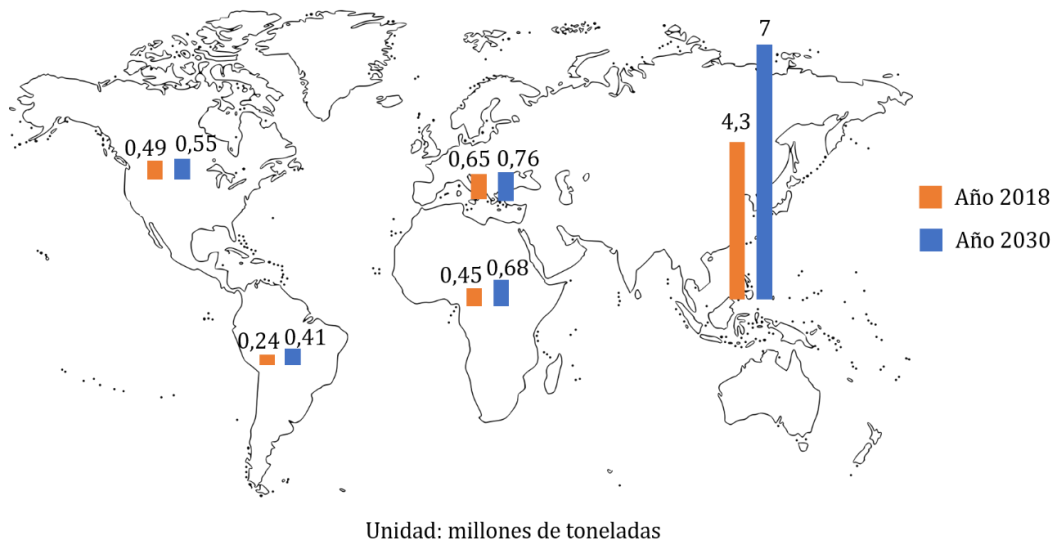


Figura I.1. Tendencia del uso de agroplásticos en el sector agrícola diferenciado por continente para los años 2018 y su proyección para 2030.

Los plásticos son actores importantes en cada eslabón de la cadena productiva del sector agrícola. Las aplicaciones van desde coberturas para suelos (mulching) y para invernaderos, macro y micro túneles, geomembranas y revestimientos para embalses, pasando por materiales para riego tales como tuberías, mangueras, cintas de riego y accesorios. Adicionalmente, se emplean para ensilaje, contenedores y envases, entre otros. En la Figura I.2 se presenta la distribución porcentual del uso de plásticos en el sector agrícola según la aplicación. Se puede notar que la mayor cantidad de los agroplásticos se emplea en forma de películas (ya sea ensilaje, mulching, coberturas, geomembranas, etc.) y que la aplicación más destacada es en mulching, donde se consume el 40% de los plásticos destinados a uso agrícola [Plastics Europe, 2019].

La técnica de mulching consiste en colocar una protección/cobertura sobre el suelo, para permitir mejoras en el desarrollo de cultivos, cambiando el microclima y el balance energético del suelo. Como consecuencia, se produce un ascenso de la temperatura bajo la cobertura que favorece la difusión de nutrientes hacia las raíces y la absorción de éstos por parte de la planta. De esta manera, se acelera la germinación y el crecimiento del cultivo, permitiendo una cosecha más temprana [Farias-Larios et al., 1998]. Además, el uso del mulching evita la evaporación del agua y canaliza el exceso de lluvia lejos de la zona de las raíces, manteniendo así el régimen de humedad en niveles estables, lo que reduce la demanda de riego. La economía del agua que puede alcanzarse con el mulching es sustancial debido a que la reserva hídrica está disponible para las plantas y esto

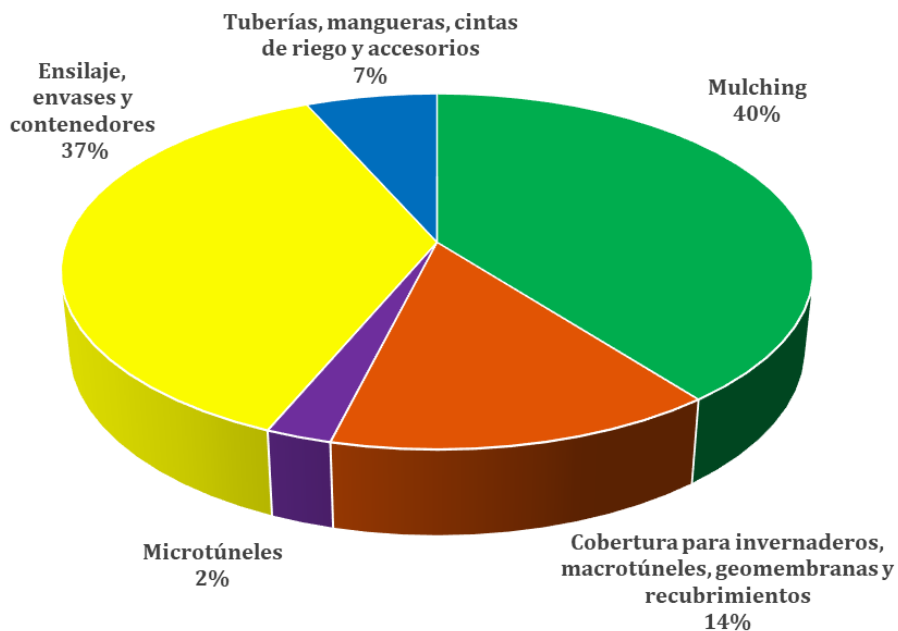


Figura I.2. Distribución porcentual de los agroplásticos usados en el sector agrícola según la aplicación.

contribuye al suministro continuo de nutrientes. De esta manera, se alcanzan mejores rendimientos y se reduce la lixiviación del nitrógeno, macronutriente indispensable para el desarrollo de las plantas [Zibri *et al.*, 2011]. El material utilizado para la técnica de mulching es conocido como mulch y comprende desde restos de cultivos a películas plásticas, arena, grava, entre otros. Dentro de todas estas opciones, el mulch plástico es el más utilizado entre los productores frutihortícolas a nivel mundial [Steinmetz *et al.*, 2016]. El mulch plástico se fabrica principalmente a partir de polietileno (PE) dado su bajo costo, flexibilidad, impermeabilidad, inercia química y capacidad de incorporar aditivos y/o pigmentos. Debido a estas propiedades, el mulch plástico puede manipularse fácilmente, haciendo sencilla su instalación en campo y no es atacado por microorganismos presentes en el suelo [Steinmetz *et al.*, 2016; Kader *et al.*, 2019].

En la Figura I.3 se presenta un esquema de cultivo con mulch plástico. En primera instancia, se realiza un acondicionamiento del suelo donde la tierra es acomodada en franjas con forma de meseta. Luego se coloca por encima la película asegurándose que la franja quede totalmente cubierta y el mulch debidamente sujeto. La película cuenta además con perforaciones a lo largo, donde se colocan las plantas para ser cultivadas. Cabe destacar también que características tales como espesor y composición del mulch son seleccionadas cuidadosamente para asegurar que su durabilidad en campo supere el tiempo de crecimiento y cosecha del cultivo en cual se emplea. En la actualidad, se está tendiendo al uso de películas de mayor espesor (alrededor de 100 μ m) debido a que son más resistentes para ser colocadas mecánicamente y su recolección y disposición final, posterior a la cosecha del cultivo, es más simple. El uso de mulch plástico ha jugado un papel importante en la producción mundial de lechuga, tomate, pimiento, zapallo, berenjena, frutilla, arándano, sandía y pepino, entre otros productos frutihortícolas [Maughan y Drost, 2016].

Un parámetro de vital importancia cuando se cultiva utilizando la técnica de mulching es la radiación solar que recibe la película plástica. Dependiendo del color del mulch, la radiación incide de una manera específica, afectando el microclima alrededor del cultivo. Además, influye tanto en la temperatura de la superficie de la película como en las temperaturas subyacentes al suelo [Lamont, 2017]. Paralelamente, la exposición a la radiación solar también influye en las propiedades del material. Exposiciones prolongadas pueden provocar que el mulch sufra degradación y se fragilice [Kasirajan y Ngouajio, 2012], descomponiéndose en micropartículas que generan una acumulación de microplásticos en el suelo, lo que dificulta su recolección y disposición final [Huang *et al.*, 2020]. Para hacer una mejor cuantificación de la radiación que soportará el mulch y los cultivos, en meteorología, existe un parámetro denominado heliofanía que está relacionado directamente con la radiación solar y representa la duración del brillo solar u horas de sol. La distribución mensual de horas de brillo solar y de los promedios diarios de irradiación solar de nuestro país puede consultarse en el Atlas de Energía Solar de la República Argentina [Grossi Gallegos y Righini, 2007], elaborada por el Grupo de Estudios de la Radiación Solar (GERSolar). En

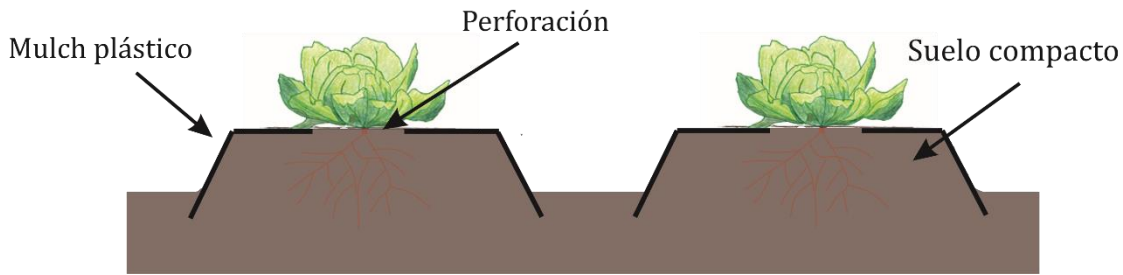


Figura I.3. Esquema de cultivo con mulch plástico (Vista transversal).

la Figura I.4 se presentan las cartas mensuales con la distribución espacial del promedio de heliofanía efectiva diaria (Figura I.4.a) e irradiación global diaria (Figura I.4.b), para los meses de enero y junio que pueden encontrarse en el Atlas de Energía Solar de la República Argentina. En estas cartas se presenta un mapa del territorio argentino que se encuentra dividido en función de los promedios diarios de heliofanía efectiva (horas de sol) y de la irradiación solar global (kWh/m^2) que recibe el lugar. La medición de la energía proveniente del sol permite: a) estudiar el impacto de los cambios en los niveles de radiación sobre las condiciones climáticas, b) determinar la influencia de la radiación solar a nivel de superficie sobre el rendimiento de las cosechas, c) evaluar la evapotranspiración potencial del suelo y determinar su estado hídrico (agua disponible y necesidad de riego). Particularmente, se puede observar en la Figura I.4 que en las zonas de mayor cultivo agrícola de Argentina como lo son los alrededores de Mar del Plata y Bahía Blanca y el área de Gran La Plata [Stavisky, 2015] el parámetro heliofanía es alto, especialmente en los meses de verano, lo que hace imprescindible la selección de un material acorde a las condiciones climáticas, principalmente a la alta radiación. Es por esto que es de fundamental importancia conocer la distribución espacial y temporal de la radiación solar a la hora de seleccionar un material plástico para mulch porque permite estimar la velocidad de degradación y la vida útil del mismo.

Otro aspecto fundamental para el buen desarrollo de un cultivo bajo mulch, al igual que en suelo desnudo, es recibir una nutrición adecuada. La disponibilidad de los nutrientes es esencial para el crecimiento y desarrollo del cultivo, así como también, para obtener rendimientos elevados. Los nutrientes necesarios se pueden clasificar en macronutrientes (nitrógeno, potasio, fósforo), nutrientes secundarios (calcio, magnesio, azufre) y micronutrientes (hierro, cobre, manganeso, boro, cloro, molibdeno, zinc). Los elementos de los primeros dos grupos se necesitan en concentraciones relativamente grandes, al contrario de los micronutrientes, que se requieren en cantidades traza (menores a 2 ppm) [Farooq et al., 2012]. A pesar de ello, los micronutrientes son tan importantes como los macronutrientes en función de los requerimientos nutricionales de las plantas.

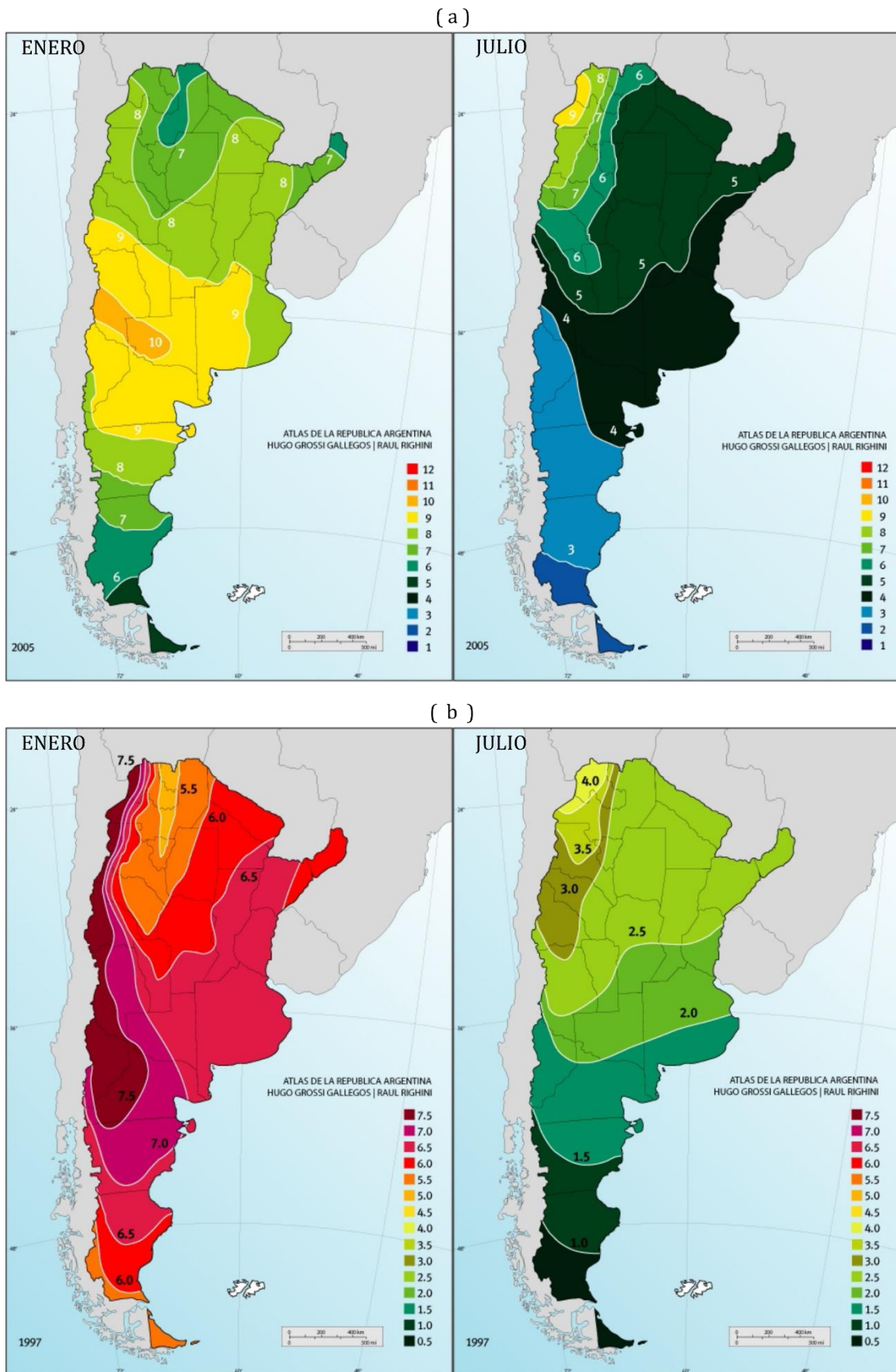


Figura I.4. Cartas mensuales con la distribución espacial del promedio diario de (a) heliofanía efectiva (b) irradiación solar global (kWh/m^2). [Grossi Gallegos y Righini, 2007]

El rol de cada **micronutriente** en los distintos procesos del desarrollo de la planta [Sturgul, 2010] se detalla a continuación:

- **Hierro (Fe):** necesario para la formación de la clorofila. Además, actúa como catalizador en los procesos de oxidación y reducción de la planta.
- **Cobre (Cu):** catalizador para la respiración y constituyente de enzimas. Interviene en el metabolismo de carbohidratos y proteínas, así como también, en la síntesis de proteínas.
- **Manganeso (Mn):** favorece el aprovechamiento de nitrógeno en la planta y actúa en la reducción de los nitratos. Tiene un papel fundamental tanto en la asimilación del dióxido de carbono (fotosíntesis) como en la formación de caroteno, riboflavina y ácido ascórbico.
- **Boro (B):** interviene en el proceso de floración y en la formación del sistema radicular, así como también, regula el contenido de agua en la planta. La deficiencia de este elemento influye sobre la fotosíntesis, el aprovechamiento de nitrógeno y la síntesis de proteínas.
- **Cloro (Cl):** necesario en reacciones fotoquímicas involucradas en la fotosíntesis. La absorción de cloro influye en el grado de hidratación de las células vegetales.
- **Molibdeno (Mo):** requerido para la fijación de nitrógeno y para la conversión de iones nitrato en nitrógeno orgánico en las plantas.
- **Zinc (Zn):** participa en la formación de proteínas y de hormonas que intervienen en el crecimiento de las plantas, así como también, favorece a un mayor tamaño de los frutos. Si hay deficiencia de zinc en la planta, el nitrógeno y el fósforo no son aprovechados eficientemente.

La deficiencia de estos elementos traza se debe a varios factores, siendo el principal de ellos la continua remoción debido al cultivo intensivo alcanzando, en algunos casos, concentraciones inferiores a las requeridas para un crecimiento normal. También, el uso en la actualidad de fertilizantes más específicos y de alta pureza ha eliminado el aporte de los elementos traza, que podían estar presentes en productos de menor calidad usados anteriormente [Tripathi et al., 2015]. Adicionalmente, si hay excesiva acidez en los suelos se reduce la disponibilidad de algunos micronutrientes. Por todas estas razones, es de vital importancia incluir a los micronutrientes en los planes de fertilización de los cultivos.

Las problemáticas descritas en cuanto a la deficiencia de micronutrientes y exposición a radiación solar conducen a la necesidad de desarrollar materiales plásticos para mulching que presenten un comportamiento activo, conservando las propiedades mecánicas del PE y a un costo competitivo. En tal sentido, estos materiales deberían permitir la liberación de micronutrientes al suelo en función de los requerimientos de las plantas y que sean durables durante el tiempo de cultivo para luego poder retirarlos y disponerlos adecuadamente. Sin embargo, la incorporación y retención de

agentes activos (micronutrientes) en la superficie del PE se ve restringida por la inercia química de esta poliolefina. Por lo tanto, se requiere la modificación superficial del PE para incluir los agentes activos e incrementar la capacidad de retención de los mismos.

Una posible aproximación a la posibilidad de llevar a cabo una modificación superficial de bajo costo es el método de modificación de películas plásticas a través de la incorporación de partículas minerales sobre la superficie de las mismas, desarrollado y patentado por el grupo de envases y sostenibilidad de PLAPIQUI [Grafía y Barbosa, 2015; Grafía, 2015; Alonso, 2017]. En tal sentido, se han empleado distintas partículas comprendiendo un amplio rango de morfologías, es decir, desde fibras, láminas hasta esferas. En co-creación con una empresa multinacional se diseñó un sistema de modificación superficial de películas durante el soplado de las mismas que permite la obtención de recubrimientos superficiales homogéneos, otorgándoles características especiales a las películas en función del tipo de partícula utilizada. Como resultado, se ha demostrado que el proceso de modificación superficial con partículas minerales es escalable a nivel industrial, con una mínima modificación en el proceso continuo de obtención de películas sopladas. También se han desarrollado metodologías de modificación superficial para desarrollar películas antifúngicas y antibacterianas [Grafía et al., 2018]. Adicionalmente, en el grupo se llevaron a cabo estudios de sorción de agentes activos sobre distintas partículas minerales. En particular, se analizó la capacidad de sorción de azul de metileno empleando talco y sepiolita, con diferentes tamaños de partícula y purezas [Grafía et al., 2014]. Además, se estudió el uso de talco para la sorción de cristal violeta [Zaupa et al., 2016]. A partir de estos trabajos, se obtuvieron resultados promisorios que indican que estos minerales pueden ser utilizados como material adsorbente para agentes activos. En respuesta a las necesidades asociadas al material plástico empleado para mulch tales como bajo costo, resistencia a la radiación UV y buenas propiedades mecánicas, sumado a las capacidades del grupo de investigación en relación al procesamiento y modificación superficial de poliolefinas se planteó el objetivo de esta tesis.

I.2. Objetivos

Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es desarrollar películas, basadas en polietileno/negro de humo y modificadas en superficie, para liberar controladamente micronutrientes y ser usadas como mulch activo. Se plantea la hipótesis que, mediante una modificación superficial por recubrimiento con partículas minerales, las películas plásticas (a través de los minerales) tendrán la capacidad de sorber micronutrientes que posteriormente puedan ser liberados en los *ciclos de evaporación de agua de riego/disolución de minerales/condensación sobre la película/caída de gotas al suelo (por gravedad)*. De esta manera, el mulch activo proveerá micronutrientes en función de los requerimientos nutricionales específicos de las plantas (actividad a medida) y contribuirá a mantener/incrementar la concentración de estos elementos en el suelo aún en cultivos intensivos. Asimismo, estas películas activas deberán conservar sus propiedades al ser expuestas a las condiciones ambientales severas y ser durables durante el tiempo de cultivo para luego poder retirarlas y disponerlas en forma sostenible.

Objetivos específicos

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

- Relevar la demanda de plásticos para mulching y las problemáticas específicas asociadas a esta técnica/forma de cultivo y al material empleado, por medio de la interrelación con productores del sector agrícola, empresas fabricantes de mulch plástico e investigadores y profesionales de agronomía.
- Analizar el estado del arte sobre la técnica de mulching y su influencia en el desarrollo y productividad de cultivos específicos; sobre sistemas de modificación superficial de poliolefinas y de sorción de compuestos específicos sobre partículas minerales, desde el punto de vista económico y de sostenibilidad.
- Obtener y caracterizar películas a base de polietileno y negro de humo.

- Adaptar e implementar metodologías para la modificación superficial de películas con partículas minerales sin uso de solventes. Seleccionar las partículas y las condiciones de modificación.
- Caracterizar morfológica, fisicoquímica, térmica y mecánicamente las películas modificadas superficialmente con técnicas analíticas complementarias.
- Estudiar la sorción de micronutrientes sobre partículas minerales. Seleccionar los micronutrientes y las sales solubles que los contienen. Determinar las condiciones de sorción.
- Estudiar la sorción de micronutrientes sobre las películas modificadas superficialmente. Seleccionar la metodología para la incorporación de los micronutrientes y obtener las películas activas.
- Caracterizar morfológica, fisicoquímica, térmica y mecánicamente las películas activas con técnicas analíticas complementarias.
- Estudiar la capacidad de liberación en agua de los micronutrientes presentes en las películas activas. Determinar y analizar el contenido de micronutrientes en la solución a distintos tiempos. Analizar la concentración de micronutrientes en la superficie de las películas activas antes y después de los ensayos de liberación.
- Estudiar la estabilidad de las películas activas frente a la degradación bajo dos escenarios: exposición directa a la intemperie y en condiciones de envejecimiento acelerado. Análisis del comportamiento mecánico y térmico antes y después de la exposición para los dos escenarios estudiados.
- Analizar el uso de las películas activas para sistemas de mulching en ensayos de campo con cultivos específicos. Estudiar la influencia del mulch activo en el rendimiento y calidad de los cultivos, la conservación de los micronutrientes en el suelo y de la estabilidad del mismo ante las condiciones ambientales.

I.3. Metodología

El desarrollo del mulch activo abarcó el diseño de la película activa (formulación y modificación superficial) con propiedades finales a medida (mecánicas, térmicas, de degradación), el proceso de obtención de la película modificada, y el sistema de liberación de micronutrientes (selección, aplicación, cantidad y tiempo de liberación). Para ello, se tuvieron en cuenta aspectos económicos, sostenibles, posibilidad de escalado, sencillez operativa del proceso de fabricación, facilidad de aplicación de micronutrientes sobre el mulch directamente en campo y simplicidad en la colocación/remoción de la película activa.

En tal sentido se propone una metodología que incluye dos etapas. Inicialmente, se lleva a cabo una modificación superficial de películas plásticas incluyendo partículas minerales con capacidad de sorción. Posteriormente, los micronutrientes se incorporan sobre las películas modificadas superficialmente mediante atomizado de soluciones de sales solubles para obtener las películas activas. El sistema de modificación superficial empleado es factible de ser escalado, pudiendo adaptarse a sistemas continuos de producción de películas plásticas o ser aplicado en línea en el procesamiento industrial convencional. En tanto que el sistema de uso “a medida de la necesidad del cultivo” está facilitado porque se utiliza una película base modificada durante la colocación del mulch. Esta propuesta le da versatilidad y amplia aplicación real al sistema de mulch activo propuesto.

Respecto del trabajo específico de esta tesis, inicialmente se realizó un relevamiento de la demanda y problemáticas específicas asociadas al mulch plástico por medio de la interrelación con productores del sector agrícola, con agrónomos investigadores y profesionales del Centro de Recursos Naturales Renovables de la Zona Semiárida-CERZOS (UNS-CONICET), así como también con empresas fabricantes de mulch plástico. Posteriormente, se realizó una exhaustiva vigilancia tecnológica que permitió conocer el estado del arte de la técnica de mulching y de los materiales empleados en ella, de los sistemas de modificación superficial de poliolefinas y de la sorción de compuestos específicos sobre partículas minerales.

En primera instancia, se llevaron a cabo ensayos exploratorios para determinar la factibilidad de obtener películas plásticas de bajo costo con liberación de micronutrientes para ser empleadas como mulch. Para ello, se trabajó con un material compuesto polietileno/negro de humo que se obtuvo a partir del mezclado de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con aditivo masterbatch de negro de humo. Este material se formuló en función de la información obtenida a partir de la interrelación con fabricantes de mulch plástico. La mezcla se procesó a escala piloto en una extrusora de doble tornillo, obteniéndose pellets de polietileno/negro de humo. El material pelletizado se procesó en una miniextrusora con boquilla plana donde se obtuvieron cintas del material. Finalmente, por termocompresión se obtuvieron las películas que fueron caracterizadas

de manera integral, analizando la estructura cristalina e identificando los aditivos por Difracción de Rayos X (XRD). Además, se determinaron las propiedades térmicas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Por otra parte, se evaluaron la estabilidad térmica y el contenido de aditivos a través del Análisis Termogravimétrico (TGA). Las propiedades mecánicas de las películas se determinaron mediante ensayos de tracción, de resistencia al punzonado y resistencia al rasgado.

Posteriormente se llevó a cabo la modificación superficial de las películas con diferentes partículas minerales de origen nacional (talco, carbonato de calcio y zeolita). Para ello se adaptó una metodología de modificación desarrollada en el grupo de investigación. En tal sentido, se diseñó y construyó un dispositivo a escala laboratorio y se optimizaron las condiciones operativas para lograr un recubrimiento superficial homogéneo. Las películas de PE/negro de humo modificadas superficialmente se caracterizaron de manera integral. En tal sentido, el análisis de la distribución y dispersión de las partículas en el recubrimiento superficial se evaluó mediante SEM a través de un mapeo de elementos utilizando Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS). Se estudiaron las propiedades térmicas de las películas por DSC y TGA. Esta última técnica permitió también estimar el contenido de partículas minerales sobre la superficie de las películas. El análisis de las estructuras cristalinas se llevó a cabo mediante XRD. Las propiedades mecánicas de las películas se evaluaron a través de ensayos de tracción, así como también, se determinó la resistencia al rasgado y al punzonado.

Para estimar la capacidad de sorción de las partículas seleccionadas (talco, zeolita, carbonato de calcio) se llevaron a cabo ensayos exploratorios empleando soluciones de sales solubles (sulfato de hierro (II), sulfato de cobre (II) y sulfato de manganeso (II)) que se seleccionaron como fuente de los micronutrientes bajo estudio (hierro, cobre y manganeso). Se realizó un análisis visual de las partículas minerales posterior a la sorción para detectar cambios de color (debido a que las soluciones de las sales son coloreadas) y se estimó la cantidad de sal adsorbida por medio de TGA. Posteriormente, soluciones saturadas de las sales solubles mencionadas anteriormente se incorporaron por medio de spray sobre la superficie de las películas, obteniéndose así el mulch activo. La dispersión y distribución superficial de las sales solubles se analizaron por medio de SEM-EDS, en tanto que la cantidad de las mismas se determinó por TGA. Adicionalmente, se identificaron todas las sustancias presentes en la superficie de las películas por medio de XRD.

Posteriormente, se llevaron a cabo ensayos de liberación de los micronutrientes (en forma de sales solubles) poniendo las películas activas en contacto directo con agua. Se determinó el contenido de iones Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en agua a diferentes tiempos utilizando Absorción Atómica. Adicionalmente, se analizó la superficie de las películas después de los ensayos de liberación por medio de SEM-EDS.

Una vez verificada la factibilidad de obtener películas con liberación de micronutrientes para ser empleadas como mulch activo, se continuó con la producción del material a mayor escala. Para disminuir los tiempos de obtención de las películas activas, se eligió emplear una película comercial para mulch de LLDPE, con espesor y concentración de negro de humo similares a la obtenida en el laboratorio. Las películas se modificaron superficialmente con la misma metodología y partículas minerales usadas en los ensayos exploratorios y se caracterizaron de forma integral. Soluciones saturadas de las sales solubles (sulfato de hierro (II), sulfato de cobre (II) y sulfato de manganeso (II)) se atomizaron sobre la superficie de las películas modificadas, que posteriormente las cuales fueron caracterizadas con diferentes técnicas (SEM-EDS, TGA y XRD).

Empleando las películas activas se realizaron nuevos ensayos de liberación de micronutrientes en agua que consistieron en someter a las películas activas a ciclos continuos de evaporación/condensación en un sistema cerrado que contenía agua. Se tomaron muestras del líquido a distintos tiempos y se determinó la concentración de micronutrientes utilizando Absorción Atómica. Finalmente, se analizó la superficie de las películas por medio de SEM-EDS, una vez finalizado el ensayo.

Para estimar la durabilidad del material cuando se emplea como mulch (teniendo en cuenta la heliofanía del lugar) y el cual está sometido a la acción de la radiación UV y otras condiciones ambientales, se llevaron a cabo estudios de degradación. Para ello se expuso a las películas a dos escenarios distintos. Por un lado, se estudió la degradación por exposición directa a la intemperie (sol, lluvia, viento, etc.) en la ciudad de Bahía Blanca. Estos ensayos se realizaron durante 180 días, abarcando el verano y el otoño y se tomaron muestras a 1, 3 y 6 meses. Por otra parte, las películas se sometieron a ensayos en condiciones de envejecimiento acelerado durante 500 hs en una cámara UV, según la norma ASTM D5208. En ambos casos, los especímenes recolectados en los intervalos propuestos se analizaron empleando diferentes técnicas complementarias. En tal sentido, se analizó la estabilidad térmica empleando TGA y la influencia de la degradación en las temperaturas características (fusión y cristalización) y en la cristalinidad del material empleando DSC. Finalmente, se evaluaron las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción, así como también, la resistencia al punzonado.

Finalmente, las películas activas se probaron en ensayos de campo como material de mulching para cultivos de lechuga en la zona de Bahía Blanca y se evaluó la capacidad de liberación controlada de los micronutrientes. Se determinó el rendimiento y la calidad del cultivo midiendo índice de clorofila con un clorofilómetro SPAD, peso fresco y seco de parte aérea, raíz y área foliar, trabajando en conjunto con agrónomos investigadores y profesionales del CERZOS. Adicionalmente, se analizaron las películas con SEM-EDS una vez finalizado el ensayo para detectar la presencia de micronutrientes en la superficie de las mismas.

Cada una de las etapas descripta en esta sección se desarrollará con el objetivo de producir películas plásticas de bajo costo con liberación controlada de micronutrientes para ser usadas como mulch.

I.4. Organización de la tesis

El trabajo de investigación involucrado en esta tesis se presenta en ocho capítulos y dos anexos. Cada capítulo incluye en su inicio un resumen del contenido del mismo.

En el **Capítulo I** se introduce el tema que motiva el desarrollo de esta tesis, describiendo la técnica de mulching y el uso de películas plásticas para tal fin. Además, se detalla la influencia de la presencia de micronutrientes en el desarrollo de los cultivos y el fundamento de la incorporación de estos elementos traza en los planes de fertilización. También se analiza la importancia del conocimiento de la influencia de la radiación solar sobre la estabilidad de las películas plásticas empleadas como mulch. Posteriormente, se discuten las razones del por qué y para qué es necesario el presente estudio. Se plantean el objetivo general y los objetivos específicos, así como también, la metodología que se utilizó para alcanzarlos. Finalmente, se describe la forma en la cual esta tesis fue organizada.

En el **Capítulo II** se resume la información obtenida a partir de la vigilancia tecnológica realizada y el estado del arte de mulching, de la modificación superficial de poliolefinas y de la sorción de compuestos específicos en partículas minerales. Además, se presentan los antecedentes del grupo de investigación que respaldan el trabajo de investigación a desarrollarse. Posteriormente, se detalla la selección del sistema bajo estudio y se plantean las hipótesis de trabajo.

El **Capítulo III** incluye la descripción de los materiales, así como también, los métodos empleados para la obtención de las películas polietileno/negro de humo, para la modificación superficial y para la incorporación de micronutrientes y las técnicas de caracterización utilizadas.

En el **Capítulo IV** se presentan los resultados de los ensayos exploratorios. En primer lugar, una rigurosa caracterización de las películas polietileno/negro de humo iniciales y modificadas superficialmente con partículas minerales. Para el análisis de la influencia de la modificación superficial en las propiedades de la película inicial se utilizaron diferentes técnicas tales como SEM-EDS, TGA, DSC y XRD. Posteriormente, se presentan estudios preliminares de sorción de micronutrientes sobre diferentes partículas minerales. Se analiza la capacidad de minerales específicos de retener micronutrientes por medio de un análisis visual (dado que las sales son coloreadas) y por TGA. A continuación, se muestran los resultados de la caracterización de las películas activas obtenidas después de los ensayos de sorción de micronutrientes sobre las películas modificadas superficiales mediante diferentes técnicas complementarias como SEM-EDS, TGA y XRD. Finalmente, se lleva a cabo un análisis de la liberación de micronutrientes desde las

películas activas en contacto directo con agua a partir de los resultados obtenidos por Absorción Atómica y SEM-EDS.

Los resultados de la obtención y caracterización de películas activas con liberación de micronutrientes a escala piloto se muestran en el **Capítulo V**. Inicialmente, se presenta un estudio de la influencia de la modificación superficial en las propiedades de la película PE/negro de humo por SEM-EDS, TGA, XRD y ensayos mecánicos. Posteriormente, se muestran los resultados del análisis de la superficie de las películas activas empleando SEM-EDS, TGA y XRD. A continuación, se analiza la liberación de micronutrientes cuando las películas activas están sometidas a ciclos de evaporación/condensación a partir de los resultados obtenidos mediante Absorción Atómica y SEM-EDS.

En el **Capítulo VI** se describen los ensayos de degradación a los cuales las películas activas fueron sometidas y la caracterización, empleando técnicas tales como SEM-EDS, TGA, DSC y ensayos mecánicos, que se llevó a cabo después de los mismos. Se presentan los resultados obtenidos a partir de ensayos de degradación en condiciones de envejecimiento acelerado en una cámara UV y por exposición directa a la intemperie, estimándose la vida útil del material cuando está sometido a condiciones de exposición del mulch, considerando la heliofanía del lugar donde se ensayarán las películas.

La eficiencia de las películas como mulch activo con liberación de micronutrientes para un cultivo específico se estudia en el **Capítulo VII**. Se detalla la prueba de campo y las técnicas utilizadas para analizar la eficiencia del uso del material en el crecimiento y desarrollo del cultivo. Se presentan los resultados de ensayos de campo empleando las películas activas y el mulch comercial sin modificar. Se lleva a cabo un análisis comparativo de la influencia de cada material sobre el rendimiento y la calidad del cultivo.

Las conclusiones generales se presentan en el **Capítulo VIII**, respondiendo a los objetivos planteados en esta tesis. Además, se incluyen los posibles trabajos futuros que surgen a partir de los resultados obtenidos.

Finalmente, se incluye la **Bibliografía** general seguida del **Anexo** donde se describen las técnicas de caracterización utilizadas en todo el trabajo experimental desarrollado en esta tesis.

II

ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se analiza el estado del arte de: técnicas de mulching, y su influencia en el desarrollo y productividad de cultivos, de sistemas de modificación superficial de poliolefinas y de sorción de sustancias específicas en partículas minerales, basado en una detallada búsqueda bibliográfica. Consecuentemente se define el sistema bajo estudio, se plantean las hipótesis de trabajo y se presenta el diseño del trabajo experimental.

II.1. Mulching

La técnica agrícola empleada en la agricultura denominada mulching consiste en colocar una cobertura protectora sobre el suelo (mulch), la cual constituye una barrera efectiva a la transferencia de calor y de vapor de agua entre el suelo y la atmósfera. Su propósito es crear condiciones favorables para el crecimiento, desarrollo y producción eficiente de cultivos [Davari, 2016]. Los materiales utilizados como mulch se clasifican por su duración en mulch de corta y de larga vida útil. Los mulch de corta duración pueden ser restos de cultivos que permanecen en el campo después de la cosecha o productos derivados de restos vegetales tales como virutas de madera, hojas, cortezas de árboles, cáscaras y paja, entre otros. Estos mulch se descomponen a diferentes velocidades (entre 1 y 3 meses promedio) dependiendo del tipo de material y de las condiciones ambientales, por lo que tienen que ser repuestos con frecuencia. Por otra parte, los mulch de larga vida útil (superior al año) incluyen películas plásticas y materiales geotextiles, piedra volcánica, grava y arena, entre otros. Generalmente, estos mulch tardan mucho tiempo en descomponerse, por lo que no necesitan ser renovados con frecuencia. Debido a su estabilidad, los mulch de larga duración son los más utilizados [Zibri, 2013].

En la actualidad, las películas de poliolefinas son las más empleadas para la fabricación de mulching en todo el mundo [Kasirajan y Ngouajio, 2012]. Sintim y Flury [2017] estimaron que el mulch plástico representó más del 40% del total de las películas plásticas utilizadas en agricultura en 2012 a nivel mundial. Adicionalmente, Zhang et al. [2016] reportaron que en el año 2015 se utilizaron 1,5 millones de toneladas de plástico para mulch. En 2018, se produjeron 359 millones de toneladas de plásticos en el mundo [Plastics Europe, 2019]. Teniendo en cuenta que el sector agrícola consume el 2% de la producción mundial [Picuno 2014; Vox et al., 2016], se puede estimar que aproximadamente 7 millones de toneladas de plástico se destinaron a películas de poliolefinas. Si se asume que sigue manteniéndose que el 40% de las películas plásticas se destina a mulching, se puede estimar que en el año 2018 en el sector agrícola se utilizaron 2,8 millones de toneladas de mulch plástico.

En la Figura II.1 se presenta un gráfico representativo del mercado global de películas plásticas para mulching entre 2015-2020 y su proyección hasta el año 2024. En términos económicos, el mercado alcanzó los USD 3963 millones en 2020, con una tasa de crecimiento compuesta anual de

alrededor del 6,3% entre 2015 y 2020. Para el período 2020-2024 se estima que el mercado crecerá a razón de un 6,5% anual, alcanzando los 5000 millones de dólares en 2024. El mercado del mulch está segmentado según el tipo, el material base, la aplicación y la región. El segmento de mulch negro tiene la mayor participación en el mercado durante el período de análisis y el consumo está dominado por la región de Asia-Pacífico [Zion Research Analysys, 2016]. Este mercado se caracteriza por una competencia moderada debido a la presencia de empresas de pequeña y gran escala. Los principales actores del mercado del mulch son BASF SE (Alemania), DOW Chemical Company (Estados Unidos), Berry Plastics Group Inc. (Estados Unidos), AEP Industries Inc. (Estados Unidos) y RKW Group (Alemania). Otros actores importantes son Al-Pack Enterprise Ltd. (Canadá), Armando Alvarez (España), Novamont (Italia) y British Polythene Industries Plc. (Reino Unido) [Markets and Markets, 2014].

La poliolefina más usada en la fabricación de películas plásticas para mulching es el polietileno (PE), ya que permite producir películas versátiles, con alta flexibilidad, bajo costo, impermeables, con alta inercia química y no tóxicas. Los dos tipos de PE más utilizados son polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) polietileno de alta densidad (HDPE), y/o sus mezclas. El primero, que es el más empleado y es elegido por su elasticidad y alta resistencia al punzonado. El segundo se usa para disminuir el peso y el costo, y además por su alta resistencia al rasgado [Steinmetz et al., 2016].

Las películas plásticas comerciales para mulch pueden ser monocapa o bicapa y tienen espesores desde 10 hasta 100 μm . La elección del espesor está asociada a la vida útil del material, costo, resistencia mecánica y a la forma de colocación (manual o mecánica) sobre el suelo. El ancho de la película varía entre 0,8 y 1,6 m y depende del cultivo y de la densidad de siembra. Se

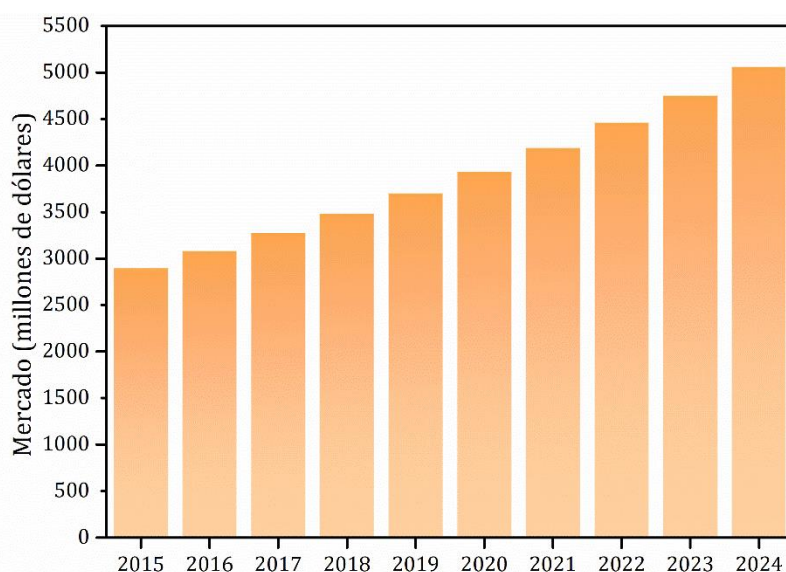


Figura II.1. Mercado global de películas plásticas para mulching entre 2015-2020 y su proyección hasta el año 2024.

comercializan en forma de rollos de 500, 1000 y 2000 m de largo. Generalmente, se prefieren los rollos más largos cuando se los coloca de forma mecánica para optimizar los tiempos operativos [Berardocco, 2010]. A nivel mundial, se estima que el costo de un rollo de mulch plástico de 1,2 m x 1000 m y 30 μm de espesor se encuentra entre 130-154 USD [Velandia et al., 2019].

El diseño del cultivo con mulch puede hacerse de muchas formas, siendo el más utilizado en franjas estrechas, de una o dos hileras de cultivo. Las buenas prácticas indican que, en primer lugar, se debe preparar el terreno: desde limpiar, labrar la tierra y abonarla hasta darle forma a las camas de cultivo (mesetas), según el ancho de la película. La tierra debe quedar acumulada a lo largo de las camas de cultivo con una determinada elevación y en el medio, hacia ambos lados, deben quedar sendas o surcos, como se mostró en la Figura I.3. El ancho y alto de las camas de cultivo debe de ser tal que la película plástica cubra desde el fondo del surco de un lado de la cama hasta el fondo del surco del lado opuesto. Una vez que el suelo está en condiciones, se coloca la cinta de riego sobre la cama. En la **colocación manual**, la película debe enterrarse en un extremo y luego estirarse firmemente, favoreciendo un buen contacto con el suelo como se muestra en la Figura II.2. Teniendo en cuenta que el calentamiento del suelo se produce por conducción, el contacto entre éste y la película es fundamental para conseguir un calentamiento óptimo. Además, debe evitarse que queden bolsas de aire atrapadas entre el suelo y el mulch, ya que se puede producir un incremento de temperatura significativo y localizado, que deteriore a los cultivos jóvenes. Para evitar este problema y que la película suelta puede dañar seriamente a los plantines jóvenes, se utilizan películas de espesores menores a 50 μm [Maughan y Drost, 2016]. Por último, una vez cubierta toda la cama con mulch, sus bordes deben ser tapados con tierra, cubriendo alrededor de 15 cm de película en cada extremo.

En la **colocación mecánica**, se utiliza una máquina denominada acolchadora impulsada por un tractor, que cuenta en la parte superior con un sistema para colocar el rollo de mulch y, a cada lado, un disco que cumple la función de guía para que la película se adhiera a la meseta. Estos discos deben alinearse con el ancho y el alto de la cama de cultivo. En la Figura II.3 se presenta una imagen de una máquina acolchadora durante la colocación del mulch. Al igual que en la colocación manual, el extremo de la película debe sujetarse con tierra al inicio de la cama, previo a proceder con la cobertura. Sujeto el mulch, la máquina comienza a avanzar sobre la cama, cubriéndola con la película. Paralelamente, dos paletas laterales acopladas a la acolchadora van cubriendo con tierra los laterales del mulch para que éste quede correctamente sostenido. Para la colocación mecánica, se prefieren películas de espesor mayor a 100 μm para evitar roturas por la acción mecánica de la acolchadora [Agriculture and Agrifood Canada, 2005]. El empleo de películas más gruesas ayuda también a la recolección del material cuando deja de ser utilizado en campo y facilita su reciclado.



Figura II.2. Colocación manual del mulch plástico en campo. Fuente: www.hydrocultura.com



Figura II.3. Máquina acolchadora durante la colocación en campo del mulch plástico. Fuente: www.checchiemagli.com

Numerosos estudios se han llevado a cabo para determinar la influencia de la aplicación de mulch plástico en el suelo y en el desarrollo de cultivos [Alvarado Valenzuela y Castillo Gutiérrez, 1999; Zibri et al., 2011; Bhardwaj, 2013; Norton et al., 2014; Steinmetz et al., 2016; Setyowati et al., 2017; Kader et al., 2019]. En la Tabla II.1 se presentan las principales ventajas y limitaciones, descritas por los autores mencionados anteriormente, del uso del mulch plástico en cultivos.

Tradicionalmente, las películas aditivadas con negro de humo (típicas películas negras), son las más utilizadas para mulching debido a su bajo costo y buenas propiedades, como la elevada resistencia

a la radiación UV y el alto control en el desarrollo de malezas [Zibri, 2013]. Sin embargo, la diversidad de cultivos y la variabilidad de climas han conducido al desarrollo de películas para mulching monocapa y bicapa de diferentes colores. Las distintas coloraciones presentan propiedades ópticas diversas, modificando los niveles de radiación lumínica que llegan al suelo, impactando en el microclima alrededor del cultivo y, en consecuencia, influyendo en el desarrollo de la planta [Alvarado Valenzuela y Castillo Gutiérrez, 1999]. En la Tabla II.2 se presenta un cuadro comparativo para diferentes colores de mulch plástico que pueden encontrarse en el mercado en función de la cantidad de radiación que puede transmitirse a través de la película, su eficacia para el control de plagas y malezas y la capacidad para absorber calor [Díaz Pérez, 2010; Zibri, 2013; Maughan y Drost, 2016; Setyowati et al., 2017]. Se puede notar que las películas de color negro, plata, blanco/negro y plata/negro presentan una muy baja transmisión de la radiación, elevada absorción de calor y un alto control del desarrollo de malezas, pero permiten el desarrollo de plagas. Al contrario, las películas transparentes presentan un buen control de plagas, pero carecen de capacidad de absorber calor. Mulch de colores tales como verde, rojo, azul y blanco presentan propiedades intermedias, teniendo principalmente un buen control en el desarrollo de malezas y una alta absorción de calor.

Tabla II.1. Ventajas y limitaciones del uso de mulch plástico.

<i>Ventajas</i>	<i>Limitaciones</i>
<ul style="list-style-type: none"> ● Reduce la evaporación del agua desde el suelo, quedando ésta a disposición del cultivo que se beneficia de un suministro más constante y regular. ● Disminuye las fluctuaciones de temperatura en el suelo. El mulch plástico se comporta como un filtro de doble efecto, que hace que el sistema acumule calor durante el día y lo libere durante la noche. ● Reduce la evaporación del agua superficial, evitando que el suelo incremente su salinidad. ● Disminuye la erosión del suelo y protege la estructura del mismo. Gracias a esto se mantiene la porosidad del suelo y se incrementa la densidad de raíces de las plantas (más espacio para su crecimiento), lo que conduce a una mayor absorción de agua y nutrientes, así como también a mayores rendimientos. ● Resiste largos períodos de uso sin romperse que pueden ir desde 6 meses (espesores < 20 μm y elevada radiación solar) hasta 4 años (espesores > 150 μm y radiación solar media/baja). Esto significa una ventaja con respecto a otros mulch. ● Provee una barrera para patógenos que se desarrollan en el suelo (si permite el paso de luz) y puede repeler insectos (si es reflectivo). ● Limita la germinación y crecimiento de malezas durante el tiempo de cultivo debido a la oscuridad que se logra con la colocación de un mulch oscuro. ● Elimina malezas si se utiliza en tratamientos preliminares de solarización (práctica de desinfección empleando una película transparente que por medio de energía solar absorbida eleva la temperatura del suelo lo suficiente como para inactivar plagas y enfermedades). ● Genera una atmósfera rica en dióxido de carbono en el suelo que beneficia la actividad microbiana. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Dificulta la fertilización convencional durante el cultivo. Debe realizarse fertirriego con cintas de riego o por goteo. ● Genera problemas medioambientales derivados de la incorrecta disposición de los restos plásticos no biodegradables. ● Se generan condiciones de elevada humedad y oscuridad bajo la cobertura, lo que beneficia el desarrollo de plagas (ej. Invertebrados tipo bicho bolita). ● Impide la entrada de agua de lluvia en la zona de raíces, favoreciendo concentraciones diferenciales en la salinidad del suelo.

Tabla II.2. Cuadro comparativo de las propiedades de mulch plástico de distintos colores.

<i>Color</i>	<i>Transmisión de la radiación</i>	<i>Control de plagas</i>	<i>Control de malezas</i>	<i>Absorción de calor</i>
Negro	Nula	Nulo	Muy alto	Muy alta
Transparente	Muy alta	Muy alto	Nulo	Nula
Blanco	Media	Medio	Alto	Media
Plata	Baja	Alto	Alto	Media
Verde	Media	Bueno	Medio	Alta
Rojo	Alta	Bueno	Medio	Alta
Azul	Alta	Bueno	Medio	Alta
Blanco/negro	Nula	Nulo	Alto	Baja
Plata/negro	Nula	Bueno	Alto	Baja

En la Tabla II.3 se resumen los principales estudios del efecto del uso de mulch plástico en diferentes especies frutihortícolas (con sus respectivas referencias), evaluando el rol del material sobre la productividad, el consumo de recursos y la calidad final de cultivos frutihortícolas.

Tabla II.3. Principales trabajos sobre la influencia del mulch plástico en cultivos frutihortícolas específicos.

Cultivo	Información relevante	Referencia
Lechuga (<i>Latuca Sativa L.</i>)	Estudio de la productividad (masa/unidad) y cantidad de nutrientes en hoja para cultivos de lechuga repollada usando mulch orgánico y plástico (negro y plata/negro). La mayor productividad y los valores más altos de clorofila, nitrógeno, fósforo, azufre, boro y hierro en hoja se obtuvieron utilizando mulch plástico, no detectándose diferencias significativas en los valores para el color negro y plata/negro.	<i>Fontaneti Verdial et al., 2001</i>
	Evaluación del efecto de tres mulch plásticos (transparente, blanco, negro) en el cultivo de lechuga, hechos a partir de material virgen y material reciclado. Aumento del rendimiento para todas las películas estudiadas en comparación con el suelo desnudo, obteniéndose incrementos de 39,9% para el mulch blanco, 38,8% para la película negra y 33,4% para la transparente. Adicionalmente, no se evidenciaron diferencias en el rendimiento según el tipo de material con el que se hizo la película (virgen o reciclado).	<i>Siwek et al., 2007</i>
	Evaluación del efecto del uso de mulch blanco/negro y la variación de la profundidad de irrigación de agua en el rendimiento del cultivo de lechuga y eficiencia del uso de agua. Mejor rendimiento del cultivo y ahorro de 50% en el consumo de agua en el suelo con mulch comparado con el suelo desnudo.	<i>De Almeida et al., 2015</i>
	Estudio de la productividad (kg/m ²) de dos variedades de lechuga bajo cultivo con mulch plástico (plata, rojo, amarillo y verde). El uso de mulch permitió incrementar la productividad del cultivo en todos los casos en comparación con el suelo desnudo, obteniéndose el mejor resultado para la película roja donde se observó un 40% de incremento.	<i>Franquera y Mabesa, 2016</i>
Tomate (<i>Lycopersicon esculentum L.</i>)	Estudio del rendimiento y desarrollo de malezas en cultivos de tomate bajo mulch plástico (transparente, negro, azul, rojo y plata/negro). Los mejores resultados se obtuvieron con la película plata/negro, con un incremento de 65% de la productividad del cultivo y una reducción del 98% de las malezas con respecto al cultivo sin mulch.	<i>Rajablariani et al., 2012</i>

	Estudio de la influencia de mulch negro en la temperatura del suelo y en el rendimiento del cultivo de tomate. Su uso permitió un incremento promedio de la temperatura del suelo de 3°C, obteniéndose así rendimientos 10% mayores con respecto al cultivo sin mulch.	<i>Singh y Kamal, 2012</i>
	Evaluación del efecto de distintos mulch plásticos (transparente, negro y azul) en el rendimiento y parámetros de calidad del cultivo de tomate. El uso de mulch plástico permitió un incremento promedio del 13% en el diámetro del fruto y en la firmeza del mismo con respecto al cultivo en suelo desnudo, obteniéndose los valores más altos para la película negra.	<i>Tesfaye et al., 2016</i>
Pimiento <i>(Capsicum annuum L.)</i>	Estudio del impacto de mulch plástico (negro, plata/negro, blanco y blanco/negro) en características del cultivo de pimiento (temperatura de la zona de raíz, humedad del suelo, crecimiento, absorción de nutrientes y rendimiento). El uso de mulch plástico influyó significativamente en la temperatura de la zona de raíz, provocando aumentos de hasta 5°C con respecto al suelo desnudo. Este incremento de temperatura benefició directamente el crecimiento de las plantas y el rendimiento del cultivo. Los mejores resultados se obtuvieron con el mulch negro.	<i>Díaz Pérez, 2010</i>
	Estudio del uso de mulch plástico (transparente, azul y negro) en el crecimiento y rendimiento (g/planta) del cultivo de pimiento. El uso de mulch permitió el desarrollo de frutos con mayor contenido de clorofila y también aumentó el número de frutos por planta y el rendimiento, en comparación con el suelo desnudo. Sin embargo, no afectó la longitud y el diámetro de los frutos y el número de semillas por fruto. Las plantas cultivadas con mulch negro tuvieron el máximo número de frutos (150 unidades más que en suelo desnudo) y el mayor rendimiento (60% más alto).	<i>Ashrafuzzaman et al., 2011</i>
Zapallo <i>(Cucurbita pepo L.)</i>	Estudio de la influencia del uso de mulch plástico negro en cultivos de zapallo en regiones semiáridas. Las parcelas cubiertas con mulch presentaron un mayor contenido de humedad del suelo que las parcelas de suelo desnudo, lo que benefició el rendimiento del cultivo (61% mayor). Además, se produjo un incremento en la cantidad (60.000 unidades más por hectárea) y el peso promedio de los frutos (20g mayor).	<i>Mahadeen, 2014</i>
	Estudio de la influencia del mulch plástico (transparente y negro) en el cultivo de zapallo fuera de estación. Las plantas sembradas bajo mulch transparente florecieron antes que las sembradas bajo mulch negro y en suelo	<i>Attallah, 2016</i>

	<p>desnudo. El rendimiento total de frutos aumentó significativamente con el uso del mulch: 12,61 toneladas para el transparente y 10,53 toneladas para el negro, en comparación con el suelo desnudo donde se obtuvo un valor de 7,61 toneladas.</p>	
<p>Berenjena (<i>Solanum melongena</i> L.)</p>	<p>Estudio del uso de mulch plástico (negro y transparente) y de la influencia del clima en la producción de berenjena. Las mejores condiciones para el cultivo se dieron bajo el mulch negro, altas temperaturas ambientales y lluvias distribuidas en el tiempo permitiendo un incremento del 15% en el rendimiento (t/ha), con respecto al cultivo sin mulch.</p>	<p><i>Adamczewska-Sowińska et al., 2016</i></p>
	<p>Ensayo en campo para el análisis de la influencia del mulch plástico (transparente y negro) y de fertilizantes (orgánicos y minerales) en el crecimiento y rendimiento (g/planta) de berenjena. El empleo de mulch permitió un aumento en la temperatura y en el contenido de humedad del suelo, así como también, una mayor absorción de nutrientes por parte de las raíces en comparación con el tratamiento del suelo desnudo (control). Los rendimientos máximos se obtuvieron empleando un fertilizante 50% orgánico/50% mineral y mulch transparente, alcanzando valores 400% mayores que en el cultivo con suelo desnudo.</p>	<p><i>Ahmed et al., 2016</i></p>
<p>Frutilla (<i>Fragaria</i> sp.)</p>	<p>Estudio de la influencia del uso de mulch plástico (rojo, negro, amarillo, azul, verde y plata) en el cultivo de frutilla. Mejor calidad de fruta y rendimiento alcanzado con la película roja en comparación con el control (mulch negro), obteniéndose valores superiores en área foliar (9%), peso total del fruto (3%) y longitud del fruto (4%). Para el resto de las coloraciones se obtuvieron peores resultados que los obtenidos para la película control.</p>	<p><i>Casierra Posada et al., 2011</i></p>
	<p>Evaluación de la influencia del uso de mulch plástico (negro, blanco y rojo) en el rendimiento (cantidad de frutos/planta) y calidad del cultivo de frutilla. El empleo de las distintas coberturas produjo un incremento en el rendimiento de 42% para la película roja, 36% para la blanca y 26% para la negra, en comparación al cultivo en suelo desnudo. Adicionalmente, con el uso de mulch se aumentó el contenido de fotoquímicos y tamaño del fruto independientemente del color.</p>	<p><i>Shiukhy et al., 2015</i></p>

Arándano (<i>Vaccinium corymbosum</i> × <i>V. angustifolium</i>)	Estudio de la influencia de diferentes mulch (arena, turba y película plástica) y tratamientos preliminares de remediación de suelo en el contenido de nutrientes y en el rendimiento del cultivo de arándano. El tratamiento con mulch influyó significativamente en el contenido de nutrientes en las hojas. Los valores de clorofila fueron significativamente más bajos en las hojas de las plantas de control (sin mulch) en comparación con las plantas que crecieron con los diferentes mulch. El rendimiento más bajo se obtuvo en las plantas control (20 g/planta) y el mayor en las plantas donde se enmendó el suelo con turba y se utilizó un mulch plástico (400 g/planta).	<i>Karp et al., 2006</i>
Sandía (<i>Citrullus lanatus</i>)	Estudio de la influencia del uso de mulch plástico (transparente y negro) combinado con microtúneles, en el crecimiento y rendimiento (t/ha) del cultivo de sandía. El rendimiento se incrementó usando solamente mulch, ya que los microtúneles no tuvieron un efecto positivo en el cultivo. El valor más alto se obtuvo con el mulch transparente, siendo éste un 170% superior al obtenido para el cultivo en suelo desnudo.	<i>Ibarra Jiménez et al., 2006</i>
Pepino (<i>Cucumis sativus</i>)	Estudio de la influencia del uso de mulch plástico (rojo, azul, blanco, negro y blanco/negro) en el cultivo de pepino a campo abierto y bajo invernadero. Las plantas cultivadas bajo invernadero presentaron mayor área foliar y peso seco, obteniéndose un rendimiento 125% mayor con respecto a las plantas cultivadas a campo abierto. Bajo invernadero, el mayor rendimiento se obtuvo con mulch blanco/negro, mientras que en campo abierto con el mulch blanco/negro, negro y rojo se alcanzaron los valores más altos, no observándose diferencias significativas para estas tres películas.	<i>Torres Olivar et al., 2016</i>

Los trabajos incluidos en la Tabla II.3 demuestran que el empleo de mulch plástico permite obtener mejoras en el rendimiento y calidad de los cultivos, pero ninguno discute acerca de las condiciones del suelo remanentes post cosecha. *Tripathi et al. [2015]* muestran que, una vez retirados los cultivos, los suelos quedan empobrecidos, especialmente de micronutrientes. Sin embargo, en las prácticas reales y habituales de fertilización se prioriza la aplicación de macronutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio y nutrientes secundarios como calcio y magnesio, excluyendo a los micronutrientes. Estos últimos, al ser requeridos en cantidades traza no suelen ser tenidos en cuenta, a pesar de ser vitales para el desarrollo del cultivo. Si a esto se le suma la complejidad de fertilizar los suelos mientras están cubiertos con mulch, la planta podría sufrir deficiencias y no desarrollarse adecuadamente. Es por esta razón que sería beneficioso contar con un sistema de liberación de micronutrientes en el mulch que permitiese reponerlos en el suelo agotado. Por otra parte, y para evitar dosificar concentraciones de micronutrientes que puedan resultar tóxicas para los cultivos, esta liberación debería hacerse de forma controlada y “a medida” de los requerimientos nutricionales de los mismos. Una alternativa relativamente sencilla, desde el punto de vista práctico, sería incorporar los micronutrientes en la superficie del mulch previo a su colocación en campo, evitando así una fertilización específica externa. Para ello, se requiere el desarrollo de películas plásticas para mulching con propiedades mecánicas similares a las utilizadas actualmente (de PE), con un costo competitivo y que presenten un comportamiento activo en cuanto a la liberación de micronutrientes. Esto podría conseguirse a través de la modificación superficial de la película plástica actual incorporando un sustrato que permita retener los micronutrientes y liberarlos gradualmente cuando el mulch se coloque en el suelo. A partir de esta hipótesis y a fin de seleccionar una forma de modificación superficial que permita llevar a cabo este objetivo, a continuación, se presentan y analizan los distintos métodos de modificación superficial de poliolefinas.

II.2. Modificación superficial de poliolefinas para sistemas de liberación controlada

Las poliolefinas poseen una muy buena relación precio/performance que permiten su uso en un amplio rango de aplicaciones, tales como envases y embalajes, películas flexibles para coberturas, contenedores, etc. Sin embargo, presentan superficies inertes que limitan su empleo para el desarrollo de productos con características superficiales específicas. Numerosos esfuerzos se han llevado a cabo para inducir cambios en la superficie de las poliolefinas a partir de metodologías específicas sobre piezas finales (películas, objetos, fibras, etc.) y así ampliar aún más el rango de aplicaciones como por ejemplo conseguir mayor pintabilidad, absorción/liberación de sustancias, retención de aromas, etc.

Particularmente, se han investigado métodos de modificación superficial para obtener sistemas de liberación controlada empleando poliolefinas como material base. *Goddard y Hotchkiss [2008]* llevaron a cabo un estudio donde modificaron la superficie de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) por oxidación con ácido crómico y posterior incorporación de grupos amida y amina. Sobre estas superficies analizaron las superficies para determinar la capacidad de retención y liberación de cloro (agente antimicrobiano). El sistema desarrollado exhibió buena actividad antimicrobiana al estar en contacto con suspensiones acuosas de bacterias Gram positivas y negativas, logrado por la solubilización del cloro en el medio acuoso. *Sadeghnejad et al. [2014]* también desarrollaron un sistema para incrementar la actividad antimicrobiana de películas de LDPE. Adhirieron nanopartículas de plata a la superficie de la película utilizando tratamiento plasma-corona, consiguiendo que las partículas migren desde la película hacia el medio de cultivo durante la realización del ensayo. Las pruebas antimicrobianas indicaron que las películas tienen una actividad antibacteriana prometedora contra ciertas bacterias modelo Gram positivas y negativas.

Rahmani et al. [2017] emplearon un tratamiento con plasma atmosférico frío para incrementar la adhesión en películas de LDPE. Se generaron películas bicapa LDPE/alginato y LDPE/quitosano que actúan como soporte de extracto de ajedrea (*Satureja montana*), una sustancia antioxidante. Como resultado del tratamiento se obtuvo una mejor adhesión entre los recubrimientos de quitosano y alginato y el LDPE, produciendo un material final con actividad antioxidante .

Richey et al. [1999] desarrollaron un catéter a base de HDPE con capacidad de liberación controlada de fármacos. Llevaron a cabo una modificación superficial utilizando un método UV que permitió el injerto de ácido acrílico (AAc) y metacrilato de 2-dimetilamino etilo (DMAEMA) sobre la superficie del polietileno. Estas partículas injertadas fueron capaces de adsorber los fármacos y el material demostró ser eficiente para la liberación de diversas drogas.

Teniendo en cuenta que se quiere obtener una película activa para mulching a partir de la modificación superficial del PE, es necesario que la metodología sea económica y de baja complejidad ya que el mulch plástico es un material de bajo costo y fácil procesamiento. En nuestro grupo de investigación se desarrolló y patentó un método de modificación superficial de poliolefinas, diferente de los existentes [*Grafia, 2015*]. Consiste en la incorporación de partículas minerales a la superficie de películas de poliolefinas, a través de un método simple, de bajo costo y fácil escalabilidad, que se puede aplicar en línea en el procesamiento industrial convencional. El método se basa en la inclusión de las partículas minerales a la superficie del polímero cuando éste se encuentra en estado semifundido. En tal sentido, las partículas se adhieren a la superficie por acción de las moléculas poliméricas cortas que son las que más fácilmente se funden y predominan en la superficie [*Helvand y Tagami, 1971*]. Posteriormente, las películas se solidifican y las partículas quedan retenidas en la superficie de las mismas. Este método permite cambiar las

propiedades en la superficie, sin alterar las características en masa de la poliolefina. El uso de partículas minerales en este método se fundamenta en : i) su costo relativamente bajo, ii) que no requieren de tratamientos preliminares, iii) no se descomponen térmicamente durante la modificación superficial de la película, y iv) permiten la retención de varios compuestos químicos, siendo soporte de antifúngicos, aromas, colorantes, entre otros [Grafia y Barbosa, 2014; Grafia, 2015; Alonso, 2017, Grafia et al., 2018].

La aplicación de este método sería factible para el desarrollo de películas para mulching modificadas superficialmente con partículas minerales las cuales actuarán como sustratos para la retención y posterior liberación de micronutrientes. Para ello, es necesario comprender la capacidad que poseen distintas partículas minerales para la sorción de compuestos con propiedades específicas y posteriormente, la factibilidad de que puedan ser desorbidos/liberados en distintos medios.

II.3. Procesos de sorción/desorción en partículas minerales

El uso de partículas minerales para la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos desde soluciones es un procedimiento ampliamente utilizado tanto en el laboratorio como a nivel industrial. Este proceso, conocido con el nombre de sorción, implica la extracción de una sustancia desde una fase líquida y su acumulación en la superficie de una fase sólida [Sdiri y Higashi, 2013]. En comparación con otras técnicas utilizadas para la remoción de compuestos (precipitación química, extracción con solventes, intercambio iónico, etc.), la sorción posee ventajas tales como bajo costo, rentabilidad, facilidad de operación, eficiencia y efectividad, incluso para bajas concentraciones del componente a remover [Uddin, 2017]. Los procesos de sorción se utilizan principalmente para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industrias minera, metalúrgica y textil, entre otras, y para la purificación de agua potable contaminada con metales pesados [Ahmad et al., 2012]. El mecanismo de este proceso implica interacciones entre el sorbato (material que se quiere remover) y el sorbente (sólido con capacidad de retener el sorbato) en la interfase líquido/sólido. Por lo tanto, las propiedades superficiales del sorbente juegan un papel importante en la sorción cuyo desempeño está relacionado con su capacidad para unirse con ciertos compuestos y con la intensidad con la que lo hacen. La capacidad depende tanto del número de sitios de unión presentes como del área superficial accesible para el sorbato. Los materiales sorbentes más utilizados son los óxidos hidratados de manganeso, hierro, aluminio y silicio, carbono particulado, arcillas, silicatos y carbonatos. Adicionalmente, estos materiales poseen la capacidad de regenerarse en forma total o parcial cuando son sometidos a procesos específicos de desorción [Smith, 1999]. Gracias a esta

capacidad, los materiales sorbentes podrían servir para retener y liberar compuestos específicos de forma gradual.

Como se mencionó previamente, existen muchas partículas minerales que pueden ser utilizadas para la sorción de compuestos desde soluciones acuosas. Sin embargo, se llevará a cabo un estudio más riguroso sobre los procesos de sorción en talco, zeolita y carbonato de calcio que son los materiales seleccionados para la modificación superficial del PE en función de la relación entre su costo, disponibilidad y capacidad de sorción/desorción.

El talco es un silicato laminar (filosilicato) y su estructura unitaria ideal es $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Este mineral posee propiedades tales como hidrofobicidad, inercia química, alta estabilidad térmica, baja conductividad eléctrica y resistencia al calor. Adicionalmente, presenta alta superficie específica y capacidad de absorción y adsorción, haciendo que el talco pueda ser utilizado en numerosos procesos industriales [Ersoy et al., 2013]. La estructura elemental del talco consiste en una capa octaédrica unida químicamente, por átomos de oxígeno, a dos capas tetraédricas, tal como se muestra en la Figura II.4. Presenta dos superficies: la basal y la lateral. Los grupos hidroxilos (-OH) se localizan debajo del centro de cada cavidad hexagonal formada por el arreglo de los tetraedros de silicio [Castillo, 2010].

La superficie lateral de las partículas de talco tiene un gran número de enlaces Mg-O y O-H. Cuando el talco se pone en contacto con cationes metálicos presentes en soluciones acuosas o en el suelo, estos enlaces ayudan a inmovilizar los iones sobre la superficie de las partículas. Gracias a esta propiedad es posible separar iones por medio de la adsorción superficial. Adicionalmente, otros grupos presentes en la superficie basal, como Si-O-Si y O-Si-O, pueden formar complejos con iones de metales pesados y juegan un rol importante en la remoción de los mismos desde soluciones acuosas o del suelo [Wang et al., 2018].

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que se producen tanto de manera natural como sintética [Hasemian et al., 2013; Moshoeshoe et al., 2017]. Existen más de 40 variedades de zeolitas, siendo las más comunes la mordenita y la clinoptilolita. La composición química general de las

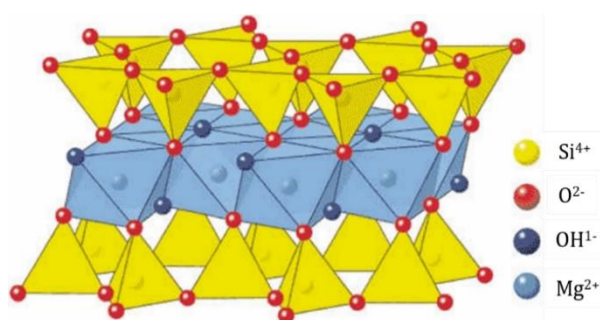


Figura II.4. Estructura cristalina del talco [Oliveira y Paiva, 2017].

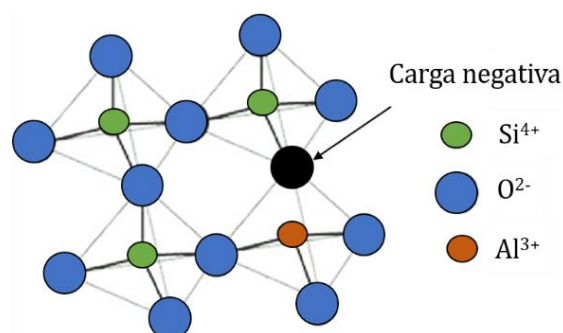


Figura II.5. Estructura cristalina de la zeolita [Golomeova y Zendelska, 2016].

zeolitas es $(Me^{n+})_2O_nAl_2O_3(SiO_2)_x(H_2O)_p$, donde Me representa un ion metálico. Poseen una estructura elemental compuesta por una disposición tetraédrica de cationes (Si^{4+} y Al^{3+}), rodeados por cuatro aniones (O^{2-}). Cada ion de oxígeno en los enlaces Si-O y Al-O conecta a dos cationes y es compartido entre dos tetraedros, como se observa en la Figura II.5. Algunos iones Si^{4+} son sustituidos por Al^{3+} , lo que resulta en una carga negativa neta en la estructura. Estos sitios negativos están equilibrados por cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} [Moshoeshoe et al., 2017]. La estructura de las zeolitas posee cavidades abiertas, en forma de canales y huecos, que están ocupadas por agua y por los cationes previamente mencionados, los cuales tienen alta capacidad de intercambio iónico [Bonavetti et al., 2020].

Debido a la estructura porosa y a la alta capacidad de intercambio iónico, las moléculas de agua y los cationes pueden ser liberados si la zeolita es sometida a procesos de desorción. De igual manera, los canales y huecos presentes en la estructura zeolítica pueden ser rellenados nuevamente con agua o una gran variedad de otras sustancias, dándole a este mineral una gran capacidad de adsorción/desorción [Hasemian et al., 2013; Bonavetti et al., 2020].

El carbonato de calcio es el mineral más abundante en la naturaleza y su fórmula química es $CaCO_3$. Los átomos de calcio, carbono y oxígeno pueden organizarse, formando tres polimorfos cristalinos distintos (Figura II.6), conocidos como calcita (romboédrica), aragonita (ortorrómbica) y vaterita (hexagonal). El polimorfo más común es la calcita, le sigue en orden de importancia la aragonita y la vaterita es el más raro e inestable [Okhrimenko et al., 2013]. El carbonato de calcio se puede presentar en forma de mineral virgen o precipitado, donde a partir de una reacción con CO_2 se pueden modificar parámetros tales como el tamaño de partícula, la morfología o la pureza para obtener propiedades específicas [López Periago et al., 2010].

El uso de carbonato de calcio como material sorbente se debe a que requiere poco o nulo procesamiento previo, tiene bajo costo y presenta gran disponibilidad [Sdiri y Higashi, 2013]. Yang et al. [2018] encontraron que ciertos cationes en solución pueden entrar a la red cristalina del carbonato de calcio y formar una solución sólida, logrando así la eliminación de cationes de soluciones.

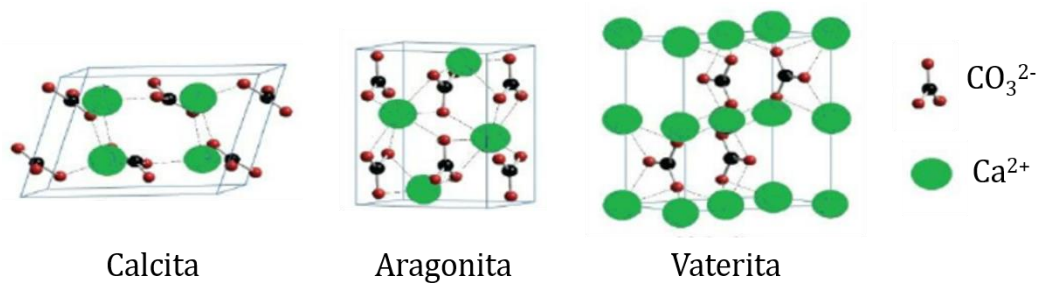


Figura II.6. Estructura cristalina de los distintos polimorfos del carbonato de calcio [Dizaj et al., 2015].

Los principales trabajos que estudian la sorción de distintos iones sobre partículas de talco, zeolita y carbonato de calcio (con sus respectivas referencias) se presentan y discuten en la Tabla II.4.

Tabla II.4. Principales trabajos sobre sorción de iones en talco, zeolita y carbonato de calcio.

<i>Mineral</i>	<i>Información relevante</i>	<i>Referencia</i>
Talco	Estudio de la influencia de la hidrofobicidad y heterogeneidad superficial de silicatos (cuarzo hidrofílico y talco hidrófobo) en la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} . Para las dos especies de iones metálicos se obtuvo una remoción del 99% y del 80% empleando cuarzo y talco cuando el pH está por encima de 9,5, respectivamente. La eliminación de estos iones de la fase acuosa ocurrió mediante procesos de adsorción y precipitación que resultan de la afinidad específica entre las especies iónicas del metal hidrolizado y las superficies de silicato.	<i>Huang et al., 2001</i>
	Estudio de la influencia de la concentración de iones y la temperatura en la adsorción de Pb^{2+} sobre la superficie de talco. Se obtuvo una eficiencia en la adsorción mayor a 98% en soluciones acuosas que contienen hasta 20 ppm de Pb^{2+} y luego este valor disminuyó para soluciones más concentradas. La adsorción cayó con el incremento de la temperatura, evidenciando que la reacción es exotérmica.	<i>Chandra et al., 2005</i>
Zeolita	Estudio de la influencia del pH y de la relación zeolita/ Cu^{2+} en la remoción de Cu^{2+} con zeolita desde una solución modelo de agua residual. La relación óptima de zeolita/agua residual fue 1/100 y el valor de pH óptimo del agua a tratar fue de 5,5 a 7,5. El intercambio iónico fue la reacción por la cual ocurrió la adsorción de Cu^{2+} en la zeolita y es de naturaleza espontánea y endotérmica.	<i>Panayotova, 2001</i>
	Estudio de la sorción de Zn^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} desde una solución acuosa en zeolita natural. Para concentraciones iniciales menores a 2 mmol/L se obtuvo un 75%, 99% y 98% de remoción para Zn^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente, y estos porcentajes disminuyeron exponencialmente a medida que se incrementó la concentración inicial de iones. El proceso de eliminación de los iones consistió principalmente en reacciones de intercambio iónico y adsorción que fueron acompañadas por precipitación, particularmente para altas concentraciones iniciales de iones.	<i>Perić et al., 2004</i>
	Estudio de la influencia del tiempo de contacto, concentración inicial de iones, cantidad de adsorbente y temperatura en la remoción de Fe^{3+} en soluciones acuosas modelo usando zeolita. La mayor adsorción se obtuvo luego de 60 min de contacto, a 30°C y para una relación de 40g de zeolita/L de solución. Los datos se modelaron adecuadamente con una isoterma de Langmuir.	<i>Al-Anber y Al-Anber, 2008</i>

	<p>Estudio del uso de zeolita natural para el tratamiento de soluciones acuosas de Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} y Zn^{2+}. Para un tiempo de contacto de 40 min se adsorbieron el 80%, 95%, 90% y 99% de Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} y Cu^{2+}, respectivamente. La velocidad de adsorción fue directamente proporcional al valor de pH de la solución y la eficiencia de la remoción fue inversamente proporcional a la concentración inicial del ion. La eliminación de los iones se debió al intercambio iónico y a la precipitación de hidróxidos metálicos. Los datos experimentales se ajustaron adecuadamente con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.</p>	<i>Motsi et al., 2009</i>
	<p>Estudio de la influencia de la masa de adsorbente, pH y concentración inicial de iones sobre la adsorción de Mn^{2+} en zeolita modificada. Se alcanzó una remoción de 99% cuando se emplearon 6 g de zeolita/L de solución, una concentración inicial de iones de 100 mg/L solución y pH mayor a 6. La cinética de adsorción siguió un modelo de segundo orden y pudo modelarse con isotermas de Langmuir y Freundlich. La adsorción de iones fue el resultado de una combinación de reacciones de intercambio iónico y quimisorción.</p>	<i>Taffarel y Rubio, 2009</i>
	<p>Estudio de la influencia del tiempo de contacto, pH y concentración inicial de ion sobre la adsorción de Fe^{3+} en zeolita tipo A. Se obtuvo una adsorción máxima de 95% de los iones sobre el mineral para una concentración inicial de 70 mg de Fe^{3+}/L, tiempo de contacto de 60 min y pH de 6. La cinética de adsorción se ajustó adecuadamente con un modelo cinético de segundo orden.</p>	<i>Hashemian et al., 2013</i>
	<p>Estudio de la influencia de la concentración inicial de iones y la masa de sorbente en la adsorción de Mn^{2+} en zeolita natural. Para una concentración inicial de 5 mg/L y 25 g de zeolita/L solución se removió el 90% de Mn^{2+}. La adsorción fue más eficiente a una mayor masa de adsorbente y a una menor concentración de Mn^{2+} en la solución. La cinética se ajustó con un modelo cinético de segundo orden para bajas concentraciones iniciales de iones y el proceso dominante fue la quimisorción.</p>	<i>Zendelska et al., 2015</i>
Carbonato de calcio	<p>Estudio de la influencia del pH y de la relación mineral/solución en la remoción de iones de metales pesados (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Cr^{3+}) en agua utilizando carbonato de calcio. Se eliminó más del 90% de los iones desde una solución de 2 mg/L con un pH de 8,5 y una relación de 0,5 g de carbonato de calcio/mL de solución. La adsorción y precipitación como óxidos y carbonatos de los metales estudiados fueron los mecanismos que permitieron la eliminación de los iones de la solución.</p>	<i>Aziz et al., 2008</i>

Estudio de la influencia de la concentración inicial de iones en la adsorción de Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} en carbonato de calcio empleando una columna de lecho fijo con flujo continuo. La capacidad de adsorción promedio se encontró por encima del 99%, obteniéndose mejores resultados para Pb^{2+} y Cd^{2+} . Además, se observó que el porcentaje de eliminación se reduce con el incremento de la concentración inicial de iones. *Ahmad et al., 2012*

Estudio de la remoción de Mn^{2+} en aguas provenientes de minas con altas concentraciones de este catión por medio de precipitación metálica con mezclas de carbonatos de calcio y de sodio. Se observó que, si el pH de la solución está por encima de 8,5, se logra una eliminación de Mn^{2+} del 99,9% en forma de carbonato. Aunque no es necesaria para la precipitación de manganeso, el carbonato de calcio actúa como un sustrato sólido para la nucleación de cristales finos de carbonato de manganeso. *Silva, 2012*

Estudio de la remoción de iones metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+}) de soluciones acuosas de un único ion, binarios, ternarios y cuaternarios utilizando carbonato de calcio. El mineral retuvo eficazmente los iones metálicos y la adsorción fue más eficaz para concentraciones menores a 10 mg/L. La selectividad para la adsorción fue $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ en sistemas simples y mixtos, influenciada por las propiedades químicas de cada ion (electronegatividad, radio hidratado y constante de hidrólisis). *Sdiri y Higashi, 2013*

La desorción es un fenómeno por el cual una sustancia se libera desde o a través de una superficie. Los procesos de desorción de iones desde partículas minerales son importantes para comprender la movilidad, la biodisponibilidad y el destino de estas sustancias en los sistemas naturales. Si es sometido a un proceso de sorción, el mineral puede retener en su estructura iones metálicos y actuar como sumidero de estas sustancias. Esto permite que los minerales puedan emplearse como una fuente de iones metálicos que puedan liberarse al medio circulante a través de distintos procesos de desorción [Smith, 1999]. En la literatura se encuentran relativamente pocos estudios de la liberación de iones metálicos cuando estos se encuentran sorbidos sobre partículas minerales. Además, estos procesos de desorción suelen requerir condiciones de trabajo complejas y no son 100% efectivos.

Diversos autores estudiaron la remoción de Zn^{2+} y Mn^{2+} desde zeolita y bentonita empleando una solución acuosa con DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético). Se reportó que después de tres lavados se extrajo el 75% y el 82% de Zn^{2+} desde zeolita y bentonita, respectivamente. La remoción de Mn^{2+} desde zeolita alcanzó el 85% y desde bentonita, el 90% [Iskander et al., 2011]. Sheta et al. [2013] también emplearon el proceso de extracción en medio ácido con DTPA para la remoción de Fe^{3+} y Zn^{2+} desde distintos tipos de zeolita (chabacita, analcima, clinoptilolita y filipsita) y de bentonita. Se realizaron 4 lavados, obteniéndose remociones de 97%, 96%, 83%, 70% y 53% de Zn^{2+} desde filipsita, clinoptilolita, analcima, bentonita y chabacita, respectivamente. Para el caso de Fe^{3+} , se removió el 83% desde bentonita, 76% desde clinoptilolita, 63% desde filipsita, 55% desde chabacita y 53% desde analcima. Las diferencias en la estructura mineralógica de cada especie y las características de la superficie desempeñan un papel importante en los procesos de desorción. Šljivić et al. [2009] estudiaron un proceso de lixiviación en medio ácido durante 24 hs para la extracción de Cu^{2+} sorbido en zeolita, arcilla y tierra de diatomea, utilizando ácido acético como agente extractante. Con este sistema, se alcanzó una remoción de Cu^{2+} de 43% en el caso de la zeolita y de 60% para la arcilla y tierra de diatomea. Panayotova [2001] llevó a cabo experimentos de desorción de iones Cu^{2+} inmovilizados en zeolita natural y zeolita modificada. Se estudiaron dos sistemas para la desorción, en el primero el mineral cargado con el ion se puso en contacto con agua destilada acidificada (pH = 2,5). En el segundo, con una solución de NaCl durante 6 hs. La cantidad de Cu^{2+} liberada en agua acidificada después del proceso de desorción representó aproximadamente el 15% de la cantidad inicialmente inmovilizada para la zeolita natural y el 2,5% para la zeolita modificada. Por otro lado, la desorción en la solución de NaCl permitió la remoción completa del Cu^{2+} tanto desde la zeolita natural como desde la zeolita modificada.

Bolan et al. [2004] reportaron que las zeolitas luego de adsorber N, K y P podrían utilizarse como fuente de macronutrientes para el suelo, teniendo en cuenta la capacidad de desorción de estos minerales.

II.4. Selección del sistema bajo estudio e hipótesis de trabajo

El objetivo de esta tesis es desarrollar películas plásticas con capacidad de liberación controlada de micronutrientes para ser empleadas como mulch que mantengan sus propiedades al ser expuestas a las condiciones ambientales durante todo el tiempo de cultivo. Para ello se seleccionó el sistema bajo estudio y se plantearon las hipótesis de trabajo teniendo en cuenta los antecedentes incluidos en el estado del arte, la interacción con empresas productoras de mulch, actores de las distintas etapas del proceso productivo de cultivos con mulching y discusiones con agrónomos especialistas e investigadores de CERZOS (UNS-CONICET). El sistema bajo estudio se seleccionó con rigurosidad científica, sin perder de vista la aplicación tecnológica real y concreta.

Se trabajó con películas de LLDPE/negro de humo de 100 μm de espesor que se modificaron superficialmente con partículas minerales para permitir la incorporación de micronutrientes y ser empleadas como mulch activo. Se utilizaron partículas minerales dado que permiten la sorción y desorción de micronutrientes, favoreciendo la liberación controlada de los mismos. La modificación superficial se llevó a cabo empleando el método desarrollado en nuestro grupo de investigación, adaptando las condiciones del mismo para este caso particular. Se trabajó con partículas minerales de origen nacional tales como talco, carbonato de calcio precipitado comercial y zeolita natural teniendo en cuenta su costo, disponibilidad y sus capacidades de sorción y desorción de sustancias específicas.

Como fuente de micronutrientes se emplearon sales solubles en agua tales como sulfato de hierro (II) heptahidratado, sulfato de cobre (II) pentahidratado y sulfato de manganeso (II) monohidratado. Éstos se seleccionaron debido a que son elementos esenciales para el desarrollo de cultivos y su deficiencia es fácilmente detectable.

En todas las etapas de la obtención de la película activa se llevó a cabo una rigurosa caracterización. Adicionalmente, se estudió la resistencia del material a la degradación UV y la capacidad de liberación de micronutrientes.

Finalmente, para la evaluación de campo de la eficiencia de la película activa como mulch con liberación controlada de micronutrientes se seleccionó como cultivo testigo lechuga (*Lactuca sativa*), variedad romana o arrepollada. Esta fue elegida por tener un crecimiento rápido, mostrar claramente los síntomas de deficiencia de los micronutrientes en estudio, poseer parámetros fácilmente cuantificables (biomasa, área foliar, entre otros) y ser una especie y variedad modelo en investigación.

III

EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las principales características de las materias primas empleadas y las caracterizaciones a las cuales fueron sometidas. Asimismo, se presentan los métodos experimentales usados para la obtención de películas de polietileno/negro de humo, la modificación superficial de las mismas con partículas minerales y la incorporación de micronutrientes. Además, se presenta la descripción de la caracterización morfológica, estructural, térmica y mecánica a la que se sometieron todas las películas desarrolladas en esta tesis. Cabe destacar que los fundamentos de cada técnica de caracterización, así como también, el equipo y las condiciones utilizados se describen en el Anexo. Las metodologías empleadas para los ensayos de liberación de micronutrientes, los ensayos de degradación y el ensayo en campo serán presentadas en capítulos posteriores, acompañando los resultados de cada uno respectivamente. A modo de aclaración, todas las concentraciones incluidas en esta tesis corresponden a porcentaje peso en peso.

III.1. Materias primas

III.1.1. Polietileno

Como sistema bajo estudio se seleccionaron películas de polietileno/negro de humo que se emplean generalmente para mulching. En tal sentido, para la obtención de las películas se utilizó polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), cuya denominación comercial es DOWLEX 2085 (Dow Argentina). Esta resina es un copolímero de polietileno con comonomero de octenos. La selección de este material se basó en que es la poliolefina más utilizada para la fabricación de películas comerciales destinadas al mulching. De acuerdo a la carta de producto, el polietileno elegido presenta un índice de fluidez (ASTM D1238-190°C/2,16 kg) de 0,95 g/10 min, lo que permite la disminución de espesores y procesabilidad a altas velocidades. El peso molecular promedio en número (M_n) es 31.000 g/mol y el índice de polidispersión (M_w/M_n) de 3,4.

Con el fin de favorecer el mezclado homogéneo con el negro de humo, se empleó LLDPE en polvo para el procesamiento del material compuesto. Por gentileza del Sr. Abelardo Gutiérrez de Ecotécnica del Pilar S.R.L. (Pilar, Buenos Aires) se molieron 175 kg de pellets de LLDPE en un molino rotativo triturador de plásticos. Posteriormente, se determinó el tamaño de partícula del material pulverulento ($360 \pm 200 \mu\text{m}$) mediante Difracción Láser. Con el fin de detectar alguna posible alteración de las propiedades de la poliolefina como consecuencia de la molienda, se determinó el peso molecular por Cromatografía por Permeación de Geles (GPC) y se realizaron espectros por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) tanto sobre el pellet como sobre el material pulverulento. De la comparación entre las curvas de distribución de pesos moleculares del pellet y del material pulverulento no se observaron diferencias apreciables. Por lo tanto, fue posible inferir que el proceso de molienda no produjo corte de cadenas en el polietileno. Asimismo, por FTIR no se observó degradación termooxidativa en el PE molido como producto del posible calentamiento viscoso durante la molienda. Esta afirmación se sustenta en la ausencia de

la banda correspondiente al carbonilo (1720 cm^{-1}), grupo funcional asociado a la degradación de las poliolefinas [Lv et al., 2015]. A partir de estos resultados es posible afirmar que la molienda bajo agua no afectó el peso molecular ni favoreció la degradación del LLDPE.

III.1.2. Negro de humo

El negro de humo (NH) es el aditivo seleccionado en el sistema bajo estudio (películas PE/NH) para brindarle estabilidad al PE frente a la radiación UV teniendo en cuenta la aplicación final de este material. Para ello, se utilizó un aditivo masterbatch NH al 50% nominal con polietileno de baja densidad (LDPE) como resina carrier. El masterbatch del aditivo fue provisto por VRM Plásticos (Argentina). Para determinar la concentración real de NH en el masterbatch se llevó a cabo un Análisis Termogravimétrico específico. Inicialmente, se calentó la muestra a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 30°C hasta 600°C en atmósfera de nitrógeno para degradar completamente al PE. A partir de 600°C se siguió calentando la muestra hasta 800°C a la misma velocidad, pero en atmósfera de aire para descomponer completamente al NH. En la Figura III.1 se presenta el espectro de TGA obtenido para el masterbatch NH. Se determinó el contenido de NH leyendo la masa porcentual residual después de la descomposición del PE, obteniéndose un contenido de NH de $49\pm 3\%$.

Adicionalmente, se determinó que la masa porcentual a 800°C fue cero lo que permitió descartar la presencia de otros compuestos además del polietileno y el negro de humo en el masterbatch.

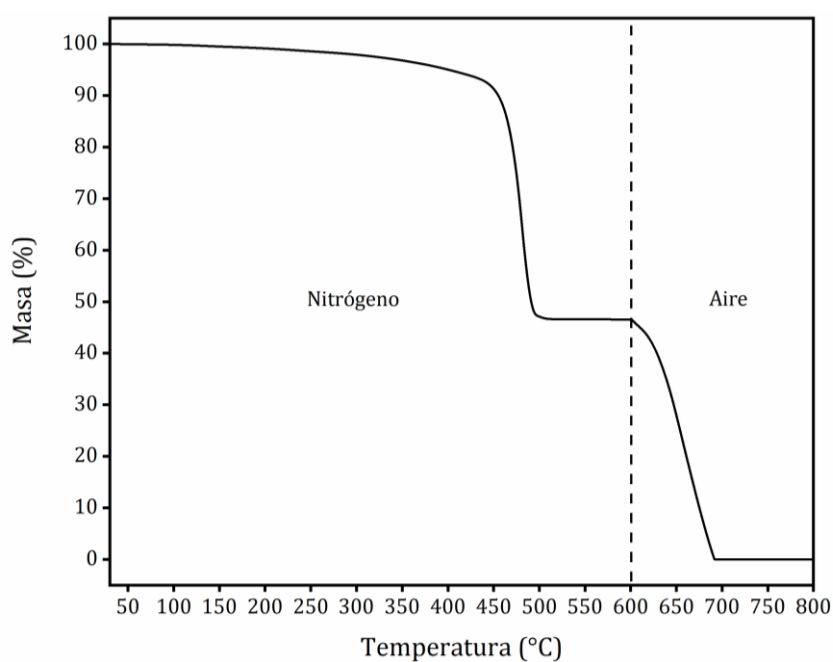


Figura III.1. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para el masterbatch NH.

III.1.3. Partículas minerales

Para llevar a cabo la modificación superficial de las películas se emplearon partículas minerales de talco, zeolita y carbonato de calcio. Cabe mencionar que los tres minerales provienen de diferentes depósitos nacionales y son de bajo costo. El talco y el carbonato de calcio son productos comerciales gentilmente provistos por Dolomita SAIC, en tanto que la zeolita proviene de la extracción directa en cantera que realizó por un grupo de profesionales del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur.

La composición mineralógica (informada por el proveedor) y el tamaño medio de partícula de los minerales seleccionados se presentan en la Tabla III.1. El tamaño de partícula se determinó por medio de Difracción Láser para la zeolita y el carbonato de calcio. Para el caso del talco, este valor no pudo determinarse por medio de esta técnica debido a la tendencia que tiene el mineral de aglomerarse. Por esta razón, se empleó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para estimar el tamaño de partícula. Cabe destacar que los valores medidos por Difracción Láser para zeolita y carbonato de calcio son similares con los medidos por SEM para talco.

Se llevó a cabo también una caracterización cristalográfica de los tres minerales por medio de Difracción de Rayos X (XRD). A partir de esta caracterización se identificaron los principales picos

Tabla III.1. Principales características de las partículas minerales seleccionadas.

<i>Mineral</i>	<i>Composición mineralógica</i>	<i>Tamaño medio de partícula (μm)</i>	
Talco	Silicato de magnesio [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]	80,0%	4,5 \pm 1,6
	Carbonato de calcio [CaCO_3]	20,0%	
	Carbonato de magnesio [MgCO_3]		
	Clorita [$(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$]		
	Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]		
Zeolita*	Mordenita [$(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$]	25,0%	57,5 \pm 17,5
	Vidrio volcánico [SiO_2]	74,9%	
	Feldespato potásico [KAlSi_3O_8]	0,1%	
Carbonato de calcio	Carbonato de calcio precipitado [CaCO_3]	98,0%	5,7 \pm 2,1
	Carbonato de magnesio [MgCO_3]	2,0%	

*Referencia: Berardocco et al. [2020].

de las partículas minerales seleccionadas lo que permitirá detectar la presencia de las mismas sobre las películas modificadas superficialmente.

III.1.4. Micronutrientes

Como fuente de los micronutrientes seleccionados (hierro, cobre y manganeso) se emplearon las siguientes sales solubles en agua: sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de manganeso (II) monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Las tres sales solubles son grado laboratorio y fueron provistas por Anedra. En la Tabla III.2 se detallan las principales características de cada una de las sales seleccionadas.

Adicionalmente, el comportamiento termodegradativo de cada una de las sales se estudió mediante TGA, calentando cada muestra desde 30°C hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min, bajo atmósfera de nitrógeno. También, se llevó a cabo un análisis estructural de las sales por medio de XRD.

III.1.5. Película comercial polietileno/negro de humo

Para llevar a cabo los estudios de degradación y el ensayo en campo se utilizó una película plástica comercial negra (M) de LLDPE con un espesor de 100 μm (Agroetileno, IPESA). La película fue sometida a una caracterización superficial, estructural, térmica y mecánica. La superficie del material se examinó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y el análisis estructural se llevó a cabo empleando XRD. Para cuantificar el contenido de NH en la película comercial, se empleó TGA y el tipo de polietileno se determinó por DSC. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo calentando la película a 10°C/min desde 30°C hasta 600°C en atmósfera de nitrógeno y luego hasta 800°C en aire, registrando la variación de la masa porcentual en función de la temperatura. Para el análisis por DSC, la muestra se calentó a 10°C/min desde 30°C hasta 140°C, luego se enfrió hasta 30°C a la misma velocidad y nuevamente se calentó hasta 140°C a 10°C/min. La caracterización mecánica se llevó a cabo con ensayos de tracción en la dirección de soplado según la norma ASTM D882 para determinar módulo elástico, tensión de fluencia y elongación a la rotura; y con ensayos de resistencia al rasgado y al punzonado según las normas ASTM D1938 y ASTM D2582, respectivamente.

Tabla III.2. Principales características de las tres sales solubles seleccionadas como fuente de micronutrientes.

	<i>Hierro (II) sulfato heptahidratado</i>	<i>Cobre (II) sulfato pentahidratado</i>	<i>Manganeso (II) sulfato monohidratado</i>
<i>Fórmula química</i>	FeSO ₄ ·7H ₂ O	CuSO ₄ ·5H ₂ O	MnSO ₄ ·H ₂ O
<i>CAS</i>	7782-63-0	7758-99-8	10034-96-5
<i>Pureza (%)</i>	98	98	98
<i>Color</i>	Verde azulado	Azul	Rosa claro
<i>Solubilidad en agua (a 24°C) (%)</i>	22,8	18,0	38,9
<i>Temperatura de fusión (°C)</i>	110	90	700
<i>Estabilidad y reactividad</i>	Agente oxidante Sensible al aire Sensible a la humedad	Estable Sensible al calor	Estable Sensible a la humedad
<i>Peligro en caso de ingesta</i>	Si	Si	Si
<i>Irritante para ojos, piel y sistema respiratorio</i>	En estado sólido	En estado sólido	En estado sólido
<i>Efecto negativo en el medio ambiente</i>	No	No	Concentraciones elevadas afectan ambientes acuáticos

III.2. Material compuesto polietileno/negro de humo. Preparación y caracterización

Inicialmente se preparó el material compuesto polietileno/negro de humo (PE/NH). Para ello, en primera instancia, se realizó una premezcla de LLDPE molido con 11% de masterbatch NH de manera tal de obtener una concentración nominal de NH de 5,5% similar a los empleados en los mulch comerciales [Matthews, 1996]. Posteriormente, la premezcla se alimentó a un extrusor de

doble tornillo Goettfert ($D=30$ y $L/D=25$) con boquilla circular ($d=1$ mm). Las condiciones de mezclado inicialmente se ajustaron con LLDPE puro. El mezclado se llevó a cabo con una velocidad de 10 rpm y un perfil de temperatura de 150-160-160-165-170-180°C (desde tolva a boquilla), manteniendo una temperatura de fundido en la boquilla de 160°C. El material compuesto extrudado se enfrió por inmersión en una batea de agua a 23°C y se pelletizó en línea.

Sobre estos pellets, se determinó el contenido real de NH, se corroboró la uniformidad del mezclado y se analizó la presencia de una posible degradación debida al procesamiento. Para ello, los pellets del material compuesto fueron sometidos a caracterización térmica por TGA y DSC. Por la primera técnica, se determinó el contenido de NH analizando la masa porcentual remanente después de la degradación del PE. Para ello, las muestras se calentaron a 10°C/min desde 30°C hasta 600°C en atmósfera de nitrógeno, registrando la variación de la masa porcentual en función de la temperatura. Este análisis se realizó por triplicado, lo que permitió corroborar la uniformidad de la concentración de NH en el material compuesto y la homogeneidad del mezclado. En la Figura III.2 se presenta el termograma para el pellet PE/NH. Leyendo en el espectro la masa porcentual después de la descomposición del PE (500°C), se determinó que el porcentaje de NH en los pellets era $5,50 \pm 0,15\%$, lo que condice con la concentración nominal seleccionada para el material compuesto. Por DSC se detectaron cambios en la estructura cristalina del PE como consecuencia de la presencia de NH y del procesamiento. Cada muestra se calentó desde 30°C hasta 140°C a 10°C/min, luego se enfrió hasta 30°C a la misma velocidad y nuevamente se calentó a 10°C/min

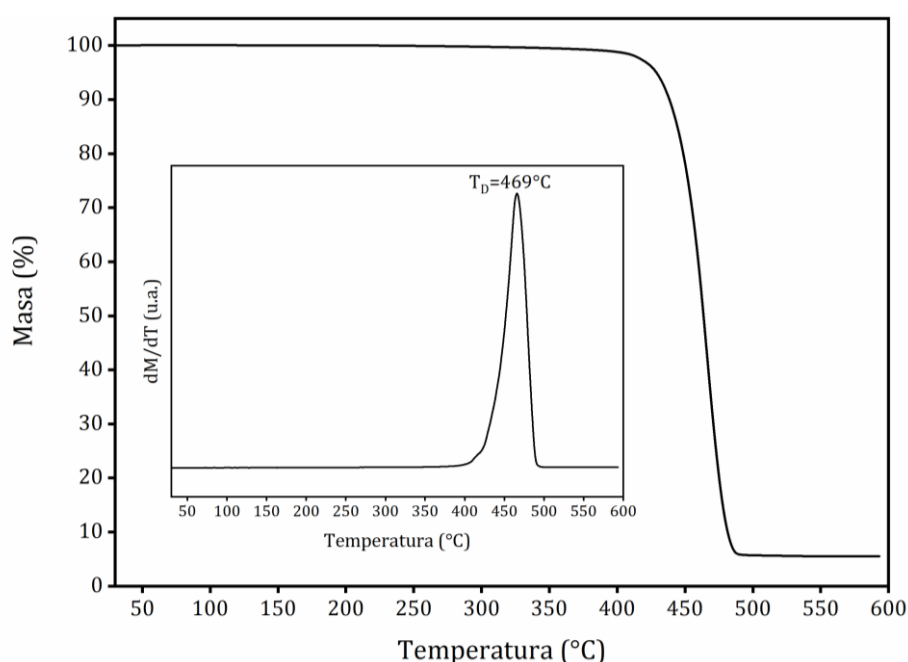


Figura III.2. Variación de la masa porcentual y derivada de la masa porcentual en función de la temperatura para el material compuesto PE/NH. Se señala la temperatura de degradación (T_D) del material.

hasta 140°C. Se estudiaron comparativamente muestras por triplicado de PE y PE/NH. A partir de este análisis no se detectaron corrimientos en las temperaturas de fusión (entre primer y segundo calentamiento) ni de cristalización del PE entre muestras. Esto indica que el NH no induce cambios en la estructura cristalina. Adicionalmente, este resultado es un indicador de una baja o nula degradación del PE debido al procesamiento. Cabe destacar que el típico control de degradación termooxidativa por FTIR no puede llevarse a cabo porque la muestra es negra.

III.3. Películas polietileno/negro de humo. Preparación y caracterización

Las películas de PE/NH se prepararon alimentando con los pellets preparados en el extrusor, una extrusora con boquilla plana (NMR Corporation) cuyo perfil de temperatura fue de 140°C-165°C desde la tolva a la boquilla, con una velocidad de producción aproximada de 1,6 kg/h. Posteriormente, el material fundido pasó a través de un sistema de calandrado donde se obtuvieron cintas de 5 cm de ancho y 400 µm de espesor.

Con el fin de alcanzar el espesor definido para el sistema bajo estudio (100 µm) en función del calibre de películas comerciales para mulch, las cintas obtenidas se hicieron pasar por rodillos calefaccionados de una calandra a escala piloto. Los resultados obtenidos no fueron los esperados debido a que la separación mínima entre los rodillos y la presión ejercida no fueron suficientes para disminuir el espesor y, al mismo tiempo, aumentar el ancho de las cintas. Por esta razón, se descartó al calandrado como posible opción para obtener las películas. En su lugar, las cintas fueron prensadas por termocompresión, empleando un molde con espesor definido. Para ello, la temperatura de ambos platos de la prensa calefactora se seteó en 140°C y la muestra fue calentada por 5 min sin presión y luego por otros 5 min con una presión de 150 kg_f/cm². Como resultado se obtuvieron películas con espesores uniformes de aproximadamente 110 µm ± 10 µm, las cuales se denominaron P. Posteriormente, estas películas se caracterizaron exhaustivamente empleando las mismas técnicas y condiciones que se utilizaron para la caracterización del mulch comercial.

III.4. Modificación superficial de las películas. Metodología y caracterización

Las películas P fueron sometidas a una modificación superficial con tres partículas minerales: talco, zeolita y carbonato de calcio. Para ello, se empleó una técnica desarrollada previamente en el grupo de investigación [Grafía 2015; Grafía y Barbosa, 2015].

El procedimiento consistió en “ablandar” el material plástico mediante la aplicación de calor y favorecer la adhesión de las partículas sobre la superficie. En tal sentido, se realizó el calentamiento de la placa calefactora hasta que la temperatura de su superficie fue de 140°C. La razón de la selección de esta temperatura se explicará en el Capítulo 4. Luego, se colocó la película en contacto

directo con la superficie de la placa y se calentó por 1 min. Posteriormente, se colocó una cámara encima de la placa calefactora y se generó una nube de partículas sobre la película “ablandada”, empleando aire presurizado directamente sobre las partículas. Debido a la acción de la gravedad, las partículas caen sobre la película y se adhieren a la superficie ablandada de la misma. Finalmente, la película P modificada se retira de la placa calefactora. Sobre estas películas se remueven las partículas minerales que no se adhirieron a la superficie aplicando aire presurizado.

En la Figura III.3 se presenta un esquema del dispositivo empleado para la modificación superficial. Este consiste en una placa calefactora a la cual se le adosa una cámara de confinamiento que cuenta con una apertura frontal con una bandeja contenedora para el mineral. Este diseño permite el ingreso de las partículas al dispositivo, accionado por el aire presurizado. En la parte trasera de la cámara se cuenta también con una apertura que permite la circulación del aire en todo el sistema. Las películas modificadas con talco, zeolita y carbonato de calcio obtenidas fueron denominadas PT, PZ y PC, respectivamente.

Asimismo, muestras de la película comercial polietileno/negro de humo (M) fueron sometidas al mismo tratamiento de modificación superficial con todas las partículas minerales seleccionadas. Para este caso, las muestras se denominaron MT, MZ y MC, respectivamente.

La distribución de las partículas sobre las películas modificadas superficialmente se analizó combinando SEM con Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS). Esto permitió hacer un mapeo de elementos para corroborar la presencia de las partículas minerales adheridas (las no adheridas habían sido removidas previamente), haciendo un seguimiento de sus elementos

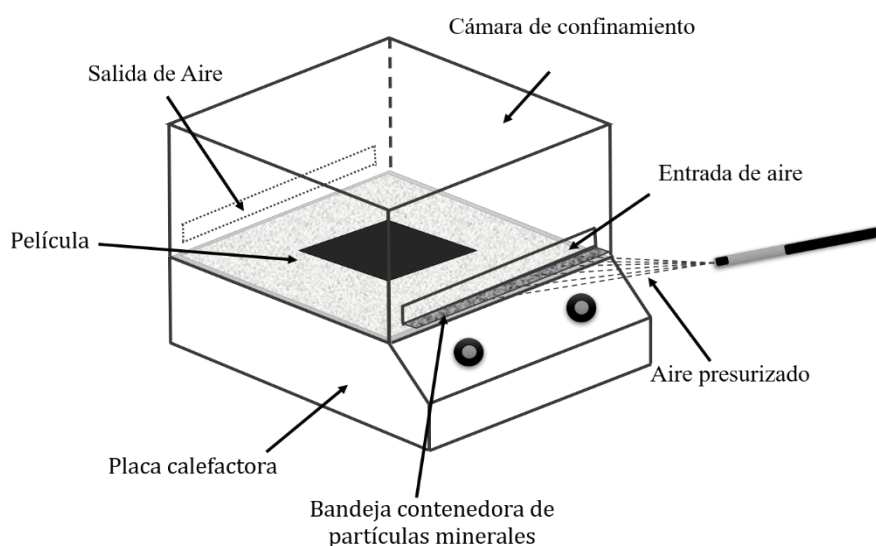


Figura III.3. Esquema del dispositivo utilizado para la modificación superficial de películas.

constituyentes característicos. Adicionalmente, se utilizó XRD como técnica complementaria para confirmar la presencia de las partículas sobre las películas modificadas.

La cantidad de mineral adherido a la superficie después de la modificación se cuantificó por medio de TGA. Las muestras se calentaron desde 30°C hasta 600°C a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno, registrándose la variación de la masa porcentual en función de la temperatura. La concentración de partículas se determinó a partir del porcentaje de masa residual a 600°C, habiéndose degradado completamente el PE, y sustrayendo el porcentaje de NH presente en P y M, respectivamente.

La calidad de la adhesión de las partículas minerales en las películas modificadas se determinó a través de ensayos de desprendimiento/arrancado según la norma ASTM D3359. Para ello, se realizó una raya en forma de X en las películas y sobre la misma se colocaron cintas adhesivas de distinto poder de sujeción (papel, scotch, embalaje reforzado), ejerciendo presión sobre ella. Posteriormente, las cintas se retiraron de forma enérgica y se analizó el “despegado” de las partículas. La adhesión se evaluó cualitativamente empleando una escala de 0 a 5, donde 0 implica que la remoción se extiende más allá del área de análisis y 5 que indica que no hay desprendimiento de partículas.

III.5. Sorción de micronutrientes en partículas minerales. Metodología y caracterización

Para estudiar la capacidad de retener micronutrientes de las tres partículas minerales utilizadas (talco, zeolita y carbonato de calcio), se llevaron a cabo ensayos exploratorios de sorción directamente sobre ellas. Las sales solubles que se emplearon como fuente de los micronutrientes fueron las descritas anteriormente: FeSO_4 , CuSO_4 y MnSO_4 .

Para los ensayos, se colocaron 0,5 g de cada partícula mineral en 100 mL de solución de cada sal al 5%, durante media hora y con agitación continua (1200 rpm).

Posteriormente, la suspensión se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min y se separó la fase líquida. El sólido obtenido se secó al aire hasta eliminar completamente el exceso de agua, alcanzando un peso constante. En la Tabla III.3 se detalla la nomenclatura con que se identificaron todas las muestras obtenidas luego de los ensayos.

Tabla III.3. Nomenclatura de las muestras obtenidas a partir de la sorción de las sales solubles sobre las partículas minerales seleccionadas.

<i>Muestra</i>	<i>Mineral</i>			<i>Sal soluble</i>		
	<i>Talco</i>	<i>Zeolita</i>	<i>Carbonato de calcio</i>	<i>FeSO₄</i>	<i>CuSO₄</i>	<i>MnSO₄</i>
T-Fe	X			X		
T-Cu	X				X	
T-Mn	X					X
Z-Fe		X		X		
Z-Cu		X			X	
Z-Mn		X				X
C-Fe			X	X		
C-Cu			X		X	
C-Mn			X			X

Para la identificación y cuantificación de las sales sorbidas, se analizaron comparativamente las partículas minerales antes y después del ensayo de sorción. En primera instancia, se realizó un registro fotográfico de las partículas para evaluar cualitativamente los cambios de color luego del ensayo de sorción dado que las soluciones de todas las sales empleadas son coloreadas (ver Tabla II.2). Posteriormente, la presencia de cada sal se estudió por medio de TGA. Se realizaron ensayos termogravimétricos con una velocidad de 10°C/min desde 30°C hasta 1000°C bajo atmósfera de nitrógeno.

III.6. Sorción de micronutrientes en películas modificadas. Metodología y caracterización

Para la obtención de películas cargadas con micronutrientes, las mismas se atomizaron con una solución de las sales solubles sobre la superficie de cada una de las películas modificadas con partículas. Para ello se prepararon soluciones saturadas a temperatura ambiente (24°C) usando concentraciones de 22,8% para FeSO₄, 18,0% para CuSO₄ y 38,9% para MnSO₄, respectivamente. Cada solución se atomizó por separado sobre las películas modificadas superficialmente (PT, PZ,

PC, MT, MZ y MC). En la Tabla III.4 se detalla la nomenclatura empleada para identificar a las muestras luego de la incorporación de los micronutrientes a las películas. De aquí en adelante, las películas modificadas superficialmente y cargadas con los micronutrientes serán referidas en conjunto como películas activas.

Tabla III.4. Nomenclatura de las muestras obtenidas a partir de la sorción de las sales solubles seleccionadas sobre todas las películas modificadas.

<i>Muestra</i>	<i>Modificada superficialmente con</i>			<i>Atomizado con solución de</i>		
	<i>Talco</i>	<i>Zeolita</i>	<i>Carbonato de calcio</i>	<i>FeSO₄</i>	<i>CuSO₄</i>	<i>MnSO₄</i>
PT-Fe MT-Fe	X			X		
PT-Cu MT-Cu	X				X	
PT-Mn MT-Mn	X					X
PZ-Fe MZ-Mn		X		X		
PZ-Cu MZ-Cu		X			X	
PZ-Mn MZ-Mn		X				X
PC-Fe MC-Fe			X	X		
PC-Cu MC-Cu			X		X	
PC-Mn MC-Mn			X			X

La presencia de las respectivas sales sobre la superficie de las películas activas se corroboró usando SEM-EDS. La distribución de Fe, Cu, Mn, S y O se analizó por medio de un mapeo multielemento y se determinaron los compuestos presentes sobre la superficie de todas las películas a partir de un análisis de XRD. Por medio de TGA, se estudió el comportamiento termodegradativo de las películas activas. Finalmente, se determinaron las propiedades mecánicas a través de ensayos de tracción según la norma ASTM D882 y de resistencia al punzonado según la norma ASTM D2582.

IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN I

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados de los ensayos exploratorios para la obtención de películas plásticas activas con liberación de micronutrientes. Inicialmente se describen los resultados de la caracterización morfológica (SEM-EDS), estructural (XRD), térmica (DSC y TGA) y mecánica (tracción y resistencia al punzonado y al rasgado) a la que fueron sometidas las películas de polietileno/negro de humo (P). Posteriormente, se analizan los resultados de la caracterización de la película P modificada superficialmente con las partículas minerales seleccionadas, empleándose las técnicas previamente mencionadas. Además, se presentan los resultados del análisis morfológico (SEM-EDS), estructural (XRD) y térmico (TGA) de las películas activas obtenidas a partir de la incorporación de las sales solubles por atomizado con soluciones saturadas, sobre las películas modificadas superficialmente. Por último, se describen los resultados de los ensayos de liberación de los micronutrientes desde las películas activas en contacto directo con agua. Para ello, se evaluó la concentración de micronutrientes en el agua a distintos tiempos utilizando Absorción Atómica y se analizó la superficie de las películas después del ensayo de liberación con SEM-EDS.

IV.1. Análisis de las películas polietileno/negro de humo

Las películas PE/negro de humo (P) se caracterizaron morfológica, estructural, térmica y mecánicamente. El espesor promedio de todas muestras analizadas fue de $120 \pm 5 \mu\text{m}$.

La morfología superficial de las películas P se estudió por medio de SEM-EDS. En la Figura IV.1 se muestran las micrografías SEM a dos magnificaciones distintas (400x y 2000x) y el mapeo elemental de carbono sobre la menor magnificación. En las micrografías, a 400x se observa una superficie relativamente lisa, libre de grietas y/o huecos (Figura IV.1.a). A una mayor magnificación (Figura IV.1.b) se pueden observar, por un lado, marcas sobre la superficie que están asociadas a la obtención de la película por termocompresión [Gulmine et al., 2002] y por otro, pequeñas partículas que corresponden al negro de humo presente en la formulación. Adicionalmente, el mapeo de elementos en la Figura IV.1.c revela que el carbono es el único elemento detectable en la película, el cual proviene tanto del PE como del negro de humo.

En el difractograma XRD que se presenta en la Figura IV.2, se detectan los picos característicos del PE en $21,6^\circ$; $23,8^\circ$ y $36,0^\circ$ que corresponden a los planos cristalográficos (110), (200) y (020),

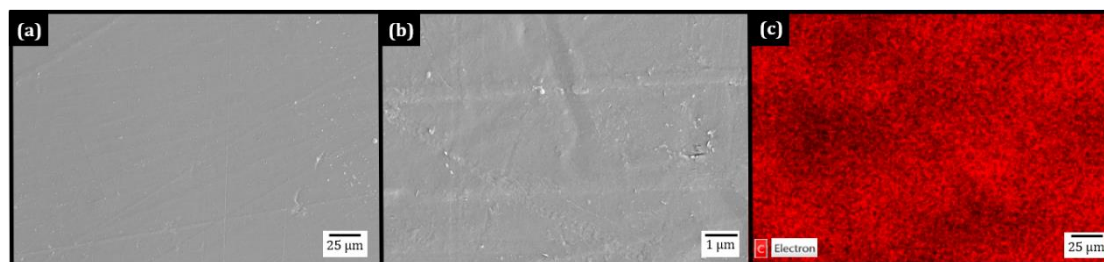


Figura IV.1. Micrografías SEM de la superficie de la película P: (a) 400x, (b) 2000x. (c) Mapeo multielemento por EDS.

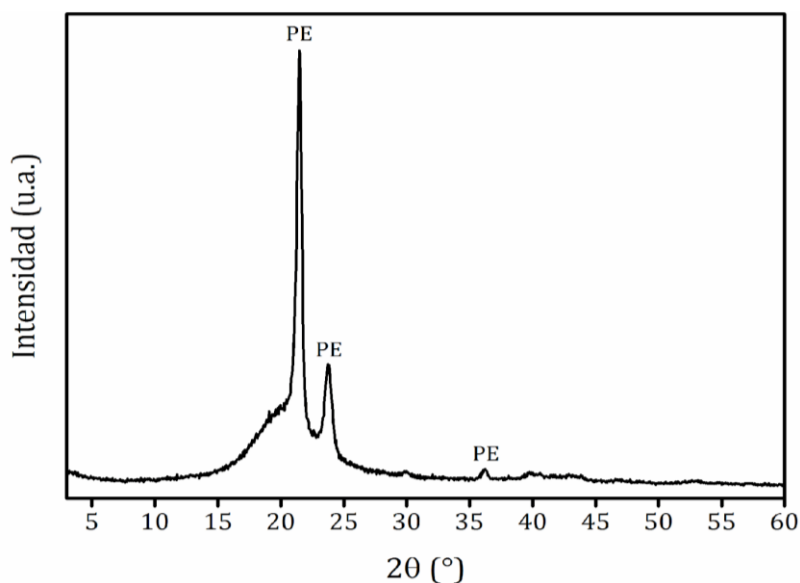


Figura IV.2. Espectro XRD de la película P. Referencia: PE: Polietileno.

respectivamente. Estas señales están asociadas a la fase cristalina ortorrómbica del polímero. Adicionalmente, se observa un halo entre 15°-25°, que se relaciona a la fase amorfa del PE y a la presencia de negro de humo [Schmacke, 2010; Yun et al., 2013].

Paralelamente, para descartar la posibilidad de que el PE haya sufrido degradación termooxidativa debido al procesamiento y estudiar la influencia de la incorporación del negro de humo en las propiedades térmicas, el PE virgen y la película P se analizaron comparativamente por medio de TGA y DSC. En la Figura IV.3 se presentan las curvas de la variación de la masa porcentual y su derivada en función de la temperatura bajo atmósfera de nitrógeno hasta 600°C y luego en aire hasta 800°C. Se observa una única pérdida de peso en los dos termogramas, en atmósfera de nitrógeno, que indica la descomposición térmica del PE (Figura IV.3.a). La temperatura de degradación (T_D), donde se registra el máximo en la curva de la derivada, es 466°C para PE y 470°C para P (Figura IV.3.b). Para P se detecta adicionalmente una pérdida de peso entre 600°C-630°C, en atmósfera de aire, asociada a la descomposición térmica del negro de humo [Ng et al., 2018]. A partir del porcentaje de masa residual luego de la degradación del PE, se determina una concentración en P de $5,40 \pm 0,15\%$ que corresponde al negro de humo ya que no se incorporaron otros compuestos durante el mezclado y no se detectó la presencia de aditivos adicionales en la resina virgen.

El termograma DSC que muestra el comportamiento de la fusión y cristalización del PE virgen y de la película P se presenta en la Figura IV.4. Las temperaturas de fusión (T_F) y cristalización (T_C) se determinaron a partir del termograma correspondiente al segundo calentamiento y enfriamiento, respectivamente. Este tipo de análisis permite comparar el material de las películas sometido a la,

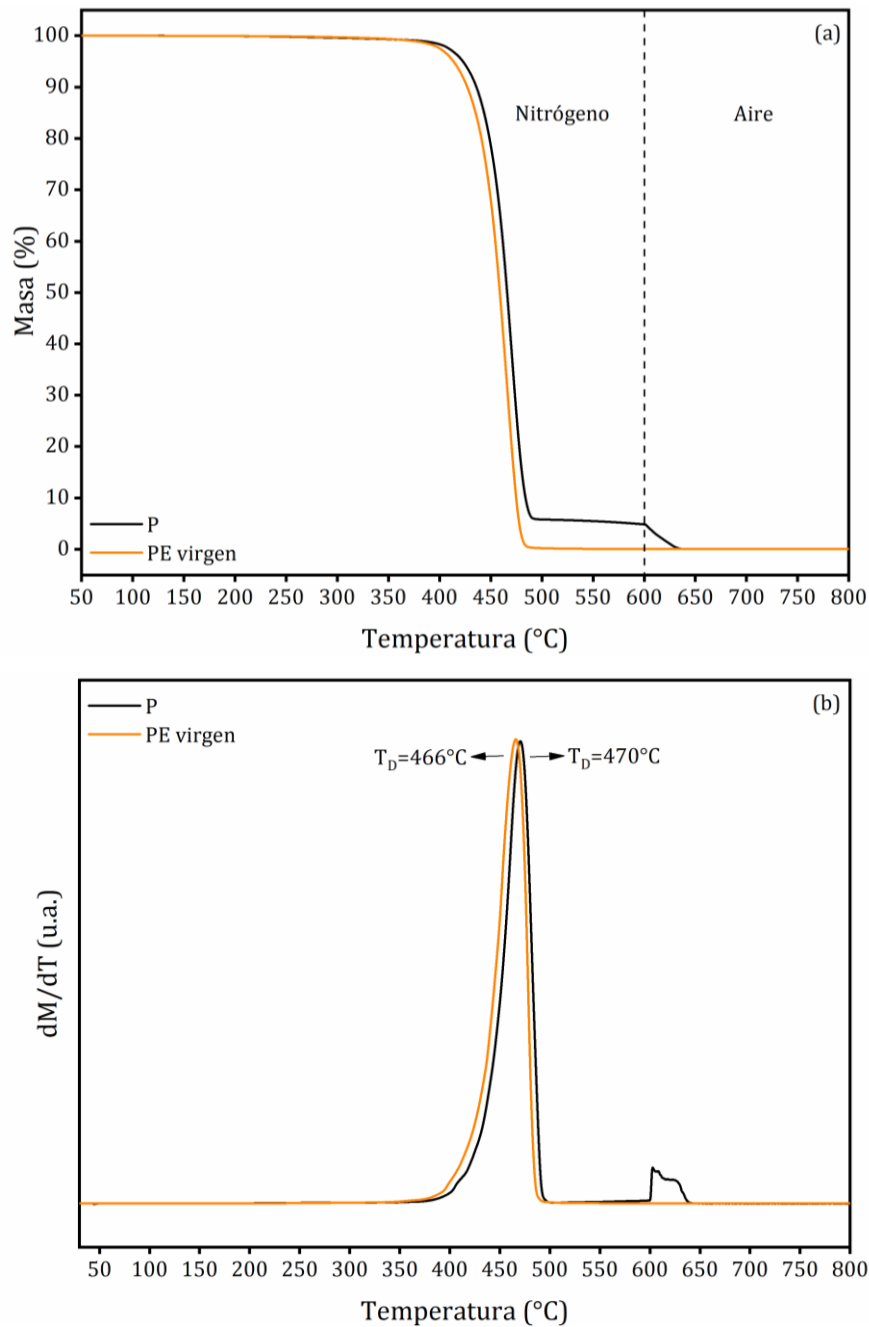


Figura IV.3. a) Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para P y PE virgen en atmósfera de nitrógeno hasta 600°C y luego en atmósfera de aire hasta 800°C. b) Derivada de la masa porcentual en función de la temperatura.

misma historia térmica. Para el PE virgen se detectan dos picos de fusión en 119°C y 122°C, así como también un hombro en 110°C que son característicos en un termograma DSC para LLDPE. La fusión a 122°C se relaciona con los cristales más perfectos conformados por las cadenas lineales con bajo contenido de ramificaciones. El hombro que se observa a 110°C corresponde a la fusión de los cristales menos perfectos formados por los fragmentos lineales con un mayor grado de ramificación, mientras que la fusión a 119°C se asocia a estructuras intermedias [Siegmann y Nir,

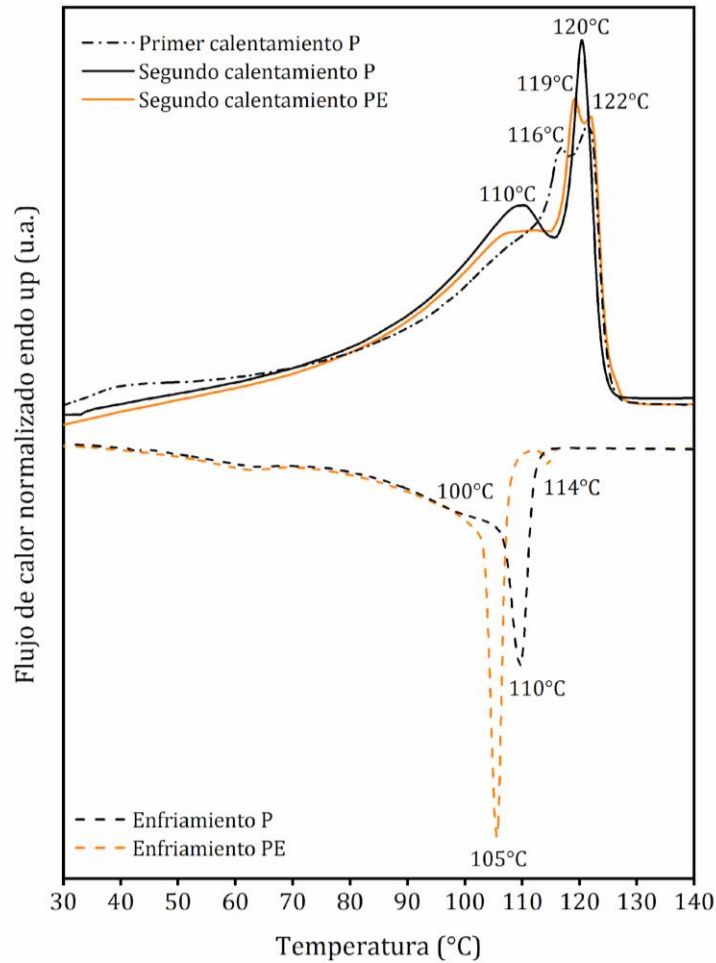


Figura IV.4. Termogramas DSC para PE virgen y P, incluyendo curvas correspondientes al primer y segundo calentamiento (fusión) y al enfriamiento (cristalización) en iguales condiciones.

1987]. Por último, las transiciones térmicas que se producen a temperaturas más bajas (inicio de la curva) se corresponden con la fusión de las especies más ramificadas y cadenas cortas, tales como las fracciones ricas en octeno. Estas fracciones están presentes ya que el LLDPE se obtiene a partir de la copolimerización del etileno y una olefina usando un catalizador tipo Ziegler-Natta. Los comonómeros más comúnmente usados son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno [Cran et al., 2005]. Además, la disponibilidad de múltiples sitios activos en el catalizador durante la polimerización da como resultado una distribución heterogénea del comonómero, produciendo un amplio rango de tamaños de cristales [Chiu et al., 2002; Cran et al., 2005]. En la curva correspondiente al enfriamiento se pueden observar dos picos en 105°C y 114°C que pueden atribuirse a la cristalización de las cadenas de elevado peso molecular y bajo grado de ramificación. A menores temperaturas (por debajo de 100°C) se encuentran las fracciones menos cristalizables, formadas por moléculas de bajo peso molecular y altamente ramificadas [Gabriel y Lilge, 2001]. En los termogramas para la fusión (primer y segundo calentamiento) y la cristalización (enfriamiento) de la película P se observa que las formas de las curvas corresponden con las obtenidas para el PE

virgen. Asimismo, puede notarse que la incorporación del negro de humo no afecta las temperaturas de fusión características del PE. Sin embargo, la curva de cristalización presenta variaciones como el corrimiento del pico más importante del PE hacia temperaturas mayores (de 105°C a 110°C) y la desaparición del pico en 114°C. Adicionalmente, aparece un hombro alrededor de 100°C. Estos cambios están asociados a la presencia del negro de humo que actúa como agente nucleante, incrementando la temperatura de cristalización del LLDPE [Al-Qahtani et al., 2020].

El termograma correspondiente al primer calentamiento de P se utilizó como referencia para seleccionar la temperatura del proceso de modificación superficial de las películas con partículas minerales.

Finalmente, se determinaron las propiedades mecánicas de tracción de la película P (a T ambiente y 300 mm/min), de resistencia al rasgado y de resistencia al punzonado. Los valores obtenidos se presentan a continuación:

- **Módulo elástico:** 403 ± 20 MPa
- **Tensión de fluencia:** $11,2 \pm 0,5$ MPa
- **Elongación a la rotura:** $558 \pm 27\%$
- **Resistencia al rasgado:** $18,5 \pm 1,2$ N
- **Resistencia al punzonado:** $17,1 \pm 1,1$ N

Estos valores son similares a los reportados por otros autores para películas de PE/negro de humo [Yuan et al., 2010; Nurul-Akidah et al., 2014] y para películas comerciales para mulching [Job et al., 2016; Briassoulis y Giannoulis, 2018].

IV.2. Película polietileno/negro de humo modificada superficialmente

La película P se modificó superficialmente utilizando partículas minerales de talco, zeolita y carbonato de calcio. Las películas modificadas se denominaron PT, PZ y PC, respectivamente. La forma de la superficie, así como también la distribución y dispersión de las partículas sobre las películas modificadas se estudió por SEM-EDS. Para ello se llevaron a cabo mapeos multielemento, considerando particularmente los elementos característicos de cada mineral para identificar a las partículas. En tal sentido, se seleccionó Mg y Si para talco, Al y Si para zeolita y Ca y O para carbonato de calcio.

En la Figura IV.5 se muestran las micrografías SEM a 400x, 2000x y 10000x, obtenidas para la película modificada superficialmente con talco (PT). En la misma figura se incluyen mapeos EDS multielemento y particularmente de los elementos silicio y magnesio propios del talco, sobre micrografías a 400x. Del análisis de las micrografías, puede observarse que, a la menor magnificación (Figura IV.5.a.i) se visualiza una superficie distinta a la de la película P (Figura IV.1.a).

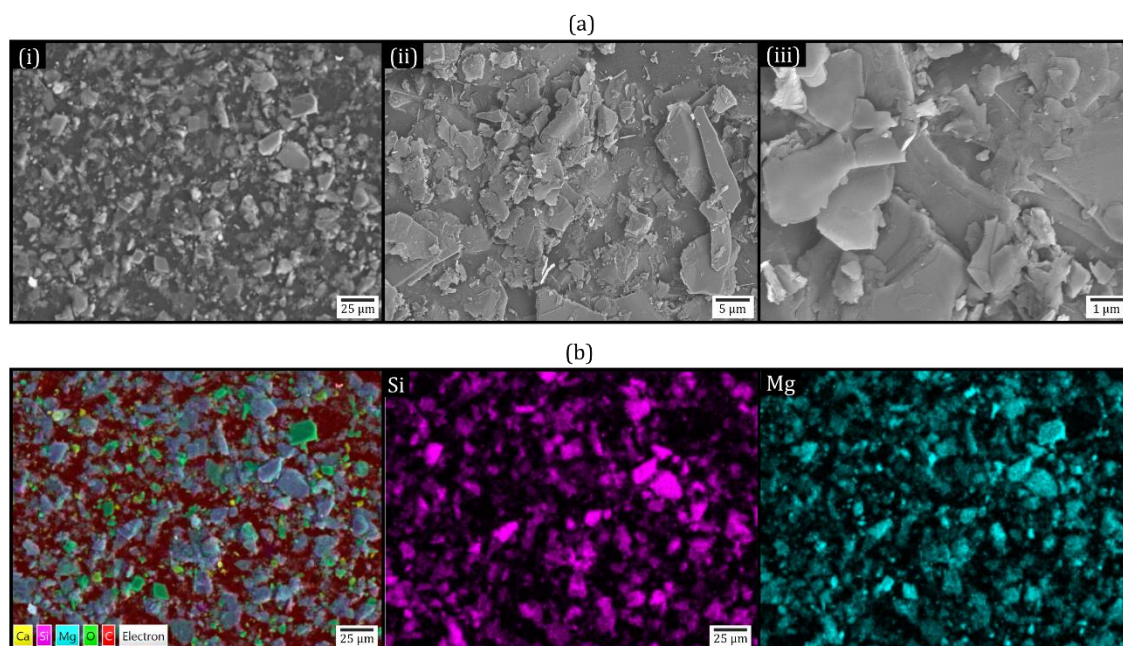


Figura IV.5. Película PT. (a) Micrográficas SEM a: (i) 400x; (ii) 2000x y (iii) 10000x. (b) Mapeo multielemento (400x) y particular de silicio y magnesio (elementos característicos del talco), de izquierda a derecha.

Además, se observan partículas bien distribuidas en toda la muestra, evidenciando un buen recubrimiento a partir del método de modificación superficial empleado. A mayores magnificaciones (Figura IV.5.a.ii y IV.5.a.iii), se pueden apreciar a las partículas como láminas muy finas con una dimensión (espesor) mucho más pequeña que las otras dos y con superficies lisas de bordes definidos, típica morfología de las partículas de talco. Adicionalmente, se observa una buena adhesión de estas partículas a la película. En el mapeo multielemento (Figura IV.5.b) se distinguen C, Mg, Si, Ca y O distribuidos en toda la superficie. Si se realiza un análisis comparativo con los mapeos de Si y Mg, se puede inferir que las partículas identificadas con color celeste en el mapeo corresponden al talco. Las partículas se disponen en bloques, poniendo en evidencia una morfología tipo “blocky”, como se describe para este mismo mineral *Castillo [2010]*. Además, puede identificarse la presencia de otras partículas indicadas con diferentes colores en el mapeo EDS. Como se describió en la sección 1.3 del Capítulo III, el talco utilizado en esta tesis posee impurezas (carbonato de magnesio, clorita y carbonato de calcio), por lo que es esperable que las partículas de diferentes colores que se detectan en el mapeo multielemento correspondan a estos minerales asociados. En tal sentido, se observan unas partículas coloreadas de verde, asociadas a la presencia de oxígeno y magnesio, que pueden atribuirse al carbonato de magnesio. Por otro lado, aquellas más pequeñas coloreadas de amarillo, asociadas principalmente al calcio, indicarían la presencia de carbonato de calcio sobre la superficie de la película.

Los resultados del análisis superficial mediante SEM-EDS de la película modificada con zeolita (PZ) se presentan en la Figura IV.6. En las micrografías se puede observar que las partículas sobre la superficie de la película poseen una forma laminar con bordes irregulares (Figura IV.6.a), típica de las zeolitas.

En las imágenes correspondientes a 2000x y 10000x (Figura IV.6.a.ii y Figura IV.6.a.iii) se aprecia que las partículas se encuentran adheridas a la superficie de la película. Los mapeos elementales de Si y Al muestran que las partículas distribuidas por toda la superficie están asociadas a estos elementos (Figura IV.6.b). Dado que Si y Al son los principales componentes de la zeolita (aluminosilicato) puede inferirse que el mineral está distribuido en toda la superficie de la película. Además, en el mapeo multielemento se observan pequeñas partículas coloreadas de amarillo que indican la presencia de potasio y pueden asociarse a feldespato potásico, impureza presente en la zeolita, tal como se mencionó en la sección 1.3 del Capítulo III.

Las micrografías de la película modificada superficialmente con carbonato de calcio (PC) se presentan en la Figura IV.7.a. Se observa una buena distribución de las partículas en la superficie de la película. En las imágenes de mayor magnificación se observa que las partículas se disponen sobre la película formando un arreglo tridimensional (Figura IV.7.a.iii) y presentan una forma cónica con bordes redondeados. La morfología observada puede atribuirse a carbonato de calcio monohidratado [Blue et al., 2017] ya que la forma precipitada del mineral cristaliza de esta manera [López-Periago et al., 2010]. Los mapeos de Ca y O de la Figura IV.7.b evidencian que hay partículas sueltas de CaCO_3 distribuidas en toda la superficie de la película y que los aglomerados

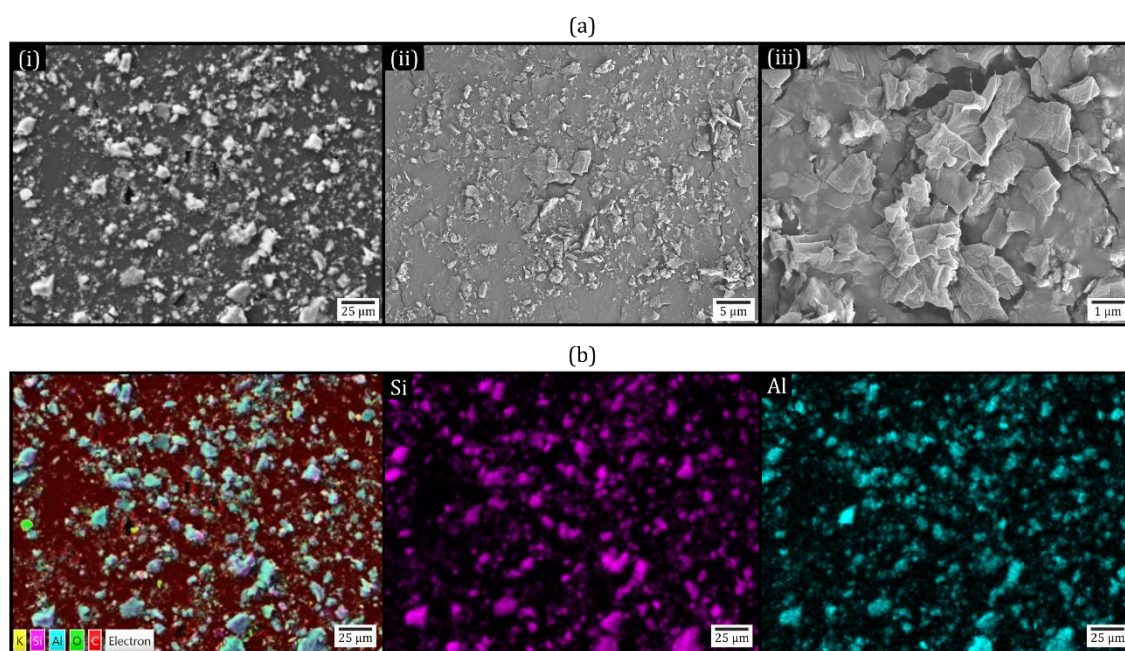


Figura IV.6. Película PZ. (a) Micrografías SEM a: (i) 400x; (ii) 2000x y (iii) 10000x. (b) Mapeo multielemento (400x) y de silicio y aluminio (elementos característicos de la zeolita), de izquierda a derecha.

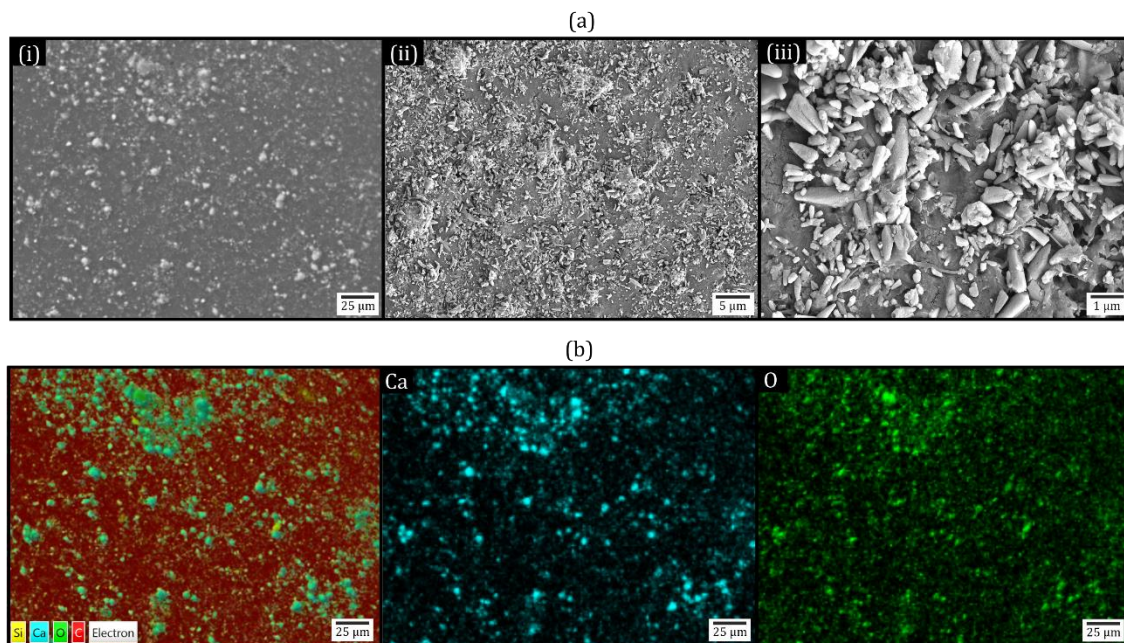


Figura IV.7. Película PC. (a) Micrografías SEM a: (i) 400x; (ii) 2000x y (iii) 10000x. (b) Mapeo multielemento (400x) y de calcio y oxígeno (elementos característicos del carbonato de calcio), de izquierda a derecha.

(arreglo tridimensional) detectados en las micrografías a mayor magnificación (10000x) corresponden también al mineral.

La presencia de las partículas minerales sobre la superficie de las películas se corroboró por XRD. Los espectros XRD del talco, zeolita y carbonato de calcio, que se presenta en la Figura IV.8, permiten identificar los picos característicos de cada mineral. Estos espectros se usaron también para detectar la presencia y determinar la naturaleza de posibles minerales asociados (impurezas) en los minerales usados para la modificación superficial.

En el espectro del talco, se observan los principales picos característicos en $9,5^\circ$; $19,0^\circ$ y $28,6^\circ$, asignados a los planos basales (002), (004) y (006), respectivamente [Guo et al., 2011; Dumas et al., 2013]. Adicionalmente, se detectan reflexiones de clorita (aluminosilicato de hierro), carbonato de calcio, carbonato de magnesio y dolomita (carbonato doble de magnesio y calcio) que son los minerales asociados presentes en el talco seleccionado [Castillo, 2010]. Para el caso de la zeolita, se identificaron los picos característicos más importantes de la mordenita, variedad de zeolita, en $9,8^\circ$; $22,3^\circ$ y $26,1^\circ$ que corresponden a los planos basales (200), (150) y (060), respectivamente [Mansouri et al., 2013; Ruiz-Baltazar et al., 2015]. Se detectó, adicionalmente, feldespato potásico que es una impureza común en este tipo de zeolita tal como reportan Bonavetti et al. [2020]. En el espectro del carbonato de calcio, las reflexiones características de los

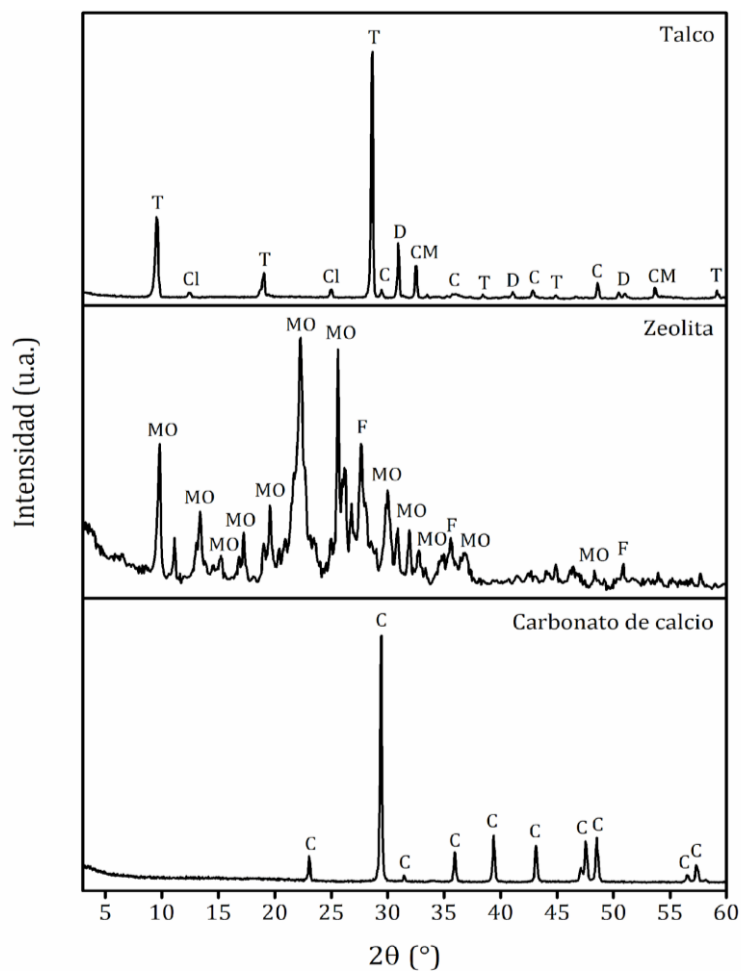


Figura IV.8. Espectros XRD de talco, zeolita y carbonato de calcio. Referencias: C: Carbonato de calcio; CM: Carbonato de magnesio; Cl: Clorita; D: Dolomita; F: Feldespato potásico; MO: Mordenita; T: Talco.

planos basales (104), (110) y (018) del mineral se observan en $29,0^\circ$; $36,0^\circ$ y $47,0^\circ$, respectivamente [Sancho-Tomás et al., 2014].

En la Figura IV.9 se muestran los espectros XRD para las películas modificadas superficialmente (PT, PZ y PC). En los tres difractogramas se observa la presencia de los picos correspondientes al PE y al halo asociado a la parte amorfa del PE y al negro de humo. Adicionalmente, se detectan picos característicos de cada uno de los minerales empleados en la modificación superficial. En PT se observan las señales en $9,5^\circ$; $19,0^\circ$ y $28,6^\circ$, que indican la presencia de talco en la superficie de la película [Dumas et al., 2013]. Además, se observan picos de los minerales asociados (carbonato de magnesio, carbonato de calcio y dolomita) que posee el talco [Castillo, 2010]. En lo que respecta a PZ, se puede identificar a la mordenita en $9,8^\circ$ a pesar de que este pico es apenas perceptible [Ruiz-Baltazar et al., 2015]. No se pudieron detectar otras señales correspondientes a la mordenita ya que aquellas que tienen mayor intensidad (Figura IV.19), especialmente en la región entre $20\text{-}25^\circ$, quedan enmascaradas por los picos del PE. En el espectro de PC las

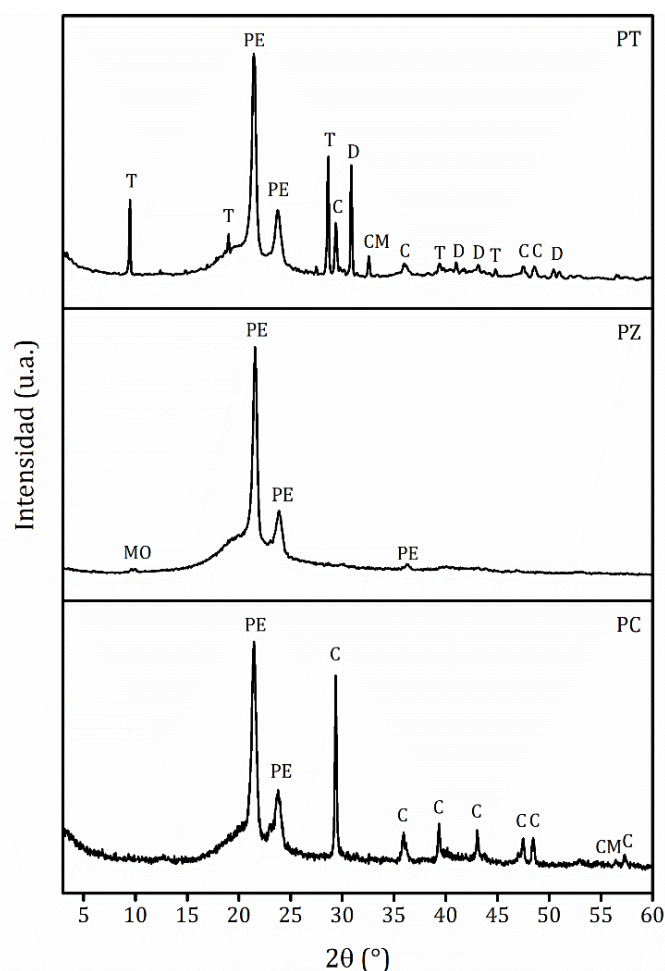


Figura IV.9. Espectros XRD de las películas PT, PZ y PC. Referencias: C: Carbonato de calcio; CM: Carbonato de magnesio; D: Dolomita; MO: Mordenita; PE: Polietileno; T: Talco.

reflexiones características del carbonato de calcio se encuentran en $29,4^\circ$; $36,0^\circ$; $38,0^\circ$; $43,0^\circ$; $47,0^\circ$ y $48,0^\circ$ [Sancho-Tomás et al., 2014]. Además, se identifica una señal en $57,0^\circ$ correspondiente a carbonato de magnesio [Huang, 2019], impureza presente en el carbonato de calcio, como se mencionó en la sección 1.3 del Capítulo III.

El grado de adhesión de las partículas sobre la superficie de las películas observado con SEM-EDS, se analizó cualitativamente con un ensayo de despegado/arrancado de acuerdo con la norma ASTM D3359. Para ello, se utilizaron cintas adhesivas de distinto poder de sujeción; papel, embalaje transparente, embalaje reforzada. Se empleó una escala de 0 a 5, donde 0 implica que la remoción de las partículas se extiende más allá del área de análisis y 5 que indica que no hay desprendimiento o remoción (ver sección 4 del Capítulo III). En la Tabla IV.1 se presentan los resultados de este ensayo empleando los tres tipos de cinta adhesiva sobre todas las películas modificadas superficialmente. A pesar de la severidad del ensayo, se observa que las partículas minerales no se despegaron de la superficie en la mayoría de las películas. En el caso de PZ, una pequeña cantidad de partículas de zeolita fue removida en el área de análisis. Estos resultados, si

bien son cualitativos, confirman que se logra una buena adhesión partícula/película con la modificación superficial empleada.

Tabla IV.1. Resultados del ensayo de adhesión según norma ASTM D3359 para las películas modificadas superficialmente con partículas minerales.

<i>Tipo de cinta adhesiva</i>	<i>PT</i>	<i>PZ</i>	<i>PC</i>
Papel	5	5	5
Embalaje transparente	5	5	5
Embalaje reforzada	5	4	5

Con el fin de determinar la influencia de los minerales en el comportamiento termodegradativo y cuantificar la cantidad de partículas adheridas a la superficie, las películas modificadas se analizaron por termogravimetría. En la Figura IV.10 se presentan las curvas de masa porcentual vs. temperatura obtenidas en atmósfera de nitrógeno para la película P y las modificadas superficialmente con las distintas partículas minerales. Las temperaturas de degradación son 470°C, 480°C, 479°C y 480°C para las películas P, PT, PZ y PC, respectivamente. A partir de estos valores se observa que la temperatura de degradación de las películas modificadas es 10°C mayor que la de P, lo que indicaría que todas las partículas minerales actuarían como estabilizantes de manera similar, retrasando la degradación térmica del PE. Esta mejora en la estabilidad de las películas puede atribuirse a que las partículas dificultan la difusión de los productos de degradación desde la película hacia la fase gaseosa. Las partículas minerales al descomponerse a temperaturas mucho más altas [Földvári, 2011], funcionarían como una barrera física, impidiendo la liberación de los productos volátiles generados durante la descomposición térmica [Zanetti et al., 2001; Chrissafis et al., 2007]. Por otra parte, a partir del porcentaje de masa residual a 600°C y sustrayéndole la concentración correspondiente de negro de humo de la película base (P), se determinó la cantidad de partículas adheridas para cada película modificada superficialmente. Los valores obtenidos fueron 1,3%; 2,0%; y 1,2% para PT, PZ y PC, respectivamente. Se realizaron medidas en distintas regiones de cada tipo de películas lo que permitió estimar la variación en el contenido de mineral en cada película. En todos los casos la variación es menor al 10% del valor informado.

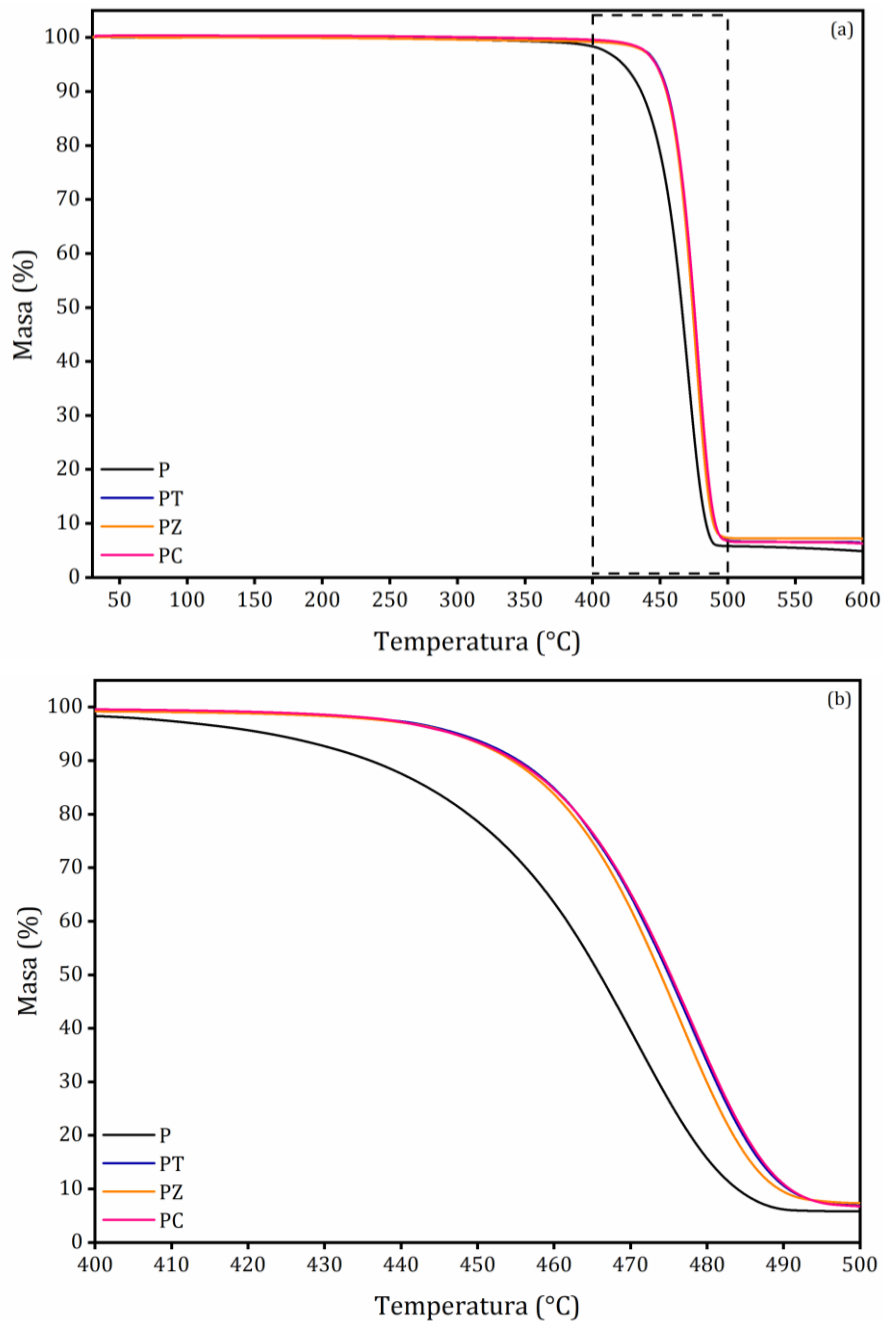


Figura IV.10. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas PT, PZ y PC. (a) Termograma entre 30°C y 600°C. (b) Zona ampliada entre 400°C y 500°C.

Las propiedades mecánicas de tracción de las películas modificadas superficialmente se presentan en la Tabla IV.2. Comparando los valores del módulo elástico para la película P, antes y después de la modificación superficial, se observa un incremento de hasta 12% en las películas PT, PZ y PC. Las películas modificadas superficialmente sufrieron un cambio de cristalinidad que produce un incremento en la rigidez de las mismas. Con respecto a la tensión de fluencia, no existen diferencias significativas entre los valores de las películas antes y después de la modificación, por lo que puede asumirse que las partículas minerales no influyen sobre esta propiedad. Para la elongación a la rotura, se observa que las películas modificadas con talco (PT)

Tabla IV.2. Propiedades mecánicas de tracción y de resistencia al punzonado de las películas P, PT, PZ y PC.

<i>Película</i>	<i>Módulo elástico (MPa)</i>	<i>Tensión de fluencia (MPa)</i>	<i>Elongación a la rotura (%)</i>	<i>Resistencia al punzonado. Fuerza máxima (N)</i>
P	403 ± 20 ^a	11,2 ± 0,5 ^{a, b}	558 ± 27 ^a	17,1 ± 1,1 ^a
PT	437 ± 21 ^{a, b}	11,6 ± 1,2 ^{a, b}	556 ± 15 ^a	15,6 ± 1,3 ^a
PZ	426 ± 28 ^{a, b}	12,5 ± 0,8 ^a	467 ± 10 ^b	15,3 ± 0,9 ^a
PC	453 ± 22 ^b	11,0 ± 0,5 ^b	557 ± 10 ^a	15,7 ± 1,1 ^a

Para cada columna, letras distintas representan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

y carbonato de calcio (PC) presentan valores similares a los de P. En el caso de PZ se evidencia una reducción del 16% de la ductilidad respecto a la película sin modificar. Esto puede deberse a una mayor inclusión de defectos superficiales por parte de esta partícula. Con respecto a la resistencia al punzonado, se observa una disminución de los valores promedio de la fuerza máxima que soportan las películas modificadas respecto a P. Si bien los valores para PT, PZ y PC son menores, considerando las desviaciones que presenta esta propiedad puede afirmarse que la modificación superficial en general no modificó la resistencia al punzonado del material.

Los resultados presentados en esta sección permiten afirmar que las películas de PE/negro de humo modificadas superficialmente con partículas minerales poseen propiedades mecánicas que cumplen con los requerimientos para el uso de las películas como mulch. Esto es importante principalmente para asegurar tanto la colocación manual como automática adecuada en campo.

IV.3. Análisis de la sorción de micronutrientes en partículas minerales

Los ensayos de sorción de micronutrientes se llevaron a cabo en primer término directamente sobre las partículas minerales para analizar tanto las posibles interacciones de las partículas con las sales minerales como para tener el límite máximo de cantidad de sal sorbida en cada tipo de partícula: talco, zeolita y carbonato de calcio.

Los micronutrientes seleccionados para realizar estos ensayos fueron Fe, Cu y Mn y se utilizaron sales solubles de sulfato de hierro (II), sulfato de cobre (II) y sulfato de manganeso (II) como fuente de los mismos. Los ensayos se realizaron de la siguiente manera: una masa determinada

de partículas minerales se sumergió en una solución de cada sal (concentración 5 mg/L) durante un tiempo determinado con agitación continua. Posteriormente, las partículas se separaron por medio de centrifugación y se secaron por convección natural a temperatura ambiente (24°C) hasta peso constante.

Dado que las soluciones de las sales seleccionadas son coloreadas (sulfato de hierro (II): naranja, sulfato de cobre (II): azul, sulfato de manganeso (II): rosa pálido), un cambio de coloración de las partículas sería un indicio inicial de la sorción de las sales en las partículas. Por esta razón, el primer análisis fue visual, comparando el color de las partículas antes y después de los ensayos. En la Figura IV.11 se presentan fotografías de las partículas minerales iniciales y luego de la sorción de micronutrientes. Para las muestras de talco (T), que se presentan en la Figura IV.11.a, se detectan cambios de coloración respecto al mineral inicial después de los ensayos de sorción. Como puede observarse, las partículas de talco son de color blanco opaco; en cambio, las partículas T-Fe adquieren un color anaranjado intenso y para el caso de T-Cu, adoptan una tonalidad celeste muy pálida. En las muestras T-Mn no se detectan diferencias significativas en el color en comparación al talco antes de la sorción. En la Figura IV.11.b se puede ver que las



Figura IV.11. Fotografías de las partículas minerales antes y después de los ensayos de sorción de sales solubles de Fe, Cu y Mn: (a) talco, (b) zeolita y (c) carbonato de calcio.

partículas de zeolita (Z) inicialmente poseen una tonalidad verdosa clara, pero posterior a los ensayos, el cambio más notable ocurre en Z-Fe ya que adoptan una coloración anaranjada. Para Z-Cu se observa un color verde cuya intensidad es levemente mayor, en tanto que para Z- Mn no es posible detectar cambios de coloración respecto de la zeolita inicial. Las variaciones más significativas se evidencian en el carbonato de calcio (Figura IV.11.c), debiéndose en gran medida al color blanco prístino de las partículas iniciales. Las muestras C-Fe y C-Cu adquieren un color naranja y turquesa muy intenso, respectivamente. Para el caso de C-Mn, las partículas siguen siendo blancas, pero se observa un tono más opaco respecto al carbonato de calcio inicial. A pesar de detectar cambios de color en la mayoría de las muestras minerales, los resultados obtenidos no son concluyentes para confirmar la ocurrencia de los procesos de sorción de las sales solubles sobre las partículas minerales. Para ello, se realizaron análisis termogravimétricos con el fin de corroborar la presencia de las sales solubles en las partículas minerales luego de los ensayos de sorción.

Este estudio termogravimétrico comenzó con el análisis del comportamiento termodegradativo de las sales solubles sólidas para identificar las transiciones específicas de cada una evidenciadas como pérdidas de masa a una determinada temperatura, para luego poder asociarlas con las pérdidas que presenten las partículas cargadas con las sales. En la Figura IV.12 se presentan los termogramas para los sulfatos de hierro (II), cobre (II) y manganeso (II). Entre 30°C y 250°C, se produce la pérdida del agua adsorbida y el agua estructural que poseen las tres sales. A partir de 500°C hasta 900°C se observan las descomposiciones térmicas de FeSO_4 (550°C-700°C), CuSO_4 (650°C-800°C) y MnSO_4 (750°C-900°C) que se transforman en SO_3 y en el óxido del metal

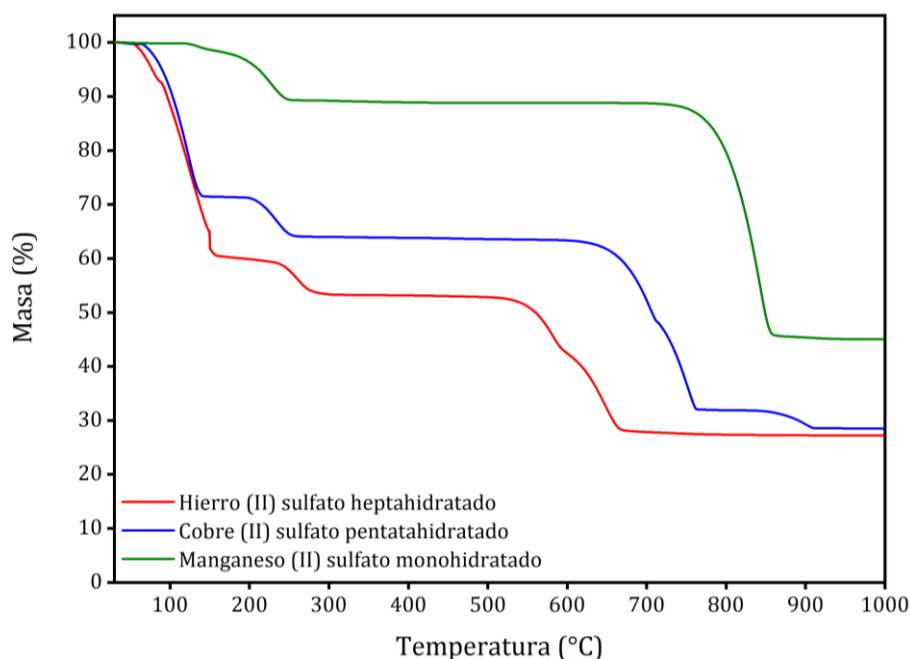


Figura IV.12. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las sales solubles.

correspondiente [Földvári, 2011]. Además, en el termograma del sulfato de cobre (II) se observa una descomposición adicional por encima de 850°C que corresponde a la transformación de CuO en Cu₂O.

Luego de haber identificado los eventos degradativos característicos de las sales solubles, se continuó con el análisis termogravimétrico para las partículas minerales antes y después de los ensayos de sorción. En la Figura IV.13 se presentan los termogramas para el talco (T), T-Fe, T-Cu y T-Mn donde se observan 3 pérdidas de masa. La primera de ellas a 490°C (12%) corresponde a la descomposición térmica de la clorita y del carbonato de magnesio [Földvári, 2011], minerales asociados presentes en la muestra de talco. Posteriormente, se observa otra pérdida de masa (6%) en 590°C, relacionada con la descomposición de otras impurezas del talco como el carbonato de calcio y la dolomita [Castillo, 2010]. Finalmente, a los 800°C comienza la descomposición del talco (3%) como producto de la deshidroxilación, convirtiéndose en enstatita (MgSiO₃) [Ersoy et al., 2013]. En las muestras T-Fe, T-Cu y T-Mn se distinguen los tres eventos de descomposición observados previamente en el talco inicial. Además, en todos los casos se detecta una pérdida de masa gradual entre 30°C y 475°C que está asociada a la evaporación del agua estructural en las sales [Földvári, 2011]. La mayor pérdida de masa se observa en T-Fe (1,4%), lo cual es esperable debido a que el sulfato de hierro (II) es la más hidratada de las tres sales. En cuanto al contenido de agua, le siguen T-Cu (1,25%) y T-Mn (0,7%). Las concentraciones de agua para cada muestra se estimaron por triplicado, presentando una desviación menor al 10%. En las muestras cargadas con Cu y Mn se registra un incremento en la temperatura de descomposición de la clorita y del carbonato de magnesio.

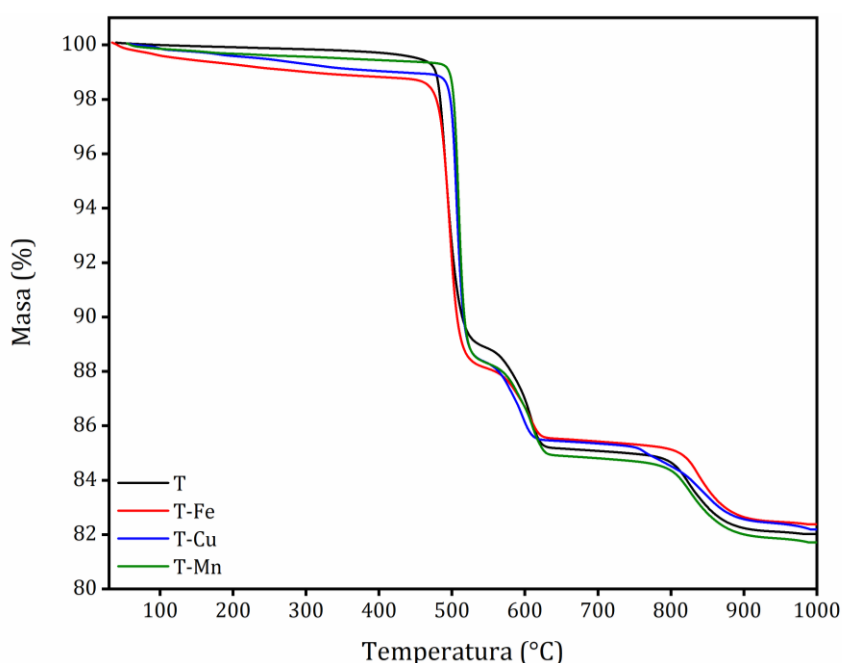


Figura IV.13. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las partículas de talco antes y después de la sorción de las sales solubles.

Particularmente, en la muestra T-Cu se observa una pérdida lineal de masa entre 750°C y 900°C, diferente a la caída de tipo escalón que presentan las otras curvas para este mismo intervalo de temperatura. Esta descomposición gradual podría deberse a la ocurrencia simultánea de dos eventos asociados a la deshidroxilación del talco y a la transformación de CuO en Cu₂O [Aghabararnejad et al., 2014].

El análisis termogravimétrico para las partículas de zeolita, antes y después de los ensayos de sorción, se presenta en la Figura IV.14. En la curva correspondiente a la zeolita (Z), se observa una pérdida continua de masa asociada a la deshidratación de la muestra. Entre 25°C y 100°C, se registra una pérdida de masa lineal que se relaciona con la evaporación del agua adsorbida presente en la zeolita. A partir de 100°C hasta aproximadamente 660°C, se observa una pérdida de masa exponencial dado que se evapora el agua estructural y otras sustancias volátiles que puedan estar presentes, tales como cationes extra-estructurales [Olegario-Sanchez et al., 2017]. Luego de 660°C y hasta 1000°C, la masa se mantiene constante indicando que no se producen descomposiciones en este intervalo de temperatura.

En las curvas correspondientes a la zeolita después de los ensayos de sorción, se observa el mismo patrón de pérdida de masa que se registró para la zeolita inicial. Los termogramas se diferencian principalmente en el contenido de agua y/o cationes sorbidos en cada muestra. Tomando la masa remanente a 1000°C y restándole el valor correspondiente a Z, se observa que Z-Fe presenta el mayor valor de agua y/o cationes sorbidos (1,3%), seguida de Z-Cu y Z-Mn ambas con 0,7%. Dado que el sulfato de hierro (II) es la sal más hidratada de las tres es esperable que las partículas Z-Fe presenten el mayor contenido de agua.

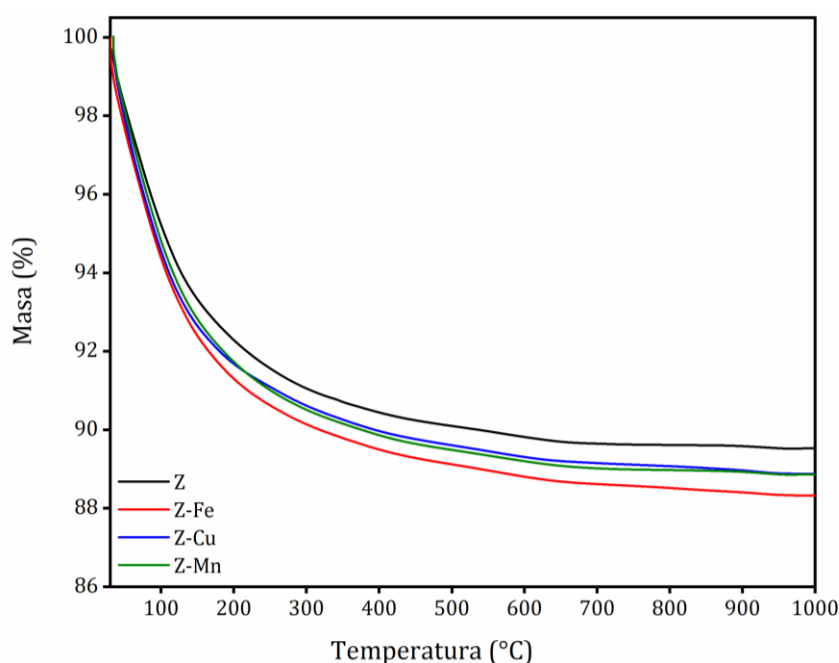


Figura IV.14. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las partículas de zeolita antes y después de la sorción de las sales solubles.

En la Figura IV.15 se presentan los termogramas obtenidos para el carbonato de calcio inicial (C) y luego de la sorción de las respectivas sales solubles. En la muestra C se observan dos pérdidas de masa de tipo escalón asociadas a distintos eventos degradativos, siendo la última la más notoria. Entre 200°C y 500°C, ocurre la descomposición gradual del carbonato de magnesio, que representa aproximadamente el 2% de la muestra. Este mineral es una impureza del carbonato de calcio utilizado y la proporción en la que se halla coincide con el valor informado por el proveedor. A partir de 550°C ocurre la descomposición del CaCO_3 (35%) que se transforma en óxido de calcio (CaO) y en dióxido de carbono (CO_2). En el termograma de la muestra C-Fe, se observa una caída entre 25°C y 350°C, asociada a la pérdida de agua estructural (4,5%). Posteriormente, se detecta la descomposición del carbonato de magnesio (350°C-550°C). Adicionalmente, ocurre una pérdida de masa (2%) entre 450°C y 600°C, asociada a la descomposición del sulfato de hierro (II) como se demostró en la Figura IV.12 indicando que esta sal fue sorbida por el carbonato de calcio. Además, debido a la presencia del sulfato de hierro (II), la descomposición del carbonato de calcio ocurre a temperaturas menores ($T_D=616^\circ\text{C}$) en comparación con el inicial ($T_D=624^\circ\text{C}$).

En el termograma de C-Cu también se detectan eventos asociados a la descomposición de los distintos compuestos presentes en la muestra. La pérdida del agua estructural ocurre en el rango de temperaturas esperado (30°C-200°C) y es de aproximadamente 4%. Entre 200°C y 350°C se detecta la descomposición del carbonato de cobre, producto de la reacción entre el carbonato de calcio y el sulfato de cobre (II). Por otro lado, se observa un evento a 600°C, que ocurre a una

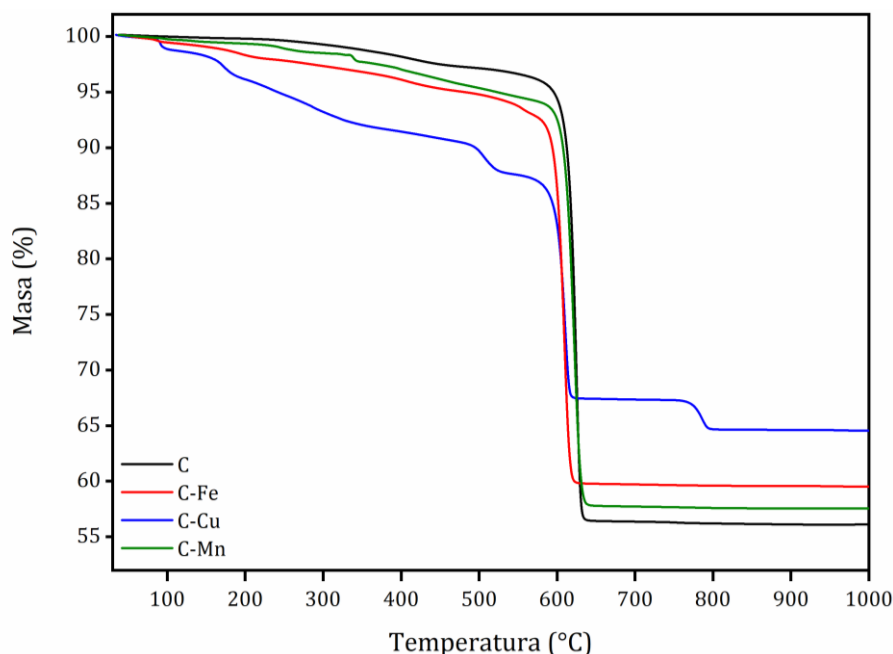


Figura IV.15. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las partículas de carbonato de calcio antes y después de la sorción de las sales solubles.

temperatura menor que para el carbonato de calcio inicial. Esta pérdida de masa está relacionada con la descomposición del sulfato de cobre (II) junto a la del carbonato de calcio. Entre 750°C y 800°C, se observa una pérdida de masa asociada a la transformación de CuO (proveniente de la descomposición del sulfato de cobre (II)) en Cu₂O.

Para la muestra C-Mn, se observa la pérdida de agua estructural (2,5%) entre 30°C-300°C y la descomposición térmica de MgCO₃ (mineral asociado presente en el carbonato de calcio) que ocurre a partir de 350°C y se extiende hasta 550°C. La degradación del carbonato de calcio aparentemente no se ve influenciada por la presencia del sulfato de manganeso (II). Asimismo, no se detecta la descomposición de este mineral en el rango de temperaturas estudiado lo que podría indicar que esta sal no queda adsorbida en la partícula de carbonato de calcio.

IV.4. Análisis de la sorción de micronutrientes sobre las películas modificadas

Teniendo presente el objetivo de esta tesis y que se ha demostrado la sorción de sales solubles en las partículas minerales seleccionadas, las películas antes y luego de la modificación superficial se rociaron con soluciones saturadas de sulfato de hierro (II), sulfato de cobre (II) y sulfato de manganeso (II). Cada una de las soluciones se atomizó por separado sobre P, PT, PZ y PC. Para todas las muestras, el procedimiento se realizó utilizando la misma técnica y condiciones (temperatura, distancia de atomización y volumen de solución) y las películas resultantes se denominaron “películas activas”. En el caso de P se observó que las sales cristalizan sobre la superficie de la película, sin embargo, al manipularla los cristales presentes se despegaron evidenciando que las sales solubles no se adhirieron a la película, como era esperable, y por lo que esta muestra no se consideró para el análisis.

Las películas activas a partir de PT, PZ y PC se analizaron mediante SEM-EDS para detectar la presencia de las sales a través de mapeos elementales de Fe, Cu, Mn, S y O. Adicionalmente, se seleccionaron Si, Al y Ca como elementos de referencia en los mapeos para identificar la presencia de talco, zeolita y carbonato de calcio sobre la superficie de las películas. Es importante tener en cuenta que, durante el atomizado, las primeras gotas de la solución que llegan a la superficie de la película interactúan directamente con las partículas minerales. De esta manera, pueden ocurrir procesos de adsorción, intercambio iónico, formación de complejos y cristalización in situ [Smith, 1999]. El resto de la solución atomizada puede cristalizar sobre la película o, más probablemente, sobre los cristales de sal formados.

Las micrográficas y los mapeos elementales correspondientes a la película PT se presentan en la Figura IV.16. Para PT-Fe se observan grandes cristales distribuidos en toda la superficie asociados a la cristalización in situ de sulfato de hierro (II), tal como lo confirman los mapeos de Fe, O y S (Figura IV.16.a). Además, se detectan partículas de talco que no están cubiertas por esta sal, como puede notarse en el mapeo de Si (elemento característico del talco). Para PT-Cu, se distinguen

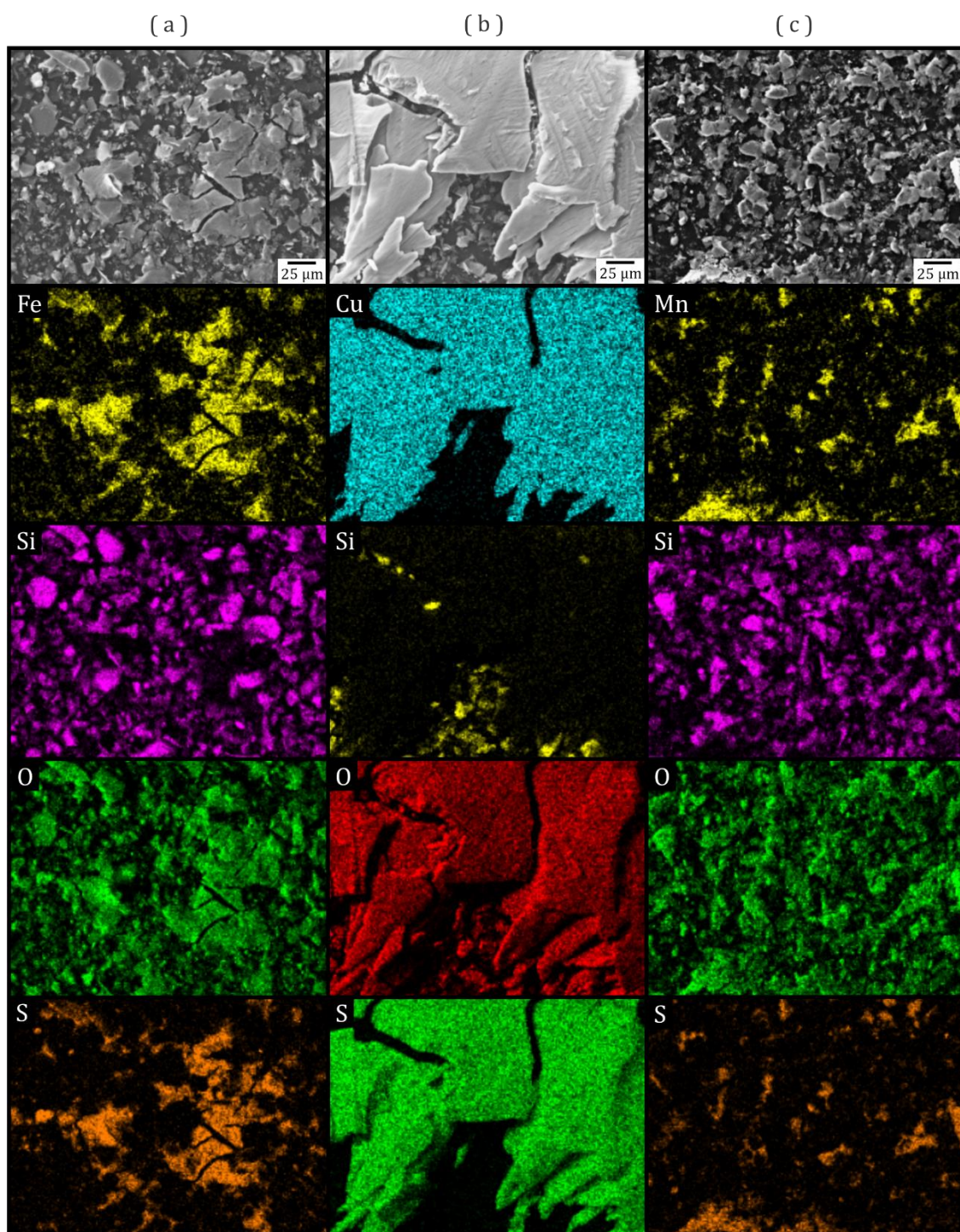


Figura IV.16. Micrográficas SEM (400x) y mapeo EDS de elementos (Fe, Cu, Mn, Si, O y S) de las películas PT activas: (a) PT-Fe, (b) PT-Cu y (c) PT-Mn.

crisales de gran tamaño que forman una gran capa que cubre casi toda la superficie examinada. De los mapeos elementales de Cu, O y S, se confirma que esta capa está constituida por sulfato de cobre (II) (Figura IV.16.b). Además de ser un cristal grande, esta capa de sal es gruesa lo que evita que el Si, correspondiente a las partículas de talco que se encuentran por debajo de la misma, pueda ser detectado. Para el caso de PT-Mn se observa que la sal cristaliza sobre las partículas de

talco, como lo revelan los mapeos de Mn, O y S (Figura IV.16.c), sin formar cristales de gran tamaño como ocurre con los sulfatos de hierro (II) y cobre (II). Este comportamiento se debe a que la forma y el tamaño de los cristales de sulfato de manganeso (II) dependen de la técnica y de las condiciones utilizadas para la cristalización de esta sal. En tal sentido, el crecimiento de cristales de sulfato de manganeso (II) a partir de una solución acuosa sobresaturada tiene un tiempo de inducción elevado, lo que da lugar a pequeños cristales formados por pocas moléculas de sulfato sobre las partículas de talco [Safaeifar et al., 2006]. Por lo tanto, este resultado es esperable dado que se utilizó una solución saturada de sulfato de manganeso (II).

Las micrografías y los mapeos elementales de Fe, Cu, Mn, Al, O y S correspondientes a las películas activas a partir de PZ se presentan en la Figura IV.17. En primer lugar, se puede observar que los cristales en PZ-Fe forman una gran cubierta con apariencia agrietada. El mapeo de Fe, combinado con los de O y S (Figura IV.17.a), confirman la presencia de sulfato de hierro (II). En segundo lugar, el mapeo de Al (elemento característico de la zeolita) muestra que el sulfato de hierro cristaliza sobre las partículas minerales. Para el caso de PZ-Cu, la forma de los cristales sobre las partículas de zeolita es similar a la de las ramas de árboles y su crecimiento sigue una dirección específica. Esta forma de cristalización corresponde al sulfato de cobre (II) como lo indican los mapeos de Cu, O y S (Figura IV.17.b). El análisis elemental para PZ-Mn revela que el sulfato de manganeso (II) se deposita en forma de pequeños cristales que se distribuyen por toda la superficie de la película (Figura IV.17.c) sin, a simple vista poder identificar un sitio preferencial de formación. Este comportamiento se observó previamente en las películas modificadas con talco a las que se les atomizó la solución de este mismo sulfato (Figura IV.16.c).

La Figura IV.18 presenta las micrografías y los mapeos elementales (Fe, Cu, Mn, Ca, O y S) de las películas activas a partir de PC. Para PC-Fe se observa una cobertura con el aspecto craquelado que corresponde a la cristalización de FeSO_4 como indican los mapeos de Fe, O y S (Figura IV.18.a). En esta película, además pueden distinguirse cristales muy finos con forma de aguja, que no corresponden a las morfologías observadas para el carbonato de calcio ni para el sulfato de hierro (II). De acuerdo con los mapeos elementales, estos cristales están formados por Ca, O y S. Según Safe et al. [2016], esta morfología fibrosa es característica de un tipo de cristalización del sulfato de calcio (II). La aparición de este compuesto en la superficie de la película podría ser el resultado de una reacción de intercambio iónico entre SO_4^{2-} (del sulfato de hierro (II)) y Ca^{2+} (del carbonato de calcio), de acuerdo con otros autores [Booth et al., 1997; Zhizhaev et al., 2007; Zhizhaev et al., 2014].

En la Figura IV.18.b, puede observarse que a pesar de que el sulfato de cobre (II) está presente en la mayoría de la superficie analizada de PC-Cu (según los mapeos correspondientes). Con respecto a la película PC-Mn, la cristalización de la sal se presenta en forma de pequeños cristales que se unen entre sí, formando una especie de red (Figura IV.18.c). Los mapeos de Mn, O y S verifican que esta forma de cristalización corresponde al sulfato de manganeso (II).

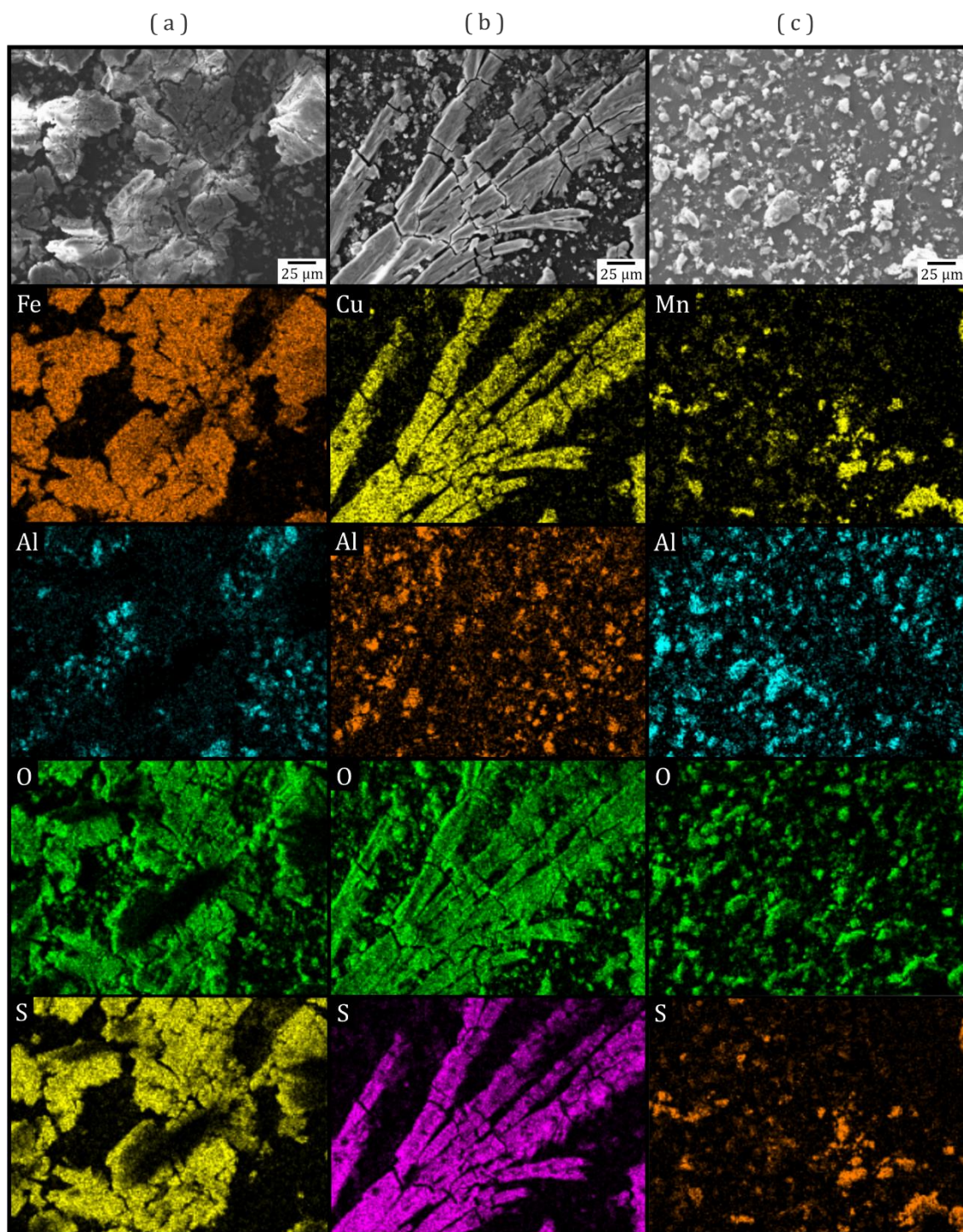


Figura IV.17. Micrografías SEM (400x) y mapeo EDS de elementos (Fe, Cu, Mn, Al, O y S) de las películas PZ activas: (a) PZ-Fe, (b) PZ-Cu y (c) PZ-Mn.

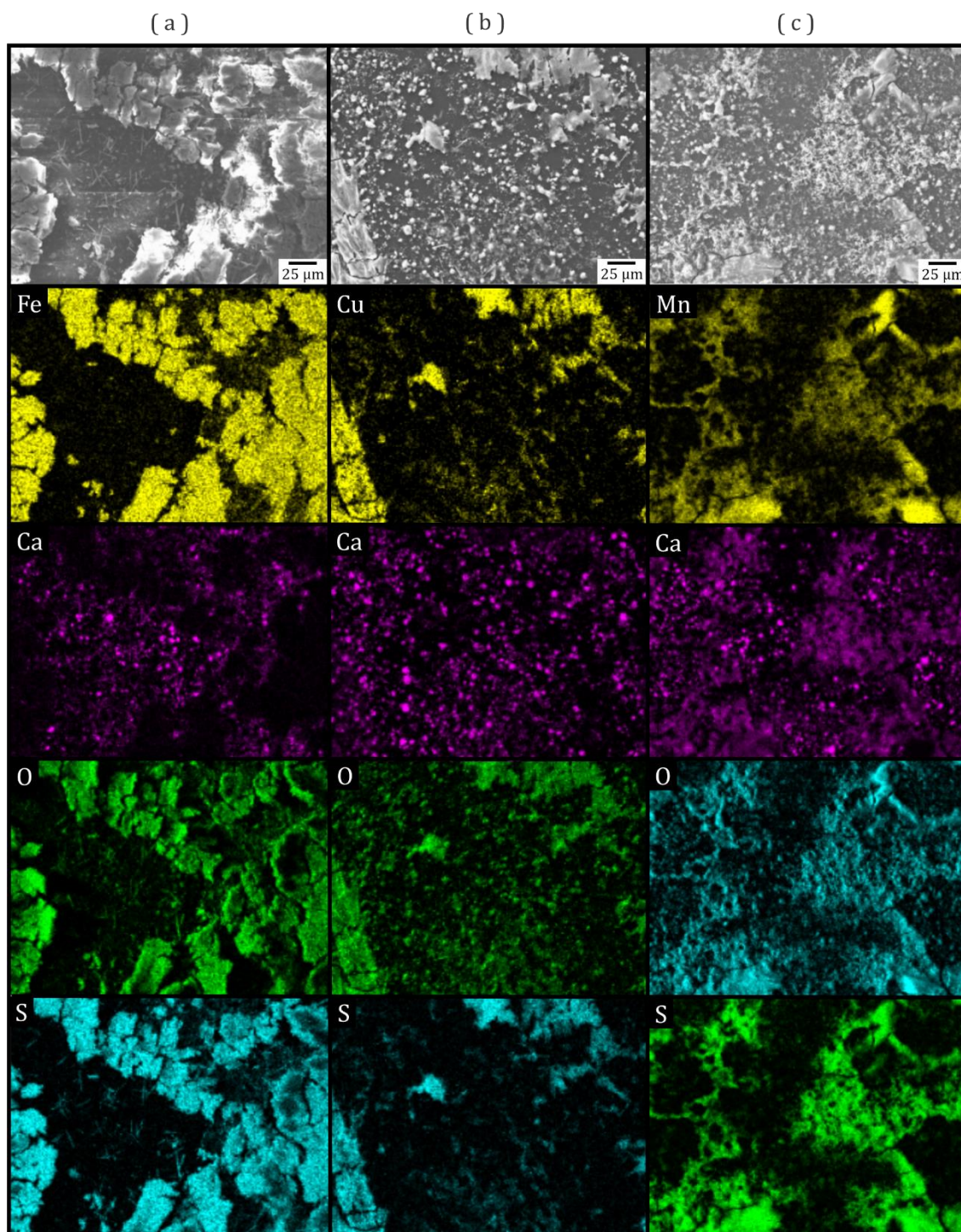


Figura IV.18. Micrograffías SEM (400x) y mapeo de elementos (Fe, Cu, Mn, Ca, O y S) de las películas PC activas: (a) PC-Fe, (b) PC-Cu y (c) PC-Mn.

Para corroborar las hipótesis respecto de los compuestos detectados por SEM-EDS, sobre la superficie de las películas activas, se realizó un análisis XRD. Inicialmente se obtuvieron los espectros correspondientes a los sulfatos de hierro (II), cobre (II) y manganeso (II) para poder identificar las señales características de cada sal, que se presentan en la Figura IV.19. En el sulfato de hierro (II), los picos más importantes se observan en 16,1°; 18,1°; 23,5° y 27,3° que

corresponden a las reflexiones de los planos (102), (111), (311) y (020), respectivamente [Yu et al., 2017]. Las reflexiones más intensas del sulfato de cobre (II), asociadas a los planos (111), (021), (021) y (221), se encuentran en 18,9°; 22,4°; 24,1° y 31,8°; respectivamente [Bakr et al., 2017]. Para el sulfato de manganeso (II) los picos más importantes se detectan en 18,0°; 25,4°; 28,4° y 34,7°; correspondientes a los planos (111), (202), (110) y (022), respectivamente [Kusumaningrum et al., 2018]. Cabe mencionar que en ninguna de las tres sales se detecta la presencia de otros compuestos, lo que concuerda con la alta pureza informada por el proveedor. En la Figura IV.20 se presentan los difractogramas de las películas activas PT-Fe, PT-Cu y PT-Mn. En todas las muestras se detecta la presencia de picos en 21,5°; 24,0° y 36,0°, asociados a la fase cristalina del PE [Gopakumar et al., 2002] y un halo alrededor de 20° que corresponde al negro de humo y a la fase amorfa del PE [Schmacke, 2010; Yun et al., 2013]. Además, se observan las señales características del talco en 9,5°; 19,0° y 28,6° [Dumas et al., 2013] y del carbonato de magnesio, uno de los minerales asociados a esta muestra de talco [Castillo, 2010]. Para la identificación de las sales se comparó el espectro de las películas activas PT-Fe, PT-Cu y PT-Mn con los del sulfato

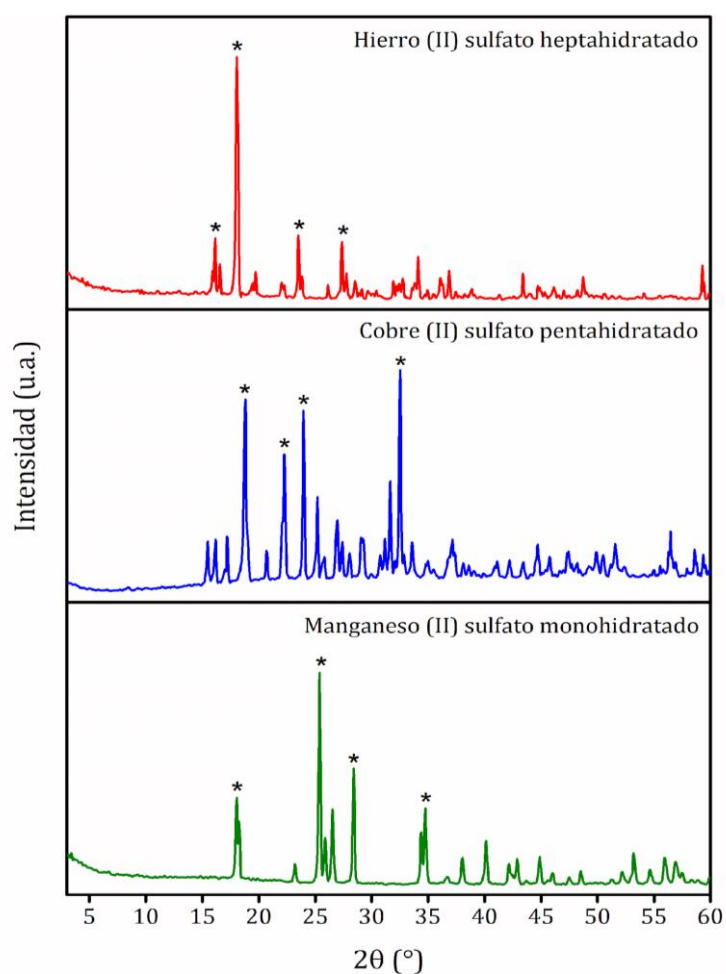


Figura IV.19. Espectros XRD de las sales solubles seleccionadas.

de hierro (II), cobre (II) y manganeso (II) (Figura IV.19). Debe tenerse en cuenta que las sales solubles se disolvieron y volvieron a cristalizar sobre las películas después del atomizado. Es por esto que no necesariamente se espera que lo hagan con la misma forma ni con la misma orientación que tenían los cristales puros de los sulfatos. En tal sentido, los picos de mayor intensidad detectados para las sales solubles originales puede que no se detecten en los espectros de las películas activas.

En el caso de PT-Fe se identifican los picos en $16,1^\circ$ y $47,5^\circ$ que corresponden a FeSO_4 , para PT-Cu se detecta una única señal asociada a CuSO_4 en $27,1^\circ$, en tanto que la presencia de MnSO_4 en PT-Mn se corrobora a partir de los picos en $24,5^\circ$ y $48,0^\circ$. Por otra parte, puede observarse que las intensidades de las señales asociadas a los sulfatos son pequeñas en comparación con las del talco debido a que este mineral posee una elevada cristalinidad como se mencionó anteriormente [Espinosa et al., 2016].

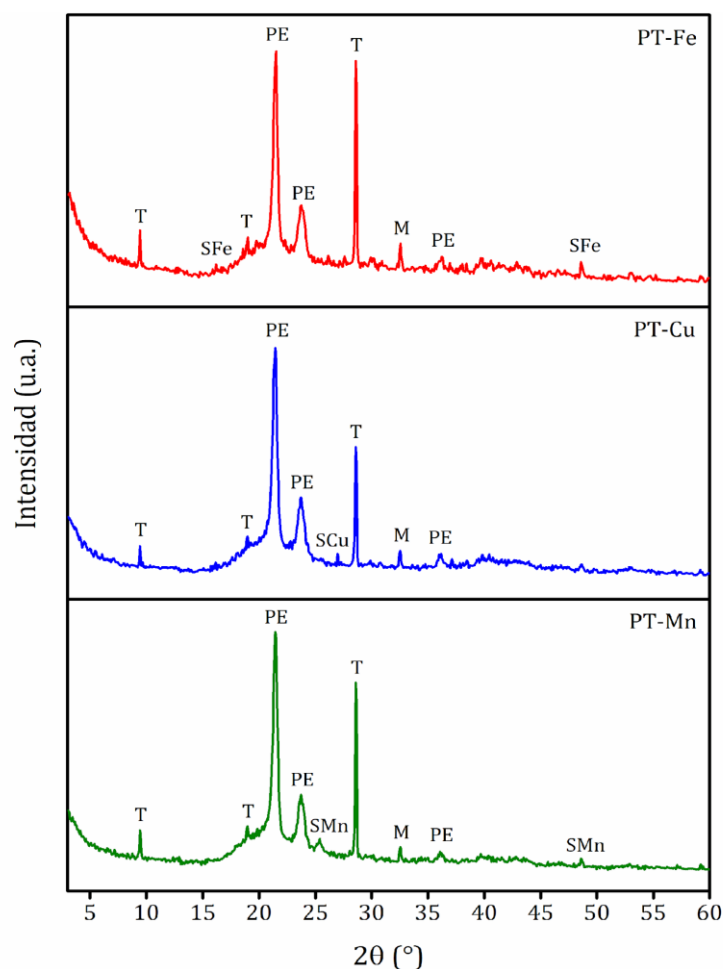


Figura IV.20. Espectros XRD de las películas activas PT-Fe, PT-Cu y PT-Mn. Referencias: CM: Carbonato de magnesio; PE: Polietileno; SCu: Sulfato de cobre (II); SFe: Sulfato de hierro (II); SMn: Sulfato de manganeso (II); T: Talco.

En los difractogramas correspondientes a las películas activas a partir de PZ que se muestran en la Figura IV.21, no se detecta la presencia de zeolita en su variedad mordenita. A pesar de que estas partículas se detectaron en las muestras PZ-Fe, PZ-Cu, y PZ-Mn mediante el análisis SEM-EDS (Figura IV.17), las intensidades de las señales son tan pequeñas que se pierden dentro del ruido del espectro. Por el contrario, los picos asociados a las sales pudieron identificarse, detectando incluso nuevas señales para PZ-Fe y PZ-Cu en comparación con las encontradas para las películas activas a partir de PT.

La identificación de estas señales fue posible gracias a la baja cristalinidad de la zeolita debido a la presencia de vidrio volcánico (material amorfo) [Bonavetti *et al.*, 2020], que hace que los picos asociados a los sulfatos sean más intensos y más fácilmente detectables. Particularmente, se observa una gran cristalización del sulfato de cobre (II) en PZ-Cu dada por la intensidad del pico característico de esta sal, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos previamente por SEM-EDS (Figura IV.17.b).

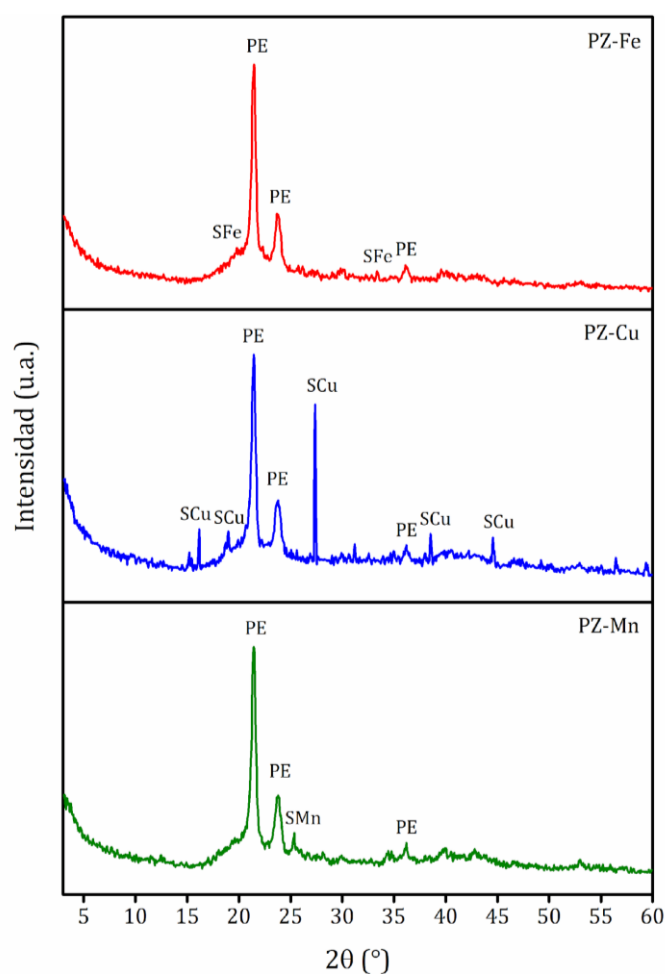


Figura IV.21. Espectros XRD de las películas activas PZ-Fe, PZ-Cu y PZ-Mn. Referencias: PE: Polietileno; SCu: Sulfato de cobre (II); SFe: Sulfato de hierro (II); SMn: Sulfato de manganeso (II).

Los espectros XRD de las películas activas PC-Fe, PC-Cu, PC-Mn se incluyen en la Figura IV.22. La presencia de carbonato de calcio en estas muestras se identifica a partir del pico en $29,0^\circ$ [Sancho-Tomás *et al.*, 2014]. Es importante aclarar que para PC-Cu no fue posible detectar carbonato de calcio, que probablemente podría deberse a una zona muy cubierta de sal que enmascara la detección del mineral. Adicionalmente, se detectaron los picos característicos correspondientes a cada una de las sales, como fueron previamente identificados. Particularmente, en PC-Fe y PC-Cu se observa un pequeño pico en $11,6^\circ$ que indica la presencia de sulfato de calcio (II) [Zhizhaev *et al.*, 2014]. Este resultado verifica lo observado previamente por SEM-EDS para la película PC-Fe (Figuras IV.18.a), donde se identificó la morfología característica del CaSO_4 y se corroboró mediante mapeo elemental. Para el caso de PC-Cu, en SEM-EDS no se detectó ninguna partícula que pueda indicar la presencia de sulfato de calcio (II). Estos resultados permiten únicamente asegurar que la reacción de intercambio iónico entre CaCO_3 y FeSO_4 o CuSO_4 ocurre localmente y que esto no necesariamente se observe en toda la superficie de las películas.

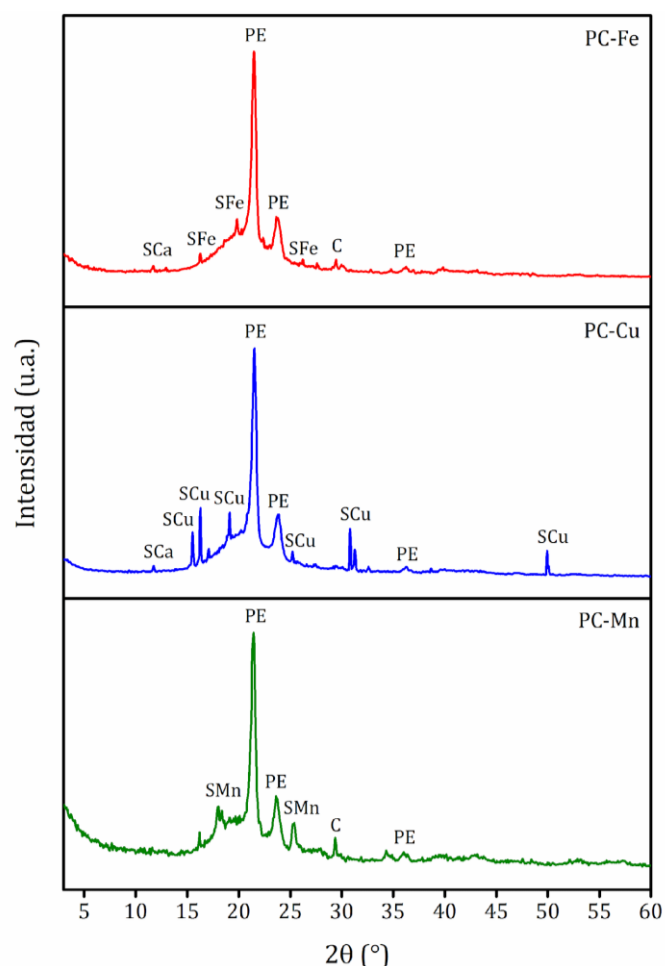


Figura IV.22. Espectros XRD de las películas activas PC-Fe, PC-Cu y PC-Mn. Referencias: C: Carbonato de calcio; PE: Polietileno; SCa: Sulfato de calcio (II); SCu: Sulfato de cobre (II); SFe: Sulfato de hierro (II); SMn: Sulfato de manganeso (II).

Por otra parte, PT, PZ, PC y las películas activas fueron sometidas a un análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno. Se analizaron comparativamente para identificar la presencia de las sales solubles sobre la superficie de las películas.

En la Figura IV.23 se presentan los termogramas TGA para las películas PT, PT-Fe, PT-Cu y PT-Mn. En las muestras atomizadas con las soluciones de las sales solubles, se observa que entre 25°C y 300°C hay pérdidas de masa asociadas a la evaporación de agua estructural en los sulfatos. Las temperaturas a las que se produce cada pérdida de las moléculas de agua estructural corresponden con las observadas para los sulfatos puros (Figura IV.12). Por otro lado, la descomposición del PE en las películas activas ocurre a temperaturas menores que en PT. En la literatura se reporta que metales de transición tales como Cu, Fe, Mo, Ti, Zn o Pb, entre otros, pueden actuar como catalizadores en la degradación térmica del PE, favoreciendo la generación de peróxidos que facilitan la propagación de las reacciones de descomposición del polímero [Gorghiu et al., 2004; Patwary y Mittal, 2015]. Adicionalmente, analizando las curvas de las películas activas se puede inferir que Fe y Cu tienen un mayor poder catalítico que Mn para la degradación del PE.

Los termogramas para PZ y las películas activas a partir de PZ se presentan en la Figura IV.24. En primer lugar, la pérdida de agua estructural asociada a la presencia de las sales solubles se puede distinguir para PZ-Fe, PZ-Cu y PZ-Mn entre 25°C y 300°C. Se observa, además, que en las películas activas el PE se degrada antes que en PZ. La presencia de Fe, Cu y Mn indujo la aceleración de la descomposición del polímero, teniendo Cu el mayor poder catalítico, seguido de Mn y Fe.

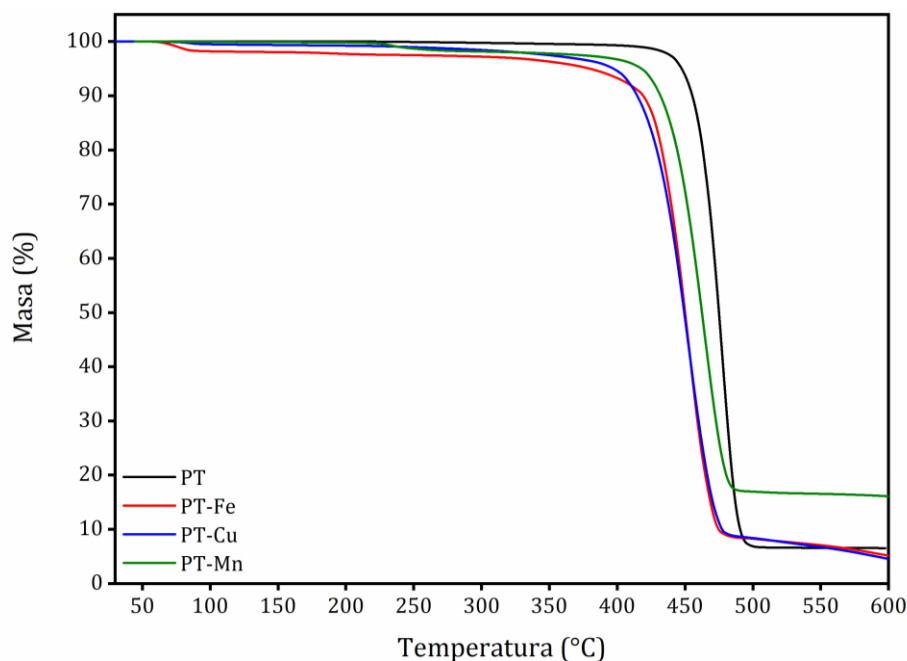


Figura IV.23. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas PT, PT-Fe, PT-Cu y PT-Mn en atmósfera de nitrógeno.

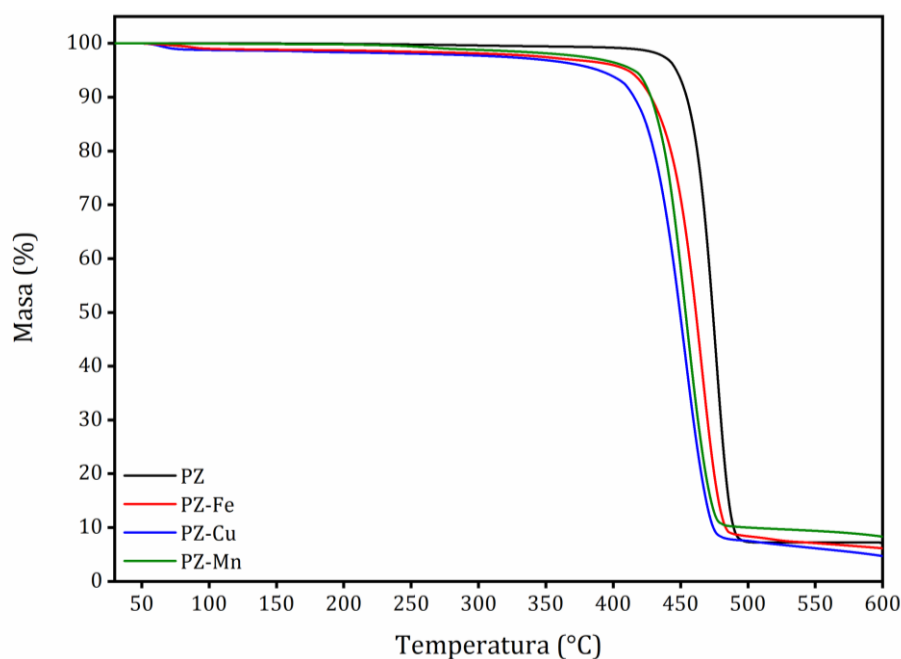


Figura IV.24. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas PZ, PZ-Fe, PZ-Cu y PZ-Mn en atmósfera de nitrógeno.

Comparando esta tendencia con la observada en las películas activas a partir de PT se puede inferir que la capacidad catalítica del metal sobre la degradación del polímero está directamente asociada a la combinación sal soluble/partícula mineral en la película. Además, este comportamiento podría deberse a la presencia de otros compuestos generados por reacciones de intercambio iónico o de formación de complejos [Perić *et al.*, 2004] entre las partículas minerales y las sales, influyendo de manera distinta sobre la degradación del PE.

En la Figura IV.25 se presentan las curvas correspondientes al análisis termogravimétrico de las películas PC, PC-Fe, PC-Cu y PC-Mn. La presencia de los sulfatos en las películas se puede identificar a través de las pérdidas de masa que se observan hasta 300°C, correspondientes al agua estructural que poseen las sales solubles.

Como se observó para las películas modificadas con talco y zeolita, la presencia de las sales afecta el comportamiento degradativo del PE ya que PC es más estable que PC-Fe, PC-Cu y PC-Mn. Para estas muestras, Mn es el metal que más acelera la degradación, seguido de Cu y finalmente, Fe.

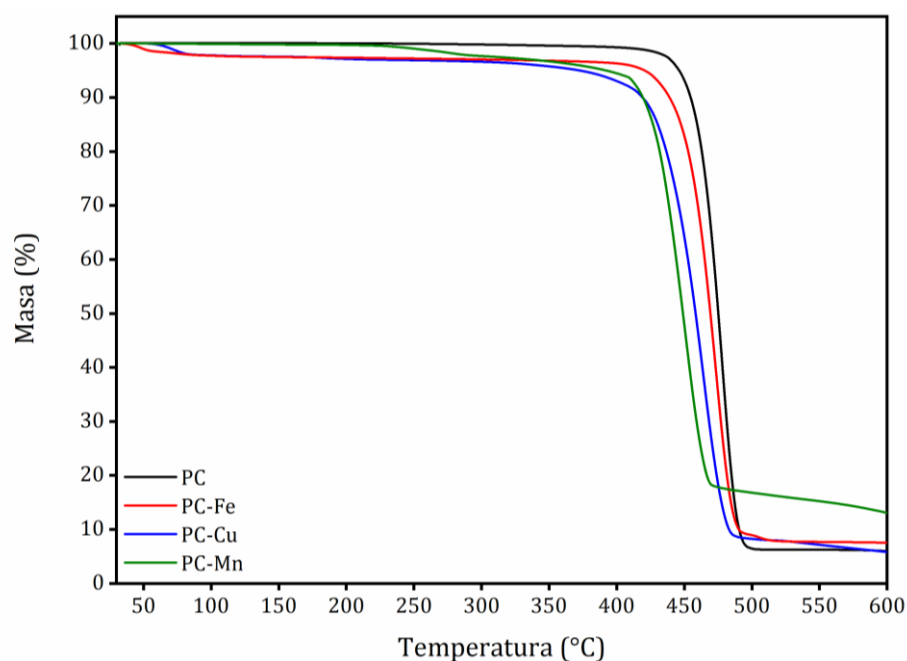


Figura IV.25. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas PC, PC-Fe, PC-Cu y PC-Mn en atmósfera de nitrógeno.

IV.5. Análisis de la liberación de micronutrientes en contacto directo con agua

Para evaluar el desempeño de las películas obtenidas como sistema activo proveedor de micronutrientes, se llevó a cabo un ensayo de liberación de los mismos poniendo a las películas en contacto directo con agua. Este ensayo representa la situación más crítica en cuanto a la liberación de micronutrientes, ya que la película se encuentra en contacto con el agua durante todo el ensayo, lo que favorece la disolución de las sales. Para una mejor comprensión del ensayo, en la Figura IV.26 se presenta un esquema de la metodología empleada. Muestras de cada película activa (1,5x1,5 cm²) se introdujeron en tubos de ensayos con la cara modificada en contacto con agua destilada (20 mL) a 30°C. A fin de evitar la evaporación del agua, se colocaron tapas en cada uno de los tubos. Posteriormente, todo el líquido dentro de los tubos fue recolectado y reemplazado por agua destilada a 1, 3 y 5 semanas a partir del inicio del ensayo, manteniendo siempre la misma muestra de película activa. El líquido extraído se analizó por Absorción Atómica (FAAS), determinando la concentración de los iones Fe, Cu y Mn. Luego de 7 semanas, no se detectó la presencia de estos iones en los líquidos extraídos y el ensayo se dio por terminado.

Una vez finalizado el ensayo de liberación de micronutrientes, las películas se secaron por convección natural a 24°C hasta peso constante. Posteriormente, la superficie de cada una de ellas se observó por SEM-EDS y se empleó el mapeo de elementos para detectar la posible presencia de hierro, cobre y manganeso remanente en cada película.

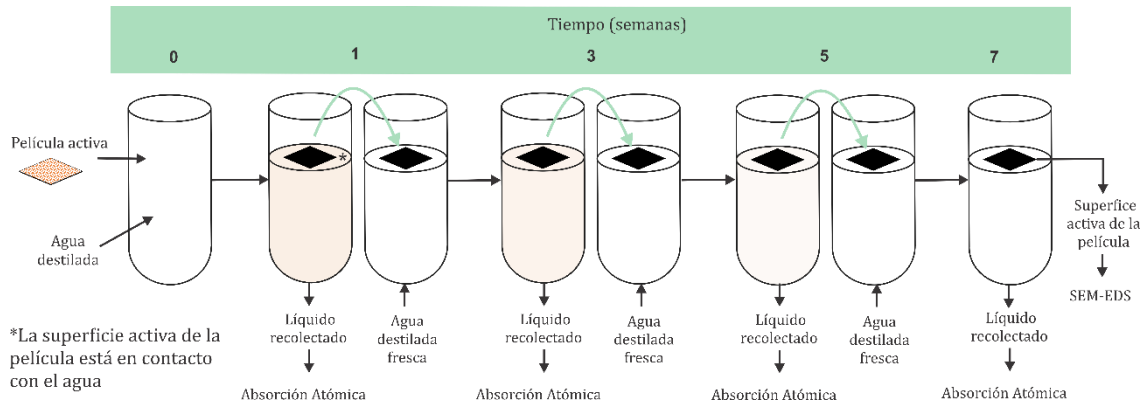


Figura VI.26. Esquema de la metodología empleada en el ensayo de liberación de micronutrientes desde las películas activas en contacto directo con agua.

En la Figura IV.27 se presenta la masa normalizada de los iones hierro, cobre y manganeso presentes en los líquidos recolectados durante el ensayo de liberación para todas las películas activas. Para extender los resultados a otras dimensiones de película, se normalizaron los valores

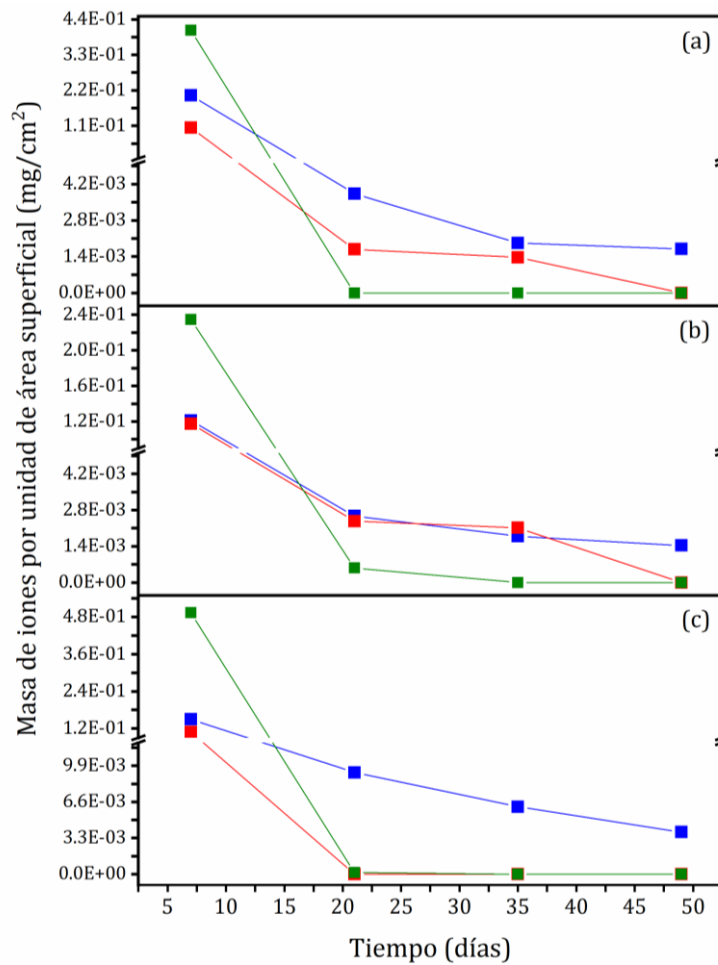


Figura IV.27. Masa de cada ion (determinada por FAAS) por unidad de área superficial en función del tiempo en el ensayo de liberación. (a) PT; (b) PZ y (c) PC.

Referencia: ■ Hierro ■ Cobre ■ Manganeso.

considerando la masa de Fe, Cu y Mn dividida por el área de la película ($2,25 \text{ cm}^2$) empleada en el ensayo. A partir de los resultados obtenidos puede observarse que una gran proporción de las sales presentes en las películas activas se libera desde la superficie de las mismas hacia el agua, en forma de iones, durante la primera semana. Estos pueden ser cristales que quedaron retenidos en los espacios huecos que quedan entre las partículas minerales al cristalizar y que no interactúan directamente con ellas, por lo que se solubilizarían primero. Luego, se liberaría la fracción restante de iones que puede encontrarse adsorbida, formando complejos con el mineral o parte de otros compuestos distintos a los sulfatos. Los resultados de la liberación de Fe desde PT-Fe y PZ-Fe muestran que este ion se encuentra en las respectivas soluciones hasta un mínimo de 35 días. Con respecto a la solubilización de cobre desde PT-Cu, PZ-Cu y PC-Cu, se puede observar que Cu está presente en todas las soluciones hasta el final del ensayo. La liberación controlada de Fe y Cu en estas muestras evidencia que no sólo las sales cristalizan sobre la película, sino que también interactúan con las partículas minerales a través de procesos de adsorción e intercambio iónico. Estas interacciones permiten que los iones sean retenidos durante más tiempo por las partículas, pero cuando se cumplen las condiciones adecuadas, pueden solubilizarse al entrar en contacto con agua. Sin embargo, la rápida liberación de Fe desde PC-Fe revela que la interacción de FeSO_4 con las partículas de carbonato de calcio es débil. El mismo comportamiento se observó para la solubilización del manganeso desde PT-Mn y PC-Mn, la cual está favorecida además por la gran solubilidad de MnSO_4 [Lide, 2005]. No obstante, la liberación de manganeso se prolonga hasta 3 semanas para PZ-Mn, aunque la masa normalizada de este ion en la solución es muy baja. Este resultado podría estar asociado a una pequeña fracción de los iones adsorbidos por la zeolita que retardaría la liberación de los mismos.

Después de los ensayos de liberación, todas las películas se secaron por convección natural a 24°C y fueron analizadas por SEM-EDS para detectar la posible presencia de sales remanentes u otros compuestos en superficie. La Figura IV.28 presenta las micrografías y mapeos de Fe, Cu, Mn, Si, O y S para las películas activas obtenidas a partir de PT. En la Figura IV.28.a se observan las partículas de talco, sin encontrar evidencia de los grandes cristales de sulfato de hierro (II) que estaban presentes en la película antes de los ensayos de liberación (Figura IV.16.a). Sin embargo, el mapeo de Fe muestra pequeñas zonas brillantes que revelan la presencia de este elemento, lo que indica que el contenido inicial de Fe no alcanzó a liberarse completamente durante las 7 semanas. Si se analiza el mapeo de S no se detecta ningún residuo de este elemento, por lo que el Fe no se encuentra en forma de sulfato. Teniendo en cuenta que los silicatos como el talco tienen grupos silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) superficiales y que el Fe reacciona con ellos [Devlin et al., 2000], el hierro detectado en el mapeo elemental podría estar formando parte de complejos de coordinación con

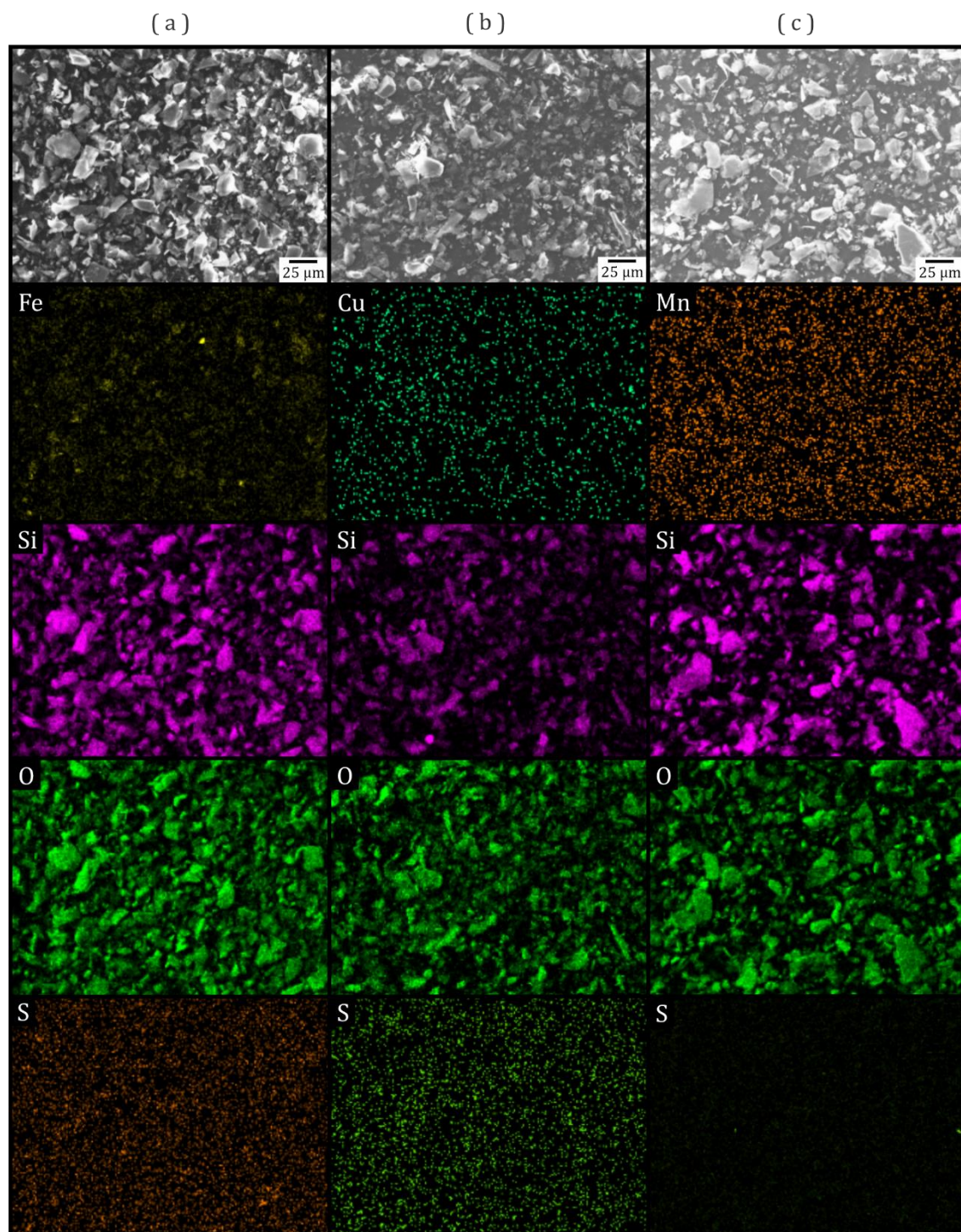


Figura IV.28. Micrográficas SEM (400x) y mapeo EDS de elementos (Fe, Cu, Mn, Si, O y S) de las películas PT después de la liberación: (a) PT-Fe, (b) PT-Cu y (c) PT-Mn.

el talco. Particularmente, estos complejos hierro-talco no son solubles en agua y quizás sea la razón por la que no se detecta la masa del ion en la solución correspondiente a la séptima semana. Por el contrario, los mapeos elementales de Cu y Mn indican que todos los iones presentes inicialmente se liberaron desde las películas correspondientes. Es importante tener en cuenta que a pesar de que se observan puntos brillantes en los mapeos de Cu y Mn, estos corresponden a

ruido y no a la detección del elemento Para PT-Cu, los iones se solubilizaron completamente en la séptima semana. Este comportamiento justificaría que se detecte masa de Cu en la solución correspondiente a los 49 días (Figura IV.27), pero que no se observe la presencia de Cu en la superficie de la película mediante SEM-EDS (Figura IV.28.b) al finalizar el ensayo. Para el caso de PT-Mn (Figura IV.28.c), la ausencia de Mn en el mapeo concuerda con los resultados de Absorción Atómica donde el ion dejó de detectarse luego de la primera semana.

Por otra parte, se observa que las partículas de talco permanecen sobre todas las películas activas después de estar en contacto con agua durante 7 semanas, como se puede apreciar a partir de la micrografía y del mapeo de Si (Figura IV.28). Este resultado es consecuencia de la buena adhesión partícula-polímero lograda por la modificación superficial de la película, como se demostró anteriormente en el ensayo de adhesión (Tabla IV.1).

Las micrografías y mapeos de elementos de Fe, Cu, Mn, Al, O y S luego de los ensayos de liberación desde las películas activas obtenidas a partir de PZ se presentan en la Figura IV.29. En PZ-Fe se detectan áreas que evidencian la presencia de hierro (Figura IV.29.a), localizadas sobre las partículas de zeolita de acuerdo con el mapeo elemental de Al. Este resultado indica que no todo el Fe pudo liberarse durante las 7 semanas; sin embargo, este ion no se detectó en la solución por Absorción Atómica al finalizar el ensayo (Figura IV.27.b). Al comparar los mapeos de Fe y S, se observa que el hierro detectado sobre la superficie de la película no se encuentra en forma de sulfato. En tal sentido, el Fe probablemente se encuentre sorbido en las partículas de zeolita o formando complejos hidróxido-ion metálico en los sitios activos de la superficie del mineral [Peric *et al.*, 2004]. Para PZ-Cu y PZ-Mn, los mapeos elementales de Cu, Mn y S muestran que se solubilizó todo el contenido de la sal presente en las respectivas películas activas (Figuras IV.29.b y IV.29.c). Si bien se detectó Cu en la solución recolectada en la séptima semana, no es posible localizarlo en la superficie de PZ-Cu, lo que indicaría que el ion se solubilizó completamente en la última semana del ensayo, como se observó previamente para PT-Cu. Por otra parte, las micrografías SEM de la Figura IV.29 muestran que las partículas de zeolita se encuentran adheridas a la superficie de todas las películas activas luego del ensayo de liberación, lo que se corrobora mediante el mapeo de Al.

En la Figura IV.30 se presentan las micrografías y mapeos de elementos obtenidos por SEM-EDS para las películas PC-Fe, PC-Cu y PC-Mn después de la liberación de las sales. En los mapeos de elementos para la película PC-Fe (Figura IV.30.a) se detecta la presencia de Fe en la superficie, aunque el mapeo de S indica que no se encuentra en la forma de sulfato. Es probable que el hierro esté formando parte de carbonato de hierro, uno de los productos de las reacciones de intercambio iónico con el carbonato de calcio [Alsaiani *et al.*, 2010]. Este compuesto tiene baja solubilidad [Sun *et al.*, 2009], por lo que se espera que permanezca adherido a la superficie de la película en lugar de disolverse en el agua. Este resultado se corresponde con la no detección de Fe en el líquido correspondiente a la liberación desde PC-Fe (Figura IV.27.c).

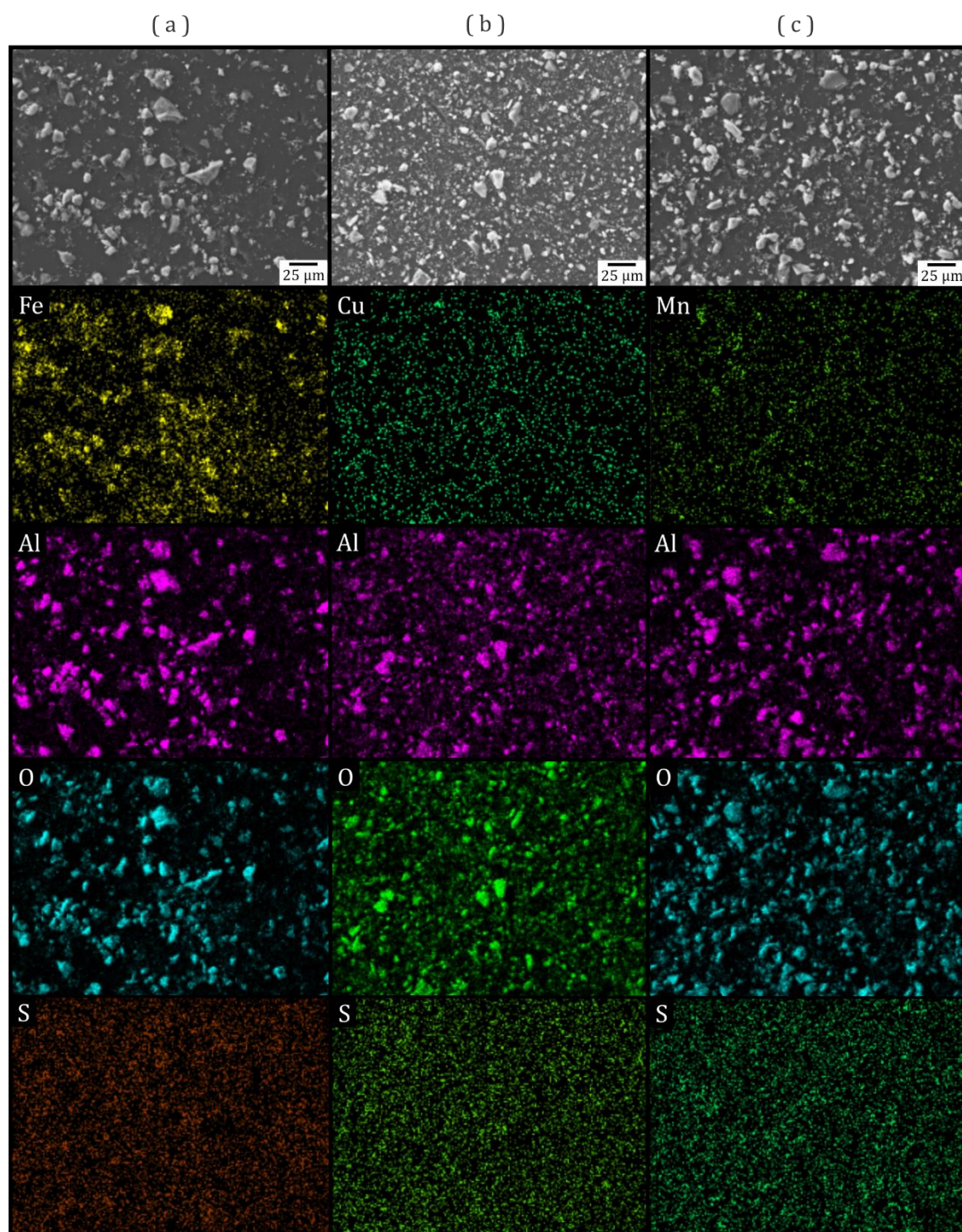


Figura IV.29. Micrográficas SEM (400x) y mapeo EDS de elementos (Fe, Cu, Mn, Al, O y S) de las películas PZ después de la liberación: (a) PZ-Fe, (b) PZ-Cu y (c) PZ-Mn.

El mapeo de Cu para PC-Cu en la Figura IV.30.b muestra que este elemento aún está presente en la superficie de la película después de los ensayos de liberación. Comparando este mapeo con el correspondiente a S y O, se puede inferir que el Cu podría formar parte del sulfato de cobre (II), así como también, de productos de reacciones de intercambio iónico y de reacciones secundarias por encontrarse en un ambiente acuoso. Entre

estos últimos pueden encontrarse, carbonato de cobre básico ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), hidróxido sulfato de cobre ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) y sulfato de calcio (II) que resultan de la reacción entre el sulfato de cobre (II) y el carbonato de calcio [Booth et al., 1997; Zhizhaev et al., 2007; Zhizhaev et al., 2014]. También comparando los mapeos elementales de Ca, S y O se verifica la presencia de CaSO_4 . A partir de Figura IV.32.c, se observa que para la película PC-Mn el manganeso se solubilizó completamente como ocurrió para PT-Mn y PZ-Mn (Figuras IV.28.c y IV.29.c). La ausencia de este elemento en el mapeo de SEM-EDS concuerda con los resultados de Absorción Atómica, donde este ion dejó de detectarse luego de la primera semana (Figura IV.27.c). Como se observó anteriormente, estos resultados corroboran que el sulfato de manganeso (II) sólo cristaliza en la superficie de la película y no participa de reacciones de intercambio con ninguna de las partículas minerales presentes en las películas modificadas.

En las micrografías para PC-Fe, PC-Cu y PC-M no se observa la presencia de huecos en todas las películas. La forma de estas marcas se corresponde con el arreglo tridimensional que se disponen las partículas de carbonato de calcio cuando entran en contacto con la película durante la modificación superficial (Figura IV.7). Adicionalmente, el mapeo de Ca revela una escasa presencia de partículas de carbonato de calcio en la superficie de todas las películas luego del ensayo de liberación (Figura IV.30). Aunque la adherencia de las partículas a la superficie de las películas es buena según el ensayo de adhesión (Tabla IV.1), este resultado podría explicarse a través del comportamiento del CaCO_3 en presencia de agua. En este sentido, la disolución de carbonato de calcio a temperatura ambiente es favorecida cuando menor es el pH de la solución con la que está en contacto [Kralj et al., 1995]. Cuando este mineral está en presencia de agua destilada con un carácter relativamente ácido (pH = 5,8) [Kulthanan et al., 2013], su solubilidad aumenta, lo que explicaría la desaparición de las partículas en las películas. Por otra parte, la superficie de PC-Mn es la más desprovista de carbonato de calcio de las tres películas activas. Esta observación podría explicarse considerando que el Mn se libera rápidamente (Figura IV.27.c) y deja al carbonato de calcio expuesto al agua destilada por más tiempo, lo que favorece su disolución temprana.

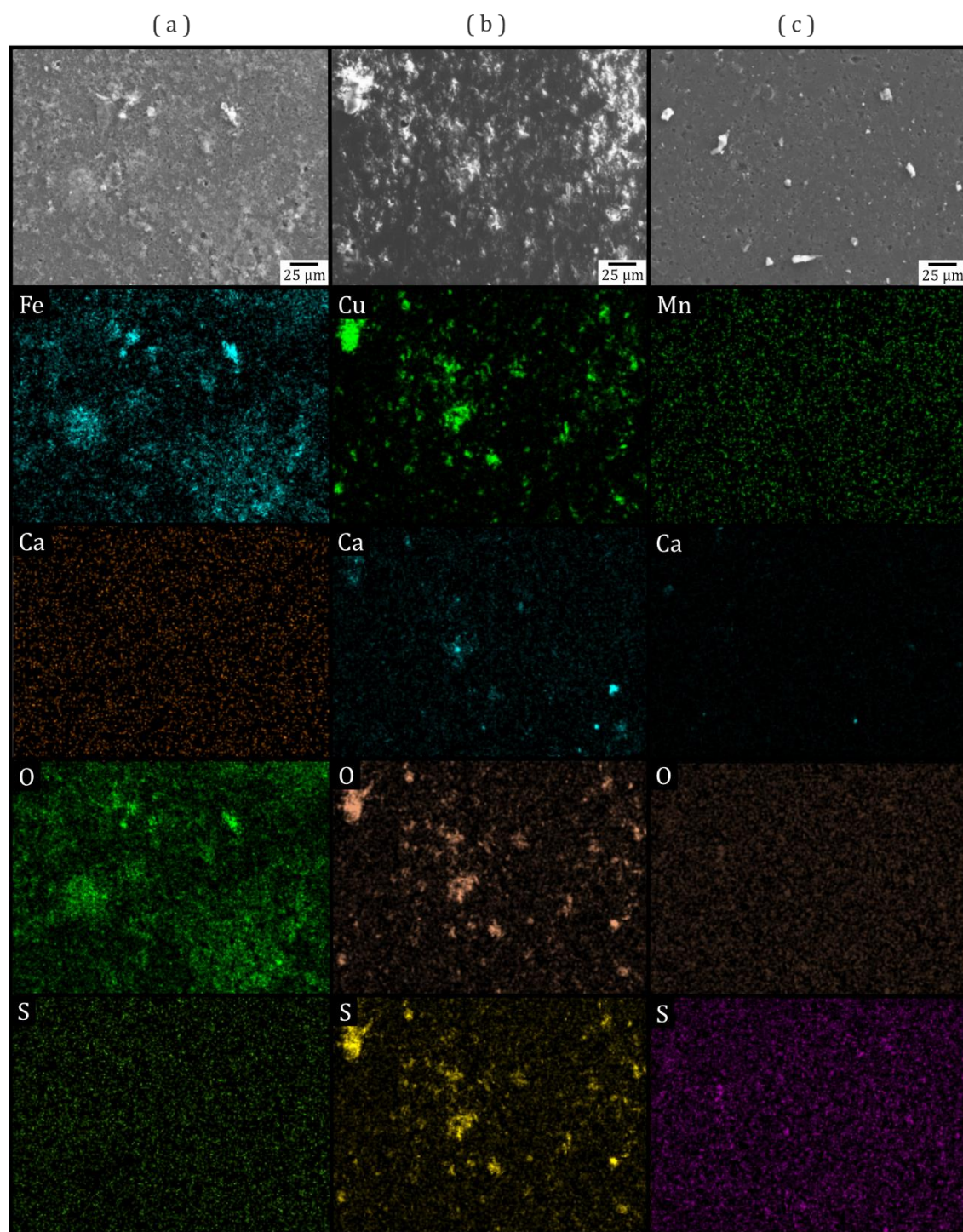


Figura IV.30. Micrografías SEM (400x) y mapeo de elementos (Fe, Cu, Mn, Ca, O y S) de las películas PC después de la liberación: (a) PC-Fe, (b) PC-Cu y (c) PC-Mn.

IV.6. Conclusiones parciales

Se seleccionaron tres tipos de partículas para los recubrimientos (talco, zeolita y carbonato de calcio), que cumplen con los requisitos de sostenibilidad y costo y según bibliografía tienen capacidad de retener los micronutrientes. De los diversos experimentos de sorción y desorción de sulfato de hierro, sulfato de cobre y sulfato de manganeso directamente sobre ellas, se

concluyó que todas las partículas tienen capacidad de sorción y desorción de las sales utilizadas como fuente de micronutrientes.

Se prepararon películas de polietileno/negro de humo por extrusión y termocompresión a escala laboratorio y se las modificó superficialmente con las tres partículas empleando un método sencillo, sin uso de solventes y de bajo costo. Las partículas minerales quedaron muy bien adheridas sobre la superficie de la película. Se incorporaron los micronutrientes por medio de atomizado de una solución concentrada de las sales solubles sobre la superficie de la película. Una parte de las sales se sorben en las partículas y la otra cristaliza en la superficie de la película modificada.

Se demostró que las películas activas tienen la capacidad de liberar a los micronutrientes (Fe, Cu y Mn) cuando se encuentran en contacto directo con agua. Se observó que el cobre se libera al menos durante 50 días, independientemente de la partícula que se utilice para soportarlo. En el caso del hierro este comportamiento se repite cuando se utilizan talco y zeolita para modificar la superficie de la película. El manganeso se libera más rápidamente entre 1 y 3 semanas, independientemente de la partícula utilizada en la película. Estas conclusiones podrían estar afectadas por el límite de detección de la técnica dado que, cuando se analiza la superficie de las películas después de los ensayos de liberación, se detectan restos de sulfato de hierro, sulfato de cobre y de productos de reacciones de intercambio iónico y/o de formación de complejos.

Respecto de la adhesión, las partículas de talco y zeolita permanecen adheridas a la película aún después de los ensayos de liberación en tanto que, el carbonato de calcio se solubiliza parcialmente al entrar en contacto con agua liberándose junto con los micronutrientes.

Por otra parte, de las tres partículas minerales estudiadas, el talco permitiría una liberación controlada más extendida en el tiempo.

Las conclusiones parciales listadas arriba permitieron validar la hipótesis de trabajo planteada y continuar el estudio a escala piloto que será presentado en los capítulos siguientes.

V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN II

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las películas activas con capacidad de liberar micronutrientes, obtenidas a escala piloto, empleando películas polietileno/negro de humo comerciales. La caracterización se llevó a cabo considerando cuatro aspectos empleando distintas combinaciones de técnicas: morfológico (SEM-EDS), estructural (XRD), térmico (DSC y TGA) y mecánico (ensayos de tracción y resistencia al punzonado y al rasgado). Se presentan y discuten, a modo de referencia, inicialmente los resultados de la caracterización de la película base comercial. Posteriormente, se analizan los correspondientes a las películas modificadas superficialmente con las partículas minerales seleccionadas. Finalmente, se presentan los resultados de los ensayos de liberación de micronutrientes sometiendo a las películas activas a ciclos continuos de evaporación y condensación en un sistema cerrado conteniendo agua, simulando las condiciones a las que estarían expuestas como mulch. Además, se evaluó la concentración de micronutrientes en el líquido a distintos tiempos utilizando Absorción Atómica y se estudió la superficie modificada de las películas después de los ensayos de liberación a partir de SEM-EDS.

V.1. Película polietileno/negro de humo comercial

Una vez verificada la factibilidad de obtener una película activa con liberación de micronutrientes se continuó con la fabricación de este material a mayor escala, para ser empleado tanto en los ensayos de degradación como en las pruebas en campo con cultivo de lechuga. Para ello se decidió trabajar con una película comercial de PE/negro de humo (M) empleada comúnmente como mulch plástico y que tiene una composición similar a la obtenida previamente.

Inicialmente, se llevó a cabo un estudio de la superficie de la película M por medio de SEM-EDS. En la Figura V.1 se presentan las micrográficas para dos magnificaciones (400x y 2000x) y el mapeo EDS multielemento sobre la misma. En las imágenes se puede observar una superficie donde hay regiones lisas y otras donde se aprecia la presencia de partículas que se encuentran dentro de la película, dando a entender que hay presencia de aditivos en el material. En el mapeo multielemento (Figura V.1.c) se detecta carbono, correspondiente al PE y al negro de humo y calcio, oxígeno, titanio y silicio que podrían indicar la presencia de otros aditivos en la película.

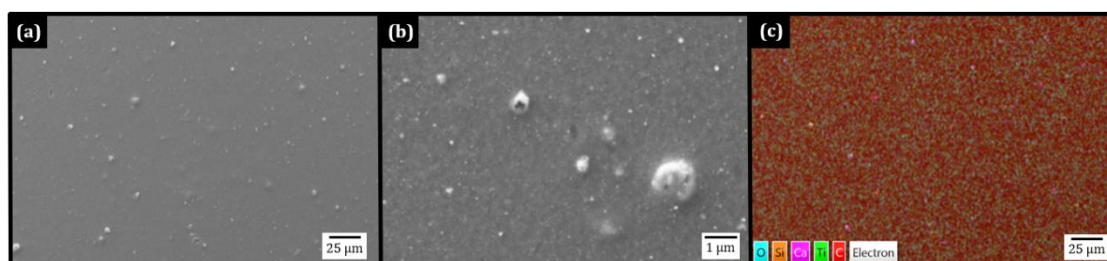


Figura V.1. Micrográficas SEM de la superficie de la película M: (a) 400x y (b) 2000x. (c) Mapeo multielemento.

Posteriormente, se realizó la caracterización estructural de la película M a partir de XRD, uno de cuyos espectros se muestra en la Figura V.2. Se distinguen los picos correspondientes al PE en 21,6°; 23,8° y 36,0° y la presencia del halo amorfo, asociado al negro de humo [Schmacke, 2010; Yun et al., 2013].

Adicionalmente, se detectan señales asociadas a otras sustancias, distintas del PE. En tal sentido, los picos en 27,5° y 54,5° indican la presencia de dióxido de titanio [Ijadpanah-Saravy et al., 2014]; los que se hallan en 29,5°; 39,4°; 43,1°; 47,0° y 48,0° corresponden a carbonato de calcio [Sancho-Tomás et al., 2014] y en 30,9° se detecta dolomita [Nash et al., 2013]. Esta información condice con lo observado en las micrografías SEM-EDS donde se detectaba la presencia de elementos como calcio, oxígeno y titanio, formando parte de aditivos que se incorporan frecuentemente en las formulaciones comerciales de base polimérica. Esto se debe a que, por un lado, permiten mejorar determinadas características del polímero (propiedades mecánicas, estabilidad térmica y a la radiación UV, permeabilidad, entre otras) y por otro, reducir los costos del material final debido a que las partículas inorgánicas suelen tener un menor precio [Esthappan et al., 2012]. Es importante destacar que no se detectó Si por rayos X y si por EDS en zonas muy puntuales, lo que habilita a suponer que el Si detectado por EDS proviene de impurezas en la superficie de la película.

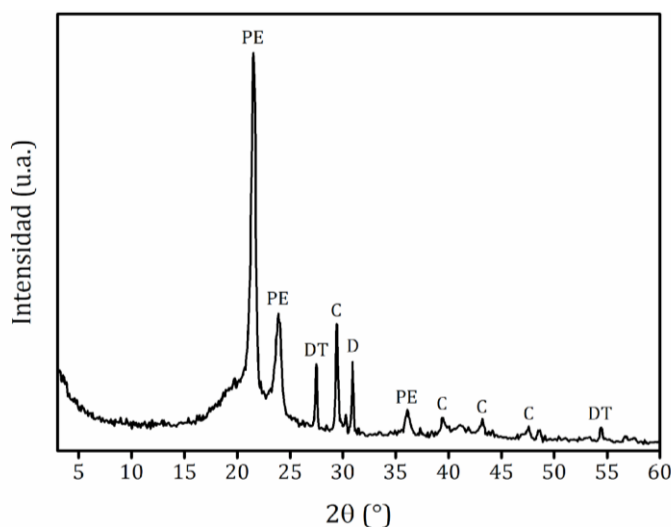


Figura V.2. Espectro XRD de la película M. Referencias: C: Carbonato de calcio; D: Dolomita; DT: Dióxido de titanio; PE: Polietileno.

Las propiedades térmicas de la película M se determinaron por medio de TGA y DSC. En la Figura V.3 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico, donde se observa la degradación del PE que ocurre alrededor de 470°C en atmósfera de nitrógeno y la descomposición del negro de humo después de 600°C en atmósfera de aire. A partir de la masa residual luego de la descomposición del PE se puede determinar que la película M contiene aproximadamente un 10% de carga. De este valor, se estima que un 7% corresponde al negro de humo ya que, posterior a su

descomposición, la masa remanente es 3%, que correspondería a las cargas inorgánicas (dióxido de titanio, carbonato de calcio y dolomita) identificadas anteriormente por medio de XRD. Además, se observa que la temperatura de degradación de la película M ($T_D^{PE}=470^\circ\text{C}$) es levemente mayor que la del PE ($T_D^{PE}=467^\circ\text{C}$). Esto indicaría que tanto el negro de humo como las cargas inorgánicas actúan como estabilizantes, retardando la descomposición térmica del PE [Mehrerjedi *et al.*, 2013].

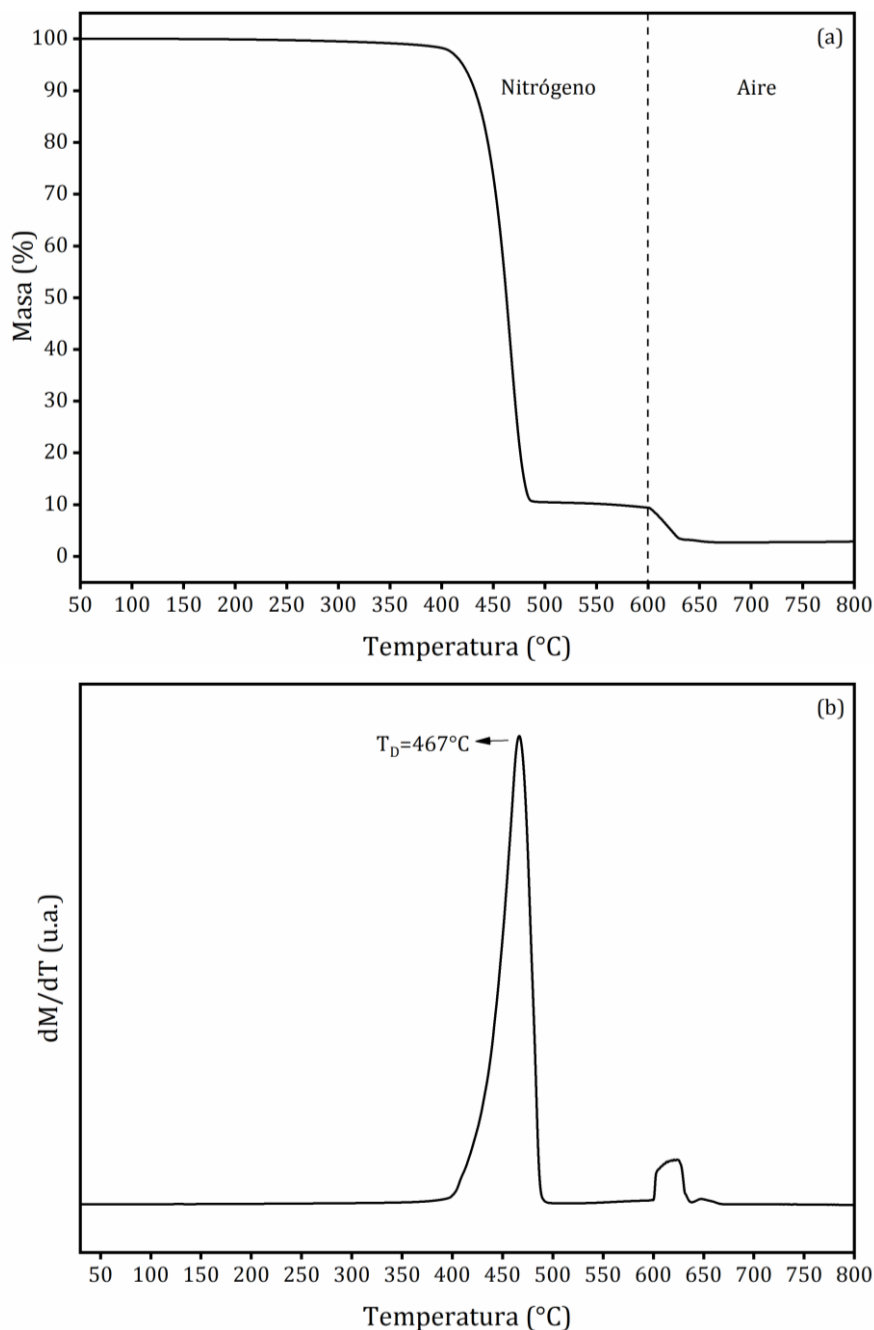


Figura V.3. a) Variación de la masa porcentual en función de la temperatura en atmósfera de nitrógeno hasta 600°C y luego en atmósfera de aire hasta 800°C para la película M. b) Derivada de la masa porcentual en función de la temperatura para la película M.

En la Figura V.4 se presentan los termogramas DSC para la fusión y cristalización de la película M. En el termograma del primer calentamiento se pueden distinguir dos poblaciones cristalinas bien diferenciadas en 110°C y 126°C, características del LLDPE [Furukawa *et al.*, 2006]. Adicionalmente, pueden identificarse un hombro en 122°C y una pequeña población cristalina alrededor de 55°C, ambas producidas por el tipo de cristalización que se produce durante el soplado de las películas [Ren *et al.*, 2019].

Para el segundo calentamiento, al igual que en la película P, se pueden identificar las dos poblaciones cristalinas características del LLDPE mencionadas anteriormente. Sin embargo, las curvas para M presentan un corrimiento hacia valores mayores tanto de la temperatura de fusión como de cristalización en comparación con la película P (Figura IV.4). En los compuestos de base poliolefínica que contienen partículas minerales, como es el caso de la película M, las cargas pueden actuar como agentes nucleantes que inducen la cristalización del polímero, incluso a bajas concentraciones. En este contexto, Wang *et al.* [2007] y Zaman *et al.* [2012] reportaron que la incorporación de carbonato de calcio a una matriz de PE produce un incremento en la temperatura

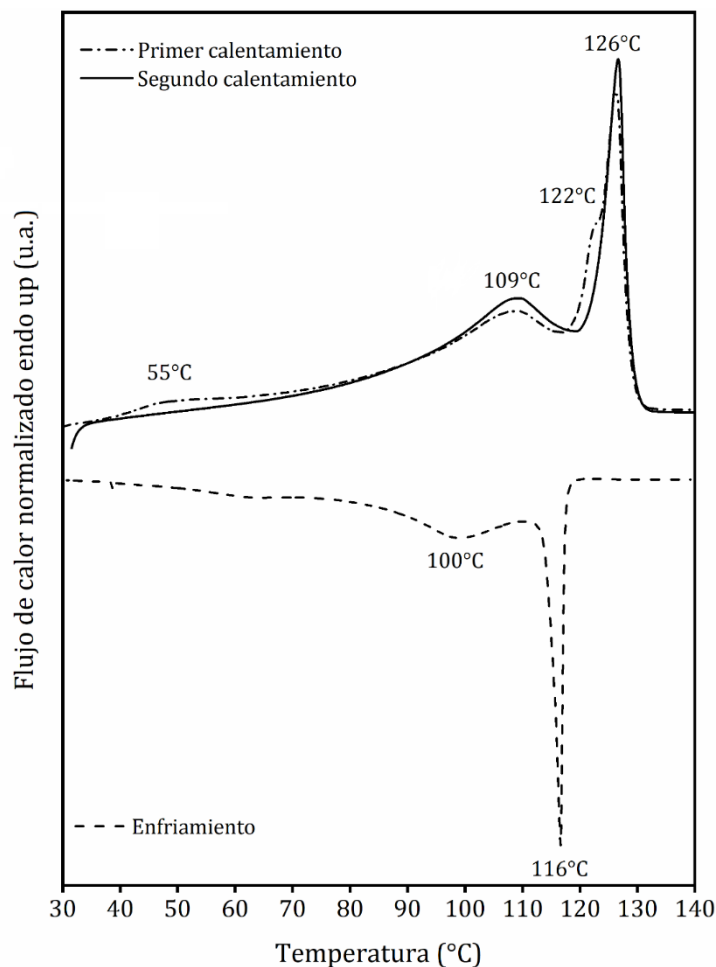


Figura V.4. Termogramas DSC de la película M, incluyendo curvas correspondientes al primer y segundo calentamiento (fusión) y al enfriamiento (cristalización) en iguales condiciones.

de cristalización. Esto se debe a que las partículas pueden limitar el movimiento de las cadenas de PE durante la cristalización desde el fundido, permitiendo que comiencen a cristalizar a temperaturas mayores. El aumento de la temperatura de fusión puede atribuirse a la cristalización del polímero a mayores temperaturas y la formación de cristales más perfectos con mayor espesor lamelar [Tao et al., 2008]. Un comportamiento similar se observa cuando se incorpora dióxido de titanio a una matriz de PE. Nguyen et al. [2013] afirman que la presencia de dióxido de titanio favorece la formación de cristales de PE termodinámicamente más estables, que tienen asociada una mayor temperatura de fusión. Por su parte, Wang y Zhang [2014] observaron que la incorporación de TiO₂, debido a su efecto nucleante, incrementa la velocidad y la temperatura de cristalización del polietileno.

Además, se determinaron las propiedades mecánicas de la película M mediante ensayos de tracción, así como también, de resistencia al punzonado y al rasgado. Los resultados obtenidos, medidos en la dirección de soplado de la película, se presentan a continuación:

- **Módulo elástico:** 234 ± 21 MPa
- **Tensión de fluencia:** $11,5 \pm 0,6$ MPa
- **Elongación a la rotura:** 636 ± 32 %
- **Resistencia al rasgado:** $13,2 \pm 1,1$ N
- **Resistencia al punzonado:** $12,7 \pm 0,5$ N

Estos valores se asemejan a los reportados en la literatura para películas comerciales de LLDPE/negro de humo [Job et al., 2016; Briassoulis y Giannoulis, 2018]. Es importante aclarar que las propiedades mecánicas de la película M no son comparables con las obtenidas para la película P (sección 1 del Capítulo IV). Esto se debe a que provienen de diferentes PE (en cuanto a peso molecular promedio, polidispersión, ramificaciones, etc.), fueron obtenidas con métodos de procesamiento distintos (termocompresión para P y soplado para M) y poseen aditivos de distinta naturaleza.

En esta sección se presentaron los resultados de la caracterización morfológica, estructural, térmica y mecánica a la que se sometió la película PE/negro de humo comercial por medio de XRD, SEM-EDS, DSC, TGA y ensayos mecánicos de tracción y de resistencia al punzonado y al rasgado. Las propiedades determinadas serán utilizadas como referencia para el estudio de la influencia de los distintos tratamientos, modificación superficial con partículas minerales e incorporación de micronutrientes, en las propiedades de la película M.

V.2. Película polietileno/negro de humo comercial modificada superficialmente

La película M se modificó superficialmente con partículas de talco, zeolita y carbonato de calcio, empleando el mismo método y condiciones operativas que en los ensayos exploratorios (ver sección 4 del Capítulo III). En tal sentido, se obtuvieron las películas que fueron denominadas MT, MZ y MC, respectivamente.

La distribución y dispersión de las partículas, la adhesión de las mismas sobre la película, así como también, la forma de la superficie se estudió por SEM-EDS. Además, se llevaron a cabo mapeos multielemento para detectar la presencia de las partículas a través de los elementos característicos de cada mineral, seleccionando Si y Mg para talco, Al y Si para zeolita y Ca y O para carbonato de calcio.

En la Figura V.5 se presentan micrografías SEM-EDS en tres magnificaciones distintas, el mapeo multielemento y elemental de Si y Mg, para la película MT. En la micrografía a 400x se observan partículas distribuidas en toda el área analizada, demostrando el buen recubrimiento alcanzado con el método de modificación empleado, al igual que se evidenció para la película P. Se detecta adicionalmente, una buena adherencia de las mismas sobre la superficie. Estas partículas son láminas muy finas, con superficies lisas y de bordes definidos como se puede apreciar en la Figura V.5.a.ii y la Figura V.5.a.iii. El mapeo multielemento y los elementales correspondientes a Si y Mg (Figura V.5.b), evidencian que las partículas sobre la superficie de la película MT corresponden a talco. Se puede apreciar la morfología tipo “blocky” característica de este mineral (Figura V.5.a.ii), donde las partículas se disponen en bloques sobre la superficie de la película [Castillo, 2010]. En el mapeo multielemento también se detecta la presencia de titanio, que como se mostró anteriormente, se debe a que la película M tiene como aditivo TiO_2 .

Las micrografías de la película MZ obtenidas a partir de SEM-EDS, se muestran en la Figura V.6. El recubrimiento de la superficie es homogéneo y las partículas se encontrarían adheridas a la superficie de la película, como se observa en la Figura V.6.a.i. Además, se detectan partículas de distintos tamaños que se acomodan espacialmente al azar. A mayores magnificaciones se puede distinguir que las partículas presentan una morfología irregular de aspecto poroso (Figuras V.6.a.ii y V.6.a.iii). Los mapeos elementales de Si y Al (Figura V.6.b) confirman que estas partículas corresponden a un aluminosilicato, como lo es la zeolita.

En la Figura V.7 se presentan las micrografías a diferentes magnificaciones, como así también, el mapeo multielemento y elemental de Ca y O para la película MC. Se observa una cobertura homogénea (Figura V.7.a.i) y buena adhesión de las partículas, como se pudo apreciar también para las películas modificadas con talco y zeolita. En la Figura V.7.a.iii se aprecia una morfología con partículas de forma cónica y bordes redondeados, donde gran parte de las mismas se disponen sobre la superficie de la película formando un arreglo tridimensional (Figura V.7.a.iii) Los mapeos

de Ca y O (Figura V.7.b) confirman que las partículas sobre la superficie corresponden a carbonato de calcio. Como se mencionó anteriormente, *Blue et al. [2017]* indican que esta morfología es característica del carbonato de calcio precipitado.

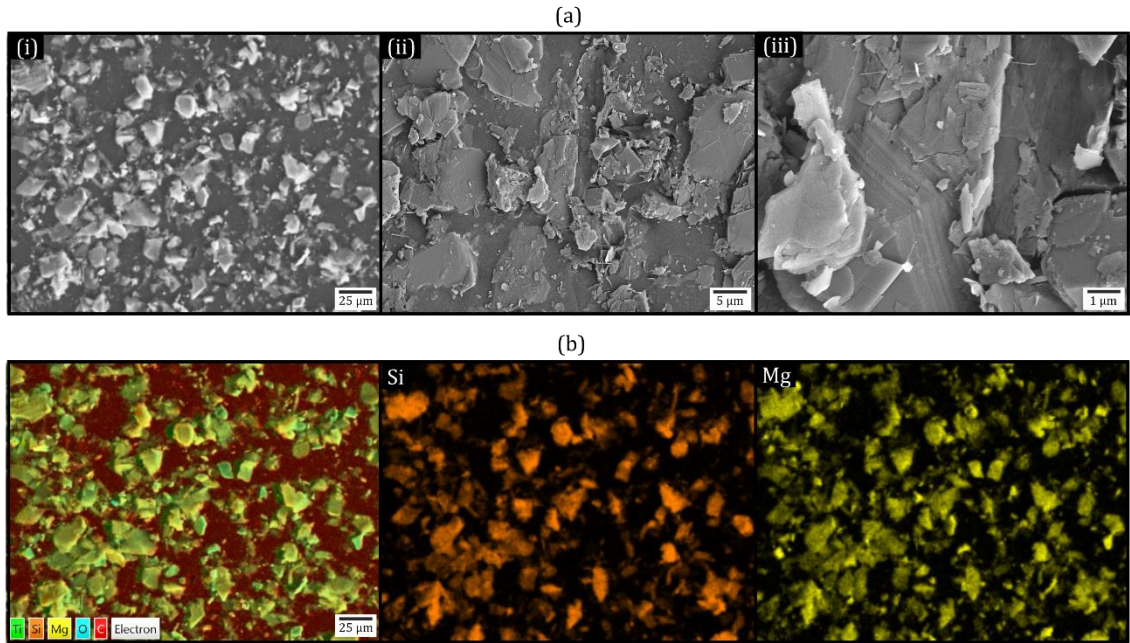


Figura V.5. Película MT. (a) Micrografías SEM a distintas magnificaciones: (i) 400x; (ii) 2000x y (iii) 10000x. (b) Mapeo multielemento (400x) y de silicio y magnesio (elementos característicos del talco), de izquierda a derecha.

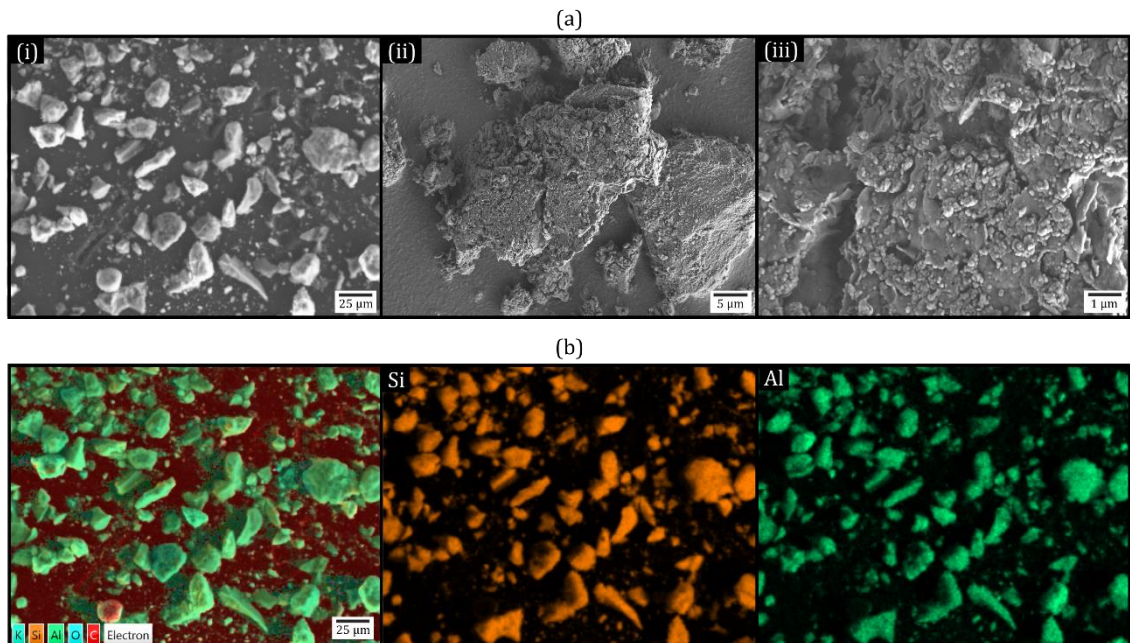


Figura V.6. Película MZ. (a) Micrografías SEM a distintas magnificaciones: (i) 400x; (ii) 2000x y (iii) 10000x. (b) Mapeo multielemento (400x) y de silicio y aluminio (elementos característicos de la zeolita), de izquierda a derecha.

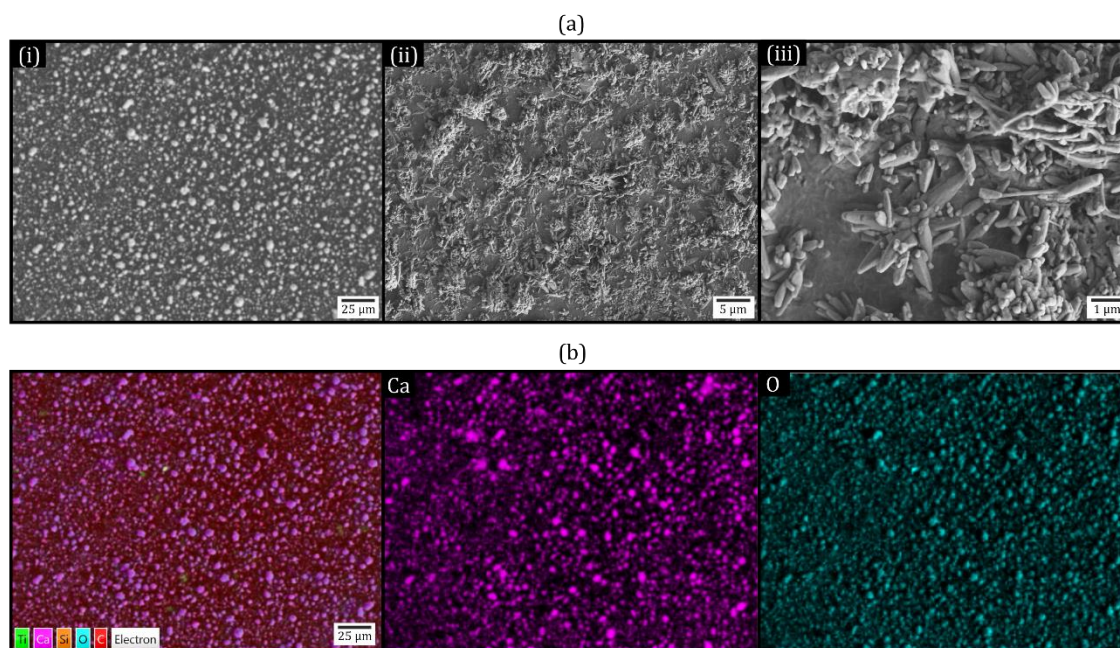


Figura V.7. Película MC. (a) Micrografías SEM a distintas magnificaciones: (i) 400x; (ii) 2000x y (iii) 10000x.

(b) Mapeo multielemento (400x) y de calcio y oxígeno (elementos característicos del carbonato de calcio), de izquierda a derecha.

La caracterización estructural de las películas MT, MZ y MC se realizó por medio de XRD. En la Figura V.8 se presentan los difractogramas obtenidos para cada una de las formulaciones. En todos los espectros se detectan los picos asociados al PE y a las cargas minerales (carbonato de calcio, dióxido de titanio y dolomita) presentes en M. Para MT, se detectan señales correspondientes al talco en $9,5^\circ$; $19,0^\circ$ y $28,6^\circ$, en tanto que el pico en $32,5^\circ$ se relaciona con la presencia de carbonato de magnesio, que es un mineral asociado en el talco empleado en esta tesis [Castillo, 2010]. Al contrario, en MZ no se pueden identificar las señales características para zeolita, esto puede estar asociado a la baja cristalinidad del mineral [Bonavetti et al., 2020] que hace compleja la detección de reflexiones características de la mordenita por medio de esta técnica. En el difractograma de la película MC se observan los picos asociados al carbonato de calcio en $29,4^\circ$; $38,0^\circ$ y $55,0^\circ$ [Sancho-Tomás et al., 2014].

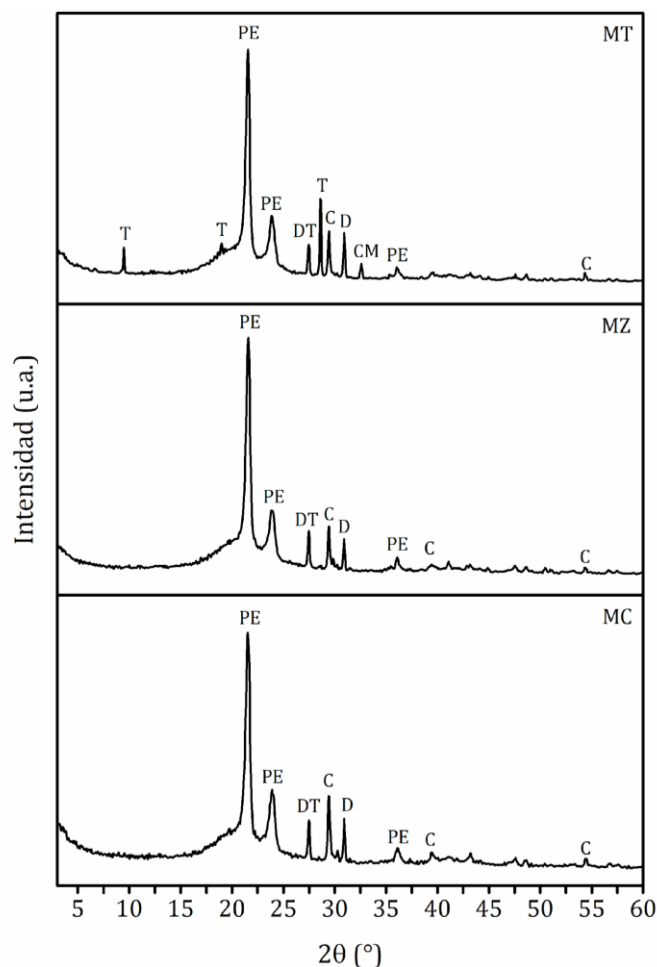


Figura V.8. Espectros XRD de las películas MT, MZ y MC. Referencia: C: Carbonato de calcio; CM: Carbonato de magnesio; DT: Dióxido de titanio; D: Dolomita PE: Polietileno; T: Talco.

Los resultados del análisis termogravimétrico para las películas M, MT, MZ y MC se muestran en la Figura V.9. En los termogramas se distingue que las películas modificadas se degradan antes que M (467°C), siendo 463°C, 441°C y 465°C las temperaturas de descomposición térmica para MT, MZ y MC, respectivamente. Este comportamiento es opuesto al que presentan las películas modificadas a partir de P (sección 2 del Capítulo IV). La diferencia en el comportamiento degradativo de las películas modificadas a partir de P y M está asociada a las cargas minerales que contiene la película comercial (carbonato de calcio y dióxido de titanio). Estas cargas interactuarían tanto con las partículas presentes en la superficie como con las moléculas de PE y las partículas de negro de humo, actuando como puntos calientes y provocando que se acelere la descomposición del polímero. Se observa que la película modificada con zeolita (MZ) se degrada antes que las que fueron modificadas con talco y carbonato de calcio (MT y MC, respectivamente), al igual que en las películas modificadas a partir de P. Esto puede deberse a que la zeolita cataliza el proceso de descomposición térmica del polietileno [Botello *et al.*, 2010]. Por otra parte, se determinó el porcentaje de partícula adherida en cada película modificada a partir del porcentaje residual a

600°C y restándole la cantidad de negro de humo y aditivos que posee la película comercial sin modificar (10% aproximadamente). En tal sentido, la concentración de partículas fue 3,3%; 5,2% y 1,9% (base polímero) para MT, MZ y MC, respectivamente. Estos valores son el doble de lo obtenido en la película P (ver sección 2 del Capítulo IV). Esta diferencia puede deberse, por un lado, a que la película comercial tenga una distribución de pesos moleculares más ancha y mayor presencia de moléculas cortas en superficie. Estas moléculas se funden más rápidamente, permitiendo que las partículas minerales se adhieran con mayor facilidad a la superficie de la película. Por otro lado, la película comercial tiene un espesor menor, por lo que es posible que haya ocurrido una mejor transferencia de calor durante el proceso de modificación.

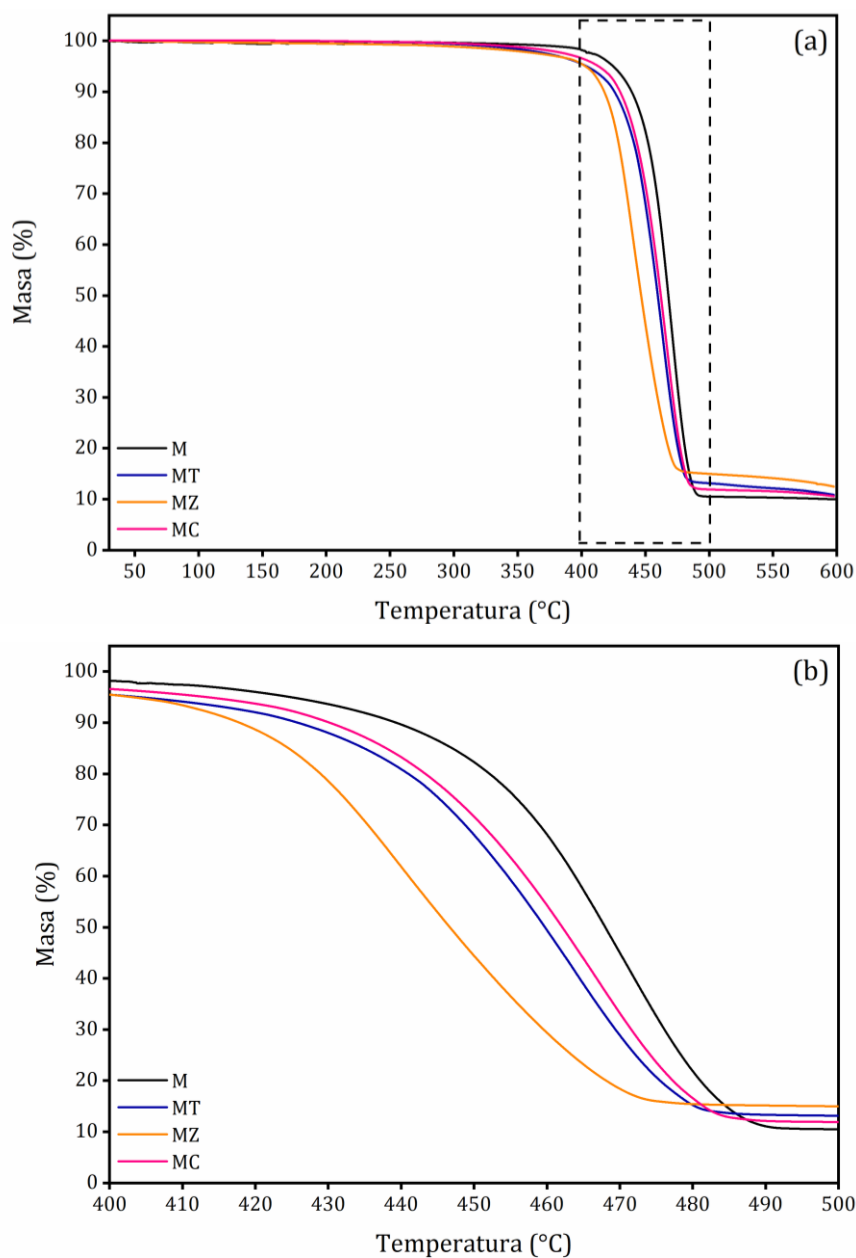


Figura V.9. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas M, MT, MZ y MC. (a) Termograma entre 30°C y 600°C. (b) Zona ampliada entre 400°C y 500°C.

Además, se estudió la influencia de la modificación superficial en las propiedades mecánicas de las películas mediante ensayos de tracción y de resistencia al punzonado. En la Tabla V.1 se presentan los valores de módulo elástico, tensión de fluencia, elongación a la rotura y resistencia al punzonado para las películas M, MT, MZ y MC. Se observa un incremento del valor promedio del módulo elástico para MZ y MC con respecto a M. Esto evidencia un cambio en la cristalinidad de la película, siendo significativamente diferente para MC. Con respecto a la tensión de fluencia, no se observan diferencias significativas entre M y las películas modificadas. Al igual que se observaba para las películas PZ y P, el valor promedio de elongación a la rotura de MZ es menor que para M.

Con respecto a la resistencia al punzonado se puede observar que la fuerza máxima que soportan las películas MT, MZ y MC es menor que M, mostrando que la modificación superficial influyó en esta propiedad. Sin embargo, a pesar de esta reducción, la resistencia al punzonado de MT, MZ y MC sigue cumpliendo con los requerimientos para películas comerciales para mulching [Job et al., 2016; Briassoulis y Giannoulis, 2018]. Adicionalmente, se puede notar que los valores de fuerza máxima para las películas modificadas son similares para las tres formulaciones. Esto indicaría que esta propiedad mecánica es independiente de la morfología y del tamaño de la partícula que se incorpore a la superficie.

En esta sección se presentaron y discutieron los resultados de la caracterización de las películas PE/negro de humo comerciales modificadas superficialmente con partículas minerales. A partir del análisis de estos resultados se muestra que las películas modificadas presentan propiedades que cumplen con los requerimientos para su uso como mulch.

Tabla V.1. Propiedades mecánicas de las películas M, MT, MZ y MC.

<i>Película</i>	<i>Módulo elástico (MPa)</i>	<i>Tensión de fluencia (MPa)</i>	<i>Elongación a la rotura (%)</i>	<i>Resistencia al punzonado. Fuerza máxima (N)</i>
M	223 ± 15 ^a	11,5 ± 0,6 ^a	608 ± 32 ^a	12,7 ± 0,5 ^a
MT	220 ± 20 ^a	10,6 ± 0,8 ^a	624 ± 25 ^a	9,8 ± 0,8 ^b
MZ	246 ± 28 ^{a,b}	11,1 ± 0,9 ^a	585 ± 42 ^a	9,8 ± 1,0 ^b
MC	278 ± 20 ^b	12,3 ± 0,9 ^a	608 ± 29 ^a	9,5 ± 0,8 ^b

Para cada columna, letras distintas representan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

V.3. Análisis de la sorción de micronutrientes sobre las películas modificadas

Para estudiar la sorción de micronutrientes sobre las películas M modificadas superficialmente, se prepararon películas activas a partir de MT, MZ y MC usando la misma metodología empleada en los ensayos exploratorios (ver sección 4 del Capítulo IV). Para ello, se incorporaron los micronutrientes (Fe, Cu y Mn) mediante el atomizado de soluciones saturadas de sales solubles (FeSO_4 , CuSO_4 y MnSO_4) sobre las películas modificadas superficialmente. Las muestras obtenidas se caracterizaron empleando SEM-EDS, XRD y TGA.

En la Figura V.10 se presentan las micrográficas y los mapeos elementales de Fe, Cu, Mn, Si y O para MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn. En las imágenes correspondientes a la película MT-Fe (Figura V.10.a) se aprecian cristales de distintos tamaños y partículas de talco distribuidos por toda la superficie. Los cristales presentan una morfología que se asemeja a la apariencia de “tierra seca”, observada previamente en las micrográficas de los ensayos exploratorios para PT-Fe (Figura IV.16.a del Capítulo IV). Los mapeos de Fe, O y S evidencian que esta cristalización in situ corresponde a FeSO_4 . En la micrografía de MT-Cu (Figura V.10.b) se distingue un cristal de gran tamaño con bordes redondeados, pequeños cristales con formas irregulares y partículas que corresponderían al talco por su morfología laminar. Los mapeos de Cu, O y S muestran que tanto el cristal grande como los pequeños irregulares dispersos alrededor de éste corresponden a CuSO_4 , en tanto que el mapeo de Si confirma la presencia de partículas de talco, incluso debajo de los cristales. En la Figura V.10.c se pueden apreciar cristales de diferentes tamaños distribuidos en la superficie de la película MT-Mn. Los cristales pequeños presentan formas redondeadas y superficies lisas, en tanto que los de mayor tamaño tienen bordes más irregulares y grietas superficiales. A partir de los mapeos elementales de Mn, O y S se corroboró que estos cristales corresponden a MnSO_4 , independientemente del tamaño de éstos.

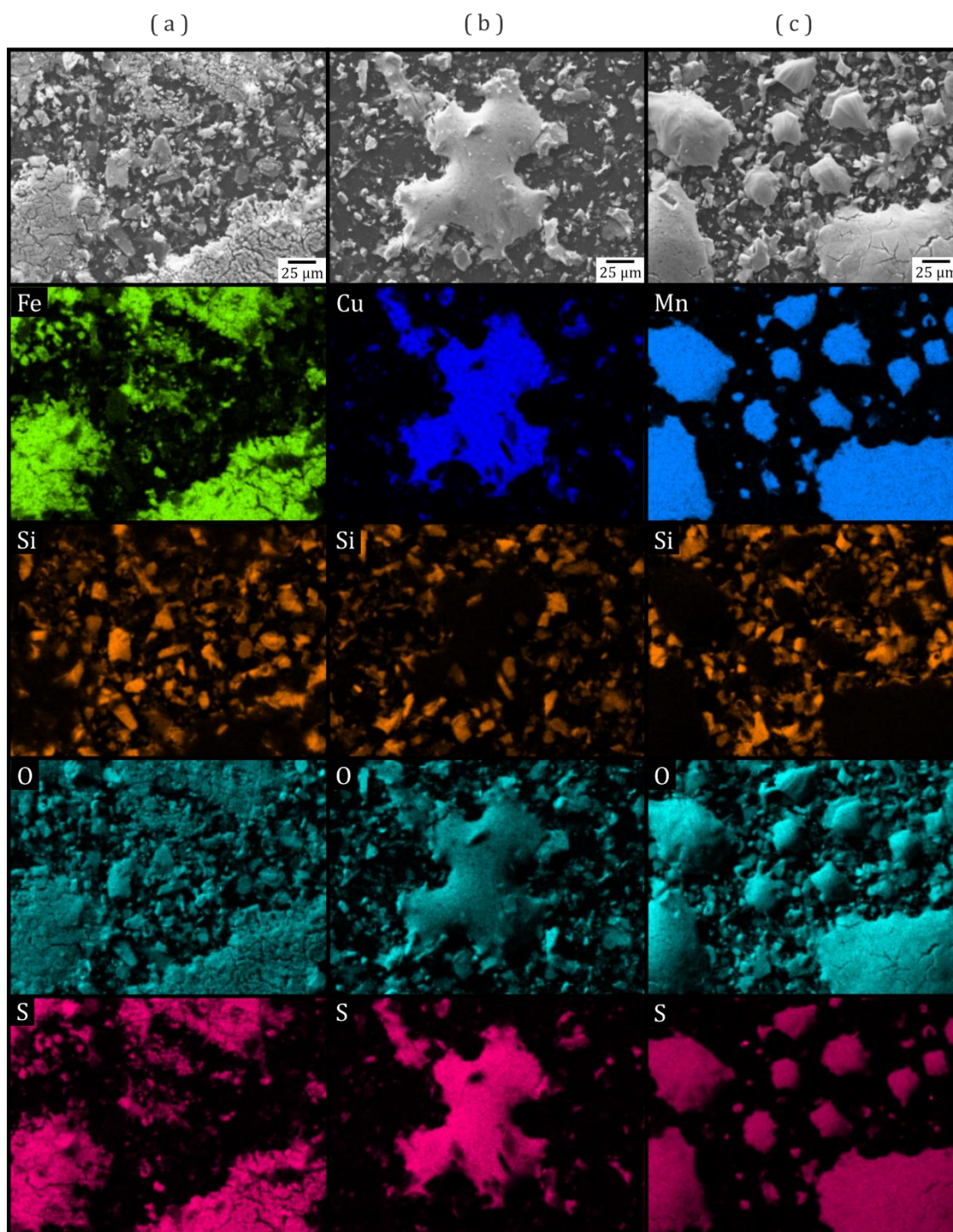


Figura V.10. Micrografías SEM (400x) y mapeo de elementos de las películas MT activas:
(a) MT-Fe, (b) MT-Cu y (c) MT-Mn.

Los resultados del análisis con SEM-EDS para las películas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn se muestran en la Figura V.11. En la micrografía correspondiente a MZ-Fe se observa una cristalización con aspecto de “tierra seca” sobre la superficie de la película (Figura V.11.a), previamente observada en la película PZ-Fe (Figura IV.17.a del Capítulo IV). Los mapeos elementales de Fe, O y S indican que estos cristales corresponden a FeSO_4 . En la Figura V.11.b se observa una cristalización de CuSO_4 a

partir de los mapeos de Cu, O y S. Estos cristales presentan forma de rama de árbol y se depositan sobre las partículas de zeolita, al igual que ocurría en PZ-Cu (Figura IV.17.b del Capítulo IV). En la película MZ-Mn (Figura V.11.c) se puede apreciar un gran cristal sobre la película y pequeños cristales que parecen haber cristalizado encima de él. El mapeo de Mn, sumado al de O y S, indican que tanto este cristal de gran tamaño como los más pequeños corresponden a MnSO_4 .

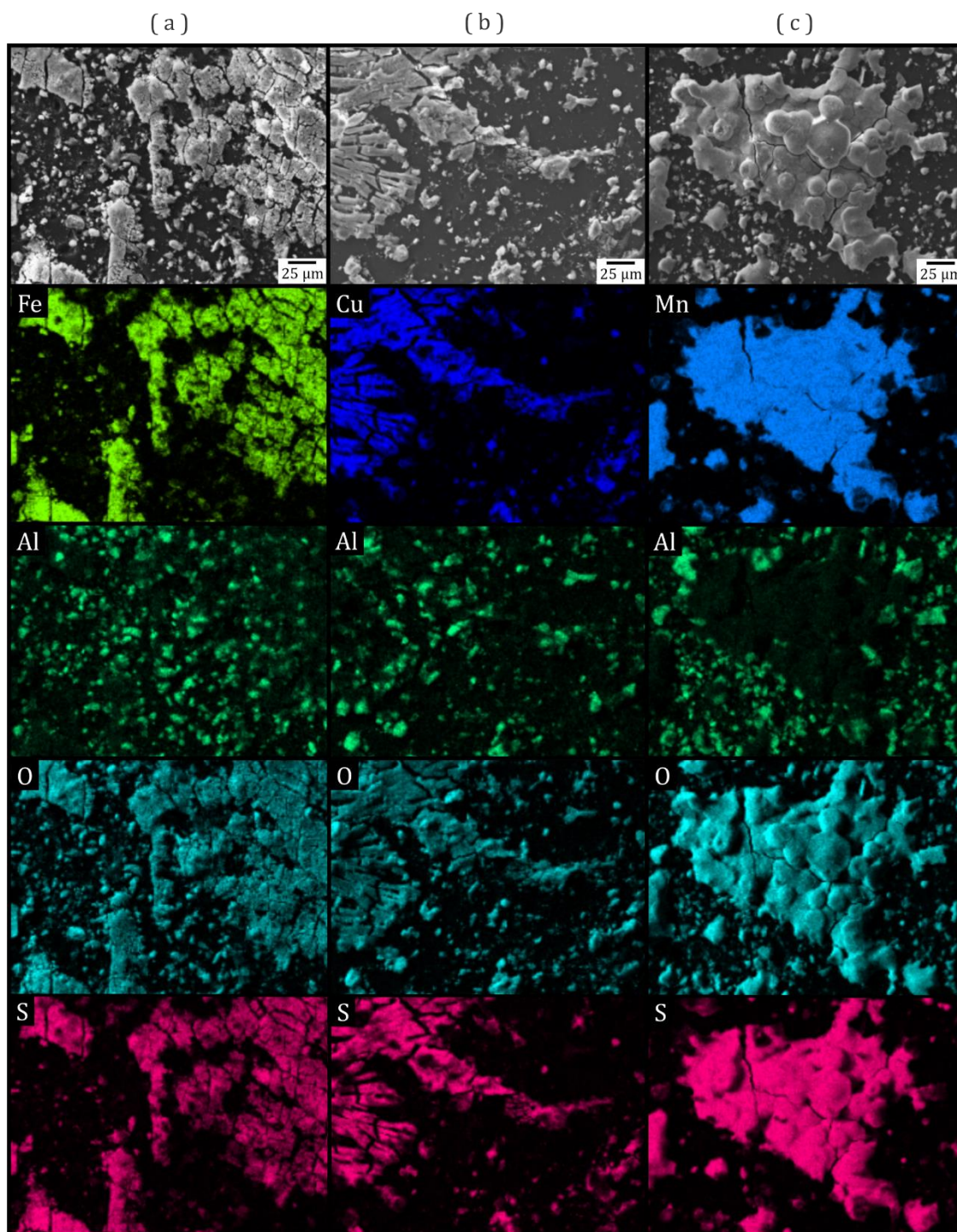


Figura V.11. Micrografías SEM (400x) y mapeo de elementos de las películas MZ activas:

(a) MZ-Fe, (b) MZ-Cu y (c) MZ-Mn.

La Figura V.12 presenta las micrografías SEM-EDS para las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn. En la Figura V.12.a correspondiente a MC-Fe se observa un cristal de gran tamaño de FeSO_4 con una superficie irregular que abarca gran parte de la imagen y algunas capas más pequeñas y finas a su alrededor. En la Figura V.12.b se observa que sobre la superficie de MC-Cu se depositaron cristales alargados que crecen en una dirección específica. Esta cristalización presenta una apariencia

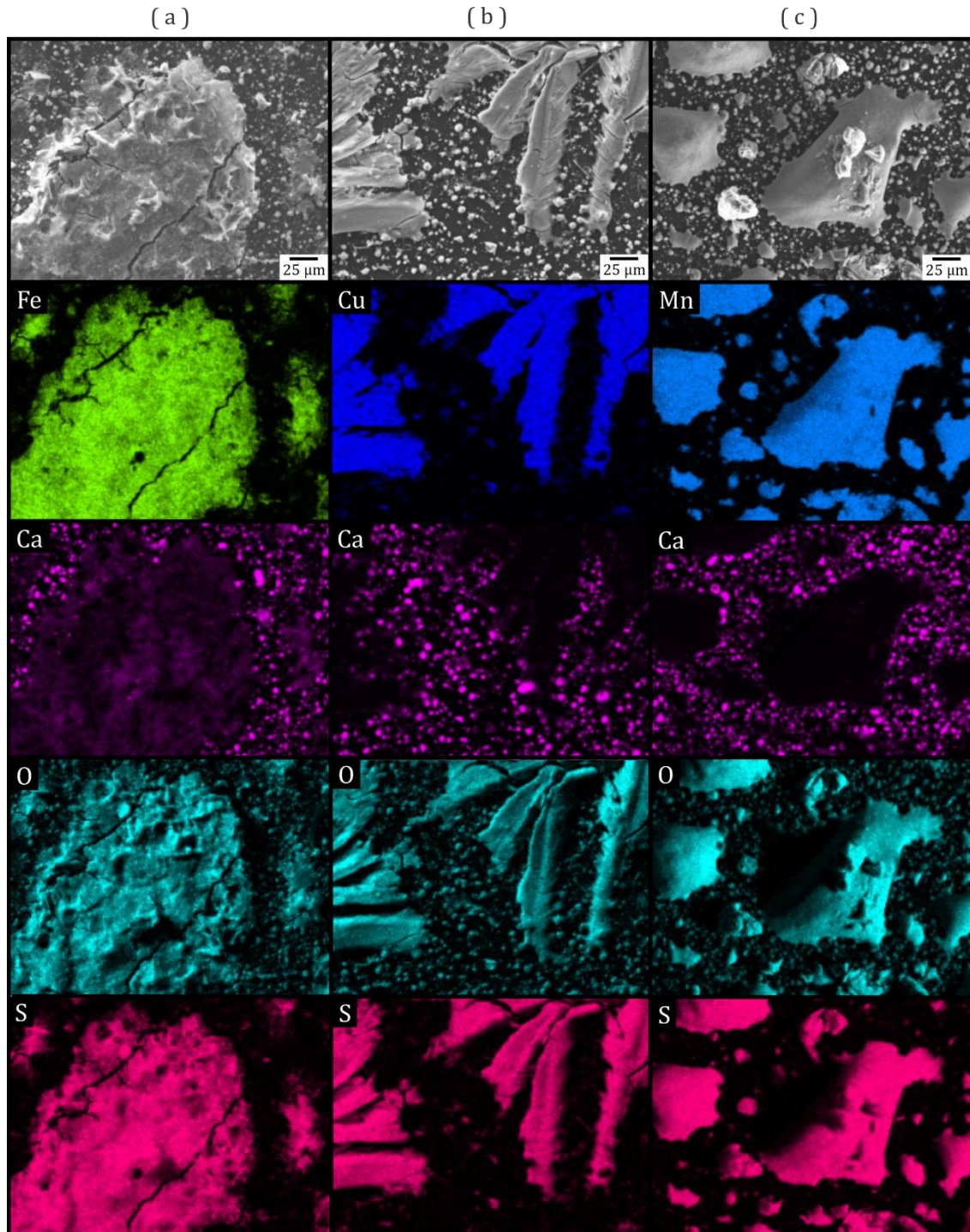


Figura V.12. Micrografías SEM (400x) y mapeo de elementos de las películas MC activas: (a) MZ-Fe, (b) MZ-Cu y (c) MZ-Mn.

similar a ramas de árbol como se observa en MZ-Cu, pero en este caso los cristales de CuSO_4 son más anchos. Los mapeos de Mn, O y S de la Figura V.12.c revelan que el sulfato de manganeso cristaliza sobre la superficie de la película en forma de cristales de grandes dimensiones con bordes redondeados y que, adicionalmente, una fracción del MnSO_4 puede cristalizar encima de ellos.

Por otra parte, las películas activas se caracterizaron por medio de XRD para complementar el estudio realizado por SEM-EDS respecto de los compuestos detectados. Para este análisis se tomaron como referencia los espectros obtenidos para FeSO_4 , CuSO_4 y MnSO_4 incluidos en la Figura IV.19 del Capítulo IV con el fin de identificar las señales características de los mismos.

Los resultados obtenidos para las películas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn se presentan en la Figura V.13. En todos los espectros se pueden distinguir las señales características de M (PE, carbonato de calcio y dióxido de titanio) y las correspondientes al talco y los minerales asociados (clorita, carbonato

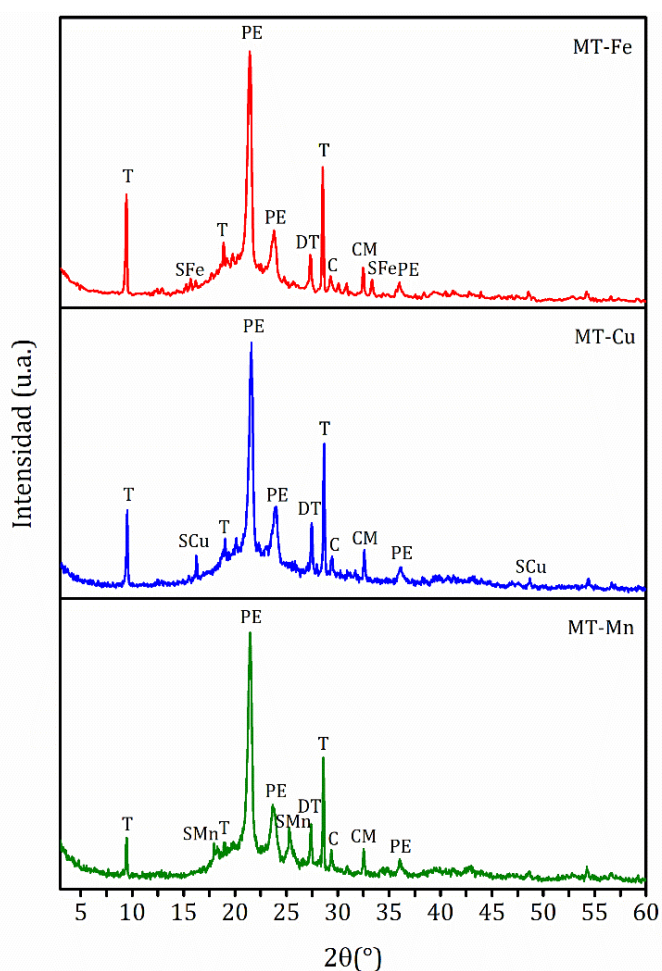


Figura V.13. Espectros XRD de las películas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn. Referencia: C: Carbonato de calcio; CM: Carbonato de magnesio; DT: Dióxido de titanio; PE: Polietileno; SCu: Sulfato de cobre; SFe: Sulfato de hierro; SMn: Sulfato de manganeso T: Talco.

de calcio, carbonato de magnesio) que se mencionaron anteriormente [Schmacke, 2010; Nash et al., 2013; Yun et al., 2013; Ijadpanah-Saravy et al., 2014; Sancho-Tomás et al., 2014]. Además, en el espectro de MT-Fe se identifican los picos correspondientes al FeSO_4 en $16,1^\circ$ y $33,0^\circ$ [Yu et al., 2017], las señales del CuSO_4 se detectan en $16,5^\circ$ y $49,0^\circ$ para MT-Cu [Bakr et al., 2017] y en el espectro de MT-Mn se pueden distinguir picos asociados al MnSO_4 en $18,0^\circ$ y $25,4^\circ$ [Kusumaningrum et al., 2018]. Estos resultados evidencian que las tres sales empleadas como fuente de los micronutrientes seleccionados cristalizaron en la superficie de las películas M modificadas superficialmente.

En la Figura V.14 se muestran los espectros XRD para las películas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn. Las señales correspondientes al PE y a los aditivos presentes en M se identifican en todos los difractogramas. Adicionalmente, se observa la presencia de un pico asociado a la mordenita alrededor de $10,0^\circ$ [Bonavetti et al., 2020] en los espectros de MZ-Fe y MZ-Cu, aunque no se detecta

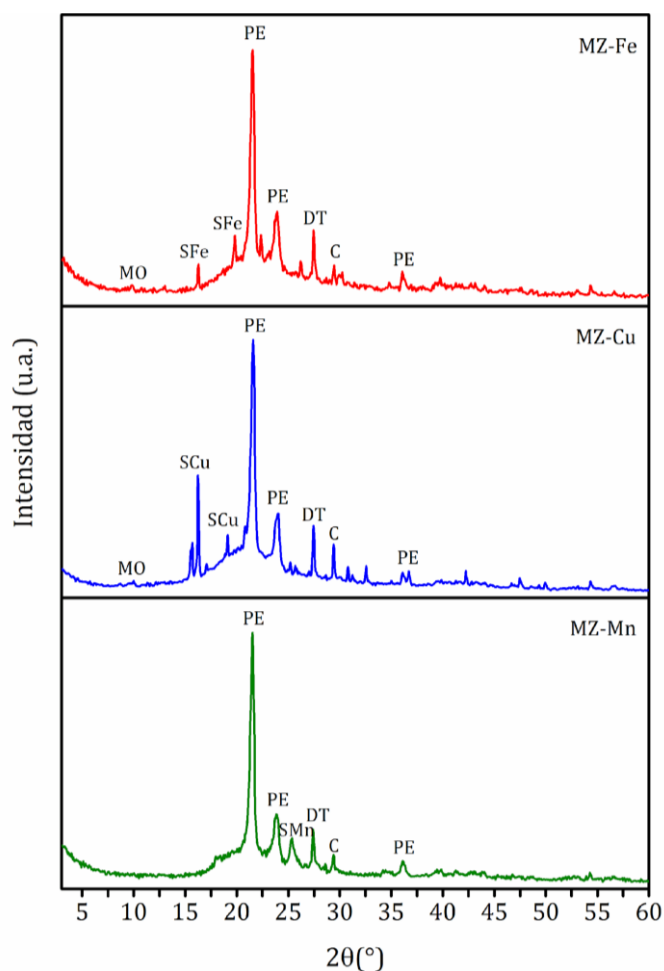


Figura V.14. Espectros XRD de las películas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn. Referencia: C: Carbonato de calcio; DT: Dióxido de titanio; MO: Mordenita; PE: Polietileno; SCu: Sulfato de cobre; SFe: Sulfato de hierro; SMn: Sulfato de manganeso.

en MZ-Mn. La ausencia de las reflexiones características de la zeolita puede deberse a que las señales son de baja intensidad y es complejo diferenciarlas del ruido o que las partículas se encuentran cubiertas por la sal y la técnica no puede detectarlas. La presencia de las sales sobre la superficie de las películas se verifica a partir de las señales en $16,1^\circ$ y $19,8^\circ$ para FeSO_4 , en $16,5^\circ$ y $18,9^\circ$ para CuSO_4 y en $25,4^\circ$ para MnSO_4 .

En la Figura V.15 se presentan los resultados de XRD de las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn. En todos los difractogramas se detectan los picos correspondientes al PE y a los aditivos presentes en la película M. Además, es posible identificar las sales solubles a través de las señales en $33,4^\circ$ para FeSO_4 ; en $16,1^\circ$ y $18,9^\circ$ para CuSO_4 y en $25,4^\circ$ y $34,8^\circ$ para MnSO_4 . Adicionalmente, en el espectro de la película MC-Fe se detecta la presencia de sulfato de calcio, lo que evidencia la ocurrencia de reacciones de intercambio iónico entre el sulfato de hierro y el carbonato de calcio [Alsaiani et al., 2010].

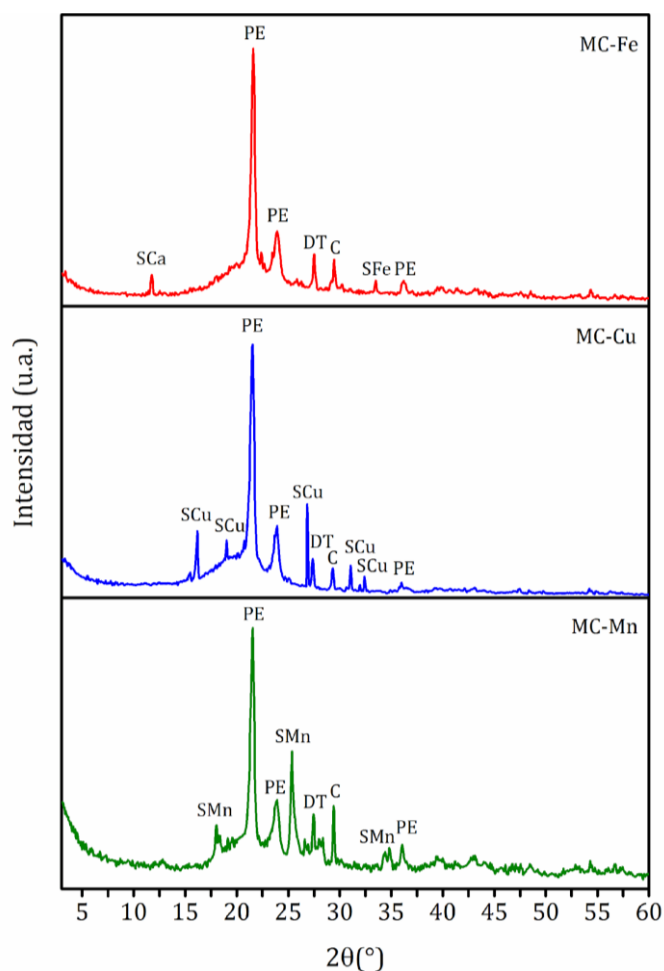


Figura V.15. Espectros XRD de las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn. Referencia: C: Carbonato de calcio; DT: Dióxido de titanio; PE: Polietileno; SCa: Sulfato de calcio; SCu: Sulfato de cobre; SFe: Sulfato de hierro; SMn: Sulfato de manganeso.

Todas las películas activas se sometieron a un análisis termogravimétrico para determinar la influencia de los micronutrientes en el comportamiento termodegradativo de las mismas. En la Figura V.16 se presentan los termogramas para las películas MT, MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn. Entre 30°C y 200°C se observa una pérdida de masa en las películas activas que no se detecta para MT. Esta caída indica la evaporación del agua adsorbida y estructural que poseen los sulfatos de hierro, cobre y manganeso. Por otra parte, puede observarse que en la película MT-Fe la descomposición del PE se produce a una menor temperatura que en MT; sin embargo, en las películas MT-Cu y MT-Mn se detecta a mayores valores. Estos resultados presentan un comportamiento opuesto al obtenido para las películas PT-Fe, PT-Cu y PT-Mn (Figura IV.23 del Capítulo IV), donde todas se degradan antes que PT. La diferencia puede deberse a la presencia de cargas minerales y diferente contenido de negro de humo en la película M.

En la Figura V.17 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico para las películas MZ, MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn. La pérdida de masa que ocurre entre 30°C y 300°C se asocia a la presencia de las sales dado que corresponde a la evaporación de agua presente en las mismas. En todas las películas activas se observa que la degradación térmica asociada al PE ocurre a temperaturas mayores que en MZ. Lo que condice con el efecto catalizador que tienen las zeolitas sobre la degradación del PE. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para las películas PZ-Fe, PZ-Cu y PZ-Mn (Figura IV.24 del Capítulo IV) se observa un comportamiento termodegradativo distinto.

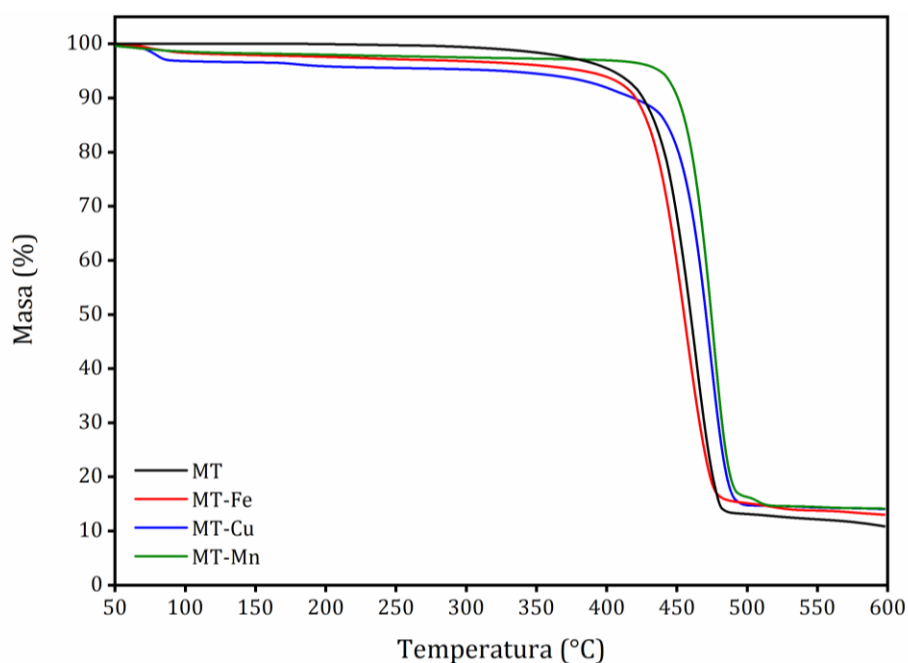


Figura V.16. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas MT, MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn en atmósfera de nitrógeno.

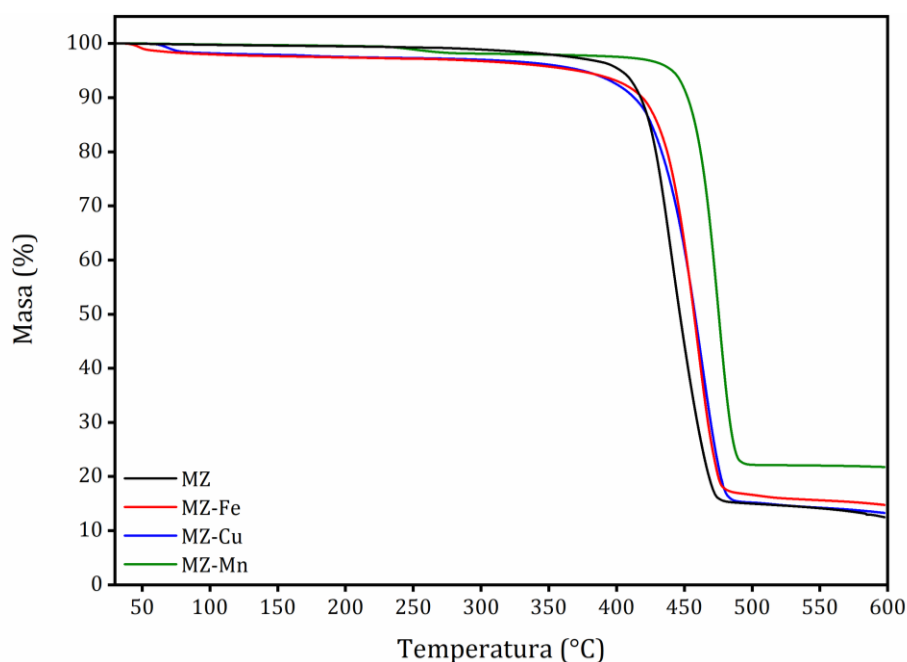


Figura V.17. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas MZ, MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn en atmósfera de nitrógeno.

Los termogramas para las películas MC, MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn se presentan en la Figura V.18. En todas las películas activas se detecta la pérdida de agua proveniente de las sales entre 30°C y 300°C, evidenciando la presencia de los micronutrientes en las mismas. Por otra parte, se observa que las películas activas se descomponen a mayores temperaturas que la película MC, al igual que el comportamiento observado en la Figura V.17. Sin embargo, el efecto de estabilizante térmico no es tan pronunciado como para las películas activas obtenidas a partir de MZ. Para estas películas se observa nuevamente un comportamiento opuesto al que se obtuvo para PC-Fe, PC-Cu y PC-Mn (Figura IV.25 del Capítulo IV).

En esta sección se presentaron los resultados de la caracterización integral de las películas activas obtenidas a partir de MT, MZ y MC que fueron atomizadas con soluciones saturadas de sulfato de hierro (II), calcio (II) y manganeso (II) para incorporarles los micronutrientes seleccionados. A través de técnicas de caracterización complementarias, como SEM-EDS, XRD y TGA, se verificó la presencia de los micronutrientes sobre la superficie de las películas.

A continuación, se presentarán los resultados de los estudios de liberación de micronutrientes desde las películas activas.

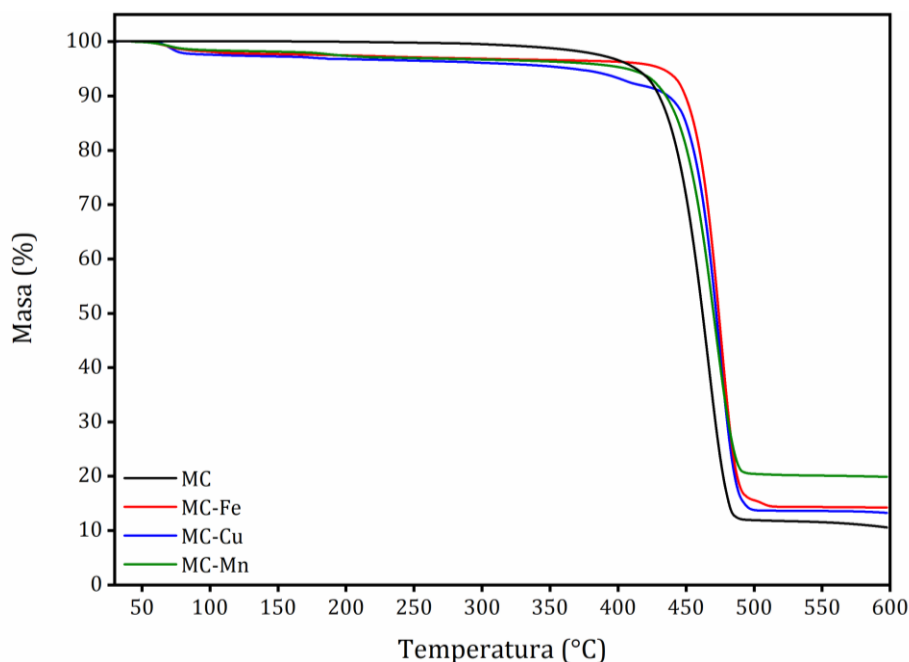


Figura V.18. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas MC, MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn en atmósfera de nitrógeno.

V.4. Análisis de la liberación de micronutrientes por ciclos continuos de evaporación/condensación

Para simular la liberación de micronutrientes bajo las condiciones de radiación UV en las cuales las películas activas se emplearán como mulch, se llevaron a cabo ensayos donde las muestras fueron sometidas a ciclos continuos de evaporación y condensación en un sistema cerrado. Muestras circulares de película activa de 7 cm de diámetro se colocaron en cajas de Petri con tapa. Las cajas se llenaron con 25 mL de agua destilada y sobre la parte interna de la tapa se colocó la película con la superficie activa enfrentando al agua, pero no estando en contacto directo con ella. Las muestras fueron expuestas a la luz solar durante 11 semanas entre los meses de febrero y abril de 2021. De esta manera, el agua destilada presente en la caja de Petri se evapora por acción de la temperatura ambiente y asciende hasta alcanzar la superficie de la película. Posteriormente, al descender la temperatura el agua condensa sobre la película, permitiendo al mismo tiempo que los micronutrientes puedan solubilizarse. Luego, las gotas de condensado formadas por agua y sal caen al líquido remanente contenido en la caja de Petri, por acción de la gravedad. Este proceso ocurre de manera cíclica durante la duración del ensayo. En la Figura V.19 se esquematiza el dispositivo utilizado para el ensayo (Figura V.19.a) y el mecanismo involucrado en la liberación de micronutrientes desde las películas activas de acuerdo con el experimento propuesto (Figura V.19.b).

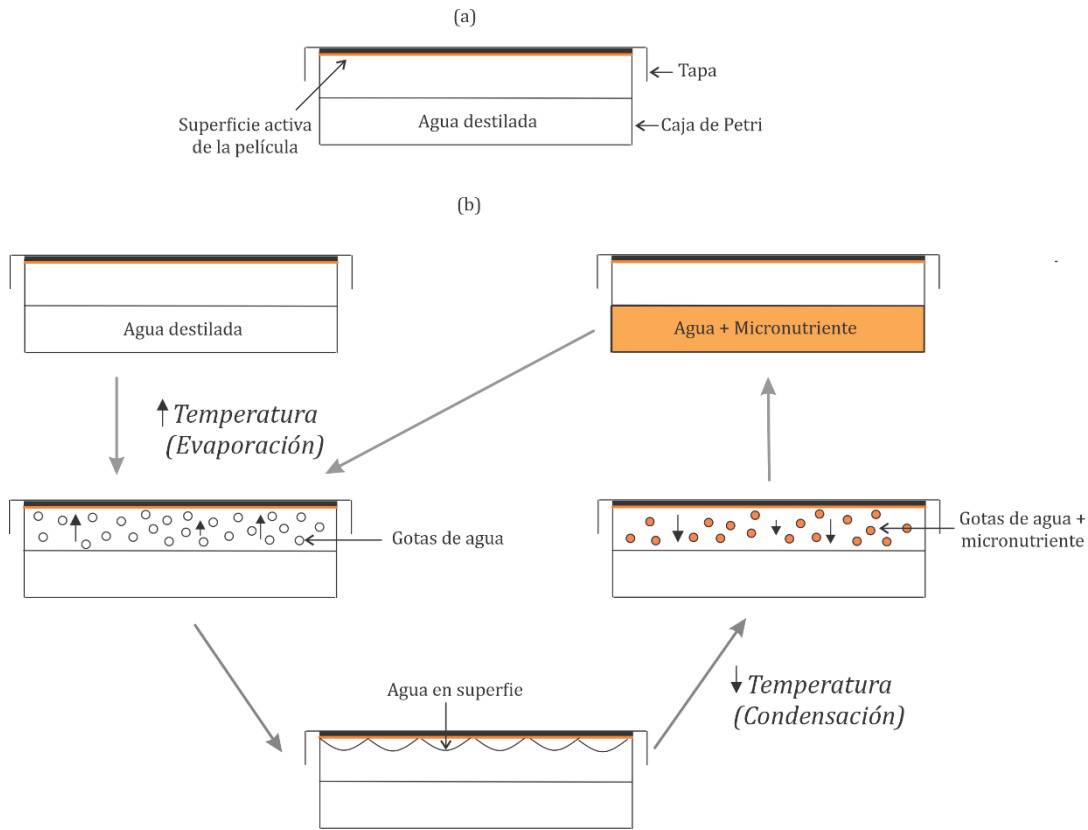


Figura V.19. (a) Esquema del dispositivo empleado en los ensayos de liberación. (b) Esquema del mecanismo involucrado en la liberación de micronutrientes desde las películas activas de acuerdo con el experimento propuesto.

El líquido contenido en las cajas de Petri se recolectó a 1, 3, 5 y 7 semanas a partir del inicio del ensayo y se reemplazó por agua destilada, sin cambiar las películas. La última recolección de líquido, luego de 11 semanas, se determinó en función del tiempo requerido para el crecimiento de la lechuga [Sublett et al., 2018] dado que es el cultivo seleccionado para realizar el ensayo de campo con las películas activas.

La concentración de iones presentes en cada uno de los líquidos recolectados a los distintos tiempos se determinó por medio de Absorción Atómica. Luego, se calculó la masa de Fe, Cu y Mn liberado y se normalizó considerando el área expuesta de la película. En la Figura V.20 se presenta la masa normalizada de iones liberada desde cada película activa en función del tiempo. Para la película MT (Figura V.20.a) se observa que la masa de iones en solución se incrementa con el tiempo de ensayo, hasta alcanzar un máximo y luego desciende. Este comportamiento se detecta en la liberación de los tres micronutrientes; sin embargo, se diferencian en el tiempo en el que se alcanza el máximo. Para la película MT-Fe, la liberación máxima se alcanzó a las 3 semanas, en el caso de MT-Cu a las 7 semanas y para MT-Mn a las 5 semanas. Al finalizar el ensayo, las soluciones correspondientes a las películas MT-Fe y MT-Mn no contenían iones disueltos, lo que indicaría que la película se lavó a partir de la séptima semana. Para MT-Cu, se detectó presencia de iones a las 11

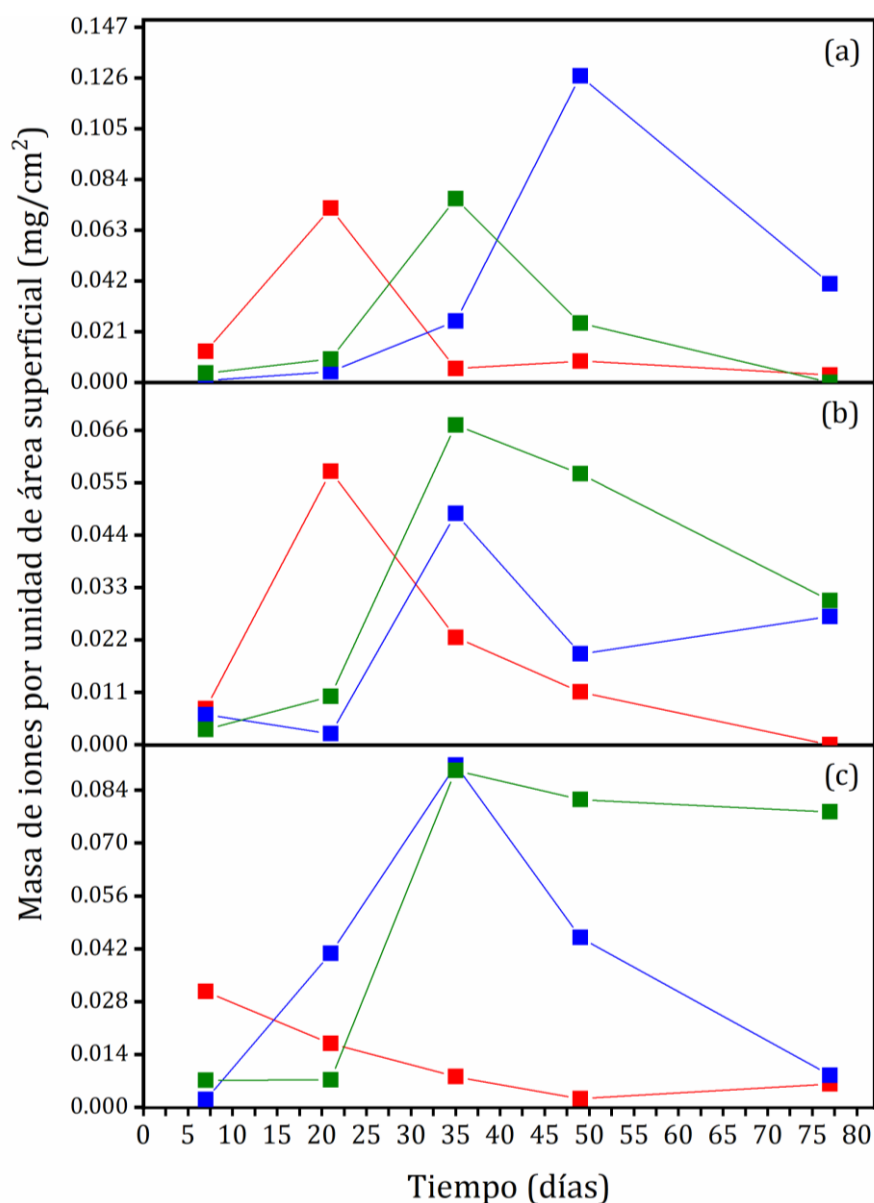


Figura V.20. Masa normalizada de iones en función del tiempo durante el ensayo de liberación.

(a) MT; (b) MZ y (c) MC. Referencia: ■ Hierro ■ Cobre ■ Manganeseo.

semanas evidenciando que se liberó Cu durante todo el tiempo de ensayo. En la Figura V.20.b se presenta la masa de iones liberados desde las películas activas MZ, presentando el mismo comportamiento que se observó para la liberación desde MT. El máximo de liberación desde las películas MZ se alcanza a las 3 semanas para Fe y a las 5 semanas para Cu y Mn. La presencia de micronutrientes en las soluciones correspondientes a MZ-Cu y MZ-Mn se detectó a las 11 semanas, evidenciando que hubo liberación durante todo el ensayo. Sin embargo, la liberación desde la película MT-Fe ocurriría hasta las 7 semanas de iniciado el ensayo, ya que entre este tiempo y 11 semanas no se detectó Fe en la solución. La masa de iones liberados a distintos tiempos desde las películas activas MC se presenta en la Figura V.20.c. Para la liberación de Fe se observa una caída gradual de la masa hasta las 7 semanas de iniciado el ensayo, habiéndose liberado muy poco ion

entre las semanas 5 y 7. La masa liberada de los iones Cu y Mn desde las películas activas MC presenta un máximo a las 5 semanas. Sin embargo, luego de este tiempo la velocidad de liberación del Cu es mucho mayor que la del Mn.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para la liberación por contacto directo con agua (Figura IV.27), podemos notar que presentan un comportamiento distinto. Como se mencionó anteriormente en este capítulo, la liberación de iones se incrementa con el tiempo hasta alcanzar un máximo para luego disminuir. Al contrario, en la liberación por contacto directo con agua, la mayoría de los iones se liberaban en la primera semana y luego la liberación disminuía monótonamente con el tiempo. Adicionalmente, es notable la diferencia que se observa para manganeso, ya que en la liberación directa no se detectaba presencia de iones a partir de la 3 semana de ensayo (evidenciando una liberación rápida y no controlada en el tiempo), al contrario de lo que se observa en la Figura V.20 donde se detecta la presencia de iones hasta al menos las 7 semanas.

Finalizados los ensayos de liberación de micronutrientes, se llevó a cabo un estudio complementario de la superficie de las películas empleadas por medio de SEM-EDS para estudiar la posible presencia de sales solubles remanentes u otros compuestos. Las películas se secaron por convección natural a temperatura ambiente (24°C). En la Figura V.21 se presentan micrografías y mapeos elementales de Fe, Cu, Mn, Si, S y O para las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn. En la superficie de MT-Fe (Figura V.21.a) se detecta sulfato de hierro remanente a partir de los mapeos de Fe, O y S. Esto evidencia que una parte del micronutriente no se solubilizó durante los ensayos de liberación, ya que a las 11 semanas no se detectó concentración de iones Fe en la solución correspondiente.

En la película MT-Cu (Figura V.21.b) se detecta la presencia del sulfato de cobre (II), aunque en menor cantidad que en MT-Fe. El mapeo elemental de Mn para la película MT-Mn demuestra que todo el manganeso fue liberado durante el ensayo (Figura V.21.c). Además, para las tres películas se puede apreciar que, a partir de los mapeos de Si y O, las partículas de talco siguen adheridas a la superficie luego del ensayo de liberación.

Los resultados del análisis superficial por SEM-EDS sobre las películas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn después del ensayo de liberación se muestran en la Figura V.22. Para la película MZ-Fe se detecta sulfato de hierro que no pudo solubilizarse, como lo evidencian los mapeos de Fe, S y O (Figura V.22.a). En las películas MZ-Cu y MZ-Mn no se observa la presencia de Cu ni Mn en los mapeos elementales correspondientes (Figura V.22.b y Figura V.22.c). Para estas dos películas activas se puede concluir que todo el micronutriente cargado inicialmente sobre la superficie se solubilizó completamente durante el ensayo de liberación. Finalmente, analizando las micrografías para las tres películas activas y sus correspondientes mapeos de Al y O, se observa que las partículas de zeolita se mantuvieron adheridas a la superficie durante todo el ensayo.

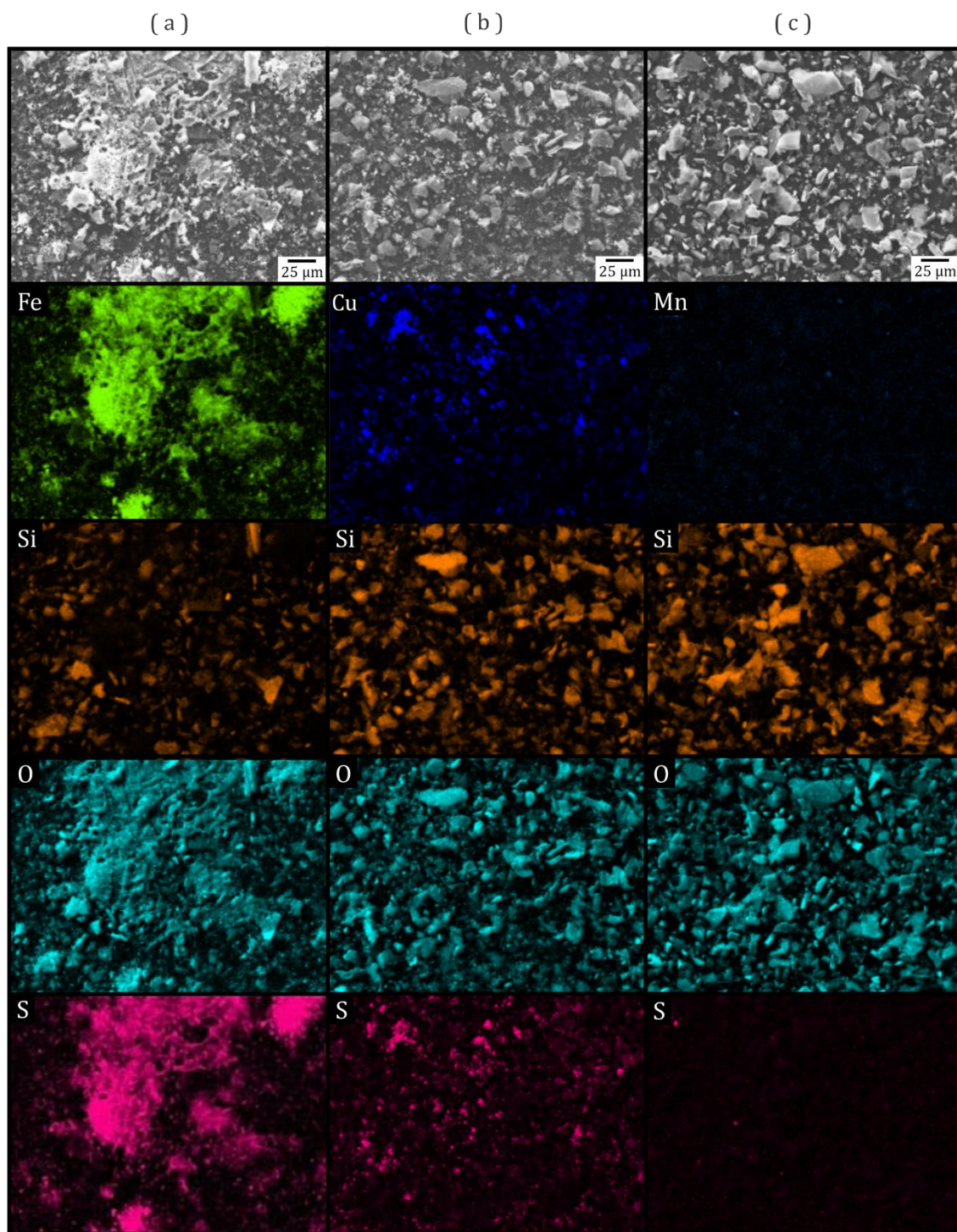


Figura V.21. Micrografías SEM (400x) y mapeo de elementos (Fe, Cu, Mn, Si, O y S) de las películas MT después de la liberación: (a) MT-Fe, (b) MT-Cu y (c) MT-Mn.

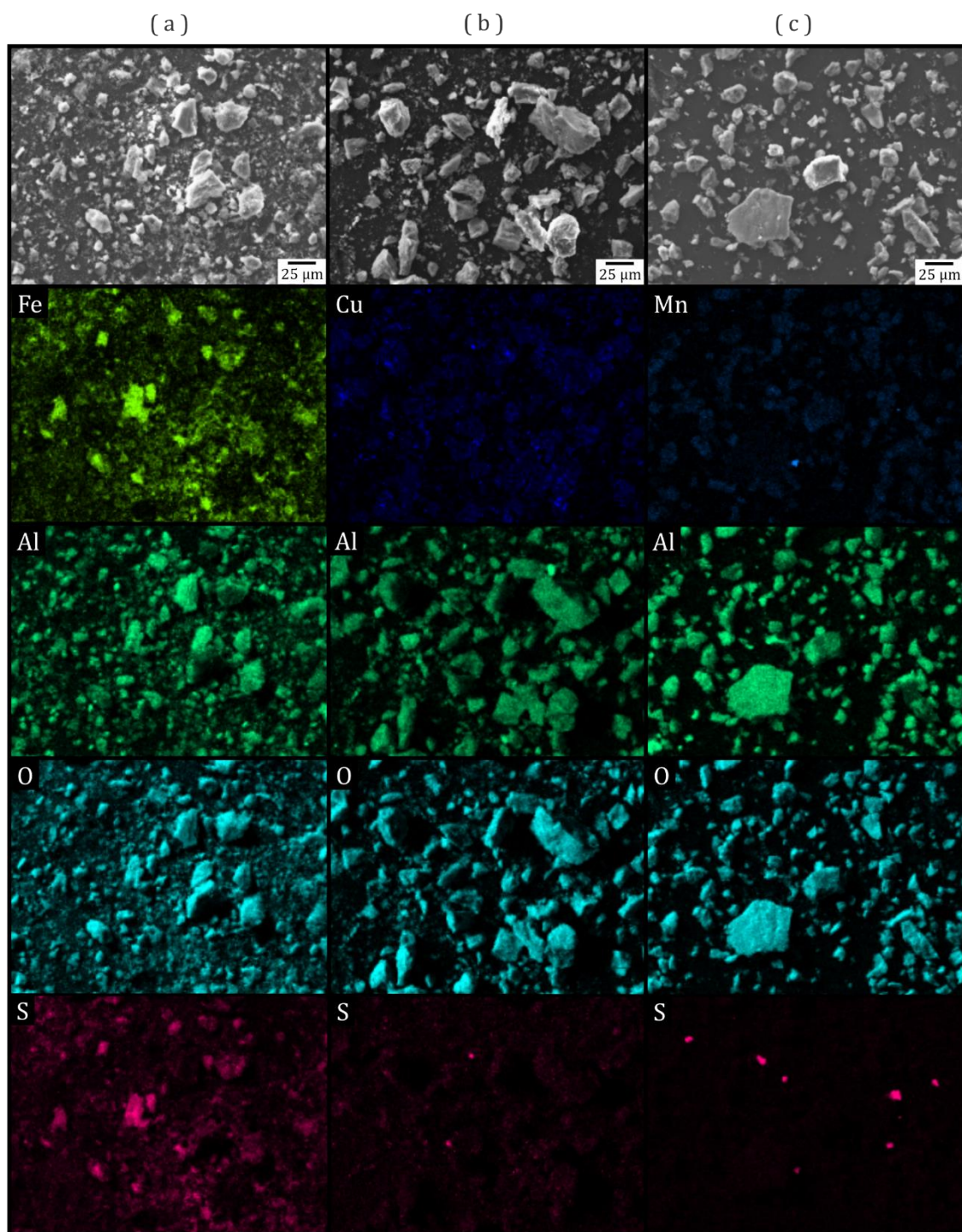


Figura V.22. Micrografías SEM (400x) y mapeo de elementos (Fe, Cu, Mn, Al, O y S) de las películas MZ después de la liberación: (a) MZ-Fe, (b) MZ-Cu y (c) MZ-Mn.

En la Figura V.23 se presentan las micrografías y los mapeos elementales de la superficie de las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn después de la liberación de micronutrientes. Analizando las imágenes de MC-Fe (Figura V.23.a) se observa un gran remanente de sulfato de hierro sobre la superficie, que condice con lo observado en la Figura V.20, donde la masa liberada es mucho menor comparada con las otras películas. Por otra parte, en el mapeo de Ca para esta muestra se detectan

cristales que no corresponden al carbonato de calcio ya que no presentan morfologías comunes para este mineral de acuerdo a lo reportado por otros autores [Blue et al., 2017]. Si se compara además con el mapeo de S y O podría inferirse que estos cristales corresponden a sulfato de calcio, producto de las reacciones de intercambio iónico que pueden ocurrir entre el sulfato de hierro y el carbonato de calcio [Alsaiani et al., 2010]. En la Figura V.23.b se observa que la película MC-Cu contiene una baja concentración de Cu, evidenciando que gran cantidad del CuSO_4 se solubilizó durante el ensayo de liberación (Figura V.20). Por otra parte, los mapeos elementales de Ca y S indican la presencia de CaSO_4 sobre la superficie de esta película. El sulfato de calcio se origina a partir de reacciones de intercambio iónico cuando se ponen en contacto carbonato de calcio y CuSO_4 [Booth et al., 1997; Zhizhaev et al., 2007; Zhizhaev et al., 2014]. Adicionalmente, las partículas asociadas a CaSO_4 presentan una morfología acicular, característica de este mineral [Safe et al., 2016]. Para la película MC-Mn (Figura V.23.c), se observa una pequeña cantidad remanente sobre la superficie que corresponde a MnSO_4 de acuerdo con los mapeos elementales de Mn, S y O.

Los mapeos de Ca y O para las películas activas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn evidencian que gran cantidad de las partículas de carbonato de calcio adheridas a la superficie de éstas se desprendieron durante el ensayo de liberación. Como se mencionó en la sección 4 del Capítulo IV, este resultado está asociado al comportamiento del carbonato de calcio en presencia de medios con pH ácido. La disolución de este mineral a temperatura ambiente es favorecida cuando menor es el pH de la solución con la que está en contacto [Kralj et al., 1995]. Teniendo en cuenta que el agua destilada que se usó para los ensayos de liberación posee un carácter relativamente ácido (pH = 5,8), tal como reportan otros autores [Kulthanan et al., 2013], la solubilidad del carbonato de calcio aumenta en presencia del agua destilada.

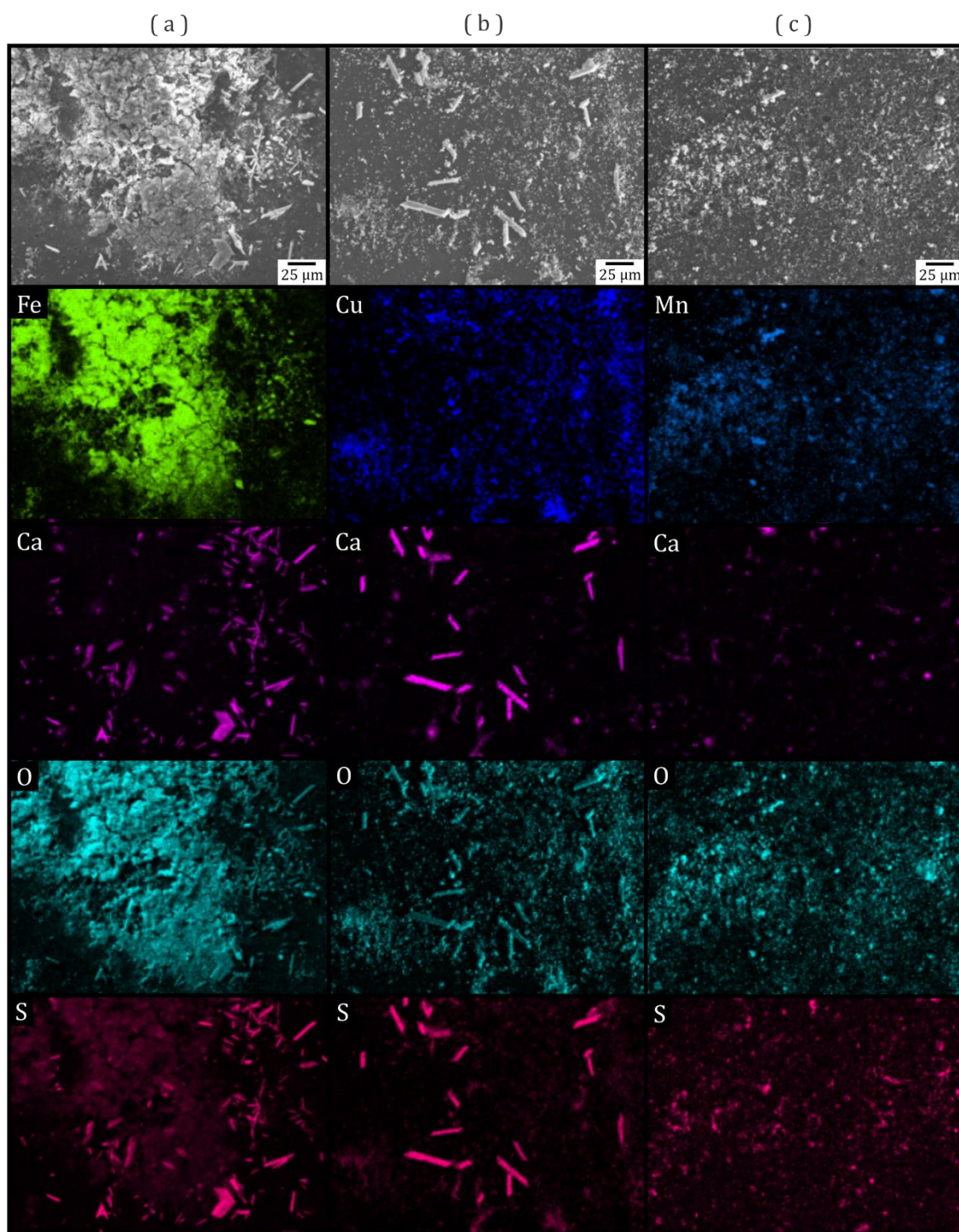


Figura V.23. Micrografías SEM (400x) y mapeo de elementos (Fe, Cu, Mn, Ca, O y S) de las películas MC después de la liberación: (a) MC-Fe (b) MC-Cu (c) MC-Mn.

V.5. Conclusiones parciales

El método de modificación superficial se aplicó exitosamente a escala piloto sobre películas comerciales de polietileno/negro de humo, utilizando las mismas partículas minerales que en el estudio a escala laboratorio. Las partículas se adhieren y permanecen unidas a la superficie

independientemente del mineral usado. Las propiedades térmicas y mecánicas de las películas no se vieron afectadas por el tratamiento de modificación superficial. Las mismas cumplen con los requerimientos para el uso de películas como mulch, permitiendo tanto la colocación manual como automática en campo.

Se incorporaron los micronutrientes por atomizado directo de soluciones saturadas de sales solubles sobre la superficie de las películas. Las sales se sorbieron y cristalizaron sobre la superficie de las películas modificadas generando películas activas. Posteriormente, las películas activas se sometieron a ensayos de liberación de micronutrientes para simular las condiciones a las que estarán expuestas como mulch. Para ello, se sometieron a ciclos continuos de evaporación y condensación en un sistema cerrado conteniendo agua. Los micronutrientes Fe, Cu y Mn se liberaron de forma controlada, durante al menos 11 semanas. Las concentraciones máximas de micronutrientes liberados se obtuvieron entre los 20 y 50 días de ensayo. Al finalizar el ensayo (11 semanas), las películas aún contienen sulfato de hierro, sulfato de cobre y en menor medida, sulfato de manganeso. Asimismo, sobre las mismas se detectaron productos de reacciones de intercambio iónico como carbonato de cobre y sulfato de calcio. Las partículas de talco y de zeolita se mantienen adheridas luego del ensayo. Sin embargo, se detectó el desprendimiento y/o solubilización de gran cantidad de las partículas de carbonato de calcio.

Este ensayo demuestra que todas las partículas permiten la liberación controlada de micronutrientes en el tiempo, diferenciándose en el tiempo donde se alcanzaría la liberación máxima de los mismos. Es importante remarcar, que al igual que en los experimentos a escala laboratorio, las películas modificadas superficialmente con talco tuvieron la mejor performance de liberación de micronutrientes.

VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN III

En este capítulo se analiza comparativamente el comportamiento degradativo de las películas de polietileno/negro de humo que se emplean como mulch comercial y las películas activas desarrolladas en el marco de esta tesis. Se estudió el comportamiento en dos escenarios distintos: exposición directa a la intemperie y envejecimiento acelerado. Para todas las muestras se llevaron a cabo análisis comparativos de las propiedades térmicas y mecánicas, antes y después de la exposición a cada escenario.

VI.1. Exposición directa a la intemperie

VI.1.1. Metodología

Con el fin de analizar el comportamiento de las películas bajo condiciones reales a las que estarán expuestas como mulch, se llevaron a cabo ensayos de exposición directa a la intemperie. En tal sentido, especímenes de una película comercial de polietileno/negro de humo (M) y las películas activas obtenidas a partir de ella con la metodología propuesta en esta tesis fueron sometidas a la intemperie en la ciudad de Bahía Blanca, Argentina (-38,7167°, -62,2833°). Se estudió la influencia de la radiación UV sobre la estabilidad térmica y mecánica de cada película.

Para este ensayo se tomaron muestras cuadradas (12x12cm²) de M y de las películas activas que se fijaron sobre una base horizontal, exponiendo de forma directa la superficie que no está modificada a la intemperie. Esta disposición se debe a que, en la aplicación real, la superficie activa debe quedar hacia el interior para liberar los micronutrientes al suelo. El ensayo se llevó a cabo durante 180 días (30 de diciembre de 2019 al 30 junio de 2020) para evaluar la influencia de los factores ambientales en distintas estaciones climáticas sobre el comportamiento a la degradación de las películas, comprendiendo los periodos más severos (verano e invierno). La duración del ensayo se determinó en función del tiempo promedio que el mulch plástico es empleado para diferentes cultivos [Steinmetz et al., 2016]. Se recolectaron muestras a 1, 3 y 6 meses a partir del inicio de la exposición a la intemperie. En la Tabla VI.1 se presentan las condiciones ambientales tales como temperatura mínima/máxima diaria, humedad relativa, precipitación total, velocidad del viento y radiación solar durante toda la exposición a la intemperie.

El efecto de la modificación superficial y de los micronutrientes en el comportamiento degradativo se analiza comparando la película M con las películas activas sometidas a la exposición directa a la intemperie. En tal sentido, se realizó un registro fotográfico para evaluar visualmente posibles cambios en las películas debido a la exposición, se determinaron las propiedades térmicas mediante DSC y TGA para detectar variaciones en el comportamiento de fusión y en la temperatura de degradación y se midieron las propiedades mecánicas a través de ensayos de tracción según la norma ASTM D882 y de resistencia al punzonado según la norma ASTM D2582.

Tabla VI.1. Condiciones ambientales promedio a las que se sometieron todas las muestras durante la exposición directa a la intemperie.

	<i>Temperatura mínima/máxima diaria (°C)*</i>	<i>Humedad relativa (%)*</i>	<i>Precipitación total (mm)*</i>	<i>Velocidad del viento (km/h)*</i>	<i>Radiación solar (MJ/m²)**</i>
Enero	17/30	45	56	19,8	28,6
Febrero	17/29	52	66	19,3	26,5
Marzo	14/26	59	69	18,5	21,8
Abril	11/22	60	55	18,0	18,4
Mayo	6/17	67	41	17,7	14,9
Junio	4/14	66	29	18,3	12,5

*Datos provistos por el Servicio Meteorológico Nacional, Estación Espora-Bahía Blanca.

**Datos obtenidos de la NASA (<https://eosweb.larc.nasa.gov/>).

VI.1.2. Resultados

Se analizaron comparativamente las fotografías de la superficie expuesta de las películas al comienzo y finalización del ensayo. A partir de la observación de estas imágenes no se detectaron diferencias distinguibles a simple vista en la cara expuesta a la radiación UV, en todas las películas, durante los seis meses de exposición a la intemperie. Por esta razón no se presentan las fotografías correspondientes. Sin embargo, a medida que se retiran las muestras para su análisis se observó en la cara activa de las películas una pérdida de los micronutrientes con el tiempo de exposición. Esto fue causado principalmente por las condiciones de lluvia y humedad que provocaron que las películas se fueran lavando. Posteriormente, se realizó un análisis comparativo de las propiedades térmicas y mecánicas de las películas iniciales y las que se retiraron a 1, 3 y 6 meses de exposición. En la Figura VI.1 se presentan los termogramas TGA obtenidos para la película comercial polietileno/negro de humo (M), al inicio y a distintos tiempos de exposición a la intemperie. Durante los 3 primeros meses no se observan diferencias en el comportamiento degradativo de la película. En el termograma correspondiente a los 6 meses de exposición se detecta un corrimiento de 8°C, hacia temperaturas mayores, de la curva con respecto a la de la película inicial. Esto indicaría que se produjo un leve incremento de la temperatura de degradación de material.

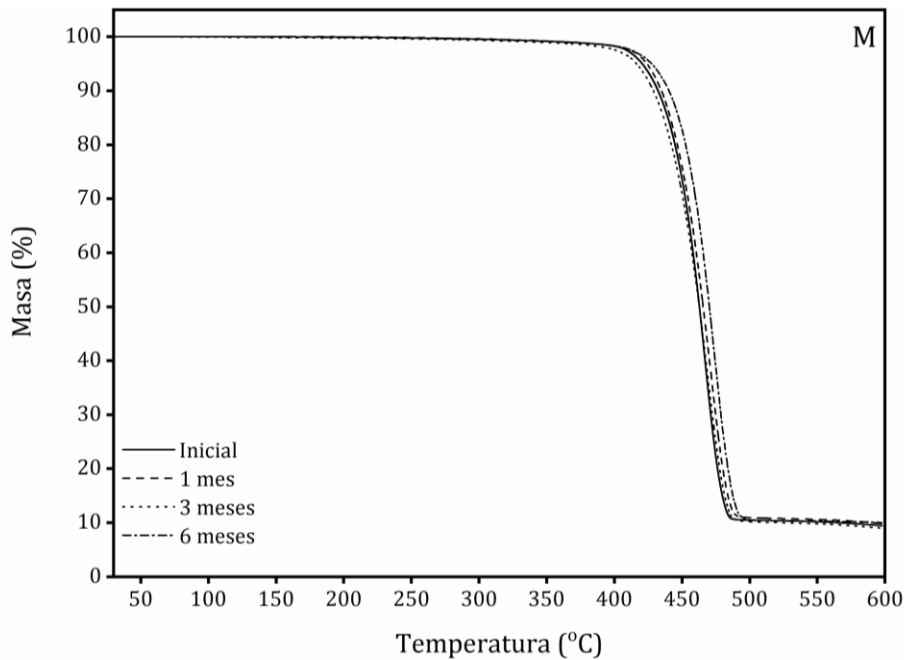


Figura VI.1. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para M al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

Un análisis análogo se llevó a cabo para las películas activas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VI.2. En el termograma correspondiente a MT-Fe se puede observar que en las muestras retiradas a 1, 3 y 6 meses no se detecta la pérdida de agua estructural entre 30°C y 300°C que se tomó como indicativa de la presencia de micronutriente. Por otra parte, la película se vuelve más estable térmicamente durante la exposición. Este comportamiento evidenciaría que el Fe actúa como acelerador de la degradación térmica [Liu et al., 2014] dado que las muestras retiradas a 1, 3 y 6 meses, que se observó que perdieron micronutriente, se degradan a mayores temperaturas. La diferencia en la temperatura de degradación entre la película inicial y la expuesta durante 6 meses es de aproximadamente 8°C. En el termograma de MT-Cu no se detecta presencia de micronutriente, independientemente del tiempo de exposición. Al contrario de lo que se observó para MT-Fe, las películas que estuvieron expuestas se degradan a menores temperaturas respecto de la inicial. Para la muestra expuesta durante 1 mes se observa una reducción de 8°C en la temperatura de degradación, pero a medida que se incrementa el tiempo de exposición la diferencia con respecto a la película inicial disminuye. En las películas MT-Mn que se retiraron a 1, 3 y 6 meses no se observa la pérdida de masa asociada al agua estructural del $MnSO_4$ que se detecta en la película inicial, de igual manera que ocurre en MT-Fe y MT-Cu. El comportamiento de las temperaturas de degradación en función del tiempo de exposición es similar al observado para MT-Fe ya que las muestras expuestas se degradan a temperaturas mayores. Sin embargo, las diferencias de temperatura para la degradación térmica de las películas MT-Mn son mayores, entre

10-14°C. De acuerdo a *Liu et al. [2014]*, el manganeso acelera la termodegradación de poliolefinas en mayor extensión que el hierro.

En la Figura VI.2 también se presentan los termogramas correspondientes a las películas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn, al inicio y a distintos tiempos de exposición. Se observa el mismo comportamiento que para las películas de base MT, antes de 1 mes de exposición desaparece el evento degradativo asociado a la pérdida de agua estructural de los sulfatos.

Si se analiza la influencia del tiempo de exposición en la temperatura de degradación del polietileno, se observa que para MZ-Fe las películas expuestas se degradan a mayores temperaturas en comparación con la inicial. A los 6 meses de exposición esta diferencia de temperatura es de 10°C, similar a lo que se observó para MT-Fe. Las películas MZ-Cu presentan la misma tendencia en relación a las temperaturas de degradación que se detectó para MZ-Fe. En el termograma correspondiente a MZ-Mn no se detectan diferencias en las temperaturas de degradación de las muestras correspondientes a los distintos tiempos de exposición.

En el termograma de las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn (Figura VI.2) no se detecta la pérdida de agua estructural entre 30°C y 300°C para 1, 3 y 6 meses de exposición a la intemperie, como se observó en las otras películas analizadas. Para MC-Fe se observa que las películas expuestas se degradan a temperaturas menores, pero las diferencias con la película inicial son de 4°C. Los termogramas correspondientes a las formulaciones MC-Cu evidencian que las muestras expuestas a 1 y 3 meses se degradan antes que la inicial, pero a los 6 meses de exposición la temperatura de degradación es similar a la de la película no expuesta. En el caso de las películas MC-Mn retiradas luego de 1, 3 y 6 meses de exposición, estas se degradan a temperaturas mayores (entre 4°C-6°C más altas) que la película inicial. Esto se puede relacionar con el menor contenido de carbonato de calcio, que se demostró que se disuelve en presencia de agua, lo que hace que su capacidad de acelerar las reacciones de degradación no afecte a la película [*Zapata et al., 2019*].

Es importante aclarar que a pesar de que se observan diferencias en la temperatura de degradación para las películas en los tiempos estudiados, se puede considerar que la presencia de los minerales y micronutrientes no afectaría en gran medida la estabilidad térmica de las mismas. Esto se debe a que las temperaturas a las que estarían expuestas las películas en campo están muy por debajo de la temperatura de degradación del polietileno. En general el efecto es pequeño y en dirección positiva, es decir, las muestras se estabilizan en pequeña medida con el tiempo de exposición.

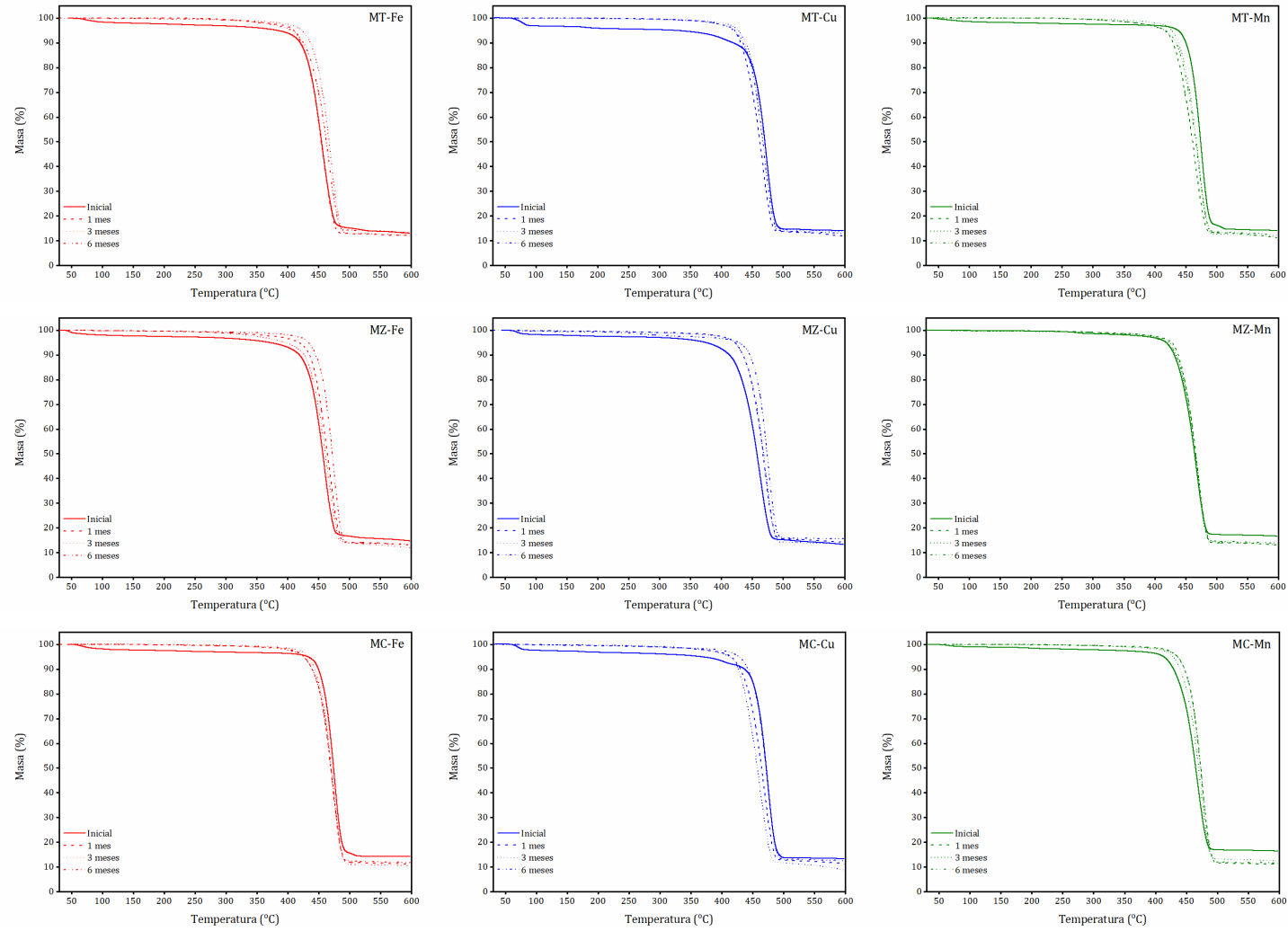


Figura VI.2. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para todas las películas activas, al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

Para profundizar el análisis respecto de la exposición a la intemperie sobre las películas, se estudió el comportamiento de fusión mediante DSC. Los termogramas correspondientes al primer calentamiento para la película M al inicio y a diferentes tiempos de exposición se presentan en la Figura VI.3. Se puede observar que la exposición a la intemperie no influyó significativamente sobre la temperatura de fusión de las dos poblaciones cristalinas más importantes, manteniéndose aproximadamente en 109°C y 126°C, independientemente del tiempo de exposición. Además, se conserva el hombro en 122°C, asociado a la población cristalina inducida por el proceso de soplado, pero desaparece el hombro en 55°C asociado al mismo proceso. En el termograma correspondiente al primer mes de exposición se detecta la aparición de un pequeño hombro en 89°C que no estaba presente en la muestra inicial. En las muestras expuestas durante 3 y 6 meses este hombro es más marcado y se desplaza a menores temperaturas a medida que aumenta el tiempo de exposición. La aparición de este hombro puede atribuirse a cambios en el tamaño de los cristales y a diferencias de peso molecular de las cadenas del PE, que se producen por la rotura de las mismas y la recristalización secundaria inducida, principalmente, por la exposición a la radiación UV [Gulmine et al., 2009]. Resumiendo, la intemperie cambia levemente la cristalinidad del PE sin afectar significativamente la temperatura de fusión.

Los resultados del análisis calorimétrico para las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn se presentan en la Figura VI.4. En primer lugar, si se comparan los termogramas de las películas iniciales con respecto al M, se observa que para todas las películas se observa un hombro en 55°C y que, excepto para MT-Fe, desaparece el hombro a 122°C, asociado al proceso de

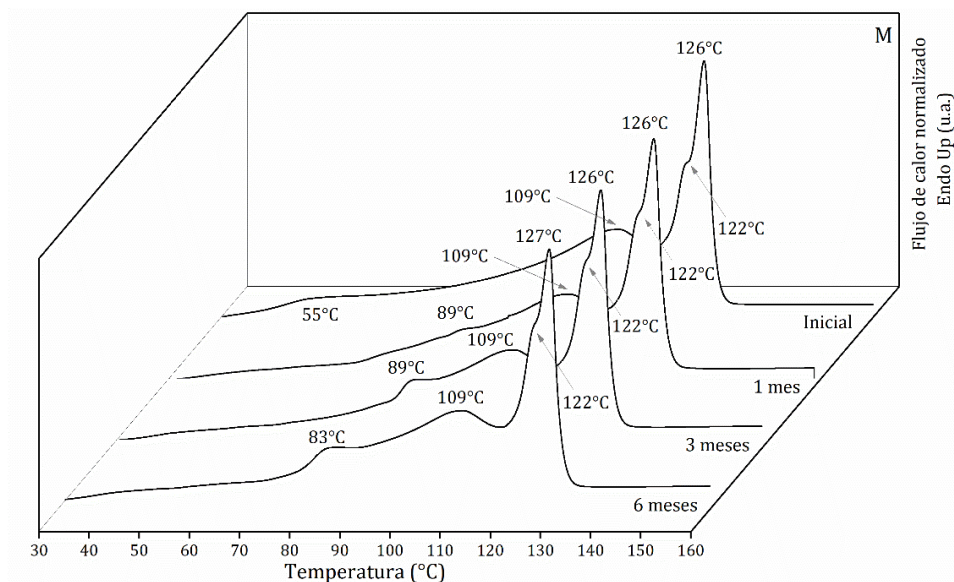


Figura VI.3. Termogramas DSC para el primer calentamiento de la película M al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

soplado. Esto puede deberse al tratamiento térmico al cual se someten las películas cuando se realiza la modificación superficial, que cambia la cristalinidad de las cadenas que se encuentran en la superficie de la película. Analizando los termogramas para los distintos tiempos de exposición, la temperatura de fusión de las dos poblaciones cristalinas más importantes del PE no varía, obteniéndose valores alrededor de 109°C y 126°C. Este comportamiento se presenta tanto para MT-Fe, como para MT-Cu y MT-Mn. Las diferencias más significativas que se presentan para todas las películas activas entre el comportamiento de fusión de las muestras expuestas y las iniciales, es la aparición de picos para temperaturas menores a 110°C, presentándose a partir de 96°C tal como se observó para M. Estas señales indican la presencia de cristales menos perfectos que son producto de la degradación que sufrió la película durante la exposición a la intemperie, como se describió anteriormente. A mayores tiempos de exposición, estos picos tienden a desplazarse hacia temperaturas menores, evidenciando que existe una mayor escisión de cadenas y, en consecuencia, una mayor extensión de la degradación.

En la Figura VI.5 se presentan los termogramas DSC de las películas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn al inicio y a 1, 3 y 6 meses de exposición directa a la intemperie. Si se compara el termograma de la película M inicial (Figura VI.3) con los correspondientes a MZ-Fe y MZ-Mn no se observan diferencias significativas en las temperaturas de fusión de las poblaciones cristalinas más abundantes, pero si la desaparición del hombro en 122°C asociado al proceso de soplado. En la curva de MZ-Cu desaparece nuevamente el hombro a 122°C, pero tiene una forma diferente a las otras debido a la presencia de una población cristalina que tiene asociada una temperatura de fusión alrededor de 81°C que no se detectó en la película M ni en MZ-Fe o MZ-Mn. Analizando los termogramas a los distintos tiempos de exposición directa a la intemperie para MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn se detecta la ocurrencia de la degradación en las películas. Esto está evidenciado nuevamente por la aparición de poblaciones cristalinas con cristales menos perfectos, que funden a temperaturas menores (por debajo de 90°C).

Los termogramas DSC para las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn iniciales y a distintos tiempos de exposición se presentan en la Figura VI.6. Para el caso de MZ-Fe y MZ-Mn la curva de fusión se asemeja a la de la película inicial PE/negro de humo. Al igual que se observó para MZ-Cu, la curva correspondiente a MC-Cu inicial presenta una forma distinta, donde puede apreciarse la aparición de una población cristalina que funde alrededor de 82°C, la cual no se encuentra presente en el termograma de M.

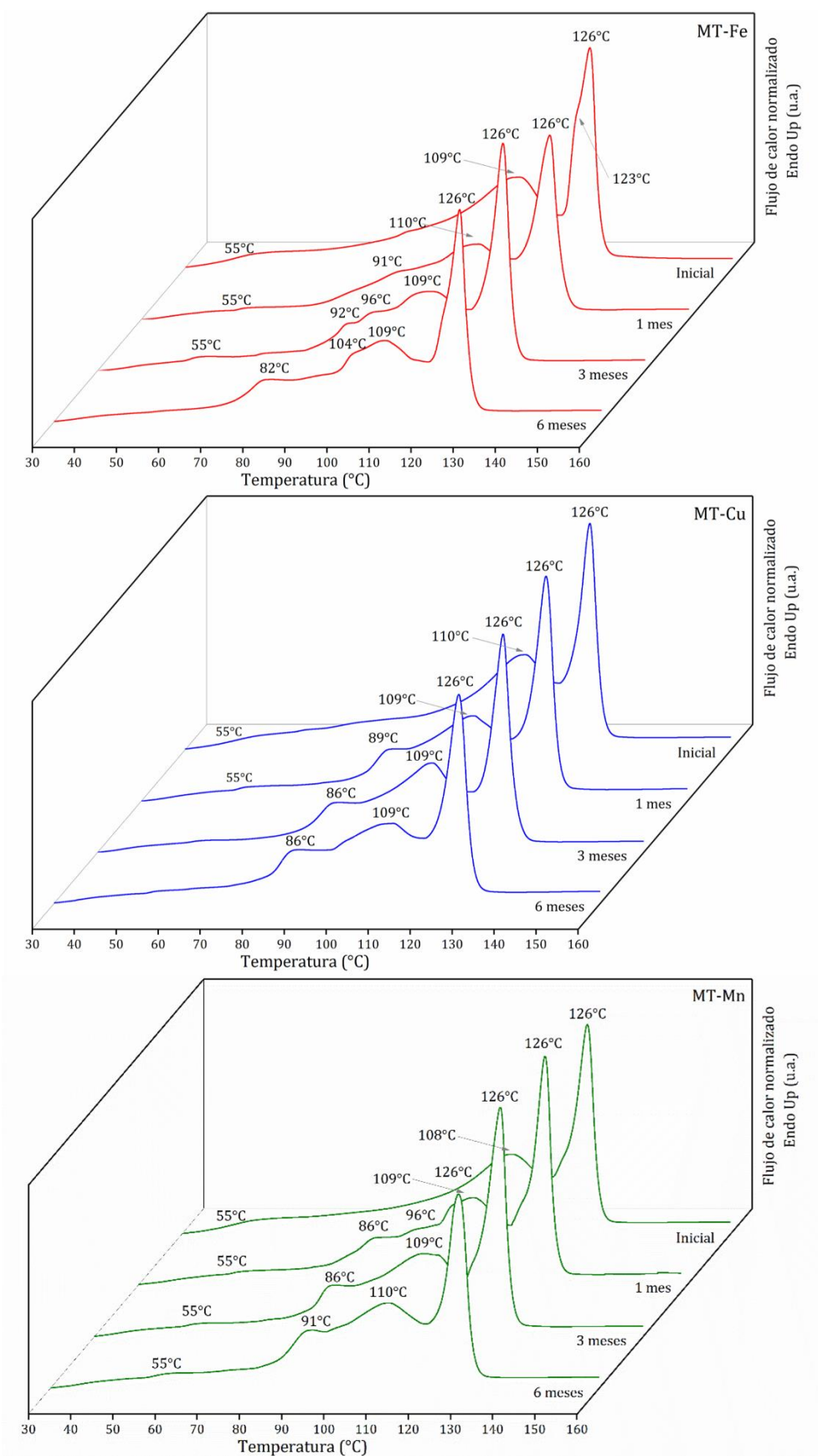


Figura VI.4. Termogramas DSC para el primer calentamiento de las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

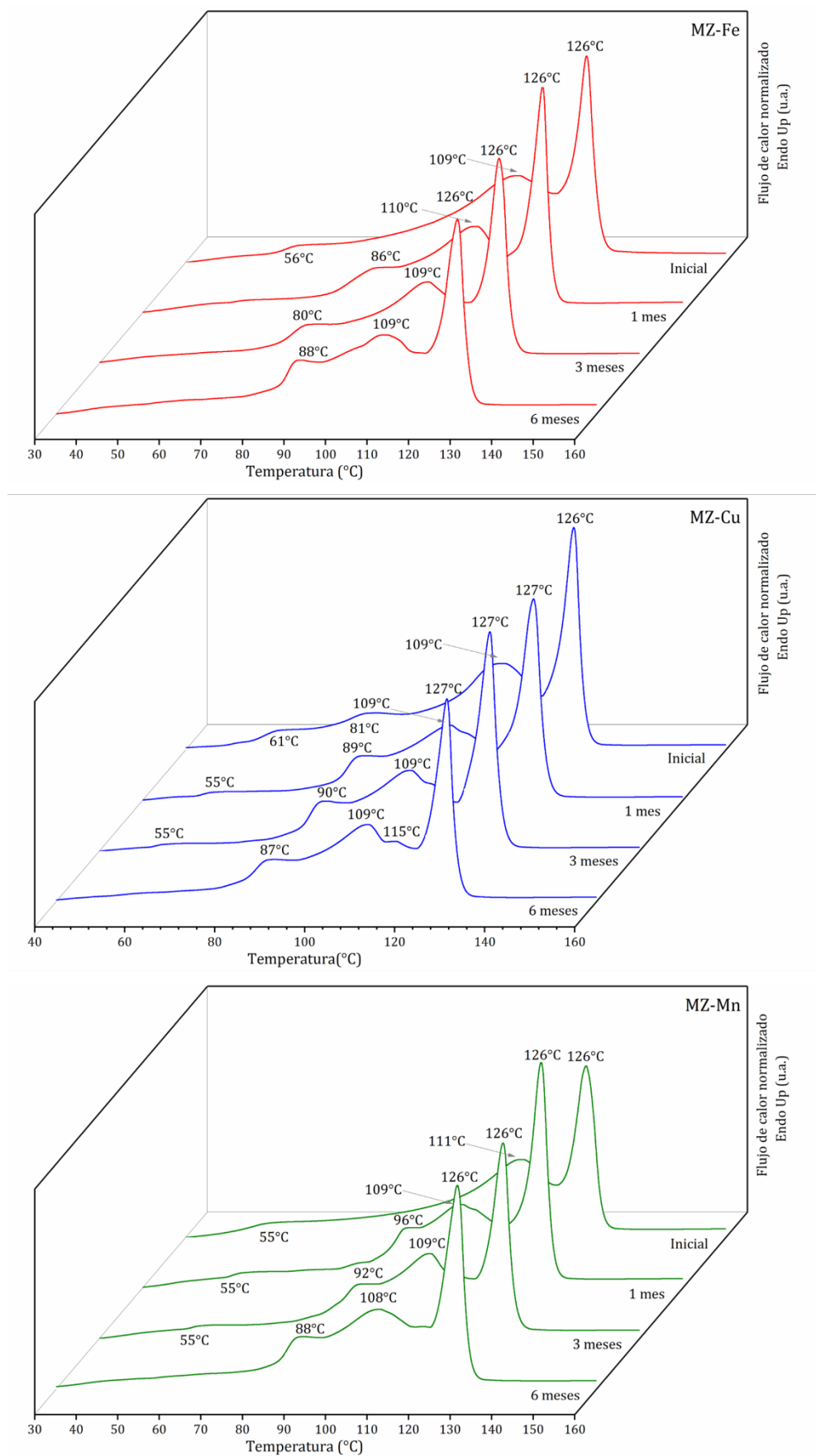


Figura VI.5. Termogramas DSC para el primer calentamiento de las películas activas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

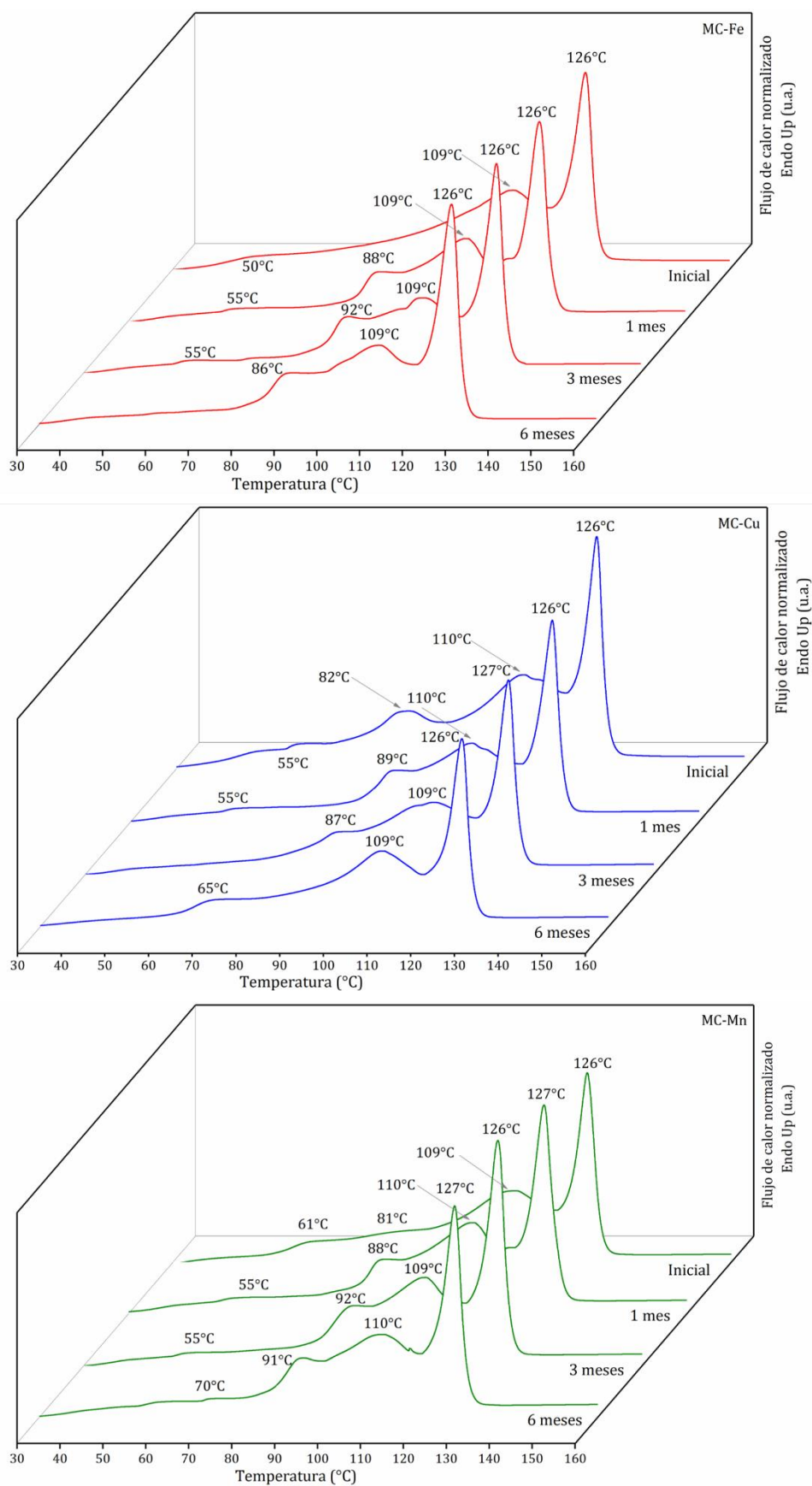


Figura VI.6. Termogramas DSC para el primer calentamiento de las películas activas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

Teniendo en cuenta que se observaron cambios en las poblaciones cristalinas de las películas durante la exposición a la intemperie, se determinaron las propiedades mecánicas para analizar si éstas fueron afectadas por dichos cambios. Para ello, las películas se ensayaron bajo tracción y se registró el módulo elástico, la tensión de fluencia y la elongación a la rotura.

Los resultados de módulo elástico, tensión a la fluencia y elongación a la rotura para M y todas las películas activas, al inicio y a distintos tiempos de exposición, se presentan en la Figura VI.7. En los valores de módulo elástico para las muestras iniciales se observa un incremento del valor promedio del módulo elástico en todas las películas activas con respecto a M, sin embargo, las diferencias no son significativas.

Analizando las variaciones de módulo elástico a los distintos tiempos de exposición, se observa que para la película M se produce un incremento del módulo elástico después de 1 mes de exposición directa a la intemperie. Esto evidenciaría que la radiación UV degrada al material, incrementando su rigidez [Gulmine et al., 2009]. A mayores tiempos de exposición (3 y 6 meses) las diferencias en el módulo elástico con respecto al valor correspondiente a 1 mes son muy pequeñas. Para las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn no puede observarse una tendencia neta del módulo elástico con el tiempo de exposición. Las diferencias que presentan se encuentran dentro de la desviación estándar. La rigidez de las películas MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn parece decrecer a medida que se incrementa el tiempo de exposición, pero al igual que se observó para las películas activas modificadas con talco, las diferencias entre los valores de módulo elástico no son significativamente diferentes entre sí. El módulo elástico de las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn no varía cuando están expuestas a la intemperie durante seis meses.

Comparando los valores iniciales de tensión de fluencia para MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn con respecto a M se observa que en promedio es menor en las películas activas. Este resultado puede deberse a que la presencia de las partículas minerales y de los micronutrientes sobre la película genera una transferencia menos efectiva de la carga durante el ensayo de tracción [Linares et al., 2019]. Un comportamiento similar se observa para las películas iniciales MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn. Por el contrario, los valores de tensión de fluencia de M y las películas activas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn no presentan diferencias significativas.

Analizando la influencia de la exposición directa a la intemperie a distintos tiempos sobre el límite elástico del material, se observa un incremento del valor promedio de esta propiedad mecánica para M y las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn. Este aumento podría estar provocado por la ocurrencia de reacciones de entrecruzamiento o cambios en la cristalinidad de la película como consecuencia del efecto de la radiación UV [Yeh et al., 2015]. Para MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn se observa el incremento en la tensión de fluencia luego de 1 mes de exposición directa a la intemperie. A tiempos mayores (3 y 6 meses), esta propiedad mecánica disminuye. Estos resultados podrían estar asociados, en primera instancia, a la ocurrencia de reacciones de

entrecruzamiento, pero a medida que transcurrió el tiempo de exposición, la escisión de cadena fue dominante [Linares *et al.*, 2019]. Un comportamiento similar se presenta para las películas MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn.

Las muestras iniciales MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn se deforman en menor proporción que M, evidenciando que la modificación superficial con las partículas minerales y la incorporación de los micronutrientes produce una reducción en la ductilidad del material. Para MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn los valores de elongación a la rotura son similares, por lo que el tipo de micronutriente no tendría una influencia en la deformación de la película. Un comportamiento similar se presenta para las muestras iniciales de MZ-Fe, MZ-Cu y MZ-Mn, donde los valores de elongación a la rotura son menores que para M y similares entre sí. Además, se observa que para estas películas la ductilidad promedio es menor que para las activas modificadas con talco. Esta tendencia ya se había observado en la Sección 2 del Capítulo V, donde la elongación a la rotura promedio para la película MZ era menor que para MT. Las películas activas modificadas con carbonato de calcio (MC-Fe, MC-Cu y MC-Mn) iniciales tienen el mismo comportamiento que aquellas modificadas con talco y con zeolita. Es importante tener en cuenta que la medición de la elongación a la rotura es una propiedad que puede presentar valores con altas desviaciones estándar. Esto se debe a que es una propiedad fácilmente influenciada por irregularidades presentes en la muestra, que pueden conducir a la falla prematura de la misma [Briassoulis y Aristopoulou, 2001]. A pesar de ello, los valores de elongación a la rotura para todas las películas están por encima de 500%, cumpliendo con los requerimientos mecánicos de las películas para mulch [Job *et al.*, 2016; Briassoulis y Giannoulis, 2018]. En cuanto a los cambios inducidos por la exposición a la intemperie durante 6 meses se observa que las películas M no presentan diferencias en la elongación a la rotura respecto a la inicial. Para las películas activas, si bien las diferencias no son significativas, se observa un incremento de la ductilidad con el tiempo, siendo más evidente este aumento a un mes de exposición. A tiempos mayores no se observa una tendencia clara.

Los resultados presentados anteriormente evidencian que la exposición directa a la intemperie no provoca un aumento significativo de la rigidez de las películas. Tampoco provoca una disminución significativa de la resistencia ni de la ductilidad. Las películas activas podrían mantener sin grandes modificaciones sus propiedades mecánicas durante 6 meses.

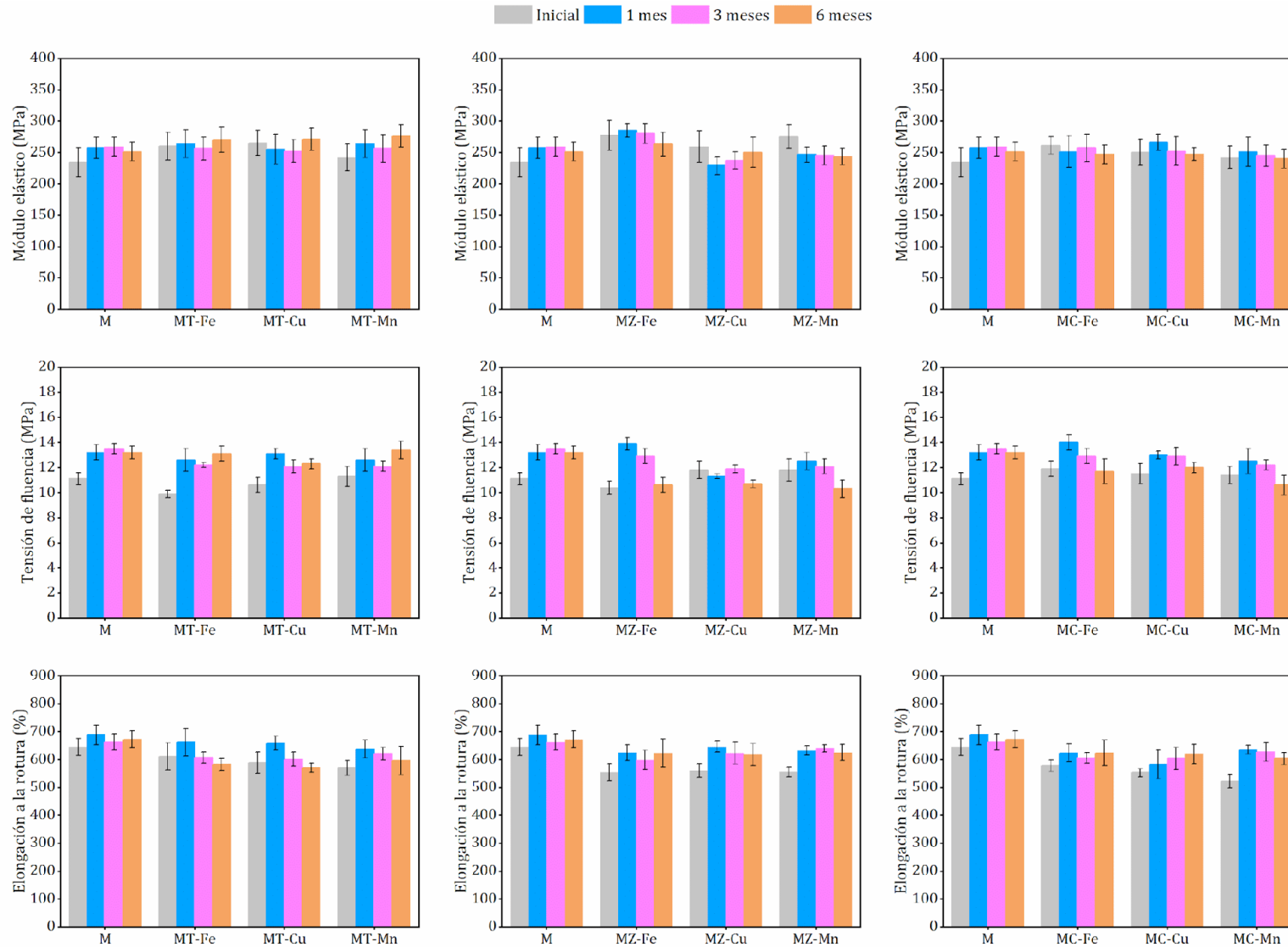


Figura VI.7. Módulo elástico para M y las películas activas al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

Además de los ensayos de tracción se analizó la resistencia al punzonado de las películas, otra propiedad mecánica importante para la aplicación de las mismas como mulch. Los valores de resistencia al punzonado para M y las películas activas se presentan en la Figura VI.8. En las películas iniciales se observa una reducción de la fuerza máxima promedio soportada por las películas activas respecto a M, que puede estar asociado al incremento de la rigidez provocado por la incorporación de los minerales y micronutrientes sobre la superficie de las mismas, como se mencionó anteriormente.

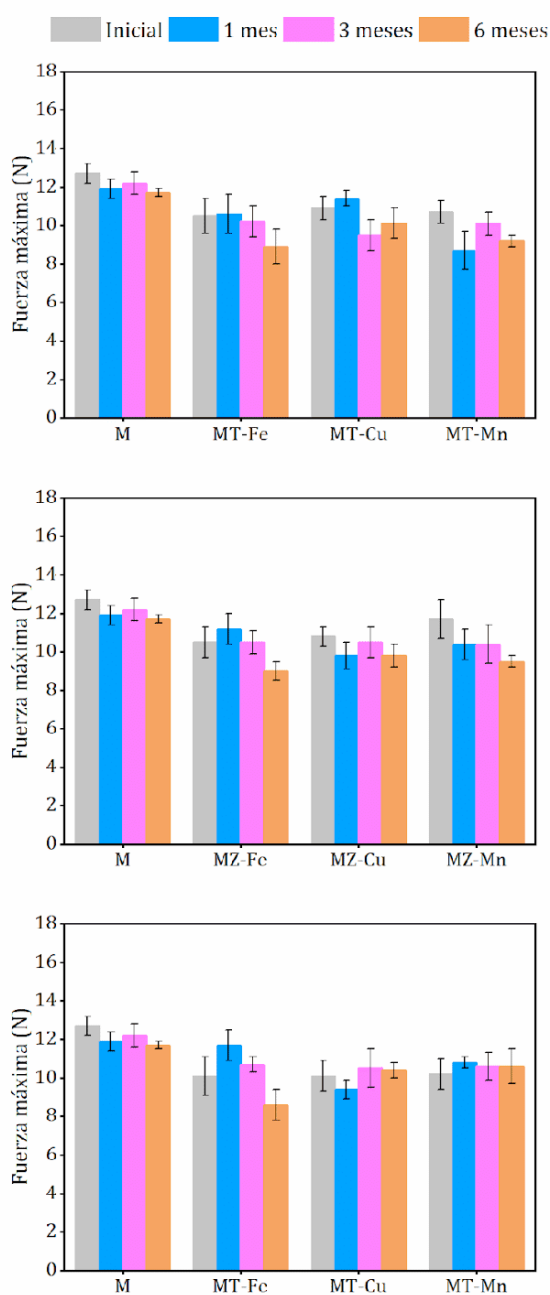


Figura VI.8. Fuerza máxima de resistencia al punzonado para M y las películas activas al inicio y a distintos tiempos de exposición directa a la intemperie.

Por otra parte, si se analizan los cambios en los valores de esta propiedad para cada película a medida que aumenta el tiempo de exposición no es posible identificar una tendencia neta. Puede interpretarse que los valores promedio de fuerza máxima de resistencia al punzonado no se ven modificados por la exposición directa a la intemperie durante 6 meses, independientemente de la combinación partícula mineral/micronutriente que tenga la película activa en su superficie.

VI.2. Envejecimiento acelerado

VI.2.1. Metodología

La película comercial de polietileno/negro de humo (M) y las películas activas se sometieron a ensayos de envejecimiento acelerado para analizar la influencia de condiciones extremas de radiación UV y humedad sobre la estabilidad térmica y mecánica de las mismas. Los ensayos se llevaron a cabo en una cámara UV de acuerdo a la norma ASTM D5208. Se utilizaron lámparas UVA-340 que proporcionan la mejor simulación de radiación solar, con una irradiación de control de 0,78 W/m². Se emplearon muestras de películas de 9x6 cm², exponiendo la superficie que no está modificada a ciclos de radiación (20 horas a 50°C) y de condensación (4 horas a 40°C) durante 500 horas.

Debido a que los resultados más prometedores de liberación de micronutrientes se obtuvieron para las muestras MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn (presentados en los Capítulos IV y V), se decidió trabajar con estas películas para este ensayo. Al igual que para la exposición directa a la intemperie, los resultados de las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn se compararon con los obtenidos para M, que fue sometida a iguales condiciones de envejecimiento acelerado.

Se analizaron las películas al inicio y después de 500 horas de exposición, empleando TGA, DSC y ensayos mecánicos de tracción y de resistencia al punzonado. Para estas caracterizaciones se emplearon las mismas condiciones utilizadas en el ensayo de exposición directa a la intemperie.

VI.2.2. Resultados

La influencia del envejecimiento acelerado sobre la estabilidad térmica de las películas se estudió mediante análisis termogravimétrico. En la Figura VI.9 se presenta el termograma para la película M antes y después del envejecimiento acelerado. A partir de la comparación de las curvas termogravimétricas, se observa que la muestra expuesta se degrada a una temperatura menor que la película inicial. Este comportamiento es esperable ya que la radiación UV afecta la estabilidad térmica del polietileno, promoviendo la ruptura de las cadenas del polímero [Chrissafis et al., 2009].

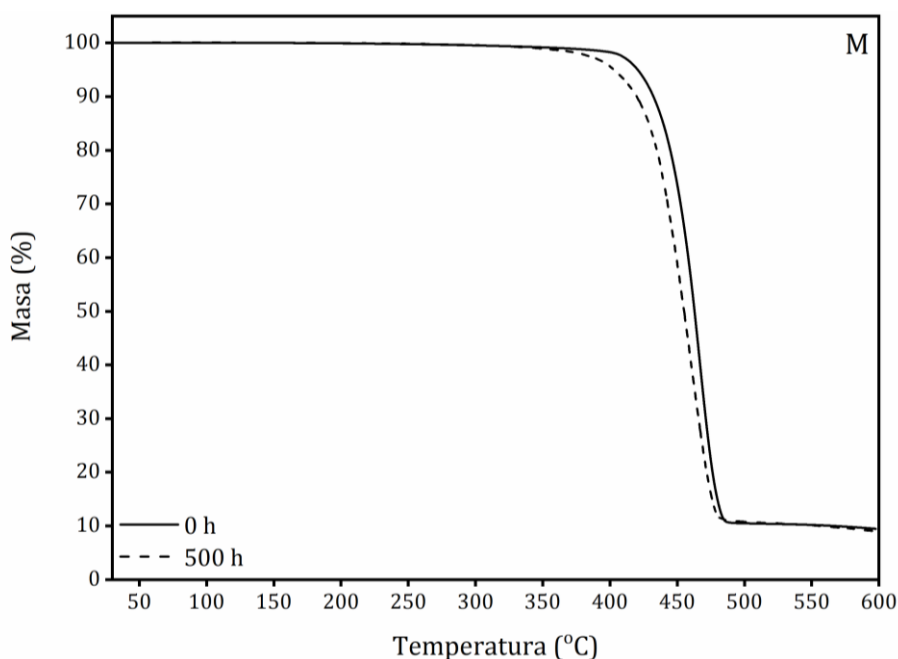


Figura VI.9. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para M antes y después del envejecimiento acelerado.

La Figura VI.10 presenta los termogramas TGA de las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn al inicio y después de 500 h de exposición. En todos los termogramas se observa que las películas expuestas no presentan la caída asociada a la pérdida de agua estructural entre 30°C y 250°C, que poseen los sulfatos empleados como fuente de micronutrientes [Földvári, 2011]. La causa de este resultado se debe a que la exposición a ciclos de condensación durante el ensayo promueve la remoción de gran parte del micronutriente de la superficie de la película. Esta pérdida, causada por la presencia de agua donde pueden solubilizarse los sulfatos, se observó anteriormente en las películas activas expuestas a la intemperie.

Con respecto a la temperatura de degradación de las películas activas se observa que la película MT-Fe expuesta a 500 h de envejecimiento acelerado se degrada a temperaturas mayores. Esto podría deberse a la menor presencia de hierro, ya que como se mencionó previamente, las películas fueron perdiendo micronutriente a medida que aumentaba el tiempo de exposición. El hierro es un elemento químico que acelera la degradación del polietileno [Linares et al., 2019], por lo que es esperable que la película inicial MT-Fe presente una temperatura de degradación menor que la expuesta. Un comportamiento opuesto se observa para las películas MT-Cu y MT-Mn. En este caso, las películas expuestas se degradan a temperaturas menores que las muestras iniciales. En tal sentido, tanto Cu como Mn pueden influenciar el comportamiento termodegradativo del polietileno, actuando como agentes retardantes de la degradación. De acuerdo a las diferencias en la temperatura de degradación entre las películas iniciales y las expuestas, este efecto sería más evidente para el caso del Mn.

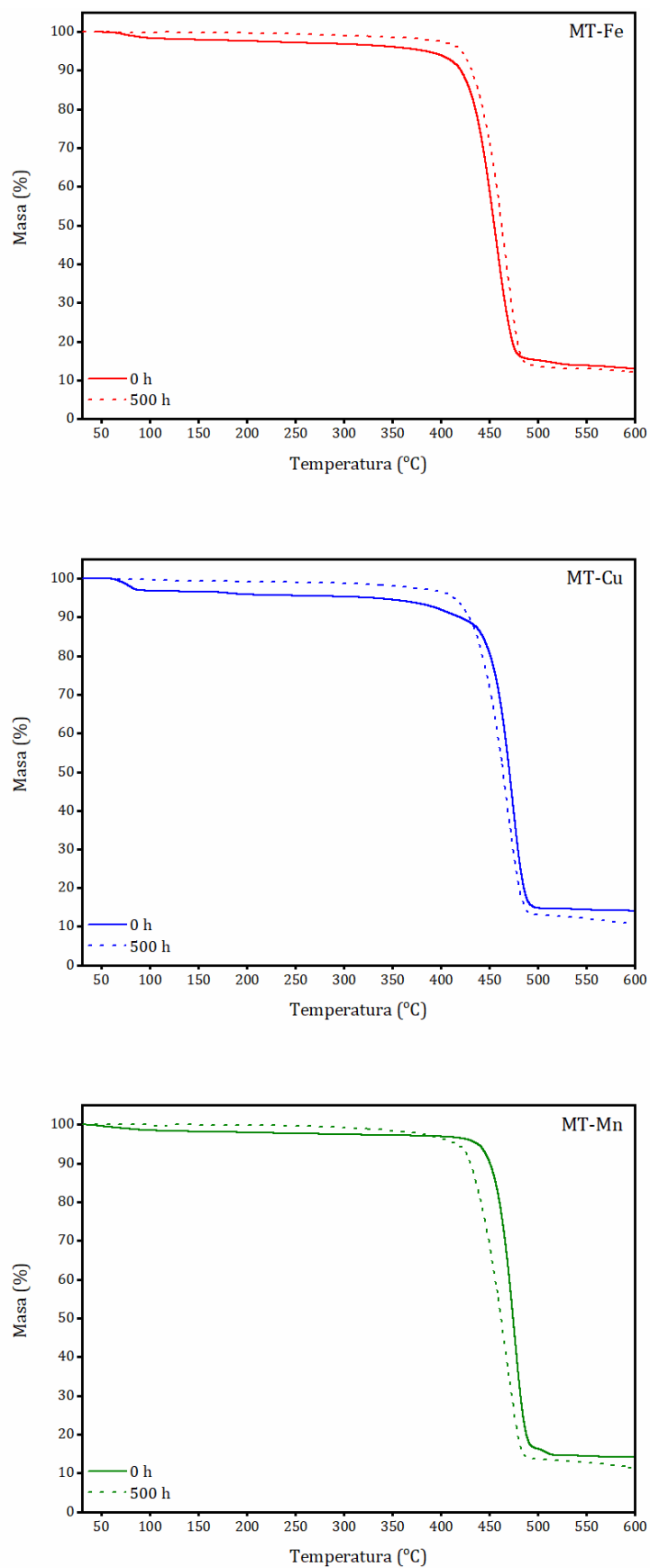


Figura VI.10. Variación de la masa porcentual en función de la temperatura para las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn antes y después del envejecimiento acelerado.

El comportamiento de fusión de las películas que estuvieron expuestas al envejecimiento acelerado se analizó mediante DSC. En la Figura VI.11 se muestran los termogramas correspondientes al primer calentamiento, obtenidos para M antes y después de la exposición. En primer lugar, no se detectan cambios en las temperaturas de fusión de las dos poblaciones cristalinas principales (108°C y 126°C) de la muestra inicial. Adicionalmente, se conserva el hombro asociado al proceso de soplado en 122°C. En segundo lugar, se observa la aparición de un pequeño hombro alrededor de 65°C en la película expuesta, que indicaría la fusión de cadenas cortas producto de la escisión generada por la radiación UV [Gulmine et al., 2009] y desaparece la pequeña población cristalina alrededor de 55°C presente en la muestra inicial.

Los termogramas de las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn antes y después de 500 h de exposición a envejecimiento acelerado se presentan en la Figura VI.12. Para las tres películas activas se observa que las temperaturas de fusión de las poblaciones cristalinas que presentan inicialmente picos en 108°C y 126°C se mantienen casi sin variación después de la exposición a la radiación UV. La aparición de un hombro en 72°C para MT-Fe y MT-Mn y en 60°C y 69°C para MT-Cu indica la ocurrencia de escisión de cadena y cambios en la cristalinidad de la película producto de la exposición a la radiación, como se observó anteriormente para la película M.

A pesar de que se detectaron indicios de escisión de cadena y diferencias en la cristalinidad de las películas producto del envejecimiento acelerado, puede asumirse que la extensión de los mismos no afectó significativamente a las propiedades térmicas del material. Esto se debe en gran medida a la presencia de negro de humo, que como se mencionó en el Capítulo III, se incorpora a la formulación para darle estabilidad térmica a la matriz polimérica frente a la radiación UV.

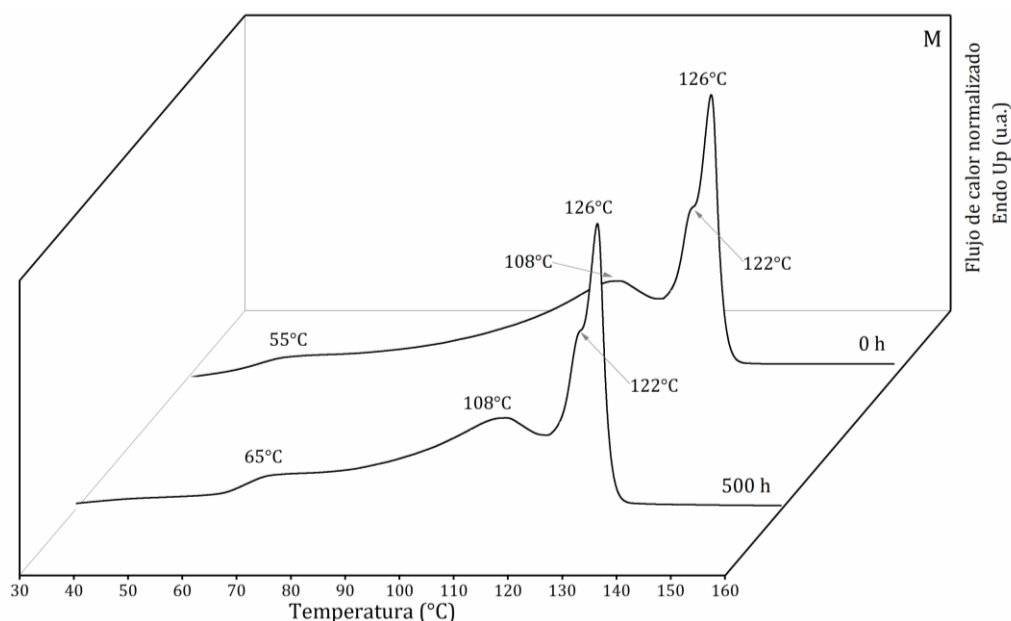


Figura VI.11. Termogramas DSC para el primer calentamiento de la película M antes y después del envejecimiento acelerado.

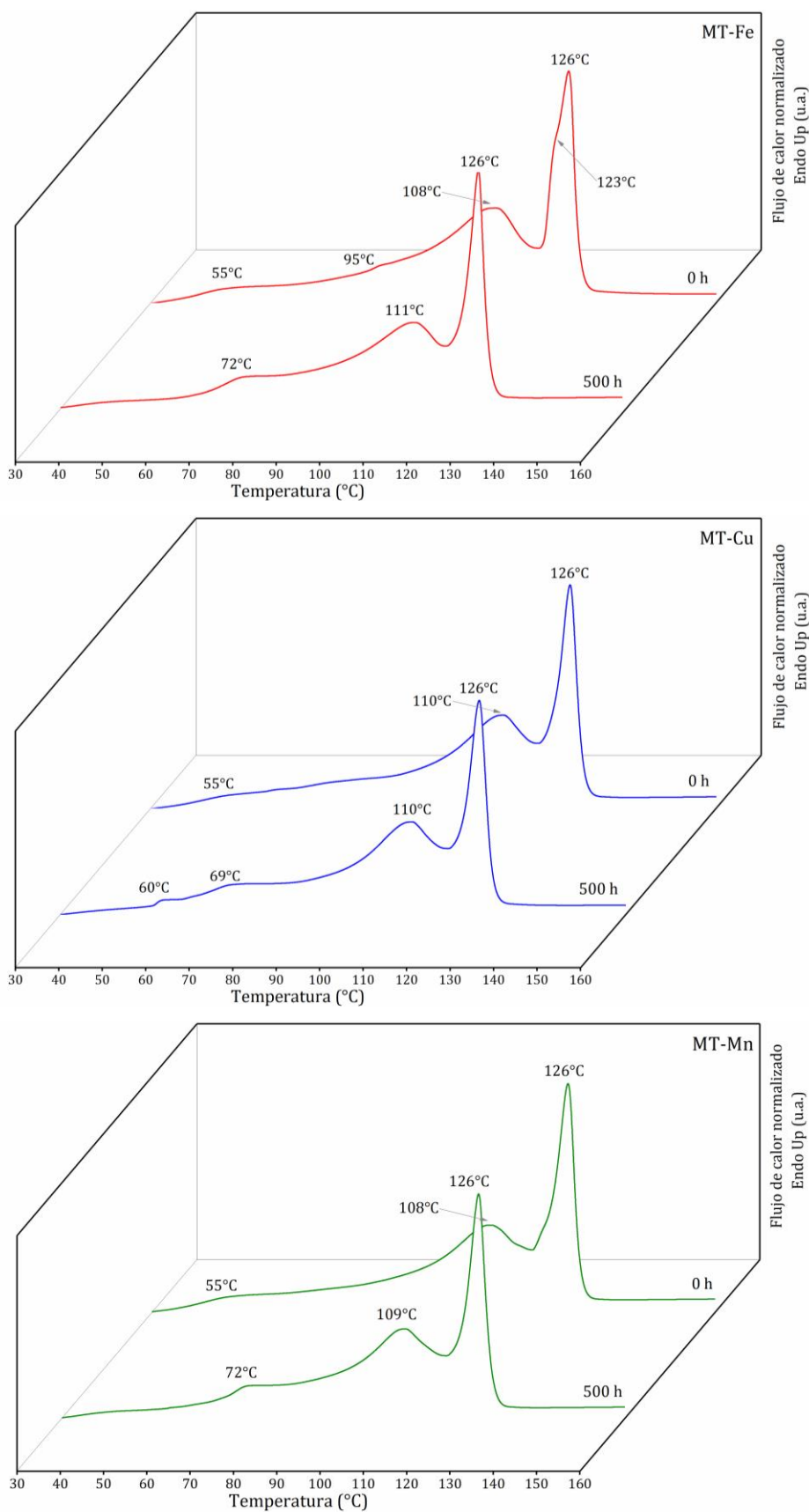


Figura VI.12. Termogramas DSC para el primer calentamiento de las películas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn antes y después del envejecimiento acelerado.

La influencia del envejecimiento acelerado en las propiedades mecánicas de las películas se analizó mediante ensayos de tracción y de resistencia al punzonado. Se estudiaron las diferencias en módulo elástico, tensión de fluencia, elongación a la rotura y fuerza máxima de resistencia al punzonado entre las películas iniciales y las expuestas durante 500 h al envejecimiento acelerado. En la Figura VI.13 se muestran los valores del módulo elástico, tensión de fluencia y elongación a la rotura obtenidos para M y las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn al inicio y después de 500 h de exposición. Analizando los valores de módulo elástico para todas las formulaciones luego de la exposición, se observa por un lado que para MT-Fe el valor es prácticamente similar y, por otro, un ligero incremento de la rigidez en M, MT-Fe y MT-Mn, siendo más evidente para el último caso. Este último comportamiento es esperable ya que, al estar expuestas a la radiación UV, las películas pueden sufrir degradación y rigidizarse [Gulmine et al., 2009]. Sin embargo, los valores no son significativamente diferentes por lo que se puede asumir que el módulo elástico se mantuvo sin variaciones durante la exposición al envejecimiento acelerado por 500 h, tal como se había observado en las películas expuestas a la intemperie durante 6 meses.

Para la tensión de fluencia se observa un incremento significativo para todas las películas expuestas a la radiación UV, siendo el aumento más evidente en las películas activas. Este incremento se observó también en las películas expuestas a la intemperie, como se mostró previamente en este capítulo. Los mayores valores de tensión de fluencia obtenidos para las muestras expuestas podrían asociarse a la ocurrencia de reacciones de escisión de cadena y entrecruzamiento por efecto de la radiación UV. Estas reacciones podrían provocar cambios en la cristalinidad del material principalmente en los cristales más pequeños [Yeh et al., 2015].

Los resultados de la elongación a la rotura de las películas M, MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn muestran que la exposición al envejecimiento acelerado provocó una disminución esperable de la ductilidad, ya que como se mostró en este capítulo las películas tienden a rigidizarse con la exposición a la radiación UV. Para el caso de las películas activas, esta reducción de la elongación a la rotura es muy pequeña y se encuentra dentro de la desviación estándar de la medición. Por el contrario, para el caso de la película M se observa una reducción significativamente diferente, de alrededor de 80%, con respecto a la película inicial. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, es una propiedad que puede presentar altas desviaciones estándar. A pesar de esto, la elongación a la rotura se encuentra dentro de los valores esperables para películas polietileno/negro de humo [Job et al., 2016; Briassoulis y Giannoulis, 2018].

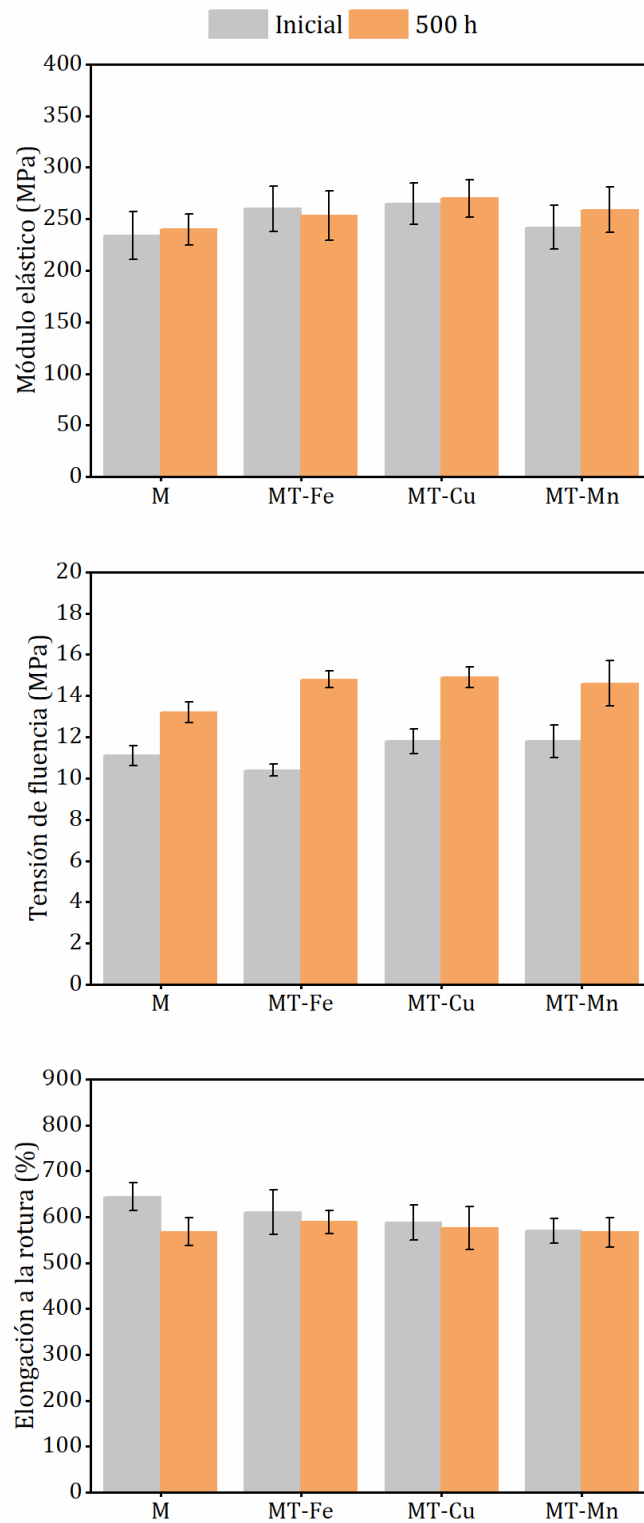


Figura VI.13. Módulo elástico, tensión de fluencia y elongación a la rotura para M, MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn antes y después del envejecimiento acelerado.

En la Figura V.14 se muestran los valores de fuerza máxima, determinados mediante ensayos de resistencia al punzonado, para M, MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn antes y después del envejecimiento

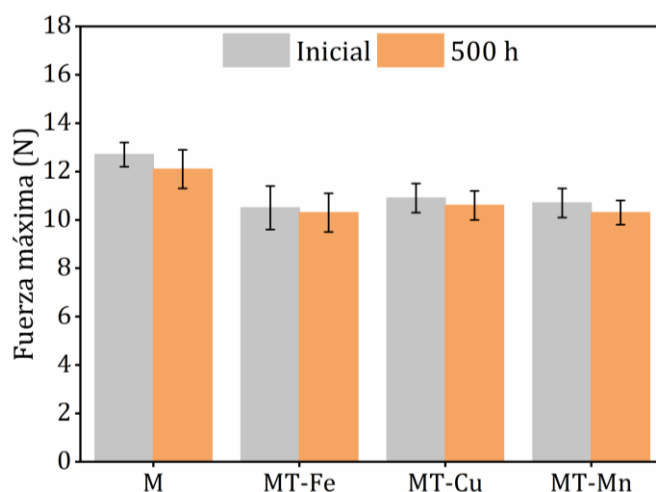


Figura VI.14. Fuerza máxima de resistencia al punzonado para M, MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn antes y después del envejecimiento acelerado.

acelerado. Se observa que el valor promedio de fuerza máxima se reduce después de 500 h de exposición con respecto a los valores iniciales para todas las películas analizadas, aunque se encuentran dentro de la desviación. Esto evidenciaría que 500 h de envejecimiento acelerado no afecta a la fuerza máxima de resistencia al punzonado que pueden soportar estas películas.

V.3. Conclusiones parciales

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos para estudios de degradación de las películas analizando dos escenarios: exposición directa a la intemperie y envejecimiento acelerado. Teniendo en cuenta la aplicación final de estas películas como mulch plástico, se analizó la influencia del tiempo de exposición en las propiedades térmicas y mecánicas. La presencia de las partículas minerales y de los micronutrientes sobre la superficie no modificó las temperaturas de fusión de las poblaciones cristalinas más abundantes presentes en la película comercial polietileno/negro de humo respecto de la correspondiente inicial. Esto también se observa para cualquier combinación partícula/micronutriente.

La exposición a la intemperie durante 6 meses y el envejecimiento acelerado por 500 h no provocan cambios en las poblaciones cristalinas mayoritarias en ninguna de las películas analizadas. Sin embargo, la degradación afecta a los cristales más pequeños e imperfectos que se funden a bajas temperaturas. El comportamiento termodegradativo de las películas activas no se vio afectado por la exposición a la intemperie o el envejecimiento acelerado, lo que es altamente promisorio para su uso como mulch.

La exposición directa a la intemperie y el envejecimiento acelerado no provoca un aumento significativo en las propiedades mecánicas de las películas tales como rigidez, resistencia mecánica y ductilidad, lo que condice con los leves cambios observados en la estructura cristalina. La

resistencia al punzonado de las películas activas decrece levemente por causa de la exposición directa a la intemperie o el envejecimiento acelerado, lo que condice con el deterioro de los cristales más pequeños e imperfectos que normalmente se ubican entre los más grandes y perfectos. Este leve decrecimiento no afecta el uso de estas películas en la aplicación propuesta.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que durante la vida útil promedio de un cultivo con mulch plástico (6 meses), las películas activas pueden soportar la exposición a condiciones ambientales sin cambios substanciales en sus propiedades mecánicas y térmicas.

VII

RESULTADOS Y DISCUSIÓN IV

En este capítulo se presentan y discuten los resultados del ensayo de campo de las películas activas como mulch para cultivo de lechuga. Inicialmente se describe la metodología que incluye el sistema de cultivo y las combinaciones de película/tratamiento de fertilización elegidas para el estudio. Adicionalmente, se detallan los tiempos de recolección de los distintos tipos de muestras (películas, sustratos, hojas y raíces) y las caracterizaciones a las que fueron sometidos todos los sustratos y las hojas y las raíces de todas las plantas. Finalmente, se presentan los valores de peso fresco y seco de hojas, raíces, área foliar y número de hojas desplegadas para cada tratamiento en los distintos tiempos de muestreo, así como también la tasa de crecimiento del cultivo que se obtiene a partir de estos parámetros. Se incluye el índice de clorofila y la concentración de macronutrientes, nutrientes secundarios y micronutrientes en el sustrato y en las hojas al finalizar el ensayo. Se analiza la variación de cada parámetro y se lo relaciona con la película utilizada.

VII.1. Metodología del ensayo de campo

La influencia de la liberación de micronutrientes, desde las películas activas, sobre el rendimiento y la calidad de cultivos se llevó a cabo mediante ensayos de campo. El diseño del experimento se desarrolló en conjunto con investigadores y profesionales de apoyo del Departamento de Agronomía de la Universidad Nacional del Sur y del CERZOS (UNS-CONICET). El estudio se realizó en un invernáculo climatizado de 350 m² perteneciente al CERZOS.

Las muestras elegidas para ser testeadas fueron la película polietileno/negro de humo comercial (M) y las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn. Esta selección se realizó en función de los resultados obtenidos en los ensayos de liberación de micronutrientes y de exposición directa a la intemperie (sección 3 del Capítulo V y sección 1 del Capítulo VI, respectivamente). El cultivo seleccionado fue lechuga (*Lactuca sativa*) en su variedad romana. Se eligió por ser de crecimiento rápido, mostrar claramente los síntomas de deficiencia de los micronutrientes bajo estudio (hierro, cobre y manganeso), poseer descriptores fácilmente cuantificables (biomasa y área foliar, entre otros) y ser una especie y variedad modelo para estudios de este estilo. Es un cultivo que posee amplia adaptación, normalmente se siembra a mediados de temporada en otoño y primavera. En Bahía Blanca y la zona, la lechuga puede sembrarse durante casi todo el año.

Para el ensayo se emplearon 350 plantines de lechuga y macetas plásticas circulares de 12 cm de diámetro nominal con drenaje inferior y un volumen útil de 800 cm³. Como sustrato se seleccionó una mezcla de turba/perlita en una proporción de 8/2 con pH corregido a 6,5 a partir del agregado de carbonato de calcio. En la Figura VII.1 se presenta un esquema del sistema de cultivo utilizado. Las macetas se llenaron con el sustrato hasta 1 cm por debajo de su borde superior. Este sustrato se regó 3 veces sucesivas con agua destilada para otorgarle humedad y compactarlo. Posteriormente, se trasplantó cada plantín, posicionándolo en el centro de la maceta y ubicando las raíces a aproximadamente 2 cm de profundidad. Luego, sobre el sustrato de cada maceta se colocó una película de 10 cm de diámetro con una perforación circular de 1 cm de diámetro en el centro y

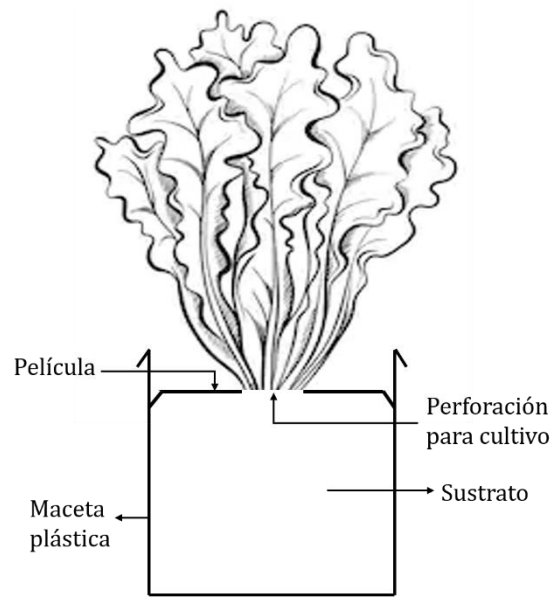


Figura VII.1. Esquema del sistema de cultivo empleado en el ensayo de campo.

un corte radial sobre la misma. Esto se llevó a cabo para facilitar la colocación de la película sin dañar al plantín y que pueda ponerse en contacto estrecho con el sustrato. De esta manera, se prepararon 50 sistemas de análisis por cada muestra de película.

Teniendo en cuenta que los plantines deben recibir cantidades adecuadas de nutrientes para su correcto desarrollo, todas las macetas fueron sometidas a fertirriego con soluciones nutritivas. Para analizar la capacidad de liberación de micronutrientes desde las películas activas, se emplearon las siguientes soluciones nutritivas que contienen distintos componentes:

- **Fertilización completa:** la solución incluye macronutrientes (N, K, P), nutrientes secundarios (Ca, Mg) y todos los micronutrientes: Fe, Cu, Mn, B, Zn y Mo.
- **Fertilización S/Fe:** la solución incluye macronutrientes (N, K, P), nutrientes secundarios (Ca, Mg) y los micronutrientes Cu, Mn, B, Zn y Mo.
- **Fertilización S/Cu:** la solución incluye los macronutrientes (N, K, P), nutrientes secundarios (Ca, Mg) y los micronutrientes Fe, Mn, B, Zn y Mo.
- **Fertilización S/Mn:** la solución incluye macronutrientes (N, K, P), nutrientes secundarios (Ca, Mg) y los micronutrientes Fe, Cu, B, Zn y Mo.

Para su preparación se emplearon cinco soluciones madre cuya composición se presenta en la Tabla VII.1. La solución **A** está formada por macronutrientes y nutrientes secundarios, mientras que la **B** se compone de magnesio y los micronutrientes cobre, manganeso, zinc, boro y molibdeno. El hierro se incorpora a través de la solución **Fe** y las soluciones **B-Cu** y **B-Mn** son similares a la **B**, pero sin cobre y manganeso, respectivamente.

Tabla VII.1. Composición de las soluciones madre usadas para el fertirriego durante el ensayo de campo.

<i>Solución madre</i>	<i>Componentes</i>	<i>Cantidad (mg)*</i>
A	Fosfato monoamónico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	3400
	Nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)	20800
	Nitrato de potasio (KNO_3)	11000
B	Sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	12300
	Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	12,5
	Sulfato de manganeso ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	62,5
	Sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	30
	Ácido bórico (H_3BO_3)	155
	Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)	5
	Fe	Sulfato de hierro ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
	Na-EDTA ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)	372
B-Cu	Sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	12300
	Sulfato de manganeso ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	62,5
	Sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	30
	Ácido bórico (H_3BO_3)	155
	Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)	5
B-Mn	Sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	12300
	Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	12,5
	Sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	30
	Ácido bórico (H_3BO_3)	155
	Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)	5

*Cantidades empleadas para la preparación de 100 mL de solución madre.

En la Tabla VII.2 se detallan las proporciones empleadas de cada una de las soluciones madres **A**, **B**, **Fe**, **B-Cu** y **B-Mn** para la obtención de las cuatro soluciones de fertirriego: completa, S/Fe, S/Cu y S/Mn. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada.

En la Tabla VII.3 se presentan las combinaciones de película/tratamiento de fertilización que se analizaron en este estudio. Se usaron como control macetas cuyo sustrato se cubrió con mulch comercial (M) y se sometió a fertilización completa, sin hierro (S/Fe), sin cobre (S/Cu) y sin manganeso (S/Mn). Por otro lado, para los tratamientos aplicados en los sustratos cubiertos con las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn se empleó una solución fertilizante que no contenía el micronutriente que se incluye sobre las mismas.

Tabla VII.2. Composición de las soluciones de fertirriego preparadas a partir de las soluciones madre.

<i>Solución de fertirriego</i>	<i>Componentes</i>	<i>Concentración (mL/L)</i>
Completa	A	5
	B	2
	Fe	2
S/Fe	A	5
	B	2
S/Cu	A	5
	B-Cu	2
	Fe	2
S/Mn	A	5
	B-Mn	2
	Cu	2

Tabla VII.3. Combinaciones película/tratamiento de fertilización empleadas en el ensayo de campo.

<i>Película</i>	<i>Tratamiento de fertilización</i>			
	<i>Completa</i>	<i>S/Fe</i>	<i>S/Cu</i>	<i>S/Mn</i>
M	X			
M		X		
MT-Fe		X		
M			X	
MT-Cu			X	
M				X
MT-Mn				X

Las macetas con el plantín de lechuga se dispusieron en el invernáculo agrupadas según el tipo de tratamiento. Cada maceta se sometió a fertirriego cada dos semanas, incorporando con una piseta un volumen fijo (100 mL) de la solución correspondiente a cada tratamiento. El ensayo de campo duró 8 semanas en los meses de mayo y julio de 2021. Se cosecharon 10 plantas de cada tratamiento a los 20, 35 y 50 días. Al inicio del ensayo, se realizó un muestreo de los plantines que se usó de referencia.

Para detectar la aparición de síntomas de deficiencia de micronutrientes se llevó a cabo un seguimiento visual/fotográfico de los plantines durante todo el ensayo. Las plantas recogidas en cada cosecha fueron analizadas para evaluar el crecimiento del cultivo a partir de la determinación del peso fresco y seco de la parte aérea y raíz, del área foliar, como así también, el número de hojas desplegadas.

Adicionalmente, se realizó un análisis más acabado del crecimiento de las plantas, determinándose la tasa de crecimiento del cultivo (TCC). Este índice representa la ganancia en peso de una comunidad de plantas, por unidad de área de suelo y por unidad de tiempo. Se calcula a partir de los valores de peso seco de hojas y raíces, como describen *Evans, [1972]; Hunt, [1978] y Gardner et al., [1985]*:

$$TCC = \frac{1}{AS} \left(\frac{P_i - P_{i-1}}{t_i - t_0} \right)$$

donde:

AS: Área del suelo (cm²)

P_i: Peso seco de hojas y raíces a un tiempo de muestreo i (mg)

P_{i-1}: Peso seco de hojas y raíces a un tiempo de muestreo i-1 (mg)

t₀: Tiempo de inicio del cultivo (días)

t_i: Tiempo de muestreo i (días)

Al finalizar el ensayo, por un lado, se determinó el índice de clorofila empleando un clorofilómetro SPAD que es una de las herramientas de diagnóstico más utilizadas para medir el estado de nitrógeno de los cultivos. Por otro lado, se realizó un seguimiento de la retención de nutrientes en sustratos y hojas, midiendo la composición de micronutrientes, macronutrientes y nutrientes secundarios para todas las combinaciones película/tratamiento. Esto se llevó a cabo a partir de un análisis multielemento con un Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES).

VII.2. Resultados del ensayo de campo

En la Figura VII.2 se presentan fotografías de las macetas con los plantines de lechuga a distintos tiempos de cultivo que permiten documentar el crecimiento de los mismos. En el primer día, luego del trasplante a las macetas, se observó que los plantines de lechuga presentaban dos pequeñas hojas con tallos finos. El crecimiento de estas hojas junto con la aparición de una tercera se registró en el cuarto día. Luego de dos semanas, los plantines continuaron creciendo adecuadamente, desarrollando hojas y tallos más gruesos. A los 40 días de cultivo, cada planta poseía al menos 6 hojas completamente desarrolladas. Finalizado el ensayo a los 50 días, todas las plantas presentaban hojas de, al menos, 15 cm de altura. Además, es importante mencionar que durante todo el ensayo ningún plantín mostró señales de deficiencia de micronutrientes detectables a simple vista.



Figura VII.2. Fotografías de las macetas y del sistema maceta/película con los plantines de lechuga durante el ensayo de campo.



Figura VII.2 (continuación). Fotografías de las macetas y del sistema maceta/película con los plantines de lechuga durante el ensayo de campo.

Los análisis de la biomasa incluyeron mediciones de peso fresco y seco de hojas y de raíces de los plantines cosechados en los distintos tiempos de muestreo para cada tratamiento. En la Figura VII.3

se presentan los resultados de peso fresco y seco de hojas en el día de trasplante (inicial) y a 20, 35 y 50 días de cultivo, para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización estudiados. Se observa un incremento de la masa en el tiempo para todos los casos, evidenciando que el crecimiento de las hojas de lechuga durante el ensayo fue bueno (Figura VII.3.a). Las plantas cuyo sustrato se cubrió con la película M y que recibieron la fertilización completa presentaron en promedio el mayor peso fresco de hojas durante todo el ensayo. Esto es esperable dado que todos los nutrientes estaban a disposición para las plantas en la solución de fertirriego, lo que facilitó la asimilación de los mismos. Cuando se analizan los plantines con deficiencia en uno de los micronutrientes en riego para la película activa y control se observan ciertas particularidades. Sin embargo, los valores promedios observados entre las distintas combinaciones película/tratamiento de fertilización tienen alta desviación, por lo que los resultados en algunos casos no presentan diferencias significativas, aunque sí indicativas. En tal sentido, la asimilación del Fe parece ser fundamental en el crecimiento de la planta en los primeros 20 días, de hecho, el sistema con mulch M y tratamiento S/Fe crece menos que la muestra control. En cambio, si se compara para este tiempo las muestras fertilizadas sin Fe con y sin película activa, es claro que la segunda consiguió aportar el Fe en la fase inicial, aunque en menor cantidad a medida que el tiempo transcurre. Esto podría relacionarse directamente con que el hierro se solubiliza muy rápido, por lo que no estaría influyendo de la misma manera en las otras fases del crecimiento de las plantas. Por otra parte, las plantas con las películas activas MT-Cu y MT-Mn muestran un desarrollo foliar similar al del control, a pesar de no haber recibido la fertilización completa. Para el caso de MT-Cu, es claro que se liberó el Cu en forma controlada y llegó a la planta, dado que el comportamiento del crecimiento del plantín es diferente si se usa o no la película activa.

El peso seco de las hojas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización en los distintos tiempos de muestreo se presenta en la Figura VII.3.b. Nuevamente se puede apreciar el incremento de la masa de las hojas con el tiempo de cultivo para todas las combinaciones. Al igual que se observó en el peso fresco, no pueden apreciarse diferencias significativas en la biomasa para los distintos tratamientos de fertilización dada la desviación de los resultados. Sin embargo, si se analizan los valores promedios al finalizar el ensayo se observa que las plantas donde se usa la película MT-Fe presentaron una menor biomasa foliar que aquellas con la película M que recibieron fertilización sin Fe. Un comportamiento opuesto se observa para las plantas con las películas activas MT-Cu y MT-Mn, las cuales mostraron un mejor desarrollo de hoja que las plantas cuyo sustrato se recubrió con la película M y que recibieron la fertilización sin Cu y sin Mn, respectivamente. Además, presentaron un crecimiento foliar equivalente o superior al que se obtuvo para las plantas donde se usó la película M y que recibieron la fertilización completa.

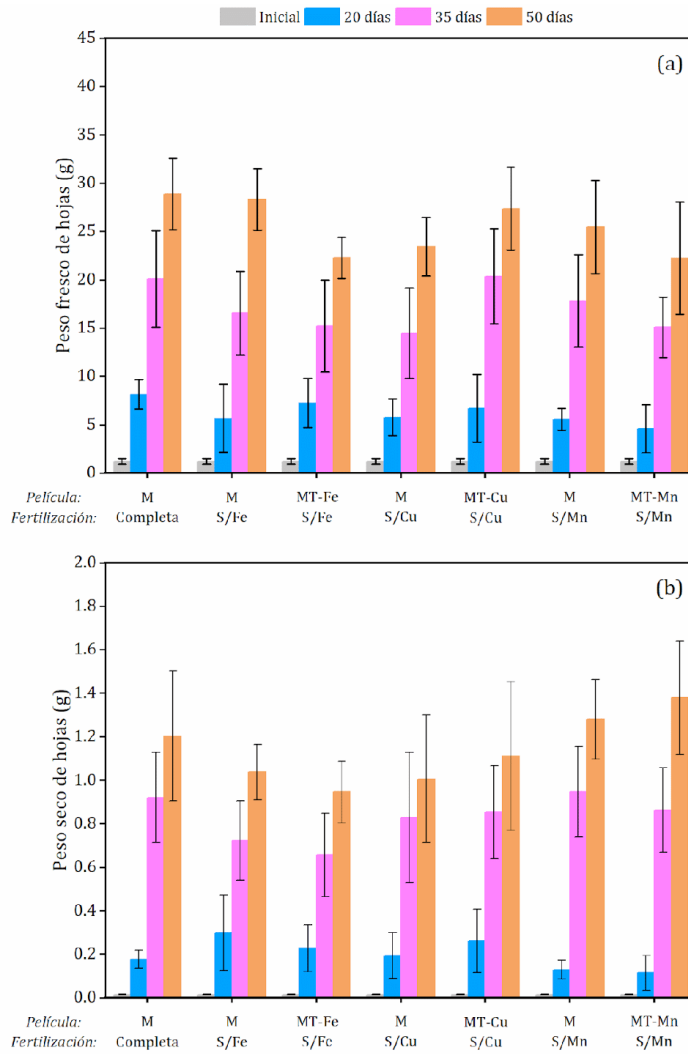


Figura VII.3. (a) Peso fresco de hojas. (b) Peso seco de hojas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización en los distintos tiempos de muestreo.

El peso fresco y seco de raíces se presentan en la Figura VII.4. Al igual que se observó para el peso fresco y seco de hojas puede notarse, en promedio, un incremento de la masa radicular con el tiempo de cultivo. Las plantas donde se usaron las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn muestran un desarrollo radicular similar al de las plantas del sistema M/fertilización completa, a pesar de no haber recibido la solución nutritiva con todos los nutrientes. Este efecto es más evidente después de 35 días de cultivo, lo que demuestra que la liberación controlada de los micronutrientes desde las películas activas a tiempos mayores produce mejoras en el desarrollo de las plantas.

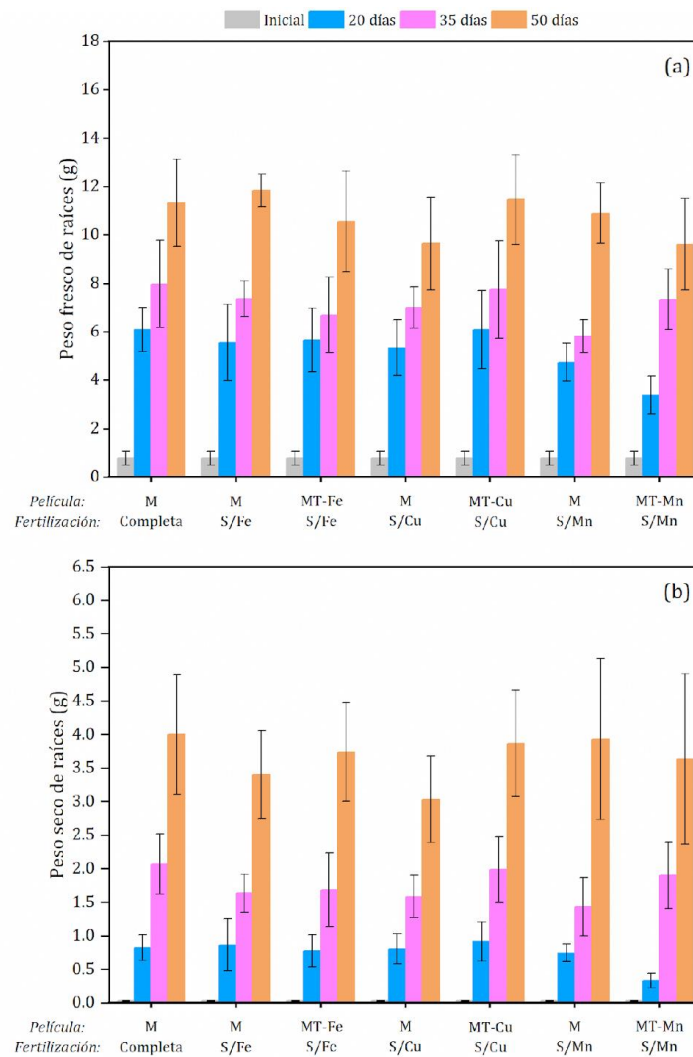


Figura VII.4. (a) Peso fresco de raíces. (b) Peso seco de raíces para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización en los distintos tiempos de muestreo.

Posteriormente, se determinó el área foliar y el número de hojas desplegadas de las plantas cosechadas en cada tiempo de muestreo para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización. En la Figura VII.5 se presentan los valores del área foliar para los cuales se observa un incremento de la superficie de la hoja con el tiempo de cultivo, en concordancia con los valores de biomasa foliar (Figura VII.3). Las plantas que presentaron mayor área foliar promedio fueron aquellas que recibieron la fertilización completa, como es esperable dada la disponibilidad continua de todos los nutrientes. Comparando los resultados para las plantas que fueron fertilizadas sin un micronutriente, se observa que las plantas cuyo sustrato fue cubierto con las películas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn presentaron área foliar promedio similar que su respectivo control (película M con fertilización sin Fe, sin Cu y sin Mn, respectivamente). Cuando se usa la película MT-Cu después de 50 días las plantas presentan mayor área foliar que las correspondientes al control sin Cu,

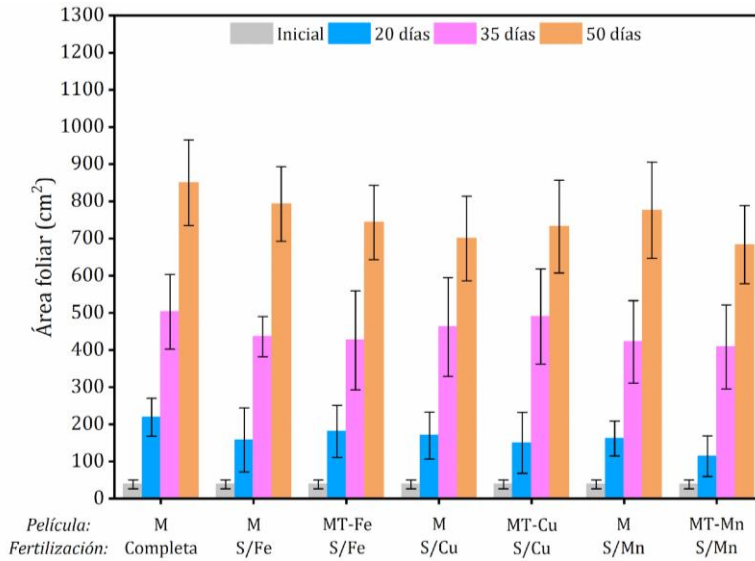


Figura VII.5. Área foliar para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización y tiempos de muestreo.

corroborándose que la liberación se llevó a cabo controladamente, es decir, hubo disponibilidad del micronutriente faltante en cada caso. Esto sucede también para el Fe, en contraposición con lo que pasaba con el peso fresco de las mismas hojas, es decir, las películas activas produjeron hojas de lechuga con el mismo área foliar que la muestra de referencia completamente fertilizada, pero levemente más delgadas.

En la Figura VII.6 se presenta el número de hojas desplegadas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización y en los distintos tiempos de muestreo. Se observa un

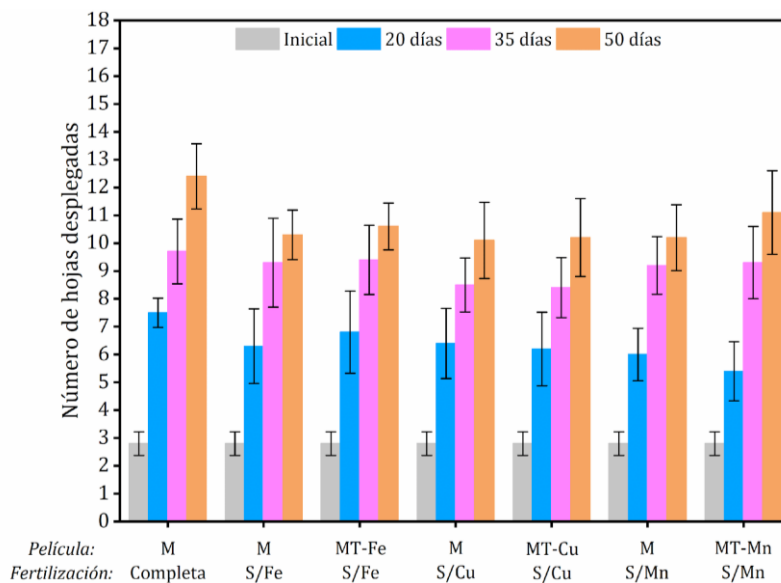


Figura VII.6. Número de hojas desplegadas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización y tiempos de muestreo.

incremento del número de hojas con el tiempo para todos los tratamientos, siendo este aumento más notable entre el inicio del ensayo y los 20 días. Al igual que sucedió con otras características presentadas anteriormente en este capítulo, no se aprecian variaciones significativas en el número de hojas desplegadas entre los plantines para las distintas combinaciones película/tratamiento de fertilización. Cabe destacar que los tratamientos que involucran a las películas activas MT-Fe, MT-Cu y MT-Mn presentan un número de hojas levemente superior a su respectivo control (película M con fertilización sin Fe, sin Cu y sin Mn, respectivamente).

Finalmente, en la Figura VII.7 se presentan los valores de la tasa de crecimiento de cultivo (TCC) para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización a 20, 35 y 50 días. Se considera como tiempo inicial el día de trasplante y para este tiempo la TCC es cero para todas las combinaciones. En las plantas que no recibieron fertilización con Fe se observa que, después de 35 días de cultivo, aquellas donde se usó la película MT-Fe presentaron un mayor crecimiento de biomasa que cuando se emplea la película M. Paralelamente, se observa que las plantas con la película MT-Fe poseen una ganancia de biomasa similar a la del control (película M con fertilización completa) a 20 días de cultivo. Para el caso de las plantas donde se utiliza la película MT-Cu, la TCC es mayor que la obtenida para las plantas con la película M sin fertilización con cobre, para todos los tiempos de muestreo, siendo más evidente la diferencia después de 35 días. Comparando las combinaciones M/sin Mn y MT-Mn/sin Mn, las diferencias más significativas se presentan entre 20 y 35 días de cultivo, donde la segunda combinación presenta una mayor tasa de crecimiento de cultivo.

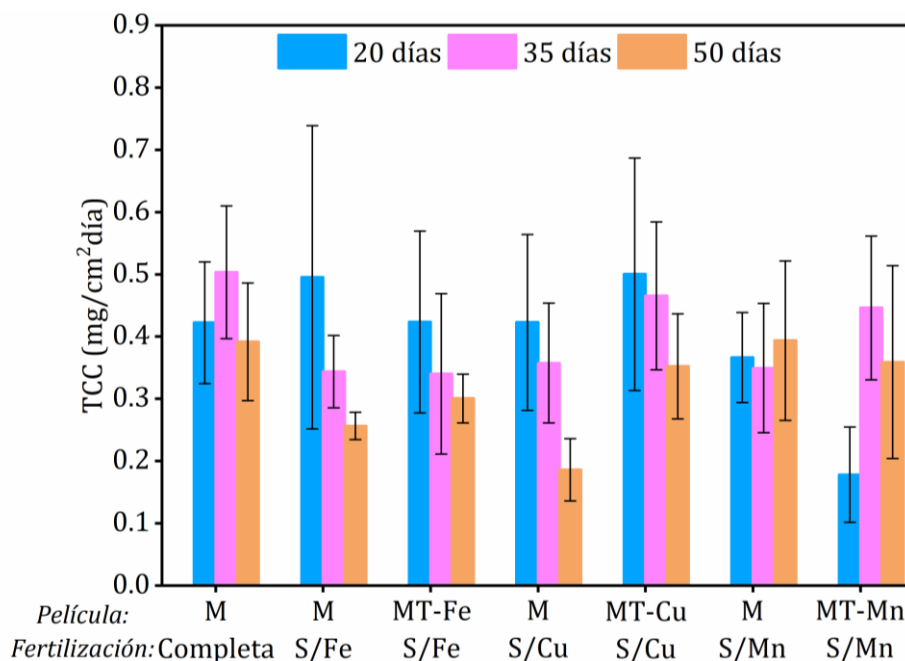


Figura VII.7. Tasa de crecimiento de cultivo (TCC) para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización en los distintos tiempos de muestreo.

Los resultados de la tasa de crecimiento de cultivo muestran que el sistema con las películas activas permite un incremento de la biomasa vegetal comparable a la generada en el mulch comercial con fertilización completa, siendo este efecto más evidente a tiempos mayores de cultivo.

La clorofila presente en las hojas de las plantas es un indicador de la cantidad de nitrógeno que éstas poseen y a su vez está estrechamente relacionado con el estado nutricional de las mismas [Zandvakili et al., 2019]. Altos índices de clorofila medidos con SPAD indican que la planta está más sana. La Figura VII.8 muestra el índice de clorofila para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización en el último tiempo de muestreo (50 días). Las plantas que recibieron la fertilización completa presentaron mayores índices de clorofila como es esperable. Cuando falta uno de los micronutrientes, el índice de clorofila disminuye, poniendo de manifiesto la necesidad de que las plantas cuenten con todos los micronutrientes durante su crecimiento. Respecto del uso de las películas activas, si bien las variaciones son grandes, en promedio, la influencia es positiva para MT-Cu, no parece presentar cambios para MT-Mn y es levemente menor para MT-Fe, respecto de sus controles. Las razones para este último resultado están siendo analizadas con una mayor cantidad de experimentos porque, en principio, parece ser un problema estadístico.

Respecto del análisis de la retención de micronutrientes (Fe, Cu y Mn), macronutrientes (K y P) y nutrientes secundarios (Ca y Mg), al finalizar el ensayo de campo, se determinó la concentración de los mismos en las hojas y en el sustrato de los plantines para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización.

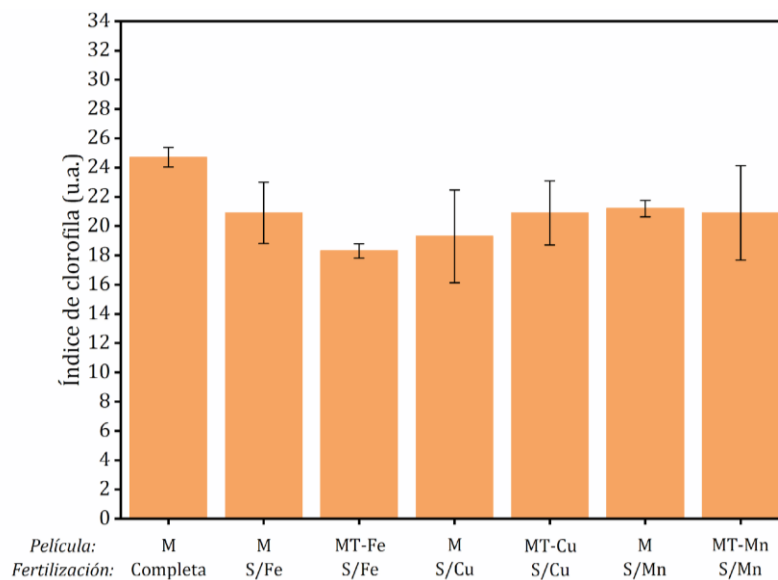


Figura VII.8. Índice de clorofila para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización a los 50 días de cultivo.

La Figura VII.9 muestra los valores obtenidos de concentración porcentual de Fe, Cu y Mn en las hojas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización a 50 días de cultivo. Considerando los valores promedio, se observa que en las plantas que recibieron la fertilización completa son las que mayor contenido de Fe poseen sus hojas (Figura VII.9.a). Comparando los valores promedio, las plantas sometidas a la fertilización S/Fe y con la película MT-Fe tienen mayor concentración de Fe en sus hojas que aquellas con la película M que recibieron fertilización sin este micronutriente, demostrando la efectividad de la acción del mulching activo cargado con este metal.

Los valores de concentración porcentual de Cu en hojas para todas las combinaciones se presentan en la Figura VII.9.b. En primer lugar, se observa que las plantas cuyo sustrato se cubrió con la película MT-Cu presentan una mayor concentración de Cu en hoja que aquellas con la película M que recibieron la fertilización sin este micronutriente. Además, la concentración obtenida para la combinación MT-Cu/sin Cu es similar a la de las plantas que recibieron fertilización incluyendo todos los nutrientes necesarios. Estos resultados evidencian que el cobre presente en la película pudo ser liberado hacia el sustrato y, posteriormente, ser captado por la planta.

En la Figura VII.9.c se presenta la concentración porcentual de Mn en hojas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización al finalizar el ensayo de campo. El nivel de este micronutriente en hoja para las plantas donde se utilizó la película MT-Mn es mayor que el obtenido cuando se usa la película M que no incluye fertilización con Mn e incluso superior a las restantes combinaciones. Este resultado evidencia que la cantidad de manganeso que puede ser capturada por las plantas cuando este se agrega a la película activa es mucho mayor que cuando se lo agrega a través de una solución fertilizante durante el riego.

Las concentraciones de macronutrientes (P y K) y nutrientes secundarios (Ca y Mg) en hojas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización, a los 50 días de cultivo, se muestran en la Tabla VII.4. De estos datos no es posible observar una tendencia neta que permita discernir la influencia o no de las películas activas sobre la retención en hoja de los macronutrientes y los nutrientes secundarios. La única diferencia neta se presenta para las concentraciones de Ca en sustrato que, sin embargo, podrían estar asociadas a diferentes contenidos de perlita en el sustrato ya que este material es una gran fuente de calcio [Reka et al., 2019].

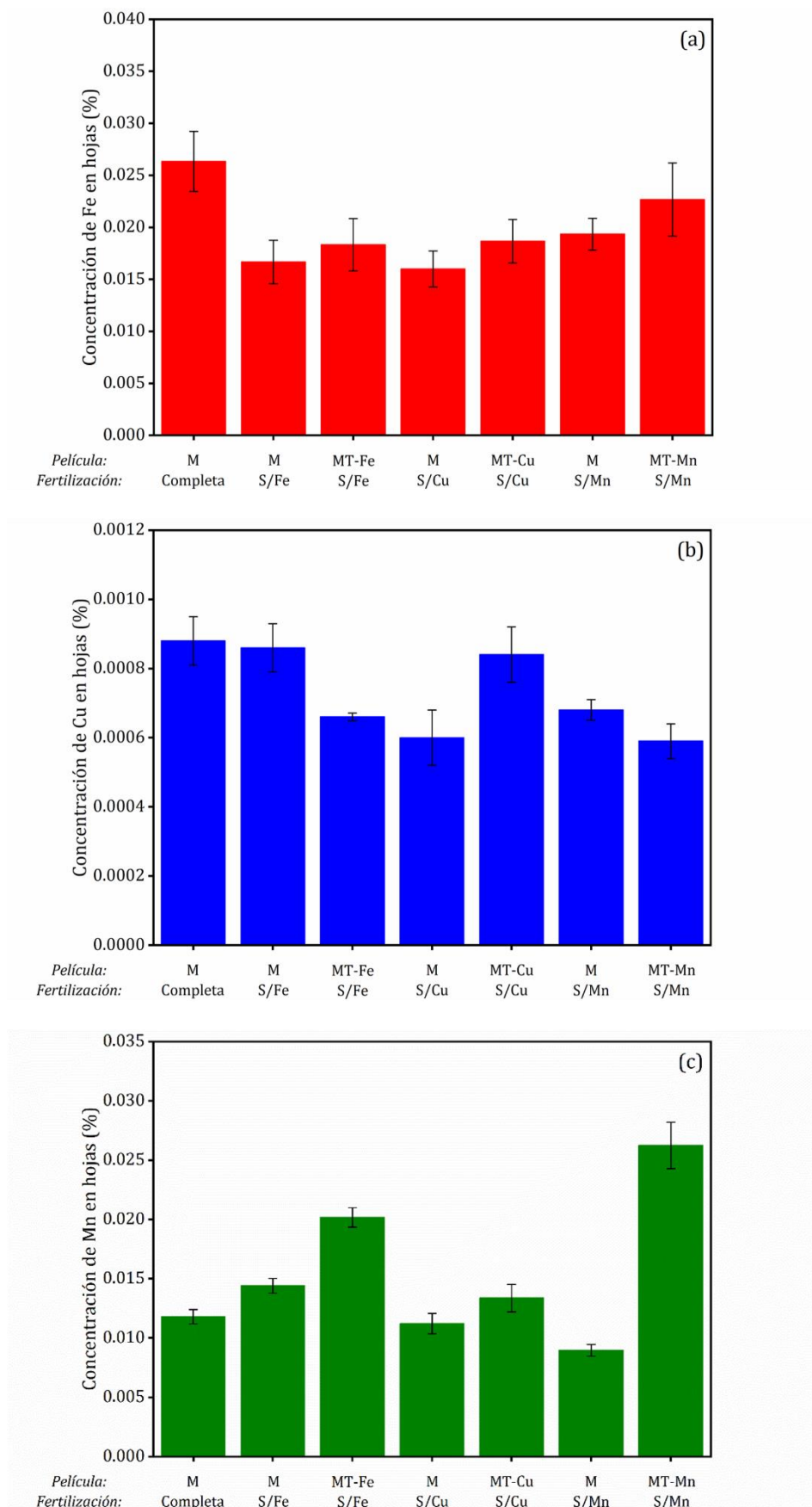


Figura VII.9. Concentración porcentual de micronutriente en hojas para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización a los 50 días de cultivo: (a) Fe, (b) Cu y (c) Mn.

Tabla VII.4. Concentración porcentual de macronutrientes y nutrientes secundarios en hoja para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización a 50 días de cultivo.

<i>Película/ Tratamiento de fertilización</i>	<i>Concentración (%)</i>			
	<i>Macronutrientes</i>		<i>Nutrientes secundarios</i>	
	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
M/ Completa	0,607 ± 0,080 ^a	1,940 ± 0,096 ^{a,c}	1,130 ± 0,028 ^a	0,427 ± 0,010 ^a
M/ Sin Fe	0,590 ± 0,026 ^a	1,863 ± 0,080 ^{a,c}	0,700 ± 0,056 ^{b,d}	0,344 ± 0,018 ^b
MT-Fe/ Sin Fe	0,767 ± 0,040 ^b	1,950 ± 0,072 ^a	1,637 ± 0,064 ^c	0,507 ± 0,010 ^c
M/ Sin Cu	0,590 ± 0,030 ^a	2,140 ± 0,057 ^b	0,743 ± 0,061 ^b	0,367 ± 0,009 ^b
MT-Cu/ Sin Fe	0,553 ± 0,032 ^a	1,943 ± 0,091 ^{a,c}	0,650 ± 0,053 ^{b,d}	0,345 ± 0,017 ^b
M/ Sin Mn	0,457 ± 0,055 ^c	1,693 ± 0,163 ^{c,d}	0,783 ± 0,067 ^d	0,383 ± 0,009 ^d
MT-Mn/ Sin Mn	0,473 ± 0,040 ^c	1,537 ± 0,072 ^d	1,043 ± 0,078 ^e	0,418 ± 0,022 ^a

Para cada columna, letras distintas representan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

En la Figura VII.10 se muestran los valores de concentración de hierro, cobre y manganeso en el sustrato a los 50 días de cultivo. Comparando los tratamientos sin fertilización con Fe, se observa una mayor concentración de este micronutriente en el sustrato cubierto con la película MT-Fe respecto a aquellos cubiertos con la película M (Figura VII.10.a). Este resultado pone en evidencia la liberación de Fe desde la película activa MT-Fe hacia el sustrato y la permanencia en el mismo. Adicionalmente, se observa que el valor promedio de la concentración de Fe en el sustrato para la combinación MT-Fe/sin Fe es ligeramente mayor que para todo el resto de las combinaciones. La concentración de Cu en el sustrato a los 50 días para todos los sistemas película/tratamiento se presenta en la Figura VII.10.b. Si se comparan los tratamientos sin fertilización de Cu, la concentración de este micronutriente es 6 veces mayor en el sustrato cubierto con la película MT-Cu, que aquellos cubiertos con la película M. Este resultado evidencia la liberación del micronutriente desde la película activa, permitiendo su migración y posterior adsorción en el sustrato. Además, cabe mencionar que la concentración de Cu para la combinación MT-Cu/Sin Cu es significativamente mayor que en el resto de los tratamientos que recibieron fertilización conteniendo Cu y fertilización completa. Finalmente, en la Figura VII.10.c se muestra la

concentración de Mn en el sustrato para todas las combinaciones película/tratamiento finalizado el ensayo de campo. La mayor cantidad de micronutriente se detecta en el sustrato cubierto con la película MT-Mn, siendo 10 veces mayor que el resto de las concentraciones medidas. Este resultado evidencia la gran capacidad del manganeso a solubilizarse desde la película activa y migrar hacia el sustrato. La explicación de este comportamiento está relacionada con el sustrato empleado, mezcla turba/perlita que posee un alto contenido de materia orgánica y carbonato de calcio, que permite una mayor adsorción de Mn [Karami et al., 2019].

Es importante destacar que los resultados de la concentración de micronutrientes en el sustrato cubierto con las películas activas concuerdan con los obtenidos para la liberación en agua presentados en capítulos anteriores. De esta manera, durante el ensayo de campo, las películas cargadas con hierro liberan una menor cantidad de micronutriente en comparación con los valores obtenidos para las películas que liberan cobre y manganeso (ver sección 4 del Capítulo IV y sección 3 del Capítulo V). Este comportamiento puede estar asociado a la formación de complejos que no son solubles en agua.

Los resultados de las concentraciones de Fe, Cu y Mn tanto en el sustrato como en la planta cuando se utiliza mulching activo, evidencian que con el uso de las películas se puede obtener un sistema eficiente que mejora la nutrición de las plantas por medio de una fertilización indirecta y que a su vez contribuya a que el suelo no se agote.

Las concentraciones porcentuales de macronutrientes (P y K) y nutrientes secundarios (Ca y Mg) presentes en el sustrato a 50 días de cultivo, para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización, se muestran en la Tabla VII.5.

No se presentan grandes diferencias en el contenido de P, K y Mg en el sustrato para todas las combinaciones de película/tratamiento de fertilización. Para el caso del calcio, las concentraciones son más variables y puede deberse, como se mencionó anteriormente, a distintos contenidos de perlita en el sustrato. El sustrato cubierto con la película MT-Mn presentó, en general, niveles de macronutrientes y nutrientes secundarios más bajos que para el resto de las combinaciones película/tratamiento de fertilización.

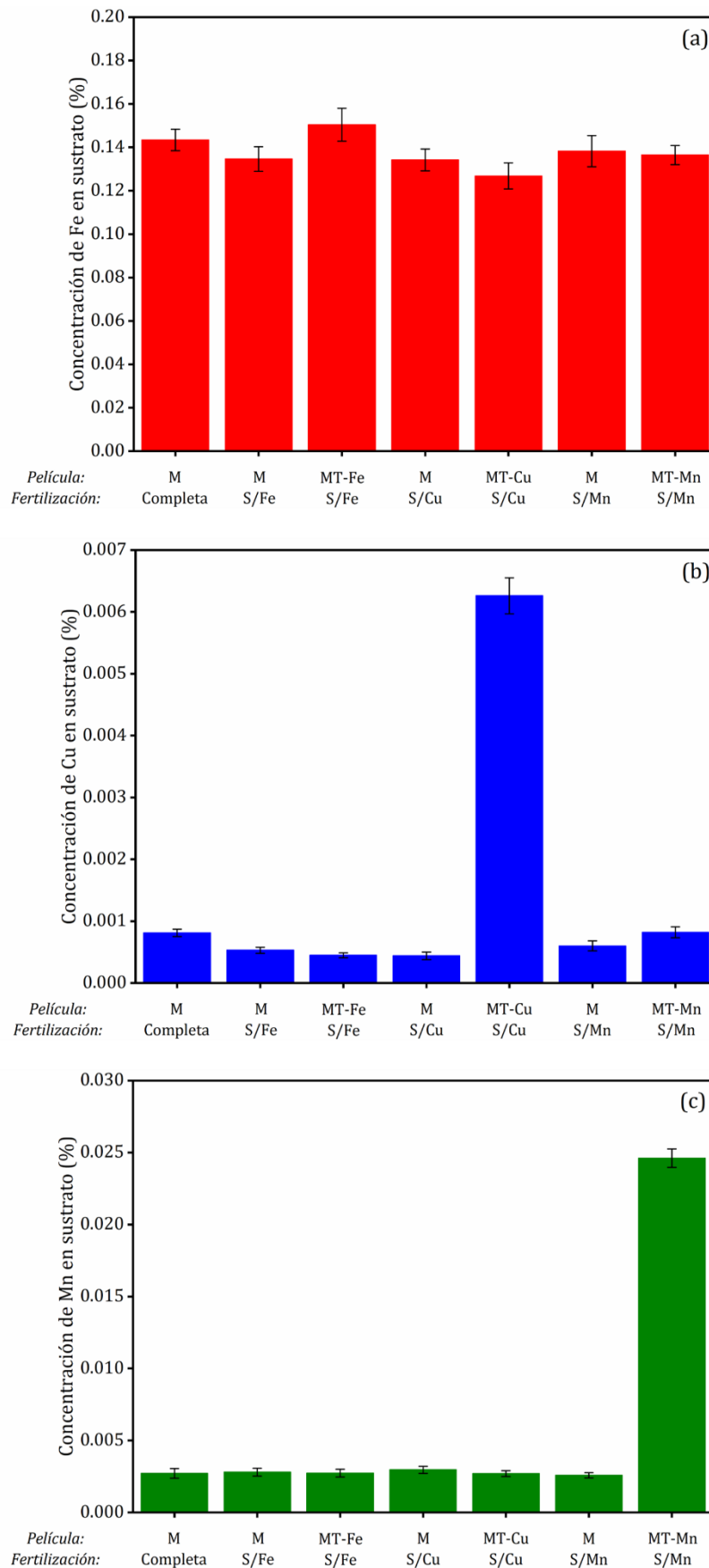


Figura VII.10. Concentración porcentual de micronutriente en sustrato para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización a los 50 días de cultivo: (a) Fe, (b) Cu y (c) Mn.

Tabla VII.5. Concentración porcentual de macronutrientes y nutrientes secundarios en el sustrato para todas las combinaciones película/tratamiento de fertilización a 50 días de cultivo.

<i>Película/ Tratamiento de fertilización</i>	<i>Concentración (%)</i>			
	<i>Macronutrientes</i>		<i>Nutrientes secundarios</i>	
	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
M/ Completa	0,030 ± 0,003 ^a	0,035 ± 0,005 ^{a,b}	1,266 ± 0,076 ^a	0,090 ± 0,004 ^a
M/ Sin Fe	0,032 ± 0,001 ^a	0,032 ± 0,002 ^{a,c}	1,148 ± 0,036 ^b	0,090 ± 0,002 ^a
MT-Fe/ Sin Fe	0,034 ± 0,003 ^a	0,039 ± 0,003 ^b	1,152 ± 0,066 ^{a,b}	0,089 ± 0,003 ^a
M/ Sin Cu	0,031 ± 0,002 ^a	0,030 ± 0,001 ^{a,c}	1,220 ± 0,027 ^a	0,090 ± 0,005 ^a
MT-Cu/ Sin Fe	0,031 ± 0,001 ^a	0,029 ± 0,002 ^c	1,096 ± 0,040 ^c	0,088 ± 0,002 ^a
M/ Sin Mn	0,034 ± 0,002 ^a	0,035 ± 0,004 ^{a,b}	1,218 ± 0,086 ^{a,b,c}	0,088 ± 0,006 ^{a,b}
MT-Mn/ Sin Mn	0,023 ± 0,002 ^b	0,031 ± 0,001 ^{a,c}	1,188 ± 0,025 ^{a,b}	0,084 ± 0,001 ^b

Para cada columna, letras distintas representan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

VII.3. Conclusiones parciales

A partir del ensayo de campo realizado con plantas de lechuga y mulch basado en películas activas modificadas superficialmente con talco y los tres micronutrientes, se alcanzaron resultados muy promisorios. Las plantas no mostraron señales de deficiencia de micronutrientes durante todo el ensayo cuando se utilizaron las películas activas como mulch que incluye un micronutriente y se regaron sin el mismo. Estos resultados son similares a cuando las plantas se fertilizan con todos los micronutrientes y se utiliza mulch comercial. Consecuentemente, es posible concluir que el sistema de mulch activo propuesto sustituye exitosamente el fertirriego con múltiples micronutrientes.

Las plantas que crecieron utilizando películas activas como mulch demostraron un buen desarrollo foliar y radicular, evidenciando que los micronutrientes presentes en las películas se liberaron hacia el sustrato y pudieron ser captados por las plantas. Los valores de área foliar y el número de hojas desplegadas fueron comparables con los de las plantas obtenidas cuando se utilizó el mulch comercial con fertilización completa. Asimismo, esta tendencia se observó en la biomasa vegetal evidenciada por los valores de tasa de crecimiento de cultivo.

Respecto de la incidencia sobre el contenido de macronutrientes (P y K) y nutrientes secundarios (Mg y Ca) en las hojas y en el sustrato para todas las combinaciones de película/tratamiento de fertilización, no se observaron diferencias apreciables respecto del mulch comercial. Este resultado evidencia que en el sistema propuesto no se generan interacciones perjudiciales de los micronutrientes con los macronutrientes y los nutrientes secundarios.

Cuando se utilizaron las películas activas como mulch, el sustrato retuvo micronutrientes en concentraciones notablemente mayores que cuando se utilizó el fertirriego completo y el mulch comercial. Este resultado es el más relevante dado que permite paliar uno de los problemas más graves en cultivos intensivos que es el agotamiento de micronutrientes en el suelo.

Se demostró que el sistema de mulching activo propuesto cumple con el objetivo para el que fue diseñado: nutrir la planta e incrementar el contenido de micronutrientes del suelo.

VIII

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

VIII.1. Conclusiones

El objetivo general de esta tesis es desarrollar películas, basadas en polietileno/negro de humo y modificadas en superficie, para liberar controladamente micronutrientes y ser usadas como mulch activo. Se plantea la hipótesis que, mediante una modificación superficial por recubrimiento con partículas minerales, las películas plásticas (a través de los minerales) tendrán la capacidad de sorber micronutrientes que posteriormente puedan ser liberados en los *ciclos de evaporación de agua de riego/disolución de minerales/condensación sobre la película/caída de gotas al suelo (por gravedad)*. De esta manera, el mulch activo proveerá micronutrientes en función de los requerimientos nutricionales específicos de las plantas (actividad a medida) y contribuirá a mantener/incrementar la concentración de estos elementos en el suelo aún en cultivos intensivos. Asimismo, estas películas activas deberán conservar sus propiedades al ser expuestas a las condiciones ambientales severas y ser durables durante el tiempo de cultivo para luego poder retirarlas y disponerlas en forma sostenible. A partir del trabajo realizado se concluye que el objetivo fue alcanzado en su totalidad. Las conclusiones alcanzadas corroboran esta aseveración. A partir del estudio de vigilancia tecnológica, se dimensionó el mercado actual, nacional y global de plásticos empleados en el sector agrícola, concluyéndose que el mulch plástico representa más del 40% del total de las películas plásticas utilizadas en agricultura a nivel mundial y su uso está en crecimiento. Se espera que el consumo de esta cobertura, que permite mejoras en el desarrollo de cultivos, supere el 5% anual para el 2030 debido al incremento de la demanda de alimentos como consecuencia del aumento de la población mundial.

La interacción con productores del sector agrícola, empresas fabricantes de mulch plástico e investigadores y profesionales de agronomía permitió identificar que la principal problemática asociada al uso del mulch es la deficiencia de micronutrientes en el suelo luego de la postcosecha. Esto llevó a proponer una solución viable y sostenible que suministre gradualmente micronutrientes al suelo cuando se cultiva utilizando la técnica de mulching. En tal sentido, se propuso una metodología que incluye dos etapas. Inicialmente, se lleva a cabo una modificación superficial de películas plásticas incluyendo partículas minerales con capacidad de sorción. Posteriormente, los micronutrientes se incorporarán sobre las películas modificadas superficialmente mediante atomizado de soluciones de sales solubles para obtener las películas activas. El sistema de modificación superficial propuesto es factible de ser escalado, pudiendo adaptarse a sistemas continuos de producción de películas plásticas o ser aplicado en línea en el procesamiento industrial convencional.

El abordaje de esta metodología se hizo secuencialmente. Se trabajó a escala laboratorio, seguido de un estudio a escala piloto y finalmente se probó el sistema en un ensayo de campo. Inicialmente, se seleccionaron tres tipos de partículas para los recubrimientos (talco, zeolita y carbonato de

calcio), que cumplen con los requisitos de sostenibilidad y costo y según bibliografía tienen capacidad de retener los micronutrientes. De los diversos experimentos de sorción y desorción de sulfato de hierro, sulfato de cobre y sulfato de manganeso directamente sobre ellas, se concluyó que todas las partículas tienen capacidad de sorción y desorción de las sales utilizadas como fuente de micronutrientes.

Las películas polietileno/negro de humo se modificaron superficialmente con los tres tipos de partículas minerales empleando un método sencillo, sin uso de solventes y de bajo costo, tanto a escala laboratorio como piloto. Las partículas quedaron muy bien adheridas sobre la superficie de la película. Los micronutrientes (Fe, Cu y Mn) se incorporaron por medio de atomizado de una solución concentrada de sus sales solubles sobre la superficie de las películas.

Se demostró que las películas activas tienen la capacidad de liberar los micronutrientes (Fe, Cu y Mn) en dos experimentos de laboratorio. En contacto directo con agua se observó que el cobre y el hierro se liberan controladamente al menos durante 50 días. En tanto que el manganeso se libera más rápidamente entre 1 y 3 semanas. Estos comportamientos son independientes de la partícula mineral utilizada en la película para soportar los micronutrientes. Por otra parte, en los experimentos de simulación de condiciones reales de liberación de micronutrientes desde el mulch (ciclos continuos de evaporación y condensación en un sistema cerrado conteniendo agua), todos los micronutrientes se liberaron de forma controlada durante al menos 11 semanas. Las concentraciones máximas se obtuvieron entre los 20 y 50 días de ensayo. Finalizados los dos tipos de experimentos de liberación aún se detectó la presencia de micronutrientes sobre la superficie de la película activa, evidenciando que la actividad puede prolongarse más allá de los tiempos estudiados. Es importante destacar que, aunque todas las partículas minerales utilizadas tuvieron una buena performance de liberación, el talco permite una liberación más controlada y prolongada en el tiempo.

Se demostró además que las películas activas pueden soportar la exposición a condiciones ambientales sin cambios substanciales en sus propiedades mecánicas y térmicas, durante la vida útil promedio de un cultivo con mulch plástico (6 meses). A esta conclusión se arribó tanto a través de estudios de exposición directa a la intemperie como de envejecimiento acelerado.

Los ensayos de campo se realizaron en invernáculo utilizando plantas de lechuga y mulch basado en películas activas modificadas superficialmente con talco y con los tres micronutrientes. Del análisis comparativos de las plantas de lechuga obtenidas mediante fertirriego (con todos los micronutrientes y mulch comercial) y mulch activo, se concluyó que el sistema propuesto sustituye exitosamente el fertirriego con múltiples micronutrientes dado que los resultados de crecimiento de las plantas (analizando hoja y raíz) fueron similares.

Cuando se utilizaron las películas activas como mulch, el sustrato retuvo micronutrientes en concentraciones notablemente mayores que cuando se utilizó el fertirriego completo y el mulch

comercial. Este resultado es el más relevante dado que permite paliar uno de los problemas más grave en cultivos intensivos que es el agotamiento de micronutrientes en el suelo.

Respecto de la incidencia sobre el contenido de macronutrientes (P y K) y nutrientes secundarios (Mg y Ca) en las hojas y en el sustrato para todas las combinaciones de película/tratamiento de fertilización, no se observaron diferencias apreciables respecto del mulch comercial con fertilización completa. Este resultado evidencia que en el sistema propuesto no se generan interacciones perjudiciales de los micronutrientes con los macronutrientes y los nutrientes secundarios.

De las conclusiones de este trabajo, se evidencia que el sistema de liberación de micronutrientes propuesto es exitoso y cumple acabadamente con el objetivo propuesto, superando las expectativas respecto de la conservación del suelo. Se consiguió un mulch cuyos costos de fabricación son similares a los mulch comerciales actuales, resiste la degradación UV en campo, permite independizarse del fertirriego de micronutrientes y puede ser aplicado de manera sencilla en campo. Asimismo, el sistema es versátil, reciclable y posibilita la incorporación de micronutrientes “a medida de la necesidad” de los cultivos. Esto hace que pueda ser utilizado en cultivos intensivos, por ejemplo, de hortalizas incrementando el número de cosechas anuales de productos con adecuada nutrición sin agotar el contenido de micronutrientes del suelo. Este abordaje sostenible está completamente alineado con las tendencias de la agricultura actual.

VIII.2. Trabajos futuros

A partir de los promisorios resultados y conclusiones obtenidas en esta tesis se plantean distintas líneas de interés para la investigación tanto científica como tecnológica. En tal sentido, se propone el escalado tanto de la técnica de modificación superficial como de los estudios en el campo sobre grandes superficies. Respecto de la técnica de escalado de producción de mulch con superficie modificada con partículas minerales, el grupo cuenta con patentes y amplia experiencia en modificaciones superficiales de este tipo sobre películas sopladas y/o fabricadas por extrusión con boquilla plana y calandrado. Para fabricar estas películas se está gestionando un convenio con una empresa productora de mulch plástico interesada en la tecnología desarrollada. Una vez obtenidas las películas con tamaños adecuados para cultivos reales utilizando mulching, se plantearán estudios y análisis específicos sobre plantas y suelos con diferentes cultivos frutihortícolas tales como tomate, frutilla o morrón y, por ende, con diferentes micronutrientes. Esto permitirá validar tanto el uso con distintos cultivos como el ajuste del mulch con micronutrientes “a medida”.

BIBLIOGRAFÍA

Adamczewska-Sowińska K., Krygier M., Turczuk J. (2016). The yield of eggplant depending on climate conditions and mulching. *Folia Horticulturae*, 28(1), 19–24.

Aghabararnejad M., Patience G.S., Chaouki J. (2014). TGA and kinetic modelling of Co, Mn and Cu oxides for Chemical Looping Gasification (CLG). *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92, 1903–1910.

Ahmad K., Bhatti I.A., Muneer M., Iqbal M., Iqbal Z. (2012). Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 2, 48–53.

Ahmed M., Gad-El Moula M., Fara A., Aly M. (2016). Response of eggplant (*Solanum melongena L.*) to application of some organic fertilizers under different colors of plastic. *Middle East Journal of Agriculture Research*, 5(4), 636–646.

Ahn H., Lee I., Lee H., Kim M. (2014). Cellular behavior of human adipose-derived stem cells on wettable gradient polyethylene surfaces. *International Journal of Molecular Science*, 15, 2075–2086.

Agilent Technologies. (2010). <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/flame-atomic-absorption-instruments/how-does-aas-work-aas-faqs>

Al-Anber M., Al-Anber Z. (2008). Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination*, 225, 70–81.

Al-Qahtani N., Al-Ejji M., Ouederni M., AlMa'adeed M., Madi N. (2020). Effect Of Carbon Black Loading on Linear Low-Density Polyethylene Properties.

Alonso Y. (2017). Desarrollo de películas con propiedades preespecificadas para su aplicación en Silo-Bolsa. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur.

Alonso Y., Grafia A., Castillo L., Barbosa S. (2016). Lemon essential oil desorption from polypropylene/talc nanocomposite films. *Iranian Polymer Journal*, 25, 999-1008.

Alsaiani H., Kan A., Tomson M. (2010). Effect of calcium and iron (II) ions on the precipitation of calcium carbonate and ferrous carbonate. *SPE Journal*, 15, 294–300.

Alvarado Valenzuela P., Castillo Gutiérrez H. (2003). Acolchado de suelo mediante filmes de polietileno. *Revista El Agroeconómico de La Fundación Chile*, 1–10.

Ashrafuzzaman M., Abdul Halim M., Ismail M. R., Shahidullah S. M., Alamgir Hossain M. (2011). Effect of plastic mulch on growth and yield of chilli (*Capsicum annum L.*). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(4), 321–330.

Attallah S. (2016). Effect of Plastic Mulch Color on Growth and Productivity of Different Summer Squash Varieties Grown Off-Season. *Assiut Journal of Agricultural Sciences*, 47(4), 167–177.

Aziz H., Adlan M., Ariffin K. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99, 1578–1583.

Bakr N., Dhahir T., Mohammad S. (2017). Growth of Copper Sulfate Pentahydrate Single Crystals by Slow Evaporation Technique. *Journal of Advanced Physics*, 13, 4651–4656.

Balart J., Fombuena V., España J. M., Sánchez-Nácher L., Balart R. (2012). Improvement of adhesion properties of polypropylene substrates by methyl methacrylate UV photografting surface treatment. *Materials and Design*, 33(1), 1–10.

Bandopadhyay D., Tarafdar A., Panda A. B., Pramanik P. (2004). Surface modification of low-density polyethylene films by a novel solution base chemical process. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3046–3051.

Berardocco H. (2010). Acolchado Plástico.

http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/36235553/Acolchado_Plastico.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1494348413&Signature=tYU9TixVLbOLwMDGj3vvKfaAv2k%3D&response-content-disposition=inline%3B filename%3Dacolchadp_plastico.pdf

Bhardwaj R. (2013). Effect of mulching on crop production under rainfed condition -A review. *Agricultural Reviews*, 34(3), 188–197.

- Blue C., Giuffre A., Mergelsberg S., Han N., De Yoreo J., Dove P. (2017).** Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline CaCO_3 polymorphs. *Geochimica et Cosmochimica*, 196, 179–196.
- Bolan N., Wong L., Adriano D. (2004).** Nutrient removal from farm effluents. *Bioresource Technology*, 94(3), 251–260.
- Bonavetti V., Rahhal V., Locati F., Irassar E., Marfil S., Maiza P. (2020).** Pozzolanic activity of argentine vitreous breccia containing mordenite. *Materiales de Construcción*, 70(337), 208–223.
- Booth J., Hong Q., Compton R., Prout K., Payne R. (1997).** Gypsum Overgrowths Passivate Calcite to Acid Attack. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192, 207–214.
- Botello F., Avalos F., Camporredondo E. (2010).** Pirólisis del polietileno en presencia y ausencia de catalizadores arcillosos. *Prospect*, 8(1), 95–100.
- Briassoulis D., Aristopoulou A. (2001).** Adaptation and harmonisation of standard testing methods for mechanical properties of low-density polyethylene (LDPE) films, *Polymer Testing*, 20(6), 615–634.
- Briassoulis D., Giannoulis A. (2018).** Evaluation of the functionality of bio-based plastic mulching films. *Polymer Testing*, 67, 99–109.
- Casierra-Posada F., Fonseca E., Vaughan G. (2011).** Fruit quality in strawberry (*Fragaria sp.*) grown on colored plastic mulch. *Agronomía Colombiana*, 29(3), 407–413.
- Castillo L. (2010).** Materiales compuestos con cargas minerales. Relación de las interacciones matriz-carga con las propiedades finales. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur.
- Chandra N., Agnihotri N., Sharma P., Bhasin S., Amritphale S. (2005).** Separation of lead ions from aqueous solutions by adsorption at talc surface. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 64(September), 674–678.
- Chen A., Huang H. (2016).** Rapid fabrication of T-shaped micropillars on polypropylene surfaces with robust Cassie-Baxter state for quantitative droplet collection. *The Journal of Physical Chemistry*, 120, 1556–1561.

Chiu F., Fu Q., Peng Y., Shih H. (2002). Crystallization kinetics and melting behavior of metallocene short chain branched polyethylene fractions. *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, 40, 325-337.

Chrissafis K., Paraskevopoulos K., Stavrev S., Docoslis A., Vassiliou A., Bikiaris D. (2007). Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 465 (1-2), 6-17.

Cran M., Bigger S., Scheirs J. (2005). Characterizing blends of linear low-density and low-density polyethylene by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 321-327.

Davari A. (2016). The role of mulching on soil characteristics. *International Journal of Agriculture and Biosciences*, 5(5), 250-256.

De Almeida W., Lima L., Pereira G. (2015). Drip pulses and soil mulching effect on American crisphead lettuce yield. *Engenharia Agricola*, 35(6), 1009-1018.

Deshmukh R., Shetty A. (2007). Surface characterization of polyethylene films modified by gaseous plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 449-457.

Devlin R., Ghio A., Costa D. (2000). Responses of Inflammatory Cells. *Particle Lung Interactions*. Chapter 10, 437-472.

Díaz-Pérez, J. (2010). Bell pepper (*Capsicum annum L.*) grown on plastic film mulches: Effects on crop microenvironment, physiological attributes, and fruit yield. *Horticultural Science*, 45(8), 1196-1204.

Dizaj M., Barzegar-Jalali M., Zarrintan M., Adibkia K., Lotfipour F. (2015). Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system. *Expert Opinion in Drug Delivery*, 12(10), 1649-1660.

Drnovská H., Lapčík L., Buršíková V., Zemek J., Barros-Timmons A. (2003). Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment. *Colloid and Polymer Science*, 281(11), 1025-1033.

Dumas A., Martin F., Ferrage E., Micoud P., Le Roux C., Petit S. (2013). Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements. *Applied Clay Science*, 85, 8–18.

Ersoy B., Dikmen S., Yildiz A., Gören R., Elitok Ö. (2013). Mineralogical and physicochemical properties of talc from Emirdağ, Afyonkarahisar, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 22(4), 632–644.

Espinosa K., Castillo L., Barbosa S. (2016). Blown nanocomposite films from polypropylene and talc. Influence of talc nanoparticles on biaxial properties. *Materials and Design*, 111, 25-35.

Esthappan S., Kumbamala Kuttappan S., Joseph R. (2012). Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 615-620.

Farias-Larios J., Orozco-Santos M., Pérez J. (1998). Effect of plastic mulch, floating row covers and microtunnels on insect population and yield of muskmelon. *Proc Natl Agri Plast Congr*, 27, 76–83.

Farooq M., Wahid A., Siddique K. (2012). Micronutrient application through seed treatments - a review. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 12, 125–142.

Földes E., Tóth A., Kálmán E., Fekete E., Tomasovszky-Bobák Á. (2000). Surface changes of corona-discharge-treated polyethylene films. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(10), 1529–1541.

Földvári M. (2011). Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice. Budapest: Geological Institute of Hungary.

Fontanetti Verdial M., Santos de Lima M., Morgor Á. F., Goto R. (2001). Production of iceberg lettuce using mulches. *Scientia Agricola*, 58(4), 737–740.

Franquera E., Mabesa R. (2016). Colored plastic mulch effects on the yield of lettuce (*Lactuca sativa L.*) and soil temperature. *Journal of Advanced Agricultural Technologies*, 3(3), 155–159.

Furukawa T., Sato H., Kita Y., Matsukawa K., Yamaguchi H., Ochiai S. (2006). Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman

Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry. *Polymer Journal*, 38, 1127–1136.

Gabriel C., Lilge D. (2001). Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE. *Polymer*, 42, 297–303.

Goddard J., Hotchkiss J. (2008). Rechargeable antimicrobial surface modification of polyethylene. *Journal of Food Protection*, 71(10), 2042–2047.

Golomeova M., Zendelska A. (2016). Application of Some Natural Porous Raw Materials for Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*.

Gopakumar T., Lee J., Kontopoulou M., Parent J. (2002). Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43, 5483–5491.

Gorghiu L., Jipa S., Zaharescu T., Setnescu R., Mihalcea I. (2004). The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 84(1), 7-11.

Grafia A. L. (2015). Desarrollo de películas con propiedades predeterminadas por modificación superficial de poliolefinas. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur.

Grafia A. L., Barbosa S. (2015). Envase activo flexible de liberación controlada de repelente. Patente #20150104300. 21/12/2015–UNS-CONICET, Argentina. Solicitud de patentamiento internacional iniciada en diciembre de 2016, WIPO PCT/IB2016/058019.

Grafia A., Castillo L., Barbosa S. (2014). Use of talc as low-cost clarifier for wastewater. *Water Science and Technology*, 69(3), 640–646.

Grafia A., Martini R., Barbosa S. (2018). Spray process to styrene grafting onto polyethylene film surface for paintability enhancement. *Progress in Organic Coatings*, 117, 91–101.

Grossi Gallegos H., Righini R. (2007). Atlas de energía solar de la República Argentina.

Gulmine J., Janissek P., Heise H., Akcelrud L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21, 557–563.

Guo X., Yoshino T., Katayama I. (2011). Electrical conductivity anisotropy of deformed talc rocks and serpentinites at 3GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 188, 69–81.

Hashemian S., Hosseini S., Salehifa H., Salari K. (2013). Adsorption of Fe (III) from aqueous solution by linde type-A zeolite. *America Journal of Analytical Chemistry*, 4(July), 123–126.

Helfand E., Tagami Y. (1971). Theory of the interface between immiscible polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 9, 741-746.

Huang P., Fuerstenau D. (2001). The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 177, 177, 147–156.

Huang Y., Liu Q., Jia W., Yan, C., Wang L. (2020). Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. *Environmental Pollution*, 260, 114096.

Huang Y., Yao Q., Li H., Wang F., Zhou G., Fu S. (2019). Aerobically incubated bacterial biomass-promoted formation of disordered dolomite and implication for dolomite formation. *Chemical Geology*, 523, 9-30.

Ibarra-Jiménez L., Quezada-Martín M. R., Cedeño-Rubalcava B., Lozano-del Río A. J., De La Rosa-Ibarra M. (2006). Watermelon response to plastic mulch and row covers. *European Journal of Horticultural Science*, 71(6), 262–266.

Ijadpanah-Saravy H., Safari M., Khodadadi-Darban A., Rezaei A. (2014). Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide. *Wastewater, Analytical Letters*, 47(10), 1772-1782,

Iskander A., Khald E., Sheta A. (2011). Zinc and manganese sorption behavior by natural zeolite and bentonite. *Annals of Agricultural Sciences*, 56(1), 43–48.

Jaganathan S., Prasath M. (2018). UV induced surface modification on improving the cytocompatibility of metallocene polyethylene. *Anais Da Academia Brasileira de Ciencias*, 90(1), 195–204.

Jaleh B., Parvin P., Wanichapichart P., Pourakbar Saffar A., Reyhani A. (2010). Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O₂ plasma. *Applied Surface Science*, 257(5), 1655–1659.

Jeong E., Bae T., Yun S., Woo S., Lee Y. (2011). Surface characteristics of low-density polyethylene films modified by oxyfluorination-assisted graft polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 373, 36–41.

Job M., Bhakar S., Singh P., Tiwari G., Sharma R., Lakhawat S., Sharma, D. (2016). Evaluation of plastic mulch for changes in mechanical properties during onion cultivation. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 5, 575-584.

Kader M., Singha A., Begum M., Jewel A., Khan F., Khan N. (2019). Mulching as water-saving technique in dryland agriculture: review article. *Bulletin of the National Research Centre*, 43(1), 147–153.

Karami S., Yasrebi J., Safarzadeh S., Ronaghi A., Ghasemi-Fasaei R. (2019). Comparison of the Effects of Some Organic Compounds and Their Biochar on Some Soil Properties. *Iranian Journal of Soil Research*, 33(3),401-414.

Karp K., Noormets M., Paal T., Starast M. (2006). The influence of mulching on nutrition and yield of “Northblue” blueberry. *VIIIth IS on Vaccinium Culture*, 715, 301–305.

Kasirajan S., Ngouajio M. (2012). Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 32(2), 501–529.

Kralj D., Brečević L. (1995). Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96, 287–293.

Kulthanan K., Nuchkull P., Varothai S. (2013). The pH of water from various sources: an overview for recommendation for patients with atopic dermatitis. *Asia Pacific Allergy*, 3(3), 155–160.

Kusumaningrum R., Rahmani S., Widayatno W., Wismogroho A., Nugroho D., Maulana S. (2018). Characterization of Sumbawa manganese ore and recovery of manganese sulfate as leaching products. *AIP Conference Proceedings*, 1964, 1–7.

Lamont W. (2017). Plastic mulches for the production of vegetable crops. In *A Guide to the Manufacture, Performance, and Potential of Plastics in Agriculture*. Elsevier Ltd. 45-60.

Lide D. (2005). Aqueous Solubility of Inorganic Compounds at Various Temperatures. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 112–117.

Linares P., Castillo L., Barbosa S. (2019). Pro-Degradant Effect of Talc Nanoparticles on Polypropylene Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 8, 1666–1676.

Liu X., Gao C., Sangwan P., Yu L., Tong Z. (2010). Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40750-40765.

López-Periago A., Pacciani R., García-González C., Vega L., Domingo C. (2010). A breakthrough technique for the preparation of high-yield precipitated calcium carbonate. *Journal of Supercritical Fluids*, 52(3), 298–305.

Lv Y., Huang Y., Yang J., Kong M., Yang H., Zhao J. (2015). Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. *Polymer Degradation and Stability*, 112, 145–159.

Mahadeen A. (2014). Effect of polyethylene black plastic mulch on growth and yield of two summer vegetable crops under rain-fed conditions under semi-arid region conditions. *American Journal of Agricultural and Biological Science*, 9(2), 202–207.

Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H., Atabi F., Shahraki B. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite - as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39, 139-152.

Markets and Markets. (2014). Mulch Films Market by Type (Clear/Transparent, Black, Colored, and Degradable), Application (Agricultural Farms, and Horticulture), Element (LLDPE, LDPE, HDPE, EVA, PLA, and PHA), & by Region - Global Trends and Forecast to 2020. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/mulch-films-market-220908278.html>.

Mastan E., Wu J., Doan H. (2013). An investigation into surface modification of polyethylene films for hydrophilicity enhancement by catalytic ozonation. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(1), 828–835.

Maughan T., Drost D. (2016). Use of Plastic Mulch for Vegetable Production. Horticulture Utah State University, January.

Mehrjerdi, A., Adl-Zarrabi B., Cho, S., Skrifvars, M. (2013). Mechanical and thermo-physical properties of high-density polyethylene modified with talc. *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 2128-2138.

Moshoeshoe M., Silas Nadiye-Tabbiruka M., Obuseng V. (2017). A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Materials Science*, 2017(5), 196-221.

Motsi T., Rowson N., Simmons M. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 42-48.

Nash M., Opdyke B., Troitzsch U., Russell B., Adey W., Kato A., Diaz-Pulido G., Brent C., Gardner M., Prichard J., Kline D. (2013). Dolomite-rich coralline algae in reefs resist dissolution in acidified conditions. *Nature Climate Change*, 3(3), 268-272.

Nemani S., Annavarapu R., Mohammadian B., Raiyan A., Heil J., Haque M., Abdelaal A., Sojoudi H. (2018). Surface Modification of Polymers: Methods and Applications. *Advanced Materials Interfaces*, 5(24), 1-26.

Ng H., Norshahirah M., Fatin Saiha O., Rameshkasi K., Ramesh T., Shahid B. (2018). Thermogravimetric Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-29.

Nguyen V., Thai H., Mai D., Tran H., Tran D., Vu M. (2013). Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 1192-1198.

Norton B., Thomson L., Williams N., McDonnell M. (2014). The effect of urban ground covers on arthropods: An experiment. *Urban Ecosystems*, 17(1), 77-99.

Nurul-Akidah M., Rahmah M., Mohaimi M., Siti Sarah T. (2014). Morphological analysis of photodegradable polyethylene films for agricultural use. *ICGSCE 2014 Proceedins of the International Conference on Global Sustainability and Chemical Engineering*, Springer Singapore, 61-68.

Okhrimenko D., Nissenbaum J., Andersson M., Olsson M., Stipp S. (2013). Energies of the adsorption of functional groups to calcium carbonate polymorphs: The importance of -OH and -COOH groups. *Langmuir*, 29(35), 11062–11073.

Olegario-Sanchez E., Clairvaux Felizco J., Mulimbayan F. (2017). Investigation of the thermal behavior of Philippine natural zeolites. *AIP Conference Proceedings* 1901.

Oliveira T, Paiva M. (2017). Technological characterization of talc ore from caçapava do sul, RS-Brazil for development of a process route. *Holos*, 6, 147-161.

Panayotova M. (2001). Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*, 21(7), 671–676.

Patel D., Wu J., Chan P., Upreti S., Turcotte G., Ye T. (2012). Surface modification of low-density polyethylene films by homogeneous catalytic ozonation. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(11), 1800–1806.

Patwary F., Mittal V. (2015). Degradable polyethylene nanocomposites with silica, silicate and thermally reduced graphene using oxo-degradable pro-oxidant. *Heliyon*, 1(4).

Perić J., Trgo M., Vukojević Medvidović N. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - A comparison of adsorption isotherms. *Water Research*, 38(7), 1893–1899.

Picuno P. (2014). Innovative material and improved technical design for a sustainable exploitation of agricultural plastic film. *polymer - Plastics Technology and Engineering*, 53(10), 1000–1011.

Plastics Europe. (2019). *Plastics - the Facts 2019*.

Popelka A., Noorunnisa Khanam P., Ali Almaadeed M. (2018). Surface modification of polyethylene/graphene composite using corona discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(10), 1–11.

Quinn F., Hatakeyama T. (1994). *Thermal Analysis; Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley & Sons, New York.

Rahmani B., Hosseini H., Khani M., Farhoodi M., Honarvar Z., Feizollahi E., Shokri B., Shojaee-Aliabadi S. (2017). Development and characterization of chitosan or alginate-coated low-density polyethylene films containing *Satureja hortensis* extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 121–130.

Rajablariani H. R., Hassankhan F., Rafezi R. (2012). Effect of colored plastic mulches on yield of tomato and weed biomass. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(6), 590–593.

Regis S., Jassal M., Mukherjee N., Bayon Y., Scarborough N., Bhowmick S. (2012). Altering surface characteristics of polypropylene mesh via sodium hydroxide treatment. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 100 A (5), 1160–1167.

Ren Y., Shi Y., Yao X., Tang Y., Liu L. (2019). Different dependence of tear strength on film orientation of LLDPE made with different co-monomer. *Polymers*, 11, 434–447.

Ribadeneira D. (1998). Microscopía electronica: Fundamentos, teorías y aplicaciones. Tesis de grado. Escuela Politecnica Nacional.

Richey T. (1996). Controlled release antithrombotic systems for vascular grafts. The University of Akron ProQuest Dissertations Publishing.

Ruíz-Baltazar A., Esparza R., González M., Rosas G., Pérez R. (2015). Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 1–9.

Rychkov D., Gerhard R., Ivanov V., Rychkov A. (2012). Enhanced electret charge stability on polyethylene films treated with titanium-tetrachloride vapor. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19(4), 1305–1311.

Sadeghnejad A., Aroujalian A., Raisi A., Fazel S. (2014). Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. *Surface and Coatings Technology*, 245, 1–8.

Safaefar P., Ang H.M., Tadó M.O., Reyhani M. (2006). Growth kinetics of manganese sulphate from heating and salting-out batch crystallisation. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 14, 303–312.

Safe A., Sabokkhiz F., Hosein Ramesht M., Djamali M., Naderi Beni A. (2016). Study Clastic Sediments and Evaporite Deposits' Changes in the Sedimentary Core Lake Maharlou, Iran. *Modern Applied Science*, 10(4), 1-11.

Sancaktar E., Sunthonpagasit N. (2004). Surface modification of polypropylene for improved adhesion. *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, 3, 285–324.

Sanchis M., Blanes V., Blanes M., Garcia D., Balart R. (2006). Surface modification of low-density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment. *European Polymer Journal*, 42(7), 1558–1568.

Sancho-Tomás M., Fermani S., Gómez-Morales J., Falini G., García-Ruiz J.M. (2014). Calcium carbonate bio-precipitation in counter-diffusion systems using the soluble organic matrix from nacre and sea-urchin spine. *European Journal of Mineralogy*, 26, 523–535.

Sawyer L., Grubb D. (1996). *Polymer microscopy*, 2nd Edition. Chapman and Hall, London.

Schmacke S. (2010). *Investigations of Polyethylene Materials by Means of X-ray Diffraction Artificial Ageing of Polyethylene Gas Pipes*. Technischen Universität Dortmund.

Sdiri A., Higashi T. (2013). Simultaneous removal of heavy metals from aqueous solution by natural limestones. *Applied Water Science*, 3(1), 29–39.

Sellin N., Campos J. (2003). Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge. *Materials Research*, 6(2), 163–166.

Setyowati N., Nurjanah U., Sudjarmiko S., Mukhtar Z., Fahrurrozi F., Chozin M. (2017). Soil solarization with colored plastic mulched influenced weed growth and soil temperature in tropical highland. *International Journal of Agricultural Technology*, 13(7), 2053–2063.

Sheta A., Falatah A., Al-Sewailem M., Khaled E., Sallam A. (2003). Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 127–136.

Shiukhy S., Raeini-Sarjaz M., Chalavi V. (2015). Colored plastic mulch microclimates affect strawberry fruit yield and quality. *International Journal of Biometeorology*, 59(8), 1061–1066.

Siegmann A., Nir Y. (1987). Structure-Property Relationships in Blends of Linear Low-and Conventional Low-Density Polyethylene as Blown Films. *Polymer Engineering and Science*, 27, 1182-1186.

Silva A., Cunha E., Silva F., Leão V. (2012). Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, 29–30, 11–19.

Singh A., Kamal S. (2012). Effect of black plastic mulch on soil temperature and tomato yield in mid hills of Garhwal Himalayas. *Journal of Horticulture and Forestry*, 4(4), 78–80.

Sintim H., Flury M. (2017). Is biodegradable plastic mulch the solution to agriculture's plastic problem? *Environmental Science and Technology*, 51(3), 1068–1069.

Siwek P., Kalisz A., Wojciechowska R. (2007). Effect of mulching with film of different colours made from original and recycled polyethylene on the yield of butterhead lettuce and celery. *Folia Horticulturae*, 19(1), 25–35.

Šljivić M., Smičiklas I., Pejanović S., Plećaš I. (2009). Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, 43(1), 33–40.

Smith K. (1999). Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists Inc, 6A-6B, 161–182.

Stavisky A. (2015). Situación actual de la plasticultura en Argentina. XX Congreso Internacional de Plásticos en la Agricultura.

Steinmetz Z., Wollmann C., Schaefer M., Buchmann C., David J., Tröger J., Muñoz K., Frör O., Schaumann G. (2016). Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of the Total Environment*, 550, 690–705.

Sturgul, S. (2010). Soil Micronutrients: From B to Z. In *Proceedings of the 2010 Wisconsin Crop Management Conference*. C. Laboski, C., Boerboom, C. (Ed.), 49, 14–22.

Sublett W., Barickman T., Sams C. (2018). The Effect of Environment and Nutrients on Hydroponic Lettuce Yield, Quality, and Phytonutrients Reprinted. *Horticulturae*, 4, 48-63.

Sun W., Nešić S., Woollam R.C. (2009). The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO_3) solubility limit. *Corrosion Science*, 51, 1273–1276.

Taffarel S., Rubio J. (2009). On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22(4), 336–343.

Tao R., Liu Z., Yang W., Yang M. (2008). Effect of dispersion condition of calcium carbonate on the crystallization and melting behavior of polypropylene/ CaCO_3 nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, 490–495.

Tesfaye T., Tigabu E., Gedamu Y., Lemma H. (2016). Effect of colored polyethylene mulch on soil temperature, growth, fruit quality and yield of tomato (*Lycopersicon esculentum Mill.*). *World Journal of Agricultural Sciences*, 12(3), 161–166.

Torres-Olivar V., Valdez-Aguilar L., Cárdenas-Flores A., Lira-Saldivar H., Hernández-Suárez M., Luis I. (2016). Effect of colored plastic mulch on growth, yield and nutrient status in cucumber under shade house and open field conditions. *Journal of Plant Nutrition*, 39(14), 2144–2152.

Tripathi D., Singh S., Singh S., Mishra S., Chauhan D., Dubey N. (2015). Micronutrients and their diverse role in agricultural crops: advances and future prospective. *Acta Physiologiae Plantarum*, 37(7), 1–14.

Tudor V., Smedescu D., Fîntîneru G., Fîntîneru A., Marcuta A., Iova R. (2019). Plasticulture: Diffusion of plastic materials in the agricultural sector. *Mater Plast*, 56, 730–734.

Uddin M. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462.

Vasilets V., Kuznetsov A., Sevastianov V. (2004). Vacuum ultraviolet treatment of polyethylene to change surface properties and characteristics of protein adsorption. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 69(3), 428–435.

Velandia M, Smith A, Wszelaki A, Galinato S, Marsh T. (2019). The economics of adopting biodegradable plastic mulch films.

Velazco A., Gutarra A. (2017). Determinación del tamaño de partículas pequeñas por scattering de luz. *Tecnia*, 27(2), 27-32.

Vox G., Loisi R., Blanco I., Scarascia Mugnozza G., Schettini E. (2016). Mapping of agriculture plastic waste. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 8, 583–591.

Wang Y., Lin H., Lin Z., Yuan Y. (2018). Application and prospect of talc as heavy metal passivation agent. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 392(3), 1–10.

Wang, W., Zeng, X., Wang, G., Chen, J. (2007). Preparation and characterization of calcium carbonate/low-density-polyethylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1932-1938.

Wang S., Zhang J. (2014). Effect of titanium dioxide (TiO₂) on largely improving solar reflectance and cooling property of high density polyethylene (HDPE) by influencing its crystallization behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 163-169.

Weng C., Wang F., Zhou M., Yang D., Jiang B. (2018). Fabrication of hierarchical polymer surfaces with superhydrophobicity by injection molding from nature and function-oriented design. *Applied Surface Science*, 436(December), 224–233.

Xu Q., Mondal B., Lyons A. (2011). Fabricating superhydrophobic polymer surfaces with excellent abrasion resistance by a simple lamination templating method. *Applied Materials and Interfaces*, 3(9), 3508–3514.

Yaman N., Özdoğan E., Seventekin N. (2011). Atmospheric plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with insoluble textile dyestuff. *Fibers and Polymers*, 12(1), 35–41.

Yang T., He R., Nie G., Wang W., Zhang G., Hu Y., Wu L. (2018). Creation of hollow calcite single crystals with CQDs: synthesis, characterization, and fast and efficient decontamination of Cd (II). *Scientific Reports*, 8(1), 1–12.

Yeh I., Andzelm J., Rutledge G. (2015). Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules*, 48(12), 4228–4239.

Yu W., Peng Y., Zheng Y. (2017). Recovery of magnetite from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste slag by co-precipitation method with calcium hydroxide as precipitant. *Journal of Central South University*, 24, 62–70.

Yuan Q., Bateman S., Wu D. (2010). Mechanical and conductive properties of carbon black-filled high-density polyethylene, low-density polyethylene, and linear low-density polyethylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23, 459–471.

Yun K., Kim B., Noh E., Jung H., Oh H., Kang W. (2013). Microstructural effect of carbon blacks for the application in lithium-ion batteries. *Japanese Journal of Applied Physics* 52 (11), 1-4.

Zaman H., Hun P., Khan R., Yoon K. (2012). Effect of monomer-treated inorganic fillers on mechanical, rheological, and thermal properties of LLDPE nanocomposites. *Composite Interfaces*, 19(1), 15-27.

Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P., Mülhaupt, R. (2001). Thermal Behavior of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 22 (3), 1022-1336.

Zapata P., Palza H., Díaz B., Armijo A., Sepúlveda F., Ortiz J., Ramírez M., Oyarzún C. (2019). Effect of CaCO_3 Nanoparticles on the Mechanical and Photo-Degradation Properties of LDPE. *Molecules*, 24(1), 126-138.

Zaupa J, Grafia A, Castillo L, Barbosa S. (2016). Use of Talc as Clarifier of Liquid Effluents. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 7, 1–8.

Zendelska A., Golomeova M., Bla K., Krstev B., Golomeov B., Krstev A. (2015). Kinetic studies of manganese removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 34(1), 213–220.

Zhang D., Liu H., Hu W., Qin X., Ma X., Yan C., Wang, H. (2016). The status and distribution characteristics of residual mulching film in Xinjiang, China. *Journal of Integrative Agriculture*, 15(11), 2639–2646.

Zhizhaev A., Merkulova E., Bragin I. (2007). Copper Precipitation from Sulfate Solutions with Calcium Carbonates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80, 1632–1635.

Zhizhaev A., Merkulova E. (2014). Interaction of Copper (II) and Zinc (II) in Coprecipitation from Sulfate Solutions with Natural Calcium Carbonate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87, 16–22.

Ziani K., Barish J. A., McClements D. J., Goddard J. M. (2011). Manipulating interactions between functional colloidal particles and polyethylene surfaces using interfacial engineering. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(1), 31–38.

Zibri W. (2013). Efectos del acolchado sobre distintos parámetros del suelo y de la nectarina en riego por goteo. Tesis Doctoral. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària Departament de Medi Ambient i Ciències del Sòl.

Zibri W., Faci J., Aragüés R. (2011). Efectos del acolchado sobre la humedad, temperatura, estructura y salinidad de suelos agrícolas. *ITEA*, 107(2), 148–162.

Zion Research Analysys. (2016). Mulch Film Market (Clear/Transparent, Black, Colored, and Degradable) Analysis: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, Size, Share, Growth, Segment, Trends and Forecast, 2015 – 2021. <https://www.zionmarketresearch.com/news/global-mulch-film-market>.

ANEXO

En esta sección se presentan los fundamentos de las técnicas de caracterización usadas en el trabajo experimental junto con la descripción de los equipos y experimentos llevados a cabo.

A.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En el desarrollo de esta tesis se utilizaron diversas técnicas para caracterizar tanto a las materias primas (PE, aditivo negro de humo, partículas minerales y micronutrientes) como a las películas obtenidas en cada etapa del desarrollo del material activo. También se caracterizaron las plantas y sustratos de los ensayos de campo.

Se llevaron a cabo análisis morfológicos, estructurales y térmicos, así también como determinaciones de propiedades mecánicas (tracción, resistencia al rasgado y resistencia al punzonado). En la Tabla A.1 se presentan las principales determinaciones realizadas.

Tabla A.1. Determinaciones

<i>Técnica de caracterización</i>	<i>Análisis</i>	<i>Aplicación</i>
Morfológica		
SEM	Cualitativo	Morfología superficial de las películas Distribución y dispersión de partículas Distribución y dispersión de micronutrientes
DIFRACCIÓN LÁSER	Cuantitativo	Tamaño de partícula
Estructural		
EDS	Cualitativo	Composición elemental local
XRD	Cualitativo	Análisis de elementos en una muestra
FAAS	Cuantitativo	Cationes solubilizados en soluciones acuosas
ICP-OES	Cuantitativo	Composición elemental local
SPAD	Cuantitativo	Contenido de clorofila
Térmica		
TGA	Cuantitativo y cualitativo	Estabilidad térmica Composición porcentual
DSC	Cuantitativo y cualitativo	Comportamiento térmico en la fusión y cristalización
Mecánica		
Tracción	Cuantitativo	Propiedades de tracción
Rasgado	Cuantitativo	Resistencia al rasgado
Punzonado	Cuantitativo	Resistencia al punzonado

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON ANALIZADOR POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

Fundamento: es una herramienta analítica 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 microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. 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 $0,5 \text{ \AA}$. El microscopio electrónico tiene un límite de resolución de 2 nm . Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón que emite los electrones que chocan con la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Teniendo en cuenta que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, debe hacerse vacío en el interior del microscopio para evitar la dispersión de los mismos antes de llegar a la muestra. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen producida por los electrones. El microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto y sólo se requiere que la misma sea conductora, si ésta no es así (por ejemplo, en polímeros), se la recubre con una delgada capa de metal noble como oro [Sawyer y Grubb, 1996].

Cuando el haz electrónico impacta con la muestra, los electrones incidentes interactúan con los electrones del átomo, dejando un espacio vacante por eyección de un fotoelectrón, Este espacio es llenado por un electrón de una órbita de menor energía y este proceso está acompañado la emisión de un fotón de rayos X característico, cuya energía está directamente relacionada con la diferencia entre el estado inicial y final del electrón transferido. Aun cuando un átomo puede emitir varios fotones de rayos X, la energía de los mismos siempre será característica del átomo involucrado. De este fenómeno se han derivado diversos tipos de espectrómetros y analizadores de muestras, entre los que se destaca el Analizador por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). El instrumento consta principalmente de un detector de cristal, hecho de silicio y litio. El detector está montado al extremo de un cilindro metálico, para obtener una distancia de trabajo óptima (aproximadamente 10mm) y a un ángulo de 35° , permitiendo la incorporación de otros detectores. Una vez que el detector recibe las emisiones de rayos X de la muestra, las transforma en una señal electrónica, la cual es llevada a un analizador múltiple y la señal de salida de éste será representada en forma de espectro en un monitor [Ribadeneira, 1998].

Equipo y condiciones usadas: se utilizó un microscopio electrónico SEM-FIB Zeiss Crossbeam 340, alcanzando para los materiales de esta tesis magnificaciones de hasta 10000x. Adicionalmente se utilizó un analizador Oxford X-Max 80 EDS.

DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DIFRACCIÓN LÁSER

Fundamento: La difracción láser mide las distribuciones de tamaño de partícula a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. Luego se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la teoría Mie de la dispersión de luz. El tamaño de partícula se registra como un diámetro de esfera equivalente al volumen [Velazco y Gutarra, 2017].

Equipo y condiciones usadas: el equipo utilizado fue un analizador de tamaño de partículas por difracción láser Horiba LA 950-V2.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Fundamento: es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de una muestra sujeta a estudio. 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.

Esta técnica de caracterización permite dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión. 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. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unitaria puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

Equipo y condiciones utilizadas: los espectros de difracción fueron obtenidos usando un difractómetro Rigaku DMAX III C a 35 kV y 15 mA, con un filtro de Ni, radiación de $\text{CuK}\alpha$ y un monocromador de grafito. Los valores de 2θ abarcaron de 3° hasta 60° .

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA (FAAS)

Fundamento: es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución. Hace uso de la espectrometría de absorción para evaluar la concentración de un analito. Se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert. En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento. Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

Para analizar los constituyentes atómicos de una muestra es necesario atomizarla. Una muestra de líquido normalmente se convierte en gas atómico en tres pasos: 1) Desolvación, el líquido disolvente se evapora, y la muestra permanece seca; 2) Vaporización, la muestra sólida se evapora a gas y 3) Atomización, los compuestos que componen la muestra se dividen en átomos libres. Para atomizar la muestra normalmente se usa una llama, pero también pueden usarse otros atomizadores como el horno de grafito o los plasmas, principalmente los plasmas de acoplamiento inductivo. Cuando se usa una llama, se dispone de tal modo que pase a lo largo lateralmente (10cm) y no en profundidad. La altura de la llama sobre la cabeza del quemador se puede controlar mediante un ajuste del flujo de mezcla de combustible. Posteriormente, la muestra debe ser iluminada por la luz. Finalmente, la luz es transmitida y medida por un detector. Con el fin de reducir el efecto de emisión del atomizador o del ambiente, normalmente se usa un espectrómetro entre el atomizador y el detector. Un haz de luz pasa a través de esta llama en el lado más largo del eje (el eje lateral) e impacta en un detector [Agilent Technologies, 2010].

Equipo y condiciones usadas: el equipo utilizado fue un espectrómetro Perkin Elmer Analyst 700. Para la detección de los metales de interés se utilizaron lámparas específicas para hierro, cobre y manganeso.

ESPECTROMETRÍA DE MASA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES)

Fundamento: es una técnica de análisis multielemento que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles traza. Además, permite conocer la

composición elemental de una muestra y la relación isotópica de determinados elementos. Las partes principales del equipo son el Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) dónde se generan los cationes a analizar y el Espectrómetro de Masas (OES) que actúa como filtro de masas. El plasma, que es una pequeña nube de argón a alta temperatura (6000 a 10000 K) parcialmente ionizado, es iniciado por una chispa y es mantenido por un campo de radiofrecuencia. La muestra es introducida dentro del plasma como un aerosol, para lo cual se usa un nebulizador. En el plasma se evapora el solvente de la muestra y los compuestos presentes se descomponen en sus respectivos átomos. Los átomos son ionizados casi completamente. Los iones son separados en el espectrómetro según su relación masa/carga. La concentración de elementos es proporcional al número de iones detectados. Las concentraciones pueden ser determinadas mediante una curva de calibración externa o por dilución isotópica.

Equipo y condiciones usadas: Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Shimadzu Simultáneo 9000 según Norma EPA 200.7, y método semi micro Kjeldahl por destilación para nitrógeno total. Se empleó la metodología de calibración externa utilizando patrones/estándares certificados, ácido nítrico previamente ultrapurificado (sub-boiled) mediante un destilador Bergh y agua tridestilada.

ÍNDICE DE CLOROFILA SPAD

Fundamento: el medidor determina la cantidad relativa de clorofila presente mediante la medición de la absorción de la hoja en dos regiones de longitud de onda; en las regiones roja y cercanas a infrarroja. Utilizando estas dos transmisiones el medidor calcula el valor numérico SPAD que es proporcional a la cantidad de clorofila presente en la hoja y en consecuencia de Nitrógeno (N).

Equipo y condiciones usadas: medidor Minolta SPAD 502 Plus.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Fundamento: esta técnica permite determinar cambios de entalpía y entropía como función de la temperatura. Este análisis determina los efectos térmicos asociados a cambios físicos y químicos de una sustancia cuya temperatura aumenta o disminuye a una velocidad constante. El calorímetro realiza el registro de la diferencia de energía que se debe suministrar para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura, en función del tiempo. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida y disipada durante el ensayo calorimétrico. Como consecuencia, se obtienen máximos o mínimos para los diferentes cambios físicos y químicos, cuya

área es proporcional al cambio entálpico asociado a la transición correspondiente. Los valores determinados a partir de esta caracterización son la temperatura de cristalización (T_C) y de fusión (T_F), la entalpía de fusión (ΔH_F) y de cristalización (ΔH_C). 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 y Hatakeyama, 1994].

Generalmente en un análisis calorimétrico de rutina se registran cuatro barridos. En el primer barrido se efectúa un calentamiento para borrar la historia térmica previa del material. Después de la fusión, se procede al enfriamiento de la muestra para analizar la cristalización del fundido. Posteriormente, se realiza un segundo calentamiento para verificar la fusión de la muestra cristalizada y la reproducibilidad de las fusiones observadas. Esta técnica permite evaluar el comportamiento de materiales termoplásticos, tales como su identificación y composición en el caso de mezclas, el porcentaje de cristalinidad y su capacidad calorífica, entre otros

Equipo y condiciones usadas: se utilizó un calorímetro DSC Discovery de TA Instruments. Los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A fin de borrar la historia térmica de las muestras se realizó un barrido inicial desde 30°C hasta 140°C . Posteriormente, las muestras se enfriaron a 30°C y nuevamente se realizó el calentamiento hasta 140°C , conservando en ambos pasos la misma velocidad de enfriamiento/calentamiento. Las temperaturas de fusión y cristalización se obtuvieron a partir del pico máximo en las curvas correspondientes. Se trabajó con aproximadamente 8-9mg de muestra y todas las curvas fueron normalizadas con el peso de la muestra a fines comparativos.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO ESTÁNDAR (TGA)

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 masa 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. El análisis de TGA representa una forma fácil y rápida de la estabilidad térmica de los materiales.

Equipo y condiciones usadas: las curvas termogravimétricas se registraron en una termobalanza Discovery TGA de TA Instruments y los resultados fueron procesados mediante el software propio

del equipo, TRIOS. Se operó en régimen dinámico a 10°C/min, bajo atmósferas de N₂ y aire y desde temperatura ambiente a 800°C.

PROPIEDADES MECÁNICAS I: ENSAYOS DE TRACCIÓN

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 aun 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.

Equipo y condiciones usadas: los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal Instron, a temperatura ambiente y a una velocidades de estiramiento de 300mm/min. Las propiedades mecánicas determinadas fueron el Módulo Elástico (E), la Tensión de fluencia (θ_y) y la Elongación a la rotura (ϵ_b). Las mediciones de las propiedades mecánicas se efectuaron de acuerdo con la norma ASTM D882. 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.

PROPIEDADES MECÁNICAS II: ENSAYOS DE RESISTENCIA AL RASGADO

Fundamento: en un ensayo de rasgado es aplicada una fuerza a un material que ya contiene una fractura parcial o ruptura, también conocida como "rasgadura", con el fin de llevar el material al fracaso completo. La muestra es sujeta en una máquina de ensayos universales, donde una

sección es tirada hacia arriba y la otra sección es tirada hacia abajo. El objetivo es determinar la capacidad del material para resistir el crecimiento de la rasgadura inicial o su "resistencia al rasgado". El valor de la resistencia al rasgado se determina como la fuerza requerida para separar la muestra en dos secciones.

Equipo y condiciones usadas: los ensayos de resistencia al punzonado se realizaron en una máquina universal Instron, a temperatura ambiente y a una velocidad de 25 mm/min. Se determinó la fuerza máxima necesaria para dividir al material en dos secciones. Las mediciones se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ASTM D1938. Se realizaron 5 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 fuerza aplicada.

PROPIEDADES MECÁNICAS III: ENSAYOS DE RESISTENCIA AL PUNZONADO

Fundamento: Mediante este ensayo se determina la resistencia que ofrece el material a ser atravesado por un punzón a velocidad constante. Este ensayo simula la resistencia que ofrece el material al estar sometido a una carga constante.

Equipo y condiciones usadas: los ensayos de resistencia al punzonado se realizaron en una máquina universal Instron, a temperatura ambiente y a una velocidad de 250 mm/min. Diámetro de película y punta Se determinó la fuerza máxima necesaria para perforar el material. Las mediciones se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ASTM D2582. Se realizaron 5 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 fuerza aplicada.