



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Desarrollo de Películas con Propiedades Prespecificadas para
su aplicación en Almacenamiento de Granos (Silo bolsa)**

YANELA NATALIN ALONSO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2017



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Desarrollo de Películas con Propiedades Prespecificadas para
su aplicación en Almacenamiento de Granos (Silo bolsa)**

YANELA NATALIN ALONSO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2017

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar por el grado académico de Doctora en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del CONICET y de la Universidad Nacional del Sur, durante el período comprendido entre Abril de 2012 y Marzo de 2017, bajo la dirección de la Dra. Silvia Elena Barbosa, Profesora Asociada de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Principal de CONICET.

Yanela Natalin Alonso



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de alguna u otra manera han estado presente en esta etapa brindándome su apoyo, tanto personal como laboral, ya que sin ellas todo hubiera sido más difícil.

A mi directora, Silvia, a quien la agradezco la confianza depositada en mí y la ayuda incondicional durante estos años. Gracias por la enseñanza, en todos los aspectos, porque como ya lo he dicho en innumerables oportunidades, me llevo mucho más que una tesis y un título.

A todos mis compañeros de PLAPIQUI, y principalmente a mis compañeros poliméricos, que siempre de una u otra manera estuvieron a mi lado. Gracias por los mates, las charlas y las horas de trabajo compartidas. Realmente es un privilegio trabajar en un grupo como el nuestro, en el que cada uno se vuelve una pieza indispensable.

Al personal de apoyo, por enseñarme cada una de las técnicas que fui utilizando y por su predisposición ante cualquier consulta.

A las secretarias, que también fueron parte de esta etapa facilitándome las cuestiones burocráticas y aportando palabras de aliento, siempre con una sonrisa.

A Julia, Ana Julia, Marta y María Alejandra por su disposición y ayuda con la caracterización de las muestras.

A Gustavo y Verónica por las horas compartidas durante el soplado de las películas.

A Diego, por su enorme generosidad, paciencia y todo el tiempo invertido para aprender a usar ANSYS FLUENT.

A Javier, por estar siempre dispuesto a dar una mano, sin importar lo que necesite.

A mis compañeros de oficina, por cada risa, cada mate y cada lágrima que compartimos. Son los mejores compañeros que alguien puede tener.

A Ana, por transmitirme todo su conocimiento, principalmente en el comienzo, cuando uno más lo necesita. Pero también por las largas charlas compartidas y los momentos juntas.

A Luciana, una persona increíble, totalmente incondicional y siempre dispuesta a ayudarme en lo que necesite, laboral o personal. Gracias por los mates de cada mañana y por las largas jornadas de trabajo compartidas, que hasta en cierta forma se volvían divertidas para nosotras.

A Yami, amiga y compañera en toda esta etapa. Gracias por compartir este camino conmigo, por las charlas y el aliento. Gracias por estar ahí cada vez que te necesite, por ayudarme y escucharme. Finalmente las dos lo logramos, no hay nada más lindo que poder compartir esta alegría con alguien a quien uno quiere tanto.

A mis amigas y amigos, porque son indispensables para mí, porque siempre estuvieron y van a estar. Tengo unos amigos increíbles, que supieron entenderme y nunca dejaron de apoyarme y alentarme.

A mi familia, porque nada de esto hubiera sido posible sin ellos a mi lado, porque son una parte fundamental de mí, porque esto es un logro compartido.

A Fer, mi pilar y gran compañero de vida. Gracias por tu paciencia, tu comprensión y contención. Gracias por entenderme en los momentos no tan lindos y alentarme a seguir adelante.

Simplemente GRACIAS.

*Los desafíos son los que hacen que la vida sea interesante
y superarlos es lo que hace la vida significativa”*

Joshua J. Marine

RESUMEN

El uso de silo bolsa en Argentina es continuo y creciente. En este sistema económico de envasado hermético, basado en películas de polietileno, se almacena la mitad de la producción granaria actual. Además, la exportación de esta tecnología, representa una importante fuente de divisas para Argentina. Su principal problema, es la rotura de la bolsa por la acción de alimañas, perdiéndose la hermeticidad dentro de la misma.

El objetivo general de esta tesis es desarrollar un proceso de producción de películas con superficie modificada por inclusión de partículas de talco, basado en el sistema de soplado de películas de polietileno a fin de incorporar propiedades repelentes de alimañas y/o agentes biocidas. En tal sentido, se plantea una solución viable y sostenible al problema: incorporar repelentes a la superficie externa de la bolsa de forma que estos sean retenidos sin dificultar la manipulación para el trabajador rural. Para ello se propuso modificar la superficie inerte del polietileno, de modo tal de favorecer la retención y liberar controladamente un repelente que se adiciona sobre la superficie del silo bolsa en campo (sistema similar al de fumigación).

Inicialmente, se estudió la fluidodinámica del sistema de enfriamiento del proceso de soplado, lo que permitió identificar los fenómenos que contribuyen a la adhesión de las partículas si las mismas se suspenden en esa corriente de aire de enfriamiento. Se analizaron todas las variables involucradas en el proceso de soplado básico, para diseñar el dispositivo que permita la modificación in-situ y en continuo, con velocidades de producción reales. Para el diseño se tuvieron en cuenta: el proceso de soplado en sí mismo, la modificación deseada, los aspectos económicos y la inocuidad del proceso propuesto tanto para el operador como para el ambiente.

Se diseñó el sistema de modificación, se lo modeló fluidodinámicamente y se lo simuló usando ANSYS FLUENT. Se construyó el sistema propuesto a escala semi-industrial que incluye una cámara de confinamiento de partículas y un sistema de dosificación y alimentación de las mismas a la corriente de aire enfriamiento. Se montó el sistema real, se lo puso en marcha y se verificaron los resultados del modelo y simulación. Se verificó que las películas sin modificar obtenidas con el sistema propuesto conservan las propiedades finales de las sopladas con el sistema convencional.

El sistema desarrollado permite obtener películas modificadas con partículas en su superficie, sin usar adhesivos. En tal sentido, se soplaron películas con distintas dosificaciones de talco, en condiciones de operación normales y con dos temperaturas de extrusión. Las películas modificadas superficialmente conservan todas sus propiedades mecánicas.

Se probó además que la presencia de las partículas de talco en la superficie de las películas favorece la absorción de agentes activos tanto de carácter hidrofílico como hidrofóbico. Se consiguió demostrar que los agentes activos pueden ser incorporados sobre la película modificada incrementando su retención, alcanzándose completamente el objetivo general propuesto.

Concluyendo, se consiguió desarrollar un proceso sencillo, económico y sostenible de modificación superficial de películas que permite retener agentes activos con alta viabilidad tecnológica.

ABSTRACT

The use of silo bag in Argentina grows continuously as it is an economic system of hermetic packaging that preserves grain quality for long time. Silo bag is a convenient storage system based on polyethylene films where half of the current grain production is stored. Nowadays, this technology is exported meaning an important source of currencies for Argentina. The main silo bag problem is the breakage of the bag by the action of different animals like rodents, losing the auto-modified atmosphere inside it.

The aim of this thesis is to develop a production process for films with modified surfaces by the inclusion of talc particles based on the polyethylene blown film extrusion process. In this sense, a viable and sustainable solution is presented: to incorporate repellents to surface modified bag in a second step in order to increase their retention, to delay release and minimize difficulties for farm worker manipulation.

Initially, the fluidodynamic of the blown process cooling system was studied, which allows identifying phenomena that contribute to particles adhesion if they are suspended in the cooling air stream. Every variable involved in the basic blown process was analyzed for the device design, which allows the in situ modification with actual production speed. The following factors were taken into account in device design: blown process itself, desired modification, economical aspects, and safety for operators and environment.

The modified system was modeled and simulated employing ANSYS FLUENT. It was built at a semi-industrial scale, including a confinement chamber for particles; and a dosing and feeding device to incorporate talc into cooling air stream. The new system was installed, started up and the results from the modeling and simulation were verified. Also, it could be seen that films without modifications obtained with the proposed system present final properties similar to those blown with conventional system.

The system presented in this thesis allows obtaining modified films with particles on their surface without the use of adhesives. Films were blown with different talc dosages using standard operation conditions and two extrusion temperatures. Surface modified films conserve all their mechanical properties and biaxiality. The presence of talc particles in films surface promotes the absorption of both hydrophilic and hydrophobic active agents. It was demonstrated that active agents can be incorporated over the

modified film by atomizing in a second step, increasing its retention and successfully reaching the general objective proposed.

In conclusion, the development of a simple, economical and sustainable process for polyethylene films surface modification with a high technological feasibility was achieved allowing the retention of active agents.

Índice

CAPÍTULO I: Introducción	1
I.1 Polietileno: presente y perspectivas	3
I.2 Aplicaciones del polietileno - Envases.....	6
I.3 Almacenamiento en silo bolsa. Ventajas y desventajas	10
I.4 Objetivo general	14
I.5 Objetivos específicos.....	15
I.6 Metodología.....	15
I.7 Organización de la Tesis	16
CAPÍTULO II: Antecedentes y Revisión Bibliográfica	19
II.1 Antecedentes	21
II.2 Proceso de soplado de películas de termoplásticos	27
II.3 Análisis matemático básico del soplado de películas plásticas	30
II.3.1 Antecedentes bibliográficos	38
II.4 Sumario.....	41
CAPÍTULO III: Modelado y Simulación de las Corrientes de Enfriamiento en el Soplado de Películas Poliméricas a Escala Semi -industrial	43
III.1 Metodología	45
III.2 Definición del sistema de estudio.....	46
III.3 Modelo matemático – Ecuaciones de transporte.....	49
III.4 Aproximaciones a sistemas reales.....	51
III.5 Resultados	53
III.5.1 Independencia de malla.....	53
III.5.2 Identificación de los efectos Coanda y Venturi	54
III.6 Utilización de los efectos Venturi y Coanda en modificación superficial	57
CAPÍTULO IV: Estudios Preliminares	59
IV.1 Diseño de dispositivo de laboratorio	61
IV.2 Materiales	62
IV.3 Experimento de modificación.....	62
IV.4 Resultados.....	64

IV.4.1 Calidad del recubrimiento	66
IV.4.2 Cantidad de recubrimiento	67
IV.5 Conclusiones Parciales	70
CAPÍTULO V: Diseño del Sistema para Modificación Superficial de Películas durante el Proceso de Soplado.....	71
V.1 Consideraciones iniciales	73
V.2 Efectos fluidodinámicos en la corriente de enfriamiento en el sistema confinado (cámara)	81
V.3 Cálculo de la cantidad de partículas a incorporar en la corriente de aire.....	83
V.3.1 Aproximación matemática	83
V.3.2 A partir de análisis termogravimétrico	85
V.4 Análisis del efecto de la cámara sobre las propiedades finales de las películas sin modificar	87
V.4.1 Selección del material de las películas	88
V.4.2 Análisis de la cristalinidad de las películas	90
V.4.3 Propiedades Mecánicas.....	98
CAPÍTULO VI: Películas Modificadas a escala Semi-industrial	101
VI.1 Análisis morfológico de la calidad del recubrimiento.....	104
VI.2 Influencia de la modificación superficial sobre la morfología cristalina de las películas	110
VI.3 Propiedades mecánicas	121
VI.3.1 Ensayos de tracción.....	121
VI.3.2 Coeficiente de fricción	124
VI.4 Consideraciones Finales	128
CAPÍTULO VII: Análisis de la Capacidad de Absorción y Liberación de Agentes Activos en las Películas Modificadas.....	129
VII.1 Selección de agentes activos.....	131
VII.2 Metodología de impregnación de las películas	133
VII.3 Evaluación sensorial de la liberación de agentes activos.....	134
VII.4 Resultados	137
CAPÍTULO VIII: Conclusiones y Trabajos Futuros.....	145
VIII.1 Conclusiones	147

VIII.2 Trabajos Futuros	150
BIBLIOGRAFÍA	151
ANEXO I: Técnicas de Caracterización	171
ANEXO II: Evaluación Sensorial	181

Capítulo I

Introducción

Resumen

En este capítulo se presenta el contexto socioeconómico nacional e internacional que motiva el desarrollo de la tesis. Se analizan las ventajas económicas y de logística, junto con las problemáticas asociadas al silo bolsa, como envase y tecnología. Se plantea el desafío científico tecnológico a resolver, que da lugar a la definición del objetivo general y de los objetivos específicos. Se describe la metodología empleada para alcanzarlos y por último, se resume la organización general de la tesis.

I.1 Polietileno: presente y perspectivas

El polietileno (PE) es el polímero de consumo masivo más utilizado en envoltorios y envases. Si bien desde el punto de vista químico es el polímero más simple, su excelente relación costo-performance hace de ésta poliolefina un material más que interesante en el ámbito industrial. Considerado como un commodity, éste termoplástico posee un amplio rango de aplicaciones debido principalmente a su bajo costo, fácil procesabilidad, no toxicidad, resistencia química y buenas propiedades mecánicas. Según su densidad y ramificación el PE puede clasificarse en varias categorías, dentro de las cuales, el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y el polietileno de alta densidad (HDPE) se destacan por sus volúmenes de venta. En cuanto a sus propiedades mecánicas, éstas dependen en gran medida de la extensión y el tipo de ramificación de sus cadenas, su estructura cristalina y el peso molecular. Estos dos últimos factores, tienen un gran impacto también en las propiedades físicas de este polímero, tales como el punto de fusión y la densidad.

Según datos estadísticos, la capacidad mundial para la producción de PE a mediados de 2015 alcanzó valores cercanos a 102 MMt/año. De esta cantidad, 18,5 MMt/año se localizaron en Europa, 21 MMt/año en América del Norte, 37 MMt/año en Asia (excluyendo el Oriente Medio), 19,5 MMt/año en Oriente Medio, 4,5 MMt/año en América Latina, 1,4 MMt/año en África y 0,4 MMt/año en Australia. En tal sentido, si bien la producción de este termoplástico ha disminuido en Europa y Japón, la misma se mantiene en un buen nivel en América del Norte, en tanto que la capacidad productiva se ha expandido en el mundo árabe, China y el sudeste asiático. Cabe destacar que la mayoría de la producción en Oriente Medio está destinada a la exportación principalmente a Asia, Europa y América del Norte, mientras que en éstos últimos lugares junto con el resto del mundo operan, en su mayoría, plantas de PE destinadas a satisfacer sus propias necesidades [*Market Report- adsalecprj.com, 2015*]. En cuanto a la demanda mundial de este polímero, se estima que la misma se incrementará un 4% por año, alcanzando 99,6 MMt/año en 2018, por un valor de \$164 mil millones de dólares. Asia y el Pacífico continuarán siendo el mercado más importante y de mayor crecimiento de PE hasta el 2018, impulsado principalmente por un mercado pujante en China, que representó la cuarta parte de la demanda mundial en 2013. India y Vietnam, también formarán parte del grupo de países que presentarán una importante expansión en el mercado global del

PE. Por otro lado, se estima que América del Norte experimentará una mejora significativa en la demanda de esta resina polimérica, mientras que los mercados de Europa Occidental y Japón se recuperarán de los recientes descensos [*Pipeline & Gas Journal*, 2014]. En tal sentido, el PE seguirá siendo la resina plástica más utilizada a nivel mundial tanto por sus ventajas intrínsecas, como por la disponibilidad de nuevas materias primas para la producción de etileno a partir de diferentes fuentes, como el gas de esquisto, el carbón y materiales de origen biológico. Esto último, ubica a este plástico en una posición muy favorable respecto de la sostenibilidad, dado que no sólo es completamente reciclable, sino que ahora puede obtenerse a partir de recursos renovables con relativo bajo costo. La **Figura 1.1** muestra un balance entre demanda, capacidad instalada y operativa para la producción de PE a nivel mundial, incluyendo datos comprobables desde el año 2005 junto con su proyección hasta 2020.

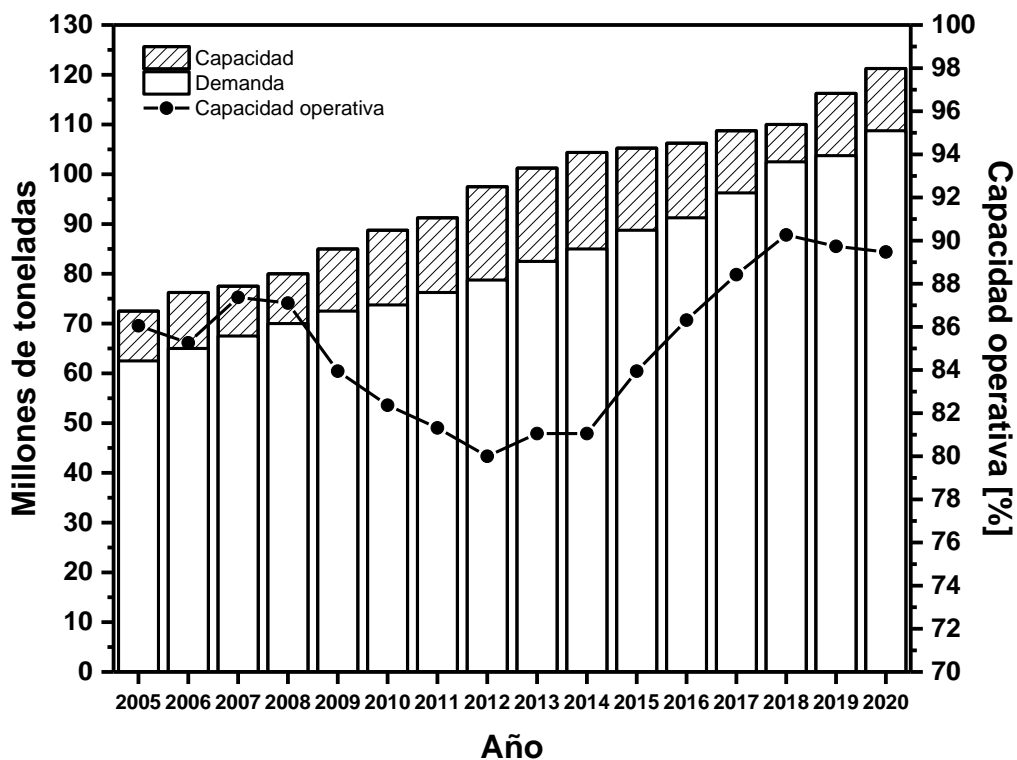


Figura 1.1 Demanda, capacidad instalada y operativa para la producción de PE a nivel mundial desde 2005 y su proyección hasta 2020. Fuente: *Chemical Market Resources*.

Tabla 1.1 Cantidades producidas, exportadas, importadas y consumo aparente de PE.

Polímero	LDPE/LLDPE					HDPE				
	Año									
	2010	2011	2012	2013	2014	2010	2011	2012	2013	2014
Producción [kt]	344,6	342,4	342,6	328,1	377,2	229,2	248,7	238,9	257	244,9
Consumo aparente [kt]	392,1	434,6	401,6	391,3	415,7	269,9	270,5	280,7	299,7	276,9
Importación [kt]	189,4	229,9	203,4	186,8	170,5	121,3	113,6	124,5	122,1	111,3
Exportación [kt]	141,9	137,4	144,5	123,6	132	80,6	91,7	82,6	79,5	79,4

Fuente: CAIP- Anuario 2015.

Con respecto a la producción nacional de PE, la misma pasó de 573802 t/año en 2010 a 622142 t/año en 2014, representando más de un 44% de la producción total de materias primas plásticas de Argentina. En lo que respecta al consumo aparente de esta poliolefina, en 2014 ascendió a 692566 t/año, de las cuales 276851 t/año corresponden a HDPE y 415715 t/año a LDPE y LLDPE. De los valores de producción y consumo aparente se evidencia un déficit en la producción de esta poliolefina a nivel país, el cual se incrementa al considerar que parte de la producción de polietileno a nivel nacional se exporta. Para suplir esta deficiencia, se recurre a la importación de esta materia prima plástica. Las cantidades producidas, exportadas e importadas, así como también el consumo aparente de este termoplástico se presentan en la **Tabla 1.1**, dónde se incluyen los datos estadísticos reportados por la Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP) en su Anuario 2015 [*Anuario CAIP Actualización 2015*].

En referencia a las proyecciones de mercado para el PE a nivel nacional, es necesario tener en cuenta los lineamientos del Plan Estratégico Industrial 2020, lanzado por el gobierno argentino en octubre de 2011. En tal sentido, la Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP) analizó recientemente las posibilidades de crecimiento y desarrollo de la industria petroquímica en Argentina. Para realizar este estudio, se consideró un crecimiento promedio de la economía argentina para el período 2014-2025 del 3% anual acumulativo y que en los primeros años de la década de 2020 los niveles de reservas y producción de hidrocarburos, además de las condiciones competitivas de su oferta, serán suficientes para atender la demanda de materias primas asociadas a nuevas inversiones petroquímicas. También se asumió que las escalas de producción internacional no experimentarán mayores incrementos respecto de las actuales y que existirán condiciones competitivas suficientes para decidir inversiones compatibles con

la demanda del mercado argentino en 2025 y las escalas de producción internacional. Sobre la base del esquema productivo estimado, la proyección de demanda de materias primas, las capacidades productivas existentes, consumos aparentes, exportación e importación al 2025 en comparación con el año 2010, se plantea el escenario mostrado en la **Tabla 1.2** [*Cámara de la Industria Química y Petroquímica, 2014*].

Tabla 1.2 Consumo aparente, capacidad instalada, producción, importación y exportación de PE en Argentina en los años 2010 y 2025.

Polímero	Consumo aparente [kt]		Capacidad instalada [kt]		Producción [kt]		Importación [kt]		Exportación [kt]	
	2010	2025	2010	2025	2010	2025	2010	2025	2010	2025
LDPE	168	400	90	400	87	400	93	0	12	50
LLDPE	245	600	300	600	257	600	97	0	109	100
HDPE	256	500	270	500	230	500	121	0	95	50

I.2 Aplicaciones del polietileno – Envases

El campo de aplicación mayoritario del PE son los artículos de consumo masivo, ya que dependiendo del proceso, pueden obtenerse gran variedad de productos con buenas propiedades y bajo costo. En la **Tabla 1.3** se presenta un resumen de las posibles aplicaciones de este termoplástico dependiendo de su estructura y tipo de procesamiento.

En la última década, del total del HDPE que se produce en el mundo, el 16% se destina a la producción de películas y el 14 % a tuberías, mientras que un 24% se utiliza en moldeo por inyección, el 41% es utilizado para la generación de piezas por soplado (principalmente botellas y bidones que constituyen envases rígidos) y el 5% restante se destina a otros usos no tan específicos. En el caso del LLDPE y el LDPE, la segmentación en cuanto a su utilización es marcadamente diferente. El 34% del total producido a nivel mundial, se destina a la producción de cañerías, piezas elaboradas por moldeo, recubrimientos y otras aplicaciones. El 76% restante se emplea en la elaboración de películas, las cuales se destinan principalmente a la fabricación de envases flexibles [*Essential Chemical Industry online, 2017*]. En tal sentido, durante 2015 el PE dominó el mercado mundial de películas plásticas, representando más del 71 % de la cuota de mercado. El aumento del consumo de productos alimenticios y bebidas, productos de cuidado del hogar, y la creciente demanda de este termoplástico como material de

Tabla 1.3 Posibles aplicaciones según el tipo de polietileno.

Proceso	LDPE	LLDPE	HDPE
Elaboración de Películas	Papel film Recubrimiento para envases de cartón	Películas extensibles	Envasado de alimentos Bolsas para compras
Moldeo por inyección	Cubos Recipientes	Cajas para comida	Cestos de basura Cajas
Moldeo por soplado	Botellas flexibles	-	Botellas para detergentes Bidones
Extrusión	Caños flexibles Revestimientos para cables	Revestimientos para cables	Caños para agua

Fuente: www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene.

envasado, son algunos de los factores que han impulsado su creciente demanda [Tchnavio.com, 2016].

En Argentina la situación se plantea de manera similar, debido a que el 70% del PE producido en el país se destina a la producción de envases flexibles, utilizando este material principalmente en forma de película [Ministerio de economía, 2014]. En tal sentido, toma vital relevancia la utilización de éstas películas para la generación de silo bolsa, llevándose un alto porcentaje de la producción nacional de esta poliolefina [Informe interno Dow 2015].

El silo bolsa es un envase flexible de polietileno, que constituye un sistema hermético de almacenaje a gran escala que minimiza el intercambio de gases entre el interior y el exterior de la bolsa, generando una atmósfera automodificada que favorece la conservación del grano. La bolsa plástica se obtiene por soplado multicapa con LLDPE y LDPE o mezclas de ellos, donde el primer elemento aporta resistencia a la bolsa y el segundo contribuye a su estabilidad. En cuanto a su conformación, el envase consta de una película tricapa que tiene un espesor de entre 230-250 micrones. Generalmente, la capa exterior es blanca y posee aditivos, como filtros de UV y dióxido de titanio para reflejar los rayos solares; la intermedia es una capa neutra y la interior de color negro. Esta última contiene negro de humo que es un aditivo protector de los rayos ultravioletas y evita la penetración de la luz, condicionando el desarrollo de agentes patógenos en el interior del silo. En lo que respecta a su forma, la bolsa es tubular y puede ser fabricada en diferentes tamaños: 5, 6, 9, 10 y 12 pies de diámetro y longitudes de 60 y 75 m, permitiendo almacenar hasta 400 t de grano, con una garantía ante agentes climáticos (excepto piedra y granizo) de 18 meses [IpesaSilo.com, 2017]. En Argentina la más

utilizada es la de 9 pies (2,74 m) de diámetro y 60 m de largo, permitiendo almacenar 200 toneladas de trigo, maíz o soja, y 120 de girasol. Es importante destacar, que debido a la naturaleza de las resinas que la constituyen (PE de distintas densidades), la bolsa plástica es completamente reciclable, obteniéndose un material reciclado de alto valor [Picone, 2014].

El silo bolsa, como sistema de embolsado fue desarrollado y empleado desde la década del 70 en Estados Unidos y Europa con el fin de conservar forrajes para la alimentación animal. Esta tecnología de almacenamiento fue introducida al país en el año 1994 y a partir del año 1995, el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) realizó los primeros ensayos relacionados con el almacenamiento de granos. Como resultado de esta actividad de investigación y experimentación, la Argentina es actualmente el país líder mundial en esta tecnología para almacenamiento de granos, que es utilizada por productores agropecuarios, industrias, acopiadores y puertos. Se exporta a más de 50 países, constituyéndose en el proveedor de aproximadamente el 70% del mercado mundial de bolsas plásticas para envasado. Cabe destacar que la industria nacional está exportando el paquete tecnológico completo, el cual incluye el sistema integral de embolsado: máquinas de llenado y descarga, bolsas y conocimiento [Casini, 2012].

Para tener una idea de la relevancia de esta tecnología sobre la economía de la Argentina, país netamente agroexportador, es importante hacer un análisis de la capacidad de almacenamiento fija instalada en comparación con la producción de granos. En los últimos años, la producción total de granos superó los 100 MMt. Según el Subsecretario de Agricultura, para la campaña 2016/2017 se estima una siembra de 39 millones de hectáreas, que logrará una cosecha de 129,7 MMt, cifra apenas 3,7% superior al ciclo anterior, donde se lograron 125 MMt. Este crecimiento se debe al mejoramiento genético de semillas y a una mejor aplicación de los paquetes tecnológicos, tanto preventivos como de fertilización; así como también, a una mayor rotación de cultivos que está ayudando a la sustentabilidad del proceso productivo. El cálculo total contempla a los seis cultivos de mayor extensión (trigo, cebada, maíz, sorgo, soja y girasol) y a otros de menor superficie (algodón, arroz, maní, avena, poroto, centeno, colza, alpiste, lino y cártamo). La estimación oficial indica una producción nacional de trigo de 14,9 MMt (32% más que en la campaña anterior y 17% más de área), 3,76 MMt de cebada (caída del 23%), 3,52 MMt de girasol (crecimiento del 17%), 44,5 MMt de maíz (incremento del 12%, de una

siembra de 7,2 millones de hectáreas - 5,7 millones con destino comercial y 1,5 millones para forraje-) y finalmente se sembraría una cifra levemente menor a las 20 millones de hectáreas de soja, que daría una cosecha de 56 MMt, mostrando en este caso un retroceso de 2,9% en comparación con el año anterior. Cabe aclarar, que la sumatoria de estos cultivos muestra una cosecha cercana a las 123 MMt, cifra apenas 4% superior a las 118 MMt del ciclo anterior. A esto se le debe anexar las otras producciones de menor superficie. Resultando de esta manera, las 130 MMt que pronostica el Gobierno Nacional. Los dichos de Urriza fueron ratificados también por el subsecretario de Mercados Agropecuarios, Jesús Silveyra, quien aseguró que las perspectivas para la producción de granos son muy alentadoras [*minutocierre.com, 2016; Ministerio de Agroindustria, 2016*]. La expectativa es que se llegue a las 157,5 MMt para el año 2020 [*PEA, 2010*]. Referentes del sector estiman que la capacidad actual de almacenamiento en instalaciones fijas (silos y celdas) es de entre 71 y 83 MMt. En consecuencia, la producción total de granos excede la capacidad de almacenamiento en instalaciones fijas generando un déficit crónico. Como resultado de ello, desde hace 5 años entre 35 y 45 MMt de grano se almacenan anualmente en bolsas plásticas (incluyendo maíz, soja, trigo, girasol, cebada cervecera, canola, semilla de algodón, arroz, lentejas, sorgo, porotos e incluso fertilizantes). Además, debido al incremento esperado en la cosecha de granos para la campaña 2016/2017, se espera un aumento en el consumo de silos bolsa. En 2015 se comercializaron, tanto para almacenaje de granos como de forrajes, 420000 silos bolsa, de acuerdo a fuentes del sector. De esa cifra, se calcula que se utilizaron para almacenaje de granos lo correspondiente a 60 MMt, siendo la capacidad promedio de un silo bolsa para grano de 200 toneladas. Para el ciclo 2016/2017, siempre que no haya inconvenientes climáticos, se estima que se comercializarán alrededor de 480000 silos bolsa, lo que significaría un aumento del 15% con respecto a la campaña anterior. De esta manera, el productor invertiría US\$175 millones, mientras que en el ciclo 2015/2016 se invirtió, en promedio, US\$150 millones. Por otro lado, las compañías apuestan cada vez más a la exportación. Ipesa, por ejemplo, incrementaría el volumen exportado de 80000 a 100000 silos bolsa. El principal importador de silos bolsa argentinos es Brasil, país que posee una participación del 40%. Sin embargo, en el ciclo 2015/2016 las ventas disminuyeron a un nivel de participación del 25% debido a que se vio perjudicada la producción. Ahora con la nueva cosecha, que se estima que será récord en Brasil, se espera que el mercado de silos bolsa recupere su terreno en dicho país. A Brasil le siguen Estados Unidos, con una participación del 20%, y Uruguay con el 10% [*Agroempresario, 2016*]. Según un estudio

del Instituto de Economía del INTA, desde su incorporación, hace 20 años, el silo bolsa generó más de 10000 millones de dólares, considerando, entre otros factores, el ahorro en instalaciones fijas más caras, los costos de transporte y comercialización, y los ingresos del negocio agrícola [Bertello, 2015]. Para el productor, el almacenamiento en bolsas plásticas tiene ventajas diferenciales: le permite mejorar su logística (almacenamiento directo en su campo) y regular los tiempos de comercialización, debido que les proporciona la posibilidad de especular con la estacionalidad de precios, permitiendo obtener diferencias en los mismos respecto a la venta de la producción en cosecha [Alexander y Kenkel, 2012]. También le da la ventaja de poder segregar la producción por calidad. Según expertos de la firma Martínez y Staneck, pionera en la fabricación de embolsadoras, este sistema de almacenaje, no sólo solucionó el déficit de almacenamiento de los años 90, sino que también mejoró la gestión de la empresa agropecuaria, disminuyó drásticamente los cuellos de botella de la comercialización, redujo costos en un 25% y transformó al productor en un nuevo “driver de comercialización” [Bertello, 2015].

I.3 Almacenamiento en silo bolsa: Ventajas y desventajas

El principio básico de la conservación de granos en bolsas plásticas es similar al del almacenamiento hermético, donde se genera una atmósfera automodificada producida principalmente por la propia respiración de los granos. Esta modificación de la atmósfera interior de un silo bolsa crea situaciones muy diferentes de lo que ocurren en un almacenamiento tradicional, resultando en una disminución en la concentración de oxígeno y aumento de la de dióxido de carbono. Consecuentemente se produce un control, en general, sobre insectos y hongos aerobios. Además, al disminuir el porcentaje de oxígeno el riesgo de deterioro de los granos disminuye. Los insectos son los primeros que sufren el exceso de dióxido de carbono y la falta de oxígeno, controlándose primeramente los huevos, luego las larvas, los adultos y finalmente las pupas. Éstas últimas comienzan a controlarse con una concentración de anhídrido carbónico mayor al 15% en el aire interior de la bolsa plástica. Por su parte, los hongos son los principales causantes del calentamiento de los granos cuando se almacenan con tenores de humedad superior a los valores ideales de recibo. La condición de humedad inicial, influye en gran proporción en el comportamiento de los granos durante el almacenamiento, por lo que no se recomienda almacenar con este sistema granos húmedos y/o que tengan mucho daño climático y/o mecánico [Casini y col., 2009].

Si bien el uso de silo bolsa permite aprovechar las diferencias estacionales de precios y mejorar los ingresos con respecto al momento de cosecha, el almacenamiento de granos mediante la utilización de este sistema en campo puede resultar riesgoso cuando los productores no tienen capacidad de acondicionamiento del grano que se cosecha húmedo, y/o no se presta la atención adecuada a la confección y cuidado de la bolsa, para evitar que se rompa la hermeticidad de la misma (rotura de la bolsa). Este tipo de almacenamiento sin la debida atención a la metodología de llenado, contenido de humedad y mantenimiento de la hermeticidad podría resultar en una importante pérdida de calidad de grano [Gastón y col., 2009]. De esta manera, la calidad comercial del grano tiende a deteriorarse a través del tiempo con el consecuente incremento del costo [Tather y col., 2014]. Por tal motivo la decisión de qué cantidad y cuánto tiempo almacenar será una solución de compromiso entre la conveniencia económica, que da la diferencia de precios de venta en el tiempo, y los costos de almacenamiento que permitan conservar la calidad [Alexander y Kenkel, 2012].

Los principales problemas mencionados por los productores que utilizan esta tecnología de almacenamiento fueron: roturas de la bolsa (65 %), problemas en el cierre (50%), ingreso de agua y exceso de humedad del grano (50%), cuyos porcentajes de incidencia sobre el total de productores encuestados se presentan en la **Figura 1.2**. En menor medida mencionaron haber tenido problemas asociados al plástico del silo bolsa (28%). Estos resultados fueron obtenidos a partir de una encuesta realizada a productores de las provincias de Buenos Aires, Salta, Santiago del Estero, Santa Fe, La Pampa, Córdoba y Tucumán. La misma se realizó tanto en plantas de acopio (43%) como en establecimientos agropecuarios (57%), con el fin de garantizar una mayor variabilidad en el manejo del silo bolsa [Tather y col., 2014].

Es claro que los resultados de la encuesta descriptos, evidencian una problemática real relacionada a la rotura de la bolsa, la cual no sólo causa el ingreso de agua, sino que también ocasiona la pérdida de hermeticidad de la misma y consecuentemente de la atmósfera automodificada. Bajo estas circunstancias la proliferación de insectos, el desarrollo de hongos y la contaminación por enfermedades fúngicas se ven favorecidas, lo que conlleva a una irreparable pérdida de calidad del grano [Miller, 1995;

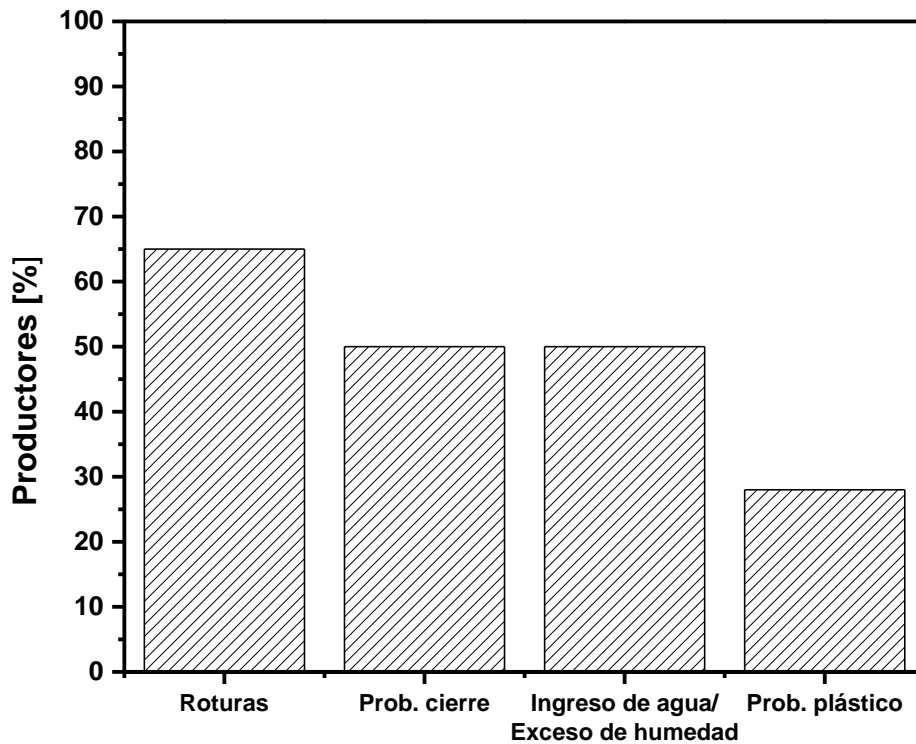


Figura 1.2 Principales problemas mencionadas por los productores encuestados que utilizan silo bolsa.

Boutrif, 1995]. Se sabe que se pierden entre el 5 y el 10% de los granos almacenados específicamente con esta tecnología cuando se rompe la atmósfera hermética [*Rodriguez, 2012*], además de producir una disminución en la calidad de los granos almacenados, la cual es función de la posible rotura o perforación de la bolsa [*De Carli y col., 2008*]. El daño en la bolsa puede ser provocado por condiciones climáticas adversas como granizo [*Curró y Seró, 2008*] o fuertes vientos que arrojen algún material pesado sobre la misma; por animales (roedores, peludos, pájaros, etc.) o por el hombre, ya sea de manera intencional o accidental [*McNamara y col., 2002*]. En lo que respecta al accionar de armadillos, como mulitas y peludos, éstos no perforan la bolsa con el fin de hallar alimento, sino que lo hacen en busca de refugio, ocasionando daños en la parte baja de la misma [*Abba, 2014*]. Es claro entonces que conservar la calidad de los granos evitando el crecimiento de hongos y la proliferación de insectos mediante la conservación de la hermeticidad de la bolsa, evitando el deterioro y/o perforación de la misma, es la clave de un almacenamiento exitoso y, al mismo tiempo, un problema a resolver. Por tal motivo, resulta casi imprescindible incorporar a la bolsa actividad repelente y/o biocida. Sin

embargo, debido a la inercia química que caracteriza al polietileno, polímero con el cual se fabrica el silo bolsa, la retención de cualquier agente activo se ve dificultada, evidenciando la necesidad de modificar superficialmente la película para incrementar su capacidad de retención de los mismos. En tal sentido, el método de modificación debe ser inocuo para el hombre y los animales, no debe contener químicos que migren al grano, debe ser de sencilla aplicación, sostenible y de bajo costo.

En el grupo de trabajo se cuenta con experiencia previa exitosa en este tipo de metodologías, probadas a nivel laboratorio. Durante el desarrollo de la tesis doctoral de la Dra. Ana Grafía [*Grafía, 2014*], se exploraron diferentes vías de modificación superficial de películas de polietileno a escala laboratorio, con el objetivo de introducir actividades específicas en la superficie y de incrementar la capacidad de retención de diferentes agentes químicos. Los resultados obtenidos a partir de la misma, resultan el puntapié inicial para el desarrollo del trabajo de investigación que se presenta en esta tesis. En ese trabajo, se desarrollaron metodologías de modificación superficial de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) por dos vías diferentes. Por un lado, se llevó a cabo sobre las películas una modificación reactiva a partir de injerto de moléculas aromáticas mediante alquilaciones catiónicas de tipo Friedel-Craft, utilizando tricloruro de aluminio como catalizador. Se injertó estireno, ácido salicílico y ácido benzoico. La reacción se llevó a cabo de dos formas distintas, introduciendo la película en una suspensión que contiene la sustancia a injertar y el catalizador, y por atomizado aplicando directamente los reactivos sobre la película ablandada. Se comprobó la ocurrencia de las reacciones, las cuales fueron exitosas, incrementando la pintabilidad de las películas reaccionadas en todos los casos. Además, las películas se hicieron más hidrofílicas y no perdieron sus propiedades mecánicas ni de barrera; al mismo tiempo que los ácidos benzoico y salicílico actúan como muy buen soporte para los antifúngicos agregados. La segunda vía de modificación fue por inclusión de nanopartículas atomizadas directamente sobre la superficie, obteniéndose recubrimientos homogéneos, bien dispersos y distribuidos, con muy buena adhesión, que actúan como soporte de drogas activas tales como antifúngicos, agentes activos y colorantes. Además se evidenció un cambio de la actividad superficial de las películas debido al carácter intrínseco de las partículas y por la inclusión de micro-rugosidad en las mismas. Por su parte, la inclusión de natamicina, partícula activa y antifúngica, fue también exitosa tanto por el nivel de recubrimiento logrado como por la

conservación de la actividad de la droga. En todos los casos se mantuvieron las propiedades mecánicas y de barrera de las películas iniciales.

Ambas metodologías son sostenibles y fueron desarrolladas a nivel laboratorio, sin embargo la segunda (inclusión de partículas en superficie) tiene una amplia versatilidad de aplicación y dada su originalidad fue patentada a nivel nacional e internacional [Grafía y Barbosa, 2016]. En tal sentido el escalado de la misma a procesos continuos e industriales se presenta como una necesidad y es la principal motivación de esta tesis. Cabe destacar que el proceso propuesto es de gran interés para una empresa multinacional productora de PE y esta tesis se desarrolló en el marco de un convenio de investigación y transferencia con la misma.

I.4 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es desarrollar un proceso de producción de películas con superficie modificada, basado en el sistema de soplado de películas de poliolefinas a fin de incluir propiedades repelentes de alimañas y/o agentes biocidas. Este proceso de modificación superficial deberá ser versátil en cuanto a la propiedad que se desea incluir y/o incrementar, y poder aplicarse in-situ sobre el proceso de soplado actual de películas monocapa y/o multicapa, a alta velocidad y con homogeneidad controlada. En tal sentido el proceso deberá involucrar metodologías sencillas, sostenibles, de fácil aplicación y bajo costo a fin de incrementar la viabilidad de aplicación tecnológica. Para llevarlo a cabo, se incluye el diseño del dispositivo/máquina en función del desarrollo de un modelo teórico-ingenieril, seguido de la construcción del mismo y la puesta a punto en la fabricación de películas a escala semi-industrial. La actividad repelente y/o biocida se incorpora en una segunda etapa, seguida de su respectiva evaluación. Como base para la generación de las películas se utiliza polietileno y como partículas a incluir en la modificación superficial, micro/nanopartículas de talco. Se pretende obtener películas modificadas superficialmente, que permitan incorporar y/o incrementar propiedades específicas para su uso en envases de granos a campo (silo bolsa), sin comprometer sus propiedades mecánicas ni la reciclabilidad.

I.5 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general se plantean una serie de objetivos específicos:

- Estudiar y modelar los fenómenos fluidodinámicos involucrados en las corrientes de aire de enfriamiento del proceso de soplado de películas plásticas, a fin de identificar potenciales ventajas y desventajas de la ocurrencia de los mismos y utilizarlas en el desarrollo del nuevo proceso.
- Desarrollar integralmente el proceso de modificación superficial a partir del diseño, simulación y construcción de dispositivos específicos solidarios con una máquina de soplado semi-industrial.
- Analizar la eficacia y eficiencia del proceso desarrollado mediante la caracterización de las películas obtenidas con el mismo. Se corroborará la dispersión, distribución y adhesión superficial de las partículas a fin de optimizar el proceso en función de su concentración y adhesión, así como de la variación inducida en las propiedades finales de la película.
- Verificar el incremento de la retención de agentes activos (repelentes y/o biocidas) por inclusión de las partículas.

I.6 Metodología

Esta tesis involucra un detallado estudio teórico y experimental. Inicialmente se analizan todos los fenómenos de transporte relacionados con las corrientes de enfriamiento durante el soplado de plásticos, a fin de identificar posibles efectos y/o fenómenos que puedan favorecer el pegado de las partículas y permitan diseñar los dispositivos finales. Con las ecuaciones que definen el sistema, se procede a realizar la simulación de las corrientes de enfriamiento, considerando todos los fenómenos aerodinámicos involucrados, mediante de la utilización del software ANSYS FLUENT. A partir de estos resultados, se identifican los fenómenos de interés y se realizan pruebas a escala laboratorio a fin de corroborar la posible utilización de los mismos para la adhesión de las partículas a la superficie polimérica, la cual se corrobora por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA).

Se diseña y construye un dispositivo que permite la utilización de la corriente de enfriamiento como vehículo de una suspensión diluída de nanopartículas minerales (cámara de confinamiento y dosificador de partículas), a fin de que éstas se adhieran a la superficie del polímero parcialmente solidificado (debajo de la línea de solidificación). Por consiguiente, se llevan a cabo pruebas iniciales con y sin la cámara, para determinar si varían las propiedades del polietileno a causa del proceso. Se analizan comparativamente la cristalinidad del polímero por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X (XRD) en el sentido longitudinal y transversal de soplado. La posible introducción de degradación se determina por espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) y se analizan las propiedades mecánicas de tracción y el coeficiente de deslizamiento.

En una etapa posterior, se procede al soplado de películas modificadas superficialmente a escala semi-industrial con el sistema propuesto, utilizando diferentes dosificaciones de talco y dos temperaturas de extrusión. La adhesión de las partículas a la superficie polimérica se corrobora por SEM, la cristalinidad se determina por DSC y XRD; mientras que las propiedades mecánicas se estudian a partir de ensayos de tracción y medidas de coeficientes de fricción. Por último, se analiza la retención y liberación de agentes biocidas y/o repelentes de las películas modificadas, en comparación con las de polietileno puro. Para ello, se realizan evaluaciones sensoriales con un panel de diez personas seleccionadas al azar, sin entrenamiento previo, para garantizar que cualquier individuo puede detectar la presencia de los agentes activos utilizados.

I.7 Organización de la Tesis

El trabajo de investigación involucrado en esta tesis se presenta en ocho capítulos y dos anexos. En el *Capítulo I* se presenta el contexto socioeconómico nacional e internacional que motiva el desarrollo de la tesis. En primer lugar, se muestra la importancia del material a utilizar, polietileno, junto con su mercado nacional y mundial; y una de sus principales aplicaciones: la producción de envases (en particular silo bolsa). Por último, se definen el objetivo general y los objetivos específicos, junto con la metodología empleada para alcanzarlos y una descripción de la organización de la tesis.

En el *Capítulo II* se presentan los antecedentes en grupo de trabajo y la descripción general del proceso, junto con un detallado estudio desde el punto de vista fluidodinámico.

Se incluye además, una revisión bibliográfica de los modelos matemáticos utilizados para representar el sistema. A partir de ello, se procede al modelado mediante la utilización del software ANSYS FLUENT de un equipo de soplado convencional a escala semi-industrial, con el fin de analizar el comportamiento de las corrientes de aire alrededor de la película polimérica soplada. Estos resultados junto con su respectivo análisis, se presentan en el *Capítulo III*.

En el *Capítulo IV* se incluyen las pruebas preliminares a escala laboratorio, que fueron llevadas a cabo con el fin de verificar que los fenómenos fluidodinámicos identificados anteriormente contribuyen a la adhesión de partículas a la película. En el *Capítulo V* se presenta el diseño del sistema de soplado propuesto, se analizan las condiciones de proceso y las restricciones ambientales. Se presenta la máquina y los dispositivos construidos a partir del diseño y del modelado. Se incluye el análisis desarrollado para determinar la concentración de partículas a incorporar. Se analiza además la influencia del nuevo proceso sobre las propiedades de las películas sopladas.

Una vez diseñado el proceso, se soplaron películas modificadas con distintas dosificaciones y temperaturas. En el *Capítulo VI* se presentan y discuten los resultados del análisis morfológico, de cristalinidad y propiedades mecánicas. En el *Capítulo VII* se presentan los ensayos de impregnación y liberación de agentes biocidas y/o repelentes, realizados con el objetivo de corroborar la mayor permanencia de los mismos en las películas modificadas. En tal sentido, se realizaron evaluaciones sensoriales por medio de un panel de personas seleccionadas al azar. Finalmente, el *Capítulo VIII* incluye las conclusiones generales obtenidas, junto con el trabajo futuro que se propone.

En los dos anexos se incluye información complementaria y derivada del desarrollo de la tesis. En el *Anexo I* se detallan todas las técnicas de caracterización utilizadas, en tanto que en el *Anexo II* se presenta la planilla base del test sensorial.

Capítulo II

Antecedentes y Revisión Bibliográfica

Resumen

En este capítulo se presenta inicialmente un resumen de los antecedentes del proceso que dieron lugar a su escalado, seguidos de una detallada búsqueda bibliográfica relacionada al proceso de extrusión por soplado de películas poliméricas; con el fin de estudiar y comprender el proceso de soplado convencional, así como también identificar potenciales fenómenos que puedan ser utilizados para el desarrollo del nuevo proceso.

El objetivo de esta tesis, es llevar a escala semi-industrial un proceso, continuo y real, para el soplado de películas modificadas superficialmente; utilizando como base un método sencillo e innovador de modificación de películas desarrollado y patentado en el grupo de investigación. El propósito de esta tesis doctoral, es de interés real y genuino de la empresa Dow Argentina. Dicha compañía no sólo aportó financiamiento parcial, sino que también colaboró en el desarrollo de esta tesis, aportando la sopladora a escala semi-industrial (1m de ancho plano), contruyendo los equipos de modificación que se diseñaron durante el trabajo de tesis y permitiendo que gran parte de la experimentación se realice en sus instalaciones.

II.1 Antecedentes

El grupo de envases y sostenibilidad de PLAPIQUI trabaja en modificación de poliolefinas desde 1994, lo que lo ha convertido en un referente en el tema. Inicialmente se trabajó en materiales compuestos y nanocompuestos introduciendo fibras y/o cargas minerales micro y nanométricas en el seno del polímero. Se estudió exhaustivamente la influencia de las cargas sobre la estructura de polietileno (PE) y polipropileno (PP), analizando la influencia sobre la cristalinidad, elasticidad, y las propiedades finales [Etcheverry y col., 2010; Castillo y col., 2013^a; Alonso y col., 2016; Martini y col., 2013; Martini y col., 2014; Castillo y col., 2013^b; Castillo y col., 2013^c; Castillo y col., 2012^a; Etcheverry y col., 2012; Castillo y col., 2012^b; La tegola y col., 2011; Etcheverry y col., 2008]. Para estos materiales se estudiaron además operaciones de procesamiento como moldeo por inyección, extrusión, soplado, fabricación de filamentos y de películas por extrusión con boquilla plana [Alonso y col., 2014; Martini y col., 2016; Terenzi y col., 2008; Martini y col., 2007; Terenzi y col., 2007; Barbosa y col., 2000^a; Barbosa y Kenny, 2000^a; Barbosa y col., 2000^b; Barbosa y Kenny, 2000^b; Barbosa y Kenny, 1999^a; Barbosa y Kenny, 1999^b; Barbosa y Kenny, 1996; Barbosa y Kenny, 1995].

En el año 2006, y a raíz de interacciones específicas con industrias del sector, comenzó a llevarse a cabo una tesis doctoral para el desarrollo de nanocompuestos de polipropileno/talco [Castillo, 2010]. La motivación específica era utilizar talcos y resinas nacionales para la generación de nanocompuestos con propiedades pre-especificadas, basados en las excelentes propiedades nucleantes que tiene el talco sobre las poliolefinas, especialmente sobre el PP y el PE [Ferrage y col., 2002]. Para desarrollar esta tesis

inicialmente se analizó el mercado de talcos en Argentina, individuálizándose dos corrientes principales según sus usos y precios, debidos básicamente a su pureza. Los talcos importados, generalmente de Australia e Italia, son de alta pureza y se utilizan como excipientes de medicamentos, cargas de plásticos y de cerámicos, dónde la blancura es fundamental. Además, es muy común su uso en pinturas, ya que no es deseable que alteren su color. Alternativamente los talcos argentinos, extraídos de Mendoza y San Juan son muy impuros, conteniendo minerales asociados, los cuales están constituidos principalmente por carbonatos de calcio (calcita y dolomita) y de magnesio (magnesita), además de contener trazas de clorita que es un mineral de hierro. En ese trabajo se realizó una caracterización sistemática y comparativa de ambos talcos obteniéndose los resultados que se resumen en los párrafos siguientes.

El talco es un filosilicato de aluminio cuya fórmula unitaria es $Mg_3Si_4O_{10}(OH)$ y su estructura elemental está compuesta por tres capas, tal como se esquematiza en la **Figura 2.1**. La distancia interlaminar es de 9.4 \AA , incluyendo las dos capas tetraédricas unidas a la octaédrica y la separación de las láminas adyacentes por fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas débiles son las responsables de controlar el apilamiento de las láminas, resultando en secuencias complejas y con un grado variable de desorden, por lo que las láminas se deslizan fácilmente, brindándole al talco su característica suavidad.

La morfología cristalina natural del talco presenta básicamente dos formas: macro y microcristalina, dependiendo de las condiciones de formación de los depósitos de este filosilicato. La primera exhibe láminas largas, definidas y apiladas unas encima de otras con una gran cantidad de defectos. En tanto que en la morfología microcristalina se

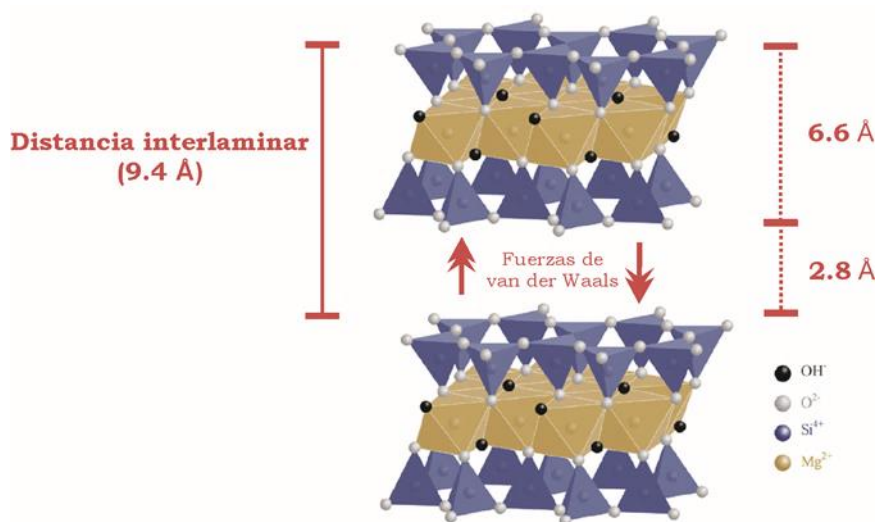


Figura 2.1 Estructura tridimensional del talco.

encuentran apilamientos heterogéneos de láminas pequeñas e irregulares, minimizando los defectos estructurales. Justamente ésta, es la principal diferencia encontrada por Castillo entre los talcos importados de Australia y los argentinos. La caracterización por microscopía óptica sobre un corte delgado de la roca (**Figura 2.2**), muestra además que los talcos argentinos presentan una gran intercalación de minerales asociados o impurezas. Esto fue inspirador para el diseño de un método integral de purificación y obtención de nanotalcos a partir de talcos argentinos [Castillo, 2010; Capiati y col., 2010]. Este método amplía el uso de los talcos nacionales, dado que se logra un alto índice de pureza y además, al utilizarse como carga en la formulación de compuestos, le imprimen características de cristalización muy beneficiosas al polímero, el cual aumenta notablemente sus propiedades mecánicas [Castillo y col., 2013^b; Castillo y col., 2013^c]. Los principales resultados de la caracterización de los talcos australianos (A10) y argentinos (SJ10) por microscopía óptica de transmisión (MO), difracción de rayos X (DRX), espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM), que permiten analizar la composición y forma de las partículas se presentan en la **Figura 2.2**, los cuales serán tomados como base comparativa durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Respecto del procesamiento para la fabricación de envases, se ha trabajado en el diseño y soplado de películas de nanocompuestos de talco y PP, consiguiendo incrementar notablemente las propiedades de barrera, que permiten mantener frutos como tomates cherry por más de seis meses en buenas condiciones organolépticas [Espinosa y col., 2016^a; Espinosa y col., 2016^b]. Se ha trabajado también con películas de nanocompuestos de PE/talco y PE/sepiolita obtenidas por prensado y por extrusión con boquilla plana, obteniendo en todos los casos resultados muy promisorios respecto de la influencia de las nanocargas sobre las propiedades de las poliolefinas [Alonso y col., 2014; Martini y col., 2016]. La influencia de la morfología y las partículas sobre la fenomenología involucrada en el transporte de masa de estas películas ha sido objeto de un estudio sistemático llevado a cabo en el grupo, que permite dilucidar la complejidad y la interrelación de las variables y discutir las extremas simplificaciones de los modelos que se usan actualmente [Alonso y col., 2016].

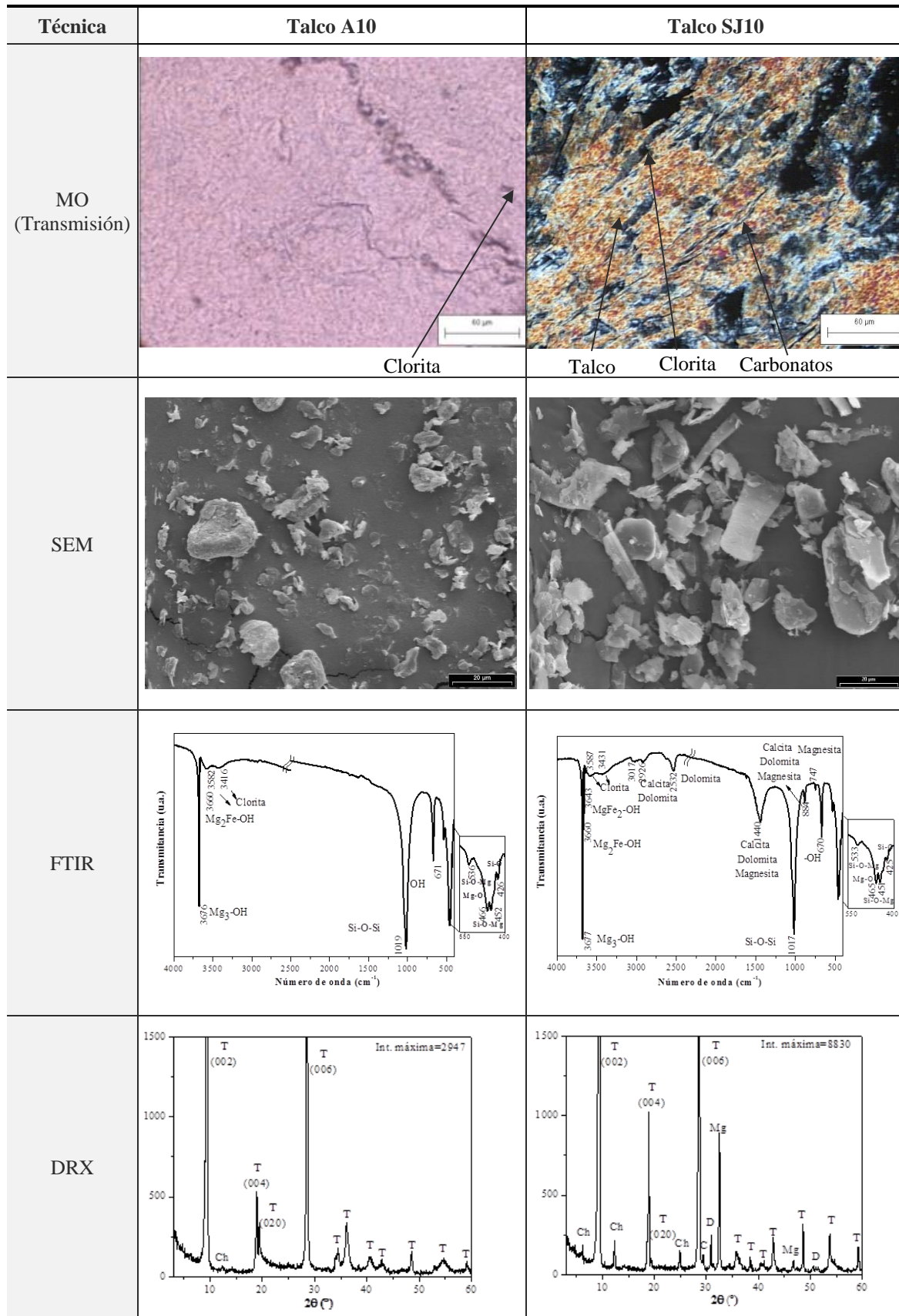


Figura 2.2 Resultados de la caracterización del talco argentino (SJ10) y australiano (A10) por MO en modo transmisión (luz polarizada), SEM, FTIR y DRX [Castillo, 2010].

La otra alternativa explorada en el grupo es el uso de partículas sólo en la superficie de las películas, a fin de combinar sinérgicamente las propiedades de ambos materiales, generando una película recubierta con las partículas sin uso de adhesivo. El abanico de aplicaciones de éste método es muy amplio, dado que además de que se pueden incluir las partículas deseadas, éstas a su vez son modificables por medio de métodos sencillos en un segundo proceso, por ejemplo mediante la absorción típica de los minerales. Este objetivo dio lugar a la tesis de doctorado de la Dra. Grafia (2015), en la cual se desarrollaron a escala laboratorio, películas plásticas con actividad superficial modificada que mejoran su pintabilidad, actividad antimicrobiana y retención-liberación de aromas, teniendo directa aplicación en el campo de envases para alimentos y granos. El método se basa en la adhesión superficial de partículas sobre el polímero ablandado superficialmente por calor. De esta manera, no es necesario utilizar adhesivos y podría extenderse su aplicación durante la fabricación de las películas. Para llevarlo a cabo las películas, previamente calentadas hasta una temperatura entre el 70 y 90% de su temperatura de fusión, fueron atomizadas con una suspensión diluida de partículas. Se trabajó con películas de polietileno de baja densidad (LDPE) y con PP. Se analizó además, la influencia sobre la eficiencia del pegado de las partículas de variables como: solvente y concentración de la suspensión, forma y dimensión de las partículas, así como también de la temperatura de la película. De esta manera se consiguió optimizar el proceso, obteniendo recubrimientos homogéneos, bien dispersos y distribuidos, con muy buena adhesión; que actúan como soporte de agentes activos tales como antifúngicos, aceites esenciales y colorantes. Además, los resultados evidenciaron un cambio en la actividad superficial, debido al carácter intrínseco de las partículas y por la inclusión de micro-rugosidades en la misma. Se probó también, que en todos los casos las propiedades mecánicas y de barrera del sustrato polimérico se mantienen. En la **Figura 2.3** se muestra una representación esquemática de un corte transversal de una película de LDPE modificada superficialmente con partículas de talco, junto con micrografías SEM (1000x y 3000x) de la superficie de fractura criogénica. Además, en la **Figura 2.4** se muestran las micrografías obtenidas por MO en modo transmisión y SEM con una magnificación de 5000x para las películas modificadas obtenidas por Grafia.

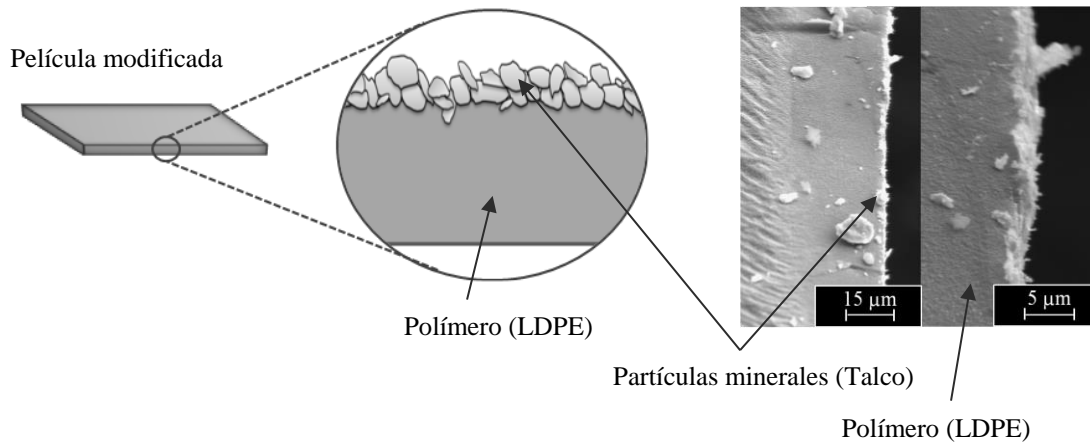


Figura 2.3 Esquema y micrografía SEM (1000x y 3000x) de un corte transversal de una película de LDPE modificada superficialmente con talco [Grafía, 2015].

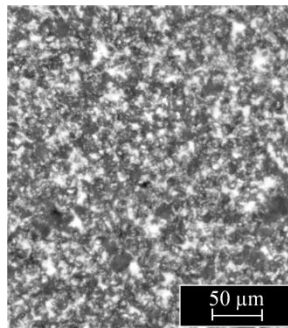
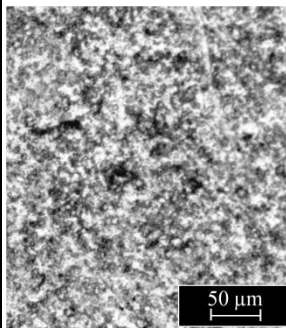
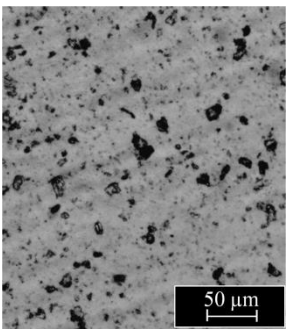
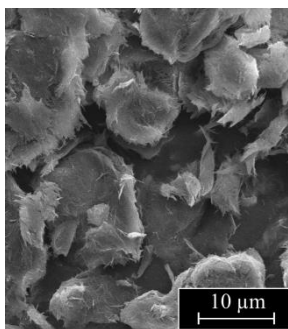
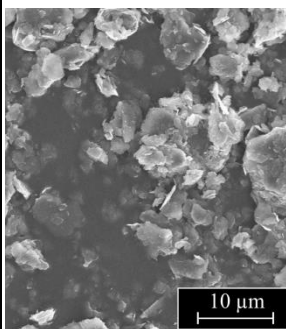
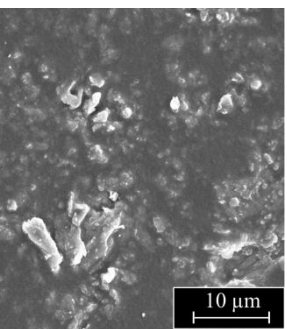
Técnica	Recubrimiento		
	Sepiolita	Talco	Montmorillonita
MO (Transmisión)			
SEM (5000x)			

Figura 2.4 Micrografías obtenidas mediante MO y SEM para las películas de polietileno modificadas superficialmente con las diferentes partículas utilizadas [Grafía, 2015].

Resumiendo, en el grupo se cuenta con antecedentes de modificación superficial de películas, así como también de manejo y conocimientos de partículas minerales como el talco, que permiten proyectar el escalado real del último proceso descrito. Teniendo en cuenta que la propuesta es realizar la modificación superficial sobre el proceso real de fabricación de películas por excelencia: soplado, se llevó a cabo una extensa búsqueda

bibliográfica a fin de estudiar y comprender este proceso en su integridad. En tal sentido, se apuntó a identificar potenciales fenómenos o efectos que puedan ser utilizados para el desarrollo del nuevo proceso.

II.2 Proceso de soplado de películas de termoplásticos

La extrusión por soplado, es una de las técnicas más importantes a nivel industrial para la producción de películas poliméricas delgadas con propiedades biaxialmente homogéneas, a partir de polímeros termoplásticos semicristalinos. Dentro de los materiales más utilizados para este tipo de procesamiento, se encuentra el PE en todas sus densidades, LDPE, LLDPE y HDPE, y los obtenidos con catalizadores metalocénicos (mPE). Este proceso es ampliamente usado también con otros polímeros como PP, policloruro de polivinilo (PVC) y nylon, así como también con copolímeros de etileno y de PP [Winkler,1997; Knittel y DeJonghe,1996]. La masiva utilización de películas de PE, como ya se explicó, se debe a sus buenas propiedades, durabilidad, bajo costo, fácil procesabilidad y buena resistencia química. Sin embargo, en algunas aplicaciones específicas donde se requieren ciertas características o propiedades de la película que no pueden lograrse con un único tipo de polietileno, se recurre a mezclas de éstos. La relación estructura-propiedades-procesamiento de los distintos PEs y sus mezclas han sido ampliamente estudiadas, reportándose numerosos resultados que relacionan las propiedades físicas de las mezclas con la miscibilidad de sus componentes y las características morfológicas resultantes de las mismas [Utracki y Schlund, 1987; Micic y col., 1997; Yamaguchi y Abe, 1999; Kwag y col., 2000; Chen y col., 2001; Hussein y Williams, 2001; Liu y col., 2002; Fang y col., 2005; Munaro y Akcelrud, 2007]. En particular, la mezclas de LLDPE y LDPE son de gran importancia en las aplicaciones industriales, principalmente en el área de envasado, dado que combinan una sencilla procesabilidad con las propiedades finales deseadas. El LLDPE le confiere al LDPE mejoras en la resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y propiedades de impacto de la película. Estas mezclas generan una combinación sinérgica de las mejores características de cada polímero, la resistencia a la fusión del LDPE con la capacidad de estiramiento del LLDPE. La resistencia a la fusión representa la tensión máxima que se puede aplicar a la masa fundida sin rotura, mientras que la capacidad de estiramiento se refiere a la posibilidad de que la misma pueda ser estirada a fin de obtener espesores finos. La baja viscosidad elongacional y casi nulo endurecimiento por deformación (strain

hardening) permiten que el LLDPE pueda ser estirado reduciendo su espesor al menos 100 veces (desde más de 2 mm a menos de 0,02 mm) [Sidiropulus, 2000]. Además, las películas de LLDPE/LDPE se caracterizan por generar una muy buena estabilidad de la burbuja y permiten a los fabricantes utilizar el sistema de soplado LDPE convencional sin modificación [Yamaguchi y Abe, 1999; Lu y Sue, 2002].

En lo que respecta al proceso de proceso de soplado de películas en sí, el mismo puede describirse de la siguiente manera: el polímero fundido es extrudado a través de una boquilla anular, obteniéndose un tubo cilíndrico que es inflado mediante la inyección de aire en su interior creando una burbuja, la cual se estira mediante rodillos. Bajo condiciones de estado estacionario, la masa de aire contenida entre la boquilla y los rodillos se mantiene constante y la pequeña fuga, debido al aire atrapado entre las dos láminas de polímero solidificado, se compensa por inyección de aire en la boquilla. Las películas se enfrían por convección forzada haciendo circular aire a través de “anillos” situados por encima de la boquilla que inciden tangencialmente sobre la película. Cuando ésta solidifica su forma no cambia y puede ser tirada, doblada y enrollada alrededor de las bobinas. Así, una vez que la película se enfría, la misma en forma de burbuja es guiada por bastidores móviles para luego ser comprimida entre dos rodillos de arrastre (calandra de tiraje), antes de pasar a los rodillos de almacenamiento (calandra de enrollado), donde se recoge la bobina. La calandra de tiraje esta compuesta por dos cilindros revestidos de caucho duro, que producen una presión de cierre uniforme, tirando de la película con una velocidad de arrastre que contribuye a determinar el espesor final de la misma. Además, entre los rodillos de arrastre y la calandra de enrollado, se disponen generalmente de sistemas de tratamiento y eliminación de cargas estáticas. En general, las instalaciones de soplado de películas se operan mayoritariamente en forma vertical y en particular para PE, la película se extruda y se infla desde la parte inferior de la burbuja. Además, los sistemas comerciales están provistos de instalaciones de almacenamiento gemelas, de modo que una bobina llena pueda ser eliminada sin parar el proceso productivo. En la **Figura 2.5** se muestra un esquema que ayuda a comprender el proceso de soplado de películas poliméricas. Por otra parte, en la **Figura 2.6** se muestra una fotografía de un equipo real que permite fabricar películas tubulares de 1,5 m de ancho plano (equivalente a la mitad del perímetro).

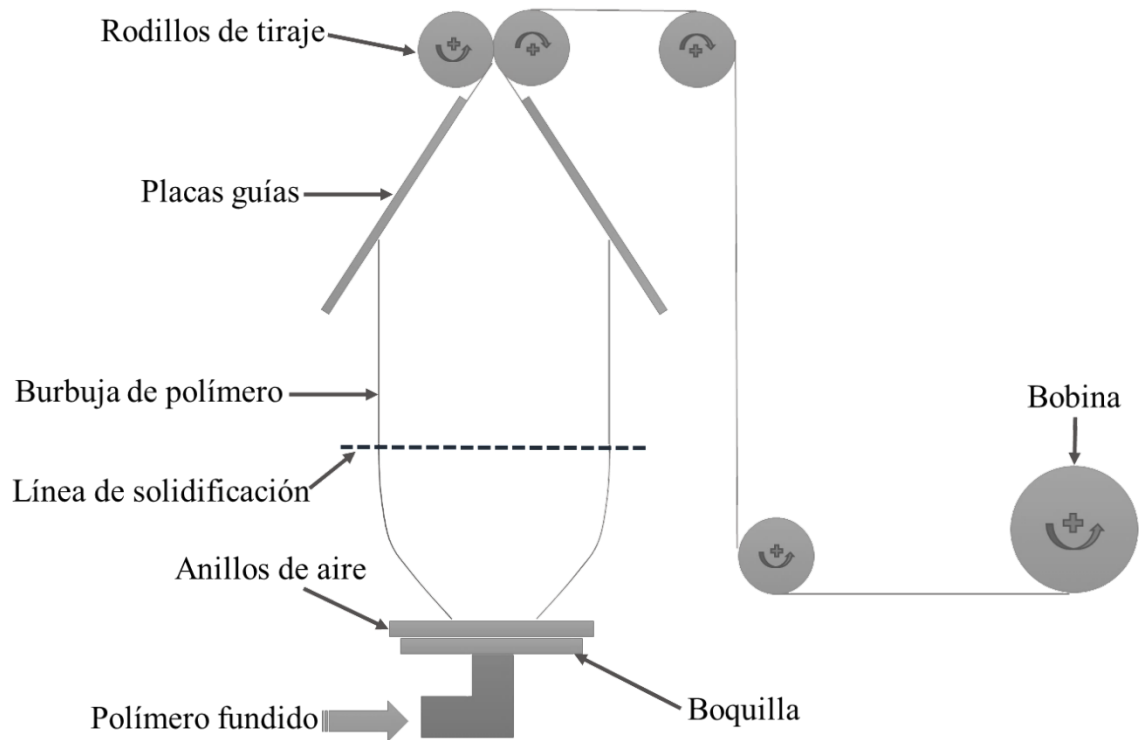


Figura 2.5 Representación esquemática de un sistema de soplado convencional.



Figura 2.6 Fotografía de un sistema de soplado a escala semi-industrial real (Battenfeld BFA-UNI-EX1-60/BK 120-300/1300).

II.3 Análisis matemático básico del soplado de películas plásticas

Una muy buena descripción de las primeras aproximaciones al modelado matemático del proceso de soplado de películas plásticas es realizada por Agassant en su libro *Polymer Processing* [Agassant y col., 1991]. Con el objetivo de entender este complejo proceso y las variables que lo componen, se presenta a continuación parte de esta descripción. El primer concepto importante a entender es la conservación de las propiedades en sentido axial y perimetral. Este fenómeno está directamente relacionado con la formación de la burbuja. Mientras la película se encuentra en estado fundido, la misma se estira “biaxialmente” por combinación de la fuerza de “tirado” de los rodillos superiores y la presión interna. Esta conjunción de esfuerzos “deforma” la burbuja mientras la película está fundida, una vez que esta solidifica, su forma, diámetro y espesor no cambian. La línea perimetral, a partir de la cual el polímero está completamente solidificado, se denomina “línea de solidificación” (Freeze line) y su ubicación depende de la relación entre la velocidad de salida y de tirado del polímero, su temperatura, así como también de la velocidad y temperatura del aire de enfriamiento, entre otros factores. Así, en la zona donde se produce la orientación biaxial la velocidad de la película varía desde V_0 (velocidad de salida del polímero de la boquilla) a V_1 (velocidad de tirado), el espesor entre e_0 (espesor de la película a la salida de la boquilla) y e_1 (espesor final de la película), mientras que el radio lo hace entre R_0 (radio de la boquilla) y R_1 (radio final de la burbuja). Estas variables se esquematizan en la **Figura 2.7**.

En este proceso normalmente se definen dos parámetros muy útiles: la relación de tirado (Draw down ratio - DDR) y la de soplado (blowup ratio - BUR), las cuales pueden expresarse según las **Ecuaciones 2.1** y **2.2**.

$$DDR = \frac{V_1}{V_0} \quad \text{Ec.2.1}$$

$$BUR = \frac{R_1}{R_0} \quad \text{Ec.2.2}$$

La BUR normalmente es mayor que uno para polietileno, sin embargo para algunas poliamidas sopladas en forma inversa puede ser menor que uno. Las propiedades finales de la película no sólo dependen del polímero utilizado, sino que también de las condiciones de procesamiento, debido principalmente al efecto de éste sobre el proceso

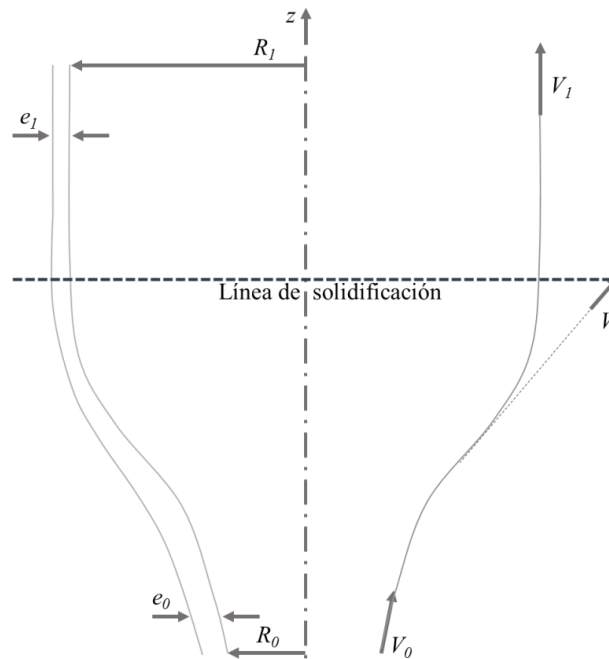


Figura 2.7 Geometría de la burbuja con las variables velocidad, radio y espesor indicadas.

de cristalización. Se sabe que las propiedades finales de un producto son influenciadas por su morfología [Ward y Sweeney, 2012], la cual a su vez, se ve afectada por la orientación inducida durante la cristalización [Eder y col., 1990]. Como en la mayoría de las operaciones de procesamiento de polímeros, el objetivo del proceso de soplado es obtener la máxima velocidad de producción con propiedades finales óptimas. Las cuales dependen implícitamente de las tensiones, de la velocidad de deformación y de la historia térmica sufrida por el material durante la deformación biaxial. Por lo tanto, no es suficiente con que la relación de tirado sea igual a la de soplado, sino que debido a su complejidad es necesario un estudio de las ecuaciones básicas que gobiernan el estiramiento biaxial.

Para analizar la geometría de la película, es necesario asumir que la burbuja es simétrica con respecto al eje z y que el espesor es muy pequeño, pudiendo entonces considerar la película como una membrana delgada y entonces así calcular sus propiedades mecánicas. En tal sentido, la superficie es definida por una meridional $r(z)$, donde r es el radio desde el eje a la distancia z . Por otro lado, el balance de fuerzas aplicado a la membrana requiere del conocimiento de la forma adoptada por la película en cada punto, completamente descrita por dos radios de curvatura principales y sus correspondientes direcciones ortogonales. En el caso particular de superficies de revolución, la curvatura sólo depende de la forma del meridiano y presentan como

direcciones principales (asociadas a un punto S) la del meridiano (M), definida por la tangente a la curva meridiana, y la paralela (P), normal al eje z [Agassant y col., 1991]. En la **Figura 2.8** se presenta un esquema de una burbuja de polímero, en el que se especifican cada una de las variables mencionadas.

En el esquema puede además, identificarse el centro de curvatura O_p correspondiente a la dirección P sobre el eje z, el cual está dado por la **Ecuación 2.3**.

$$R_p = \frac{r}{\cos\theta} = r\sqrt{1+r'^2} \quad \text{Ec.2.3}$$

En cuanto al centro de curvatura O_m , este puede estar dentro o fuera de la película y puede calcularse según la **Ecuación 2.4**.

$$R_m = \frac{-(1+r'^2)^{3/2}}{r''} \quad \text{Ec.2.4}$$

R_m es positivo cuando el centro de curvatura del meridiano y del paralelo están sobre el mismo lado de la superficie. Además, la forma del meridiano muestra a menudo un punto de inflexión, I , con R_m tendiendo a infinito. Así, R_m es negativo por debajo de este punto de inflexión y positivo por encima del mismo.

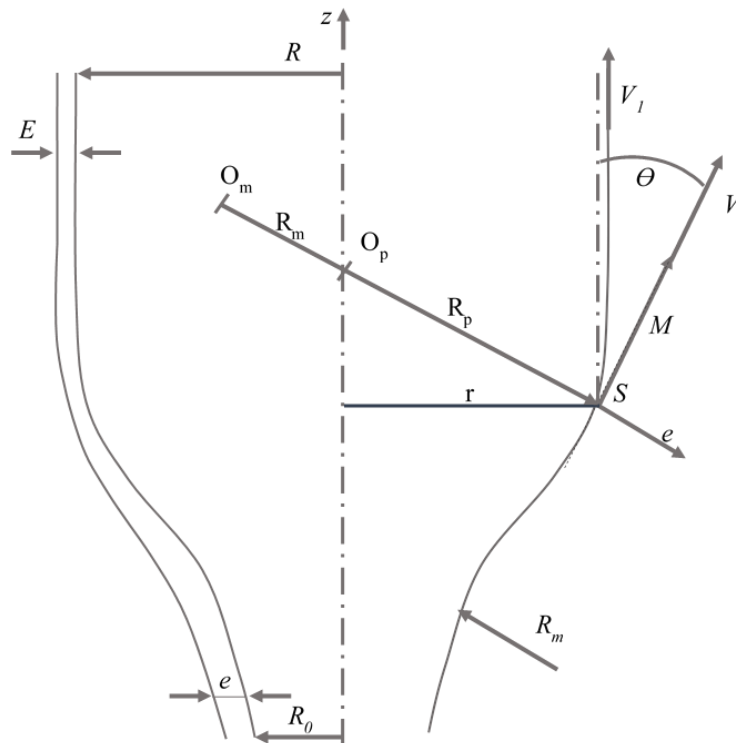


Figura 2.8 Geometría de la burbuja con las principales direcciones asociadas al punto S especificadas.

Cinemática de la formación de la burbuja

La velocidad de la película es, en cada punto, paralela a M y función de la posición z . El caudal volumétrico Q puede expresarse según la **Ecuación 2.5**.

$$Q = 2\pi r(z)e(z)v(z) \quad \text{Ec.2.5}$$

En tanto que la velocidad de deformación en las direcciones M, P y e quedan dadas por:

$$\dot{\epsilon}_m = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dz} \cos\theta \quad \text{Ec.2.6}$$

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{1}{r} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dr}{dz} v \cos\theta \quad \text{Ec.2.7}$$

$$\dot{\epsilon}_e = \frac{1}{e} \frac{de}{dt} = \frac{1}{e} \frac{de}{dz} v \cos\theta \quad \text{Ec.2.8}$$

Además, la ecuación de continuidad implica:

$$\dot{\epsilon}_m + \dot{\epsilon}_p + \dot{\epsilon}_e = 0 \quad \text{Ec.2.9}$$

Cabe aclarar, que en este caso es posible asumir que el “corte” es despreciable, de modo que el tensor velocidad de deformación se convierte en una matriz diagonal.

Tensiones sobre la burbuja

Para realizar este análisis, se asume que el polímero es un fluido puramente viscoso, que las direcciones principales son las mismas que las de la velocidad de deformación y que el tensor deformación es diagonal con respecto al sistema de coordenadas (M, P, e), al igual que el tensor de tensiones. Debido a que se trata de una película delgada, la tensión $\sigma_e(z)$ puede despreciarse, quedando como tensiones principales la meridional $\sigma_m(z)$ y la paralela $\sigma_p(z)$. En cuanto a las fuerzas de inercia y superficiales, las mismas pueden despreciarse, pero la gravitatoria genera inconvenientes.

Balance de fuerzas en la dirección de tirado y meridional

Si se considera una extensión vertical, la fuerza total ejercida por los rodillos de tirado incluye el peso de la película (comprendida entre la boquilla y los rodillos), las fuerzas de fricción de ésta con el sistema de guiado, la fuerza debida a la presión aplicada dentro de la burbuja y por último, el esfuerzo responsable de estiramiento en la zona de estirado biaxial (**Figura 2.9**). La fuerza, medida en posición z , decrece del tope a fondo.

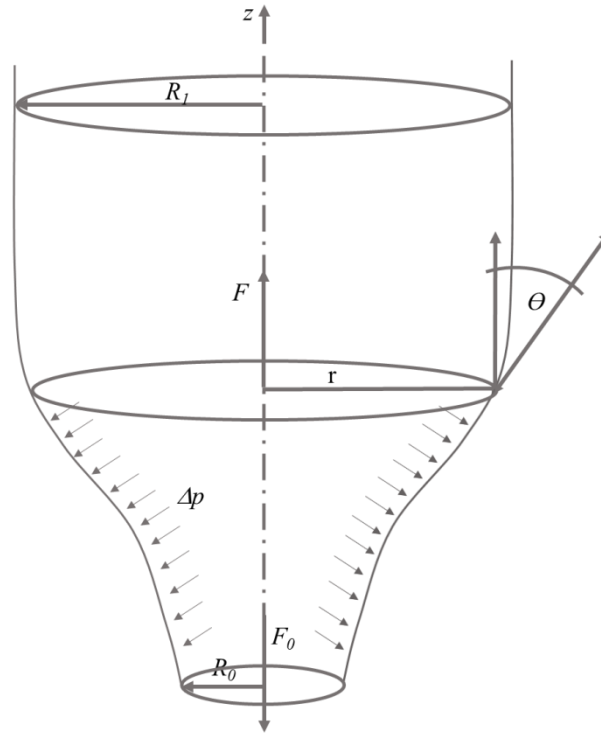


Figura 2.9 Balance de fuerzas vertical en la dirección z .

Además, debajo del sistema de guiado, las fuerzas de fricción no existen en ninguna parte, mientras que la contribución del peso de la película disminuye al acercarse a la boquilla, hasta convertirse nula en esta.

La fuerza F ejercida sobre la película en la posición z es igual a F_0 , más el peso de la misma y el efecto de presión sobre esta, como se expresa en la **Ecuación 2.10**.

$$F(z) = F_0 + \Delta p \pi (r^2 - R_0^2) + \int_0^z \rho g 2\pi r e \frac{dz}{\cos\theta} = 0 \quad \text{Ec.2.10}$$

Esta fuerza de tracción ejercida sobre la película se incrementa con z , parcialmente debido a la gravedad, pero principalmente debido a la presión interna. Por lo tanto, esta presión que podría ser considerada solamente para el soplado de la película, contribuye a su estiramiento. En cuanto a la tensión meridiana, la misma se relaciona con la fuerza mediante la **Ecuación 2.11**.

$$F(z) = 2\pi r(z) e(z) \sigma_m(z) \cos\theta(z) \quad \text{Ec.2.11}$$

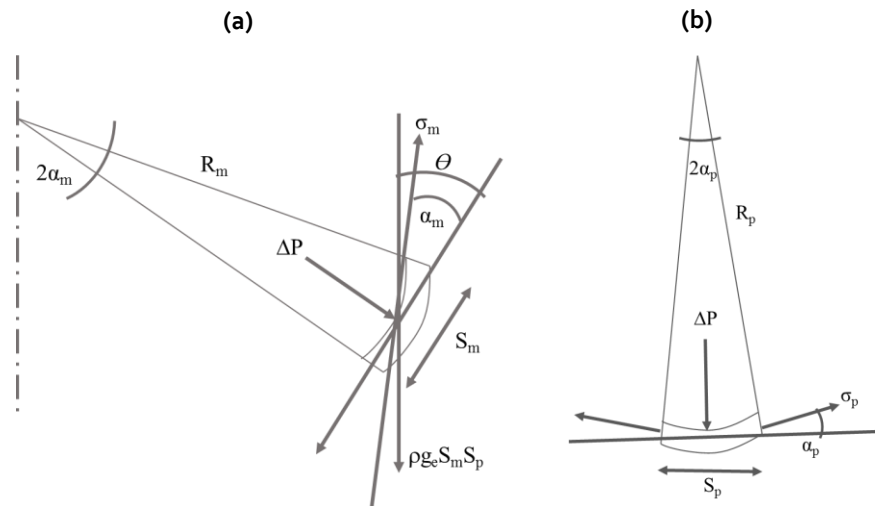


Figura 2.10 (a) Vista de un corte en el plano meridiano. (b) Vista de un corte en el plano de curvatura paralelo principal.

La combinación de ambas expresiones, da la primera relación de equilibrio, según la **Ecuación 2.12**.

$$2\pi r e \sigma_m \cos \theta = F_0 + \Delta p \pi (r^2 - R_0^2) + \int_0^z \rho g 2\pi r e \frac{dz}{\cos \theta} \quad \text{Ec.2.12}$$

Balace de fuerzas perpendiculares a la película

Para realizar este análisis, se considera un pequeño elemento de superficie, con dimensiones chicas comparadas con el radio, pero grandes respecto del espesor. Se define S_m y S_p como los lados del elemento superficial que están en contacto con el meridiano y el paralelo; y mediante e al espesor de la película (**Figura 2.10**).

A partir de la observación de la **Figura 2.11**, es posible expresar las diferentes fuerzas proyectadas a lo largo de la normal de la superficie, n :

- Fuerza debida a la presión interna: $\Delta p S_m S_p$
- Fuerza debida a la tensión meridiana: $2 S_p e \sigma_m \sin \alpha_m$
- Fuerza debida a la tensión paralela: $2 S_m e \sigma_p \sin \alpha_p$
- Proyección del peso del elemento sobre n : $\rho g e S_m S_p \sin \Theta$

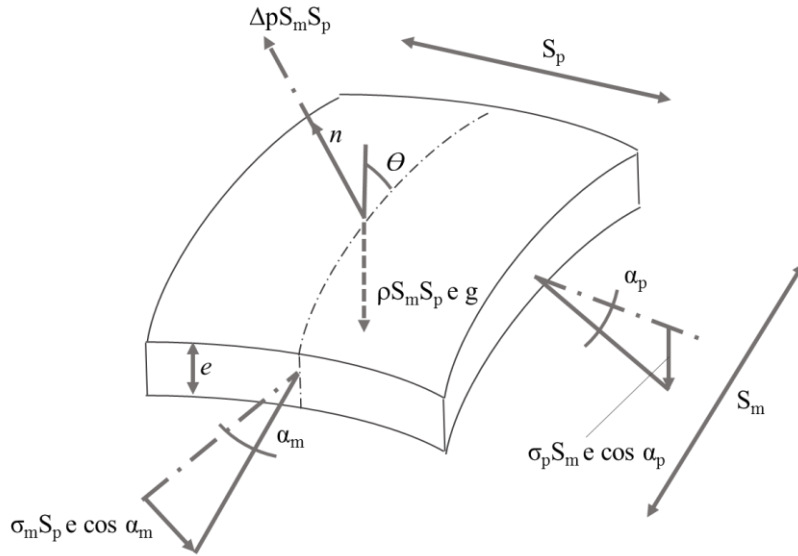


Figura 2.11 Balance de fuerzas sobre un elemento de la película.

Además, teniendo en cuenta que R_m y R_p son los radios de curvatura, puede considerarse:

$$\text{sen} \alpha_m \cong \alpha_m \cong \frac{S_m}{2R_m} \quad \text{Ec.2.13}$$

$$\text{sen} \alpha_p \cong \alpha_p \cong \frac{S_p}{2R_p} \quad \text{Ec.2.14}$$

Planteando entonces un balance de fuerza en la dirección n , para un elemento pequeño de superficie se tiene la expresión presentada en la **Ecuación 2.15**.

$$\Delta p(S_m S_p) = 2S_p e \sigma_m \left(\frac{S_m}{2R_m} \right) + 2S_m e \sigma_p \left(\frac{S_p}{2R_p} \right) - \rho S_m S_p e g \text{sen} \theta \quad \text{Ec.2.15}$$

La cual puede expresarse como:

$$\frac{\Delta p}{e} = \frac{\sigma_m}{R_m} + \frac{\sigma_p}{R_p} - \rho g \text{sen} \theta \quad \text{Ec.2.16}$$

Orden de magnitud de los componentes de la tensión

Al final de la distancia de estiramiento, R_m es infinito y el radio R_p se corresponde con R_1 y θ es cero. Por lo tanto la tensión queda dada por la **Ecuación 2.17**.

$$\sigma_p = \Delta p \frac{R_1}{e} \quad \text{Ec.2.17}$$

Con los típicos parámetros de $\Delta p \approx 10^2$ Pa, $R_1 \approx 0,5$ y $e \approx 0,1$, el valor de la tensión debida a la presión es $\sigma_p = 5 \cdot 10^5$ Pa, lo cual satisface la condición: $\sigma_p \gg \sigma_e \approx \Delta p$, que hace que la burbuja se infle y se mantenga inflada.

Forma de la burbuja

Para modelarla, conocido F_0 , es posible calcular $r(z), e(z), v(z), \sigma_m$ y σ_p a la salida de la boquilla. Despreciando la gravedad, lo cual es aceptable en este punto específico, se obtiene la **Ecuación 2.18**.

$$2r^2 \frac{d^2 r}{dz^2} [F_0 - (R_1^2 - r^2)\pi\Delta p] = 6 \frac{dr}{dz} \eta Q + r \left[1 + \left(\frac{dr}{dz} \right)^2 \right] [F_0 - (R_1^2 - 3r^2)\pi\Delta p] \quad \text{Ec.2.18}$$

Esta ecuación puede ser resuelta numéricamente, pero no permite calcular la forma de la película, debido a que la viscosidad como función de z no es conocida y que las condiciones de borde en dicha dirección son desconocidas cuando el polímero deja de ser un fluido Newtoniano. Sin embargo, la **Ecuación 2.19** otorga información cualitativa de la forma de la burbuja a la salida de la boquilla ($r=R_0$). En este punto se verifica que:

$$F_0 - (R_1^2 - 3R_0^2)\pi\Delta p = F_0 - \pi\Delta p R_0^2 (3 + BUR^2) \quad \text{Ec.2.19}$$

Por lo tanto, el valor de F_0 determina si la burbuja crece o se encoge a nivel de la boquilla como se ilustra en la **Figura 2.12**.

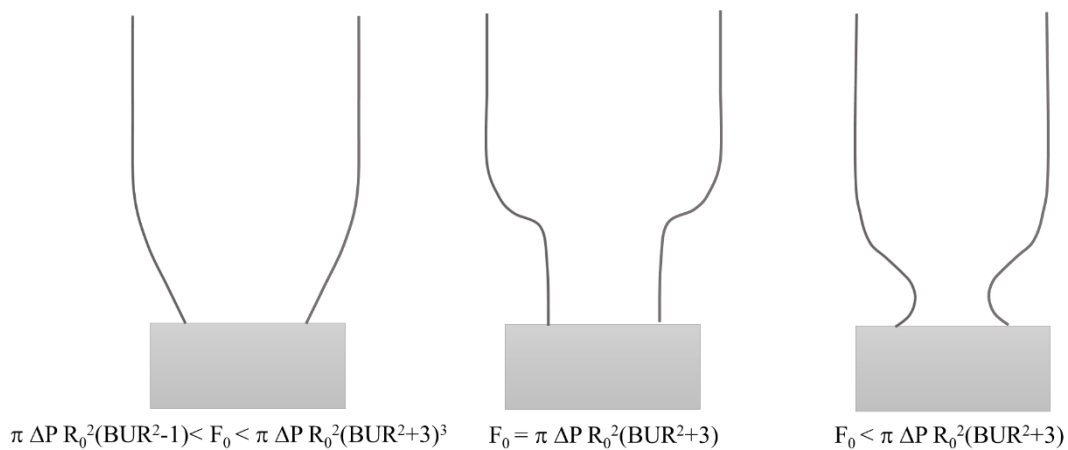


Figura 2.12 Distintas formas que puede adquirir la burbuja a la salida de la boquilla en función de los parámetros del proceso que determinan la magnitud relativa de los esfuerzos que sobre ella actúan.

II.3.1 Antecedentes bibliográficos

La principal dificultad de este análisis es encontrar una ecuación constitutiva, debido a que las propiedades del polímero están continuamente cambiando a lo largo de la línea de la película. Este presenta un comportamiento Quasi-Newtoniano en la salida de la boquilla, mientras que es puramente elástico luego de la línea de solidificación. En realidad el comportamiento es viscoelástico desde el comienzo, con un incremento del tiempo de relajación durante el enfriamiento, luego la película comienza a plastificarse parcialmente durante la solidificación.

Existen en la bibliografía numerosos trabajos de modelado matemático de este proceso. Como precursores en este área, se destacan Pearson y Petrie (1970^a, 1970^b, 1970^c) quienes derivaron y resolvieron las ecuaciones para una película soplada isotérmica, considerando fluido newtoniano. En estos trabajos, se hizo hincapié en la descripción de la forma de la burbuja y la velocidad de la película. Su enfoque se basa en la aproximación de membrana delgada, en la cual la burbuja se considera como una delgada película sometida a tensión. Esta tensión se produce por la tracción axial y la diferencia de presión a la que se somete la película durante el proceso de soplado, las cuales resultan ser la fuerza impulsora para la deformación de la misma. Este enfoque ha sido universalmente aceptado en el modelado de soplado de películas y ha sido descrito en numerosas publicaciones, incluyendo Tanner (1985), Han y Park (1975), Kanai y White (1984, 1985), Cao y Campbell (1990) y muchos otros autores recopilados por Sidiropoulos (1995). El enfoque Newtoniano isotérmico, resulta un análisis cualitativo más que predictivo, donde las tensiones y deformaciones pueden ser expresadas como:

$$\sigma_m = 2\eta(\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_e) = 2\eta(\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_p) \quad \text{Ec.2.20}$$

$$\sigma_p = 2\eta(\dot{\epsilon}_p - \dot{\epsilon}_e) = 2\eta(\dot{\epsilon}_p - \dot{\epsilon}_m) \quad \text{Ec.2.21}$$

En tanto que se tienen dos expresiones de equilibrio, las **Ecuaciones 2.12** y **2.16**, además del balance de masa dado por la **Ecuación 2.5**.

En 1973, Petrie extendió el modelo isotérmico al soplado de películas viscoelásticas, considerando un modelo constitutivo del tipo Oldroyd. En un artículo posterior, resolvió el problema no isotérmico para un fluido newtoniano y el problema isotérmico para un fluido puramente elástico. Los principales resultados de esta investigación evidenciaron la necesidad de un modelado preciso de los fenómenos de

transferencia de calor involucrados, así como también de la utilización de una ecuación constitutiva viscoelástica adecuada [Petrie, 1975].

Wagner (1976), Gupta (1980), Luo y Tanner (1985), Cain y Denn (1988), han utilizado el modelo clásico de convección (upper convected) de Maxwell para considerar los fenómenos viscoelásticos, similar al utilizado para las simulaciones Newtonianas con complicaciones adicionales introducidas por viscoelasticidad. Es posible además, encontrar numerosas publicaciones en las cuales sus autores utilizan diferentes ecuaciones constitutivas [Cao y Campbell, 1990; Ashok y Campbell, 1992; Cain y Denn, 1988; Tas, 1994], incluyendo modelos integrales avanzados [Alaie y Papanastasiou, 1993].

La importancia de la transferencia de calor en el modelado del soplado de películas ha sido examinada por numerosos investigadores [Petrie, 1975; Butler y col., 1994; Campbell y col., 1992; Cao y col., 1989]. Ast (1976) fue el primero en intentar una solución de la ecuación de energía, mientras que Wagner (1976) y Cao y Campbell (1990) introdujeron modelos no lineales, no isotérmicos y viscoelásticos, evidenciando la importancia de la temperatura de la película como parámetro de modelado. También se han realizado investigaciones sobre los aspectos experimentales del enfriamiento de películas. En tal sentido, Kanai y White (1985) estudiaron el efecto de la velocidad de enfriamiento en la cristalización, Cao y sus colaboradores (1989) midieron los gradientes de temperatura en la dirección normal, mientras que Nagarajan y Campbell (1995) evaluaron los perfiles de coeficientes de transferencia de calor transitorios considerando un modelo de burbuja rígida.

En la mayoría de los estudios previos, la transferencia de calor ha sido examinada semi-empíricamente sin centrarse en los mecanismos reales de transporte. No se ha realizado un análisis completo de la transferencia de calor por convección (impuesta por la corriente de aire de enfriamiento). De forma similar, las fuerzas impuestas por el aire de enfriamiento y sus efectos sobre la formación de la burbuja de película soplada no han sido en gran medida estudiados. Los desarrollos tecnológicos en esta área implican diseños de anillos de aire de doble orificio que permiten incrementar la capacidad de enfriamiento y estabilizar burbujas de polímeros de baja fusión, como es el caso del LLDPE [Knittel y DeJonghe, 1992]. Existen máquinas de soplado que utilizan, además del sistema de enfriamiento descripto, sistemas de enfriamiento interno a la burbuja de

polímero. Estos sistemas enfrían más rápida y homogéneamente la película, razón por la cual se utilizan principalmente en burbujas de ancho plano grande, permitiendo incrementar las velocidades de producción entre un 20% y un 80% [Sidiropoulos, 2000]. La distribución del flujo de aire es fundamental para conseguir películas con propiedades y espesores constantes. Si el flujo del aire no está bien regulado o no es concéntrico con la burbuja, se produce una diversidad de espesores que dan lugar a la formación de ondulaciones en la bobina y a propiedades no uniformes en la película. Para evitar estos defectos se suelen usar anillos de aire rotatorios, que distribuyen la posible diferencia de espesores helicoidalmente en torno a la bobina. [Knittel y DeJonghe, 1992].

En cuanto al modelado, Campbell (1992) abordó el problema introduciendo un análisis aerodinámico completo sobre el aire de enfriamiento (momento y transferencia de calor) usando el método de superposición de funciones de corriente, así como macrobalances de masa y energía. A finales de los 90, Wolf (1997) y Feron (1997) utilizaron el método de elementos finitos para resolver las ecuaciones asociadas a sistemas de enfriamiento de orificio único. Además, Hauck y Michaeli (1998) realizaron una investigación experimental del enfriamiento de la película y propusieron un modelo analítico para el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor. Posteriormente, en el 2000, Sidiropoulos y Vlachopoulos utilizaron la simulación numérica para comparar los perfiles de enfriamiento de anillos de aire de orificio único y doble. Además [Sidiropoulos y Vlachopoulos, 2000^a; Sidiropoulos y Vlachopoulos, 2000^b] descubrieron que la aceleración del aire en la parte inferior del anillo provoca una presión manométrica negativa entre la burbuja y el cono de conformación que pueden estabilizar la burbuja. En particular, mostraron la importancia de los efectos Venturi y Coanda alrededor de la película, contribuyendo no sólo al enfriamiento de la masa de polímero, sino que también en la formación de la burbuja. El efecto Venturi se produce cuando un fluido fluye a través de un área estrecha, provocando un incremento en su velocidad y una disminución de la presión (**Figura 2.13**). En el soplado de películas, esto provoca que la burbuja sea arrastrada por el vacío parcial hacia las paredes del anillo de aire. El otro fenómeno que se produce, menos conocido, es el Coanda [Bourque y Newman, 1960] que ocurre cuando una corriente libre emerge cerca de una superficie: la corriente tiende a doblarse, "se adhiere" y fluye a lo largo de la ésta (**Figura 2.14**). El efecto Coanda es más pronunciado cerca de superficies curvas, como es el caso de la burbuja de película soplada, la cual ofrece la posibilidad de aparición del mismo [Wright, 1981]. Por su parte, Gao [Gao y

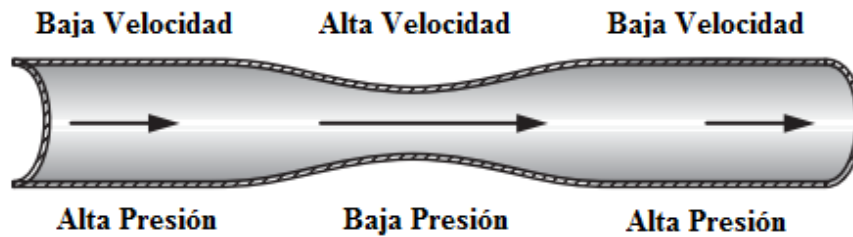


Figura 2.13 Efecto Venturi.

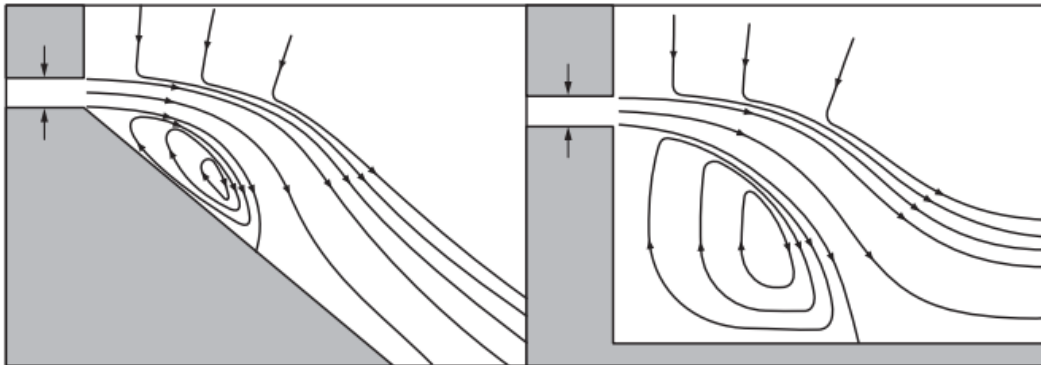


Figura 2.14 Esquema del efecto Coanda en las cercanías de superficies rectas y curvas.

col., 2005] midió la distribución de presión a lo largo de la superficie de la burbuja y encontró que existe una presión estática negativa en esa región, cuya extensión está relacionada con las condiciones de procesamiento.

II.4 Sumario

En función de la búsqueda bibliográfica realizada, se decidió estudiar en esta tesis los fenómenos asociados al sistema de enfriamiento del proceso de extrusión por soplado de películas. En tal sentido, se propone analizar el posible aprovechamiento de las corrientes de enfriamiento como portadores y transportadores de las partículas para la modificación superficial. En este contexto, resultan de vital interés los efectos Venturi y Coanda, debido a que los mismos pueden contribuir en la adhesión de las partículas a la película polimérica. Se plantea entonces, la verificación de la existencia de ambos fenómenos en un equipo a escala semi-industrial, bajo las condiciones de procesamiento habituales. Para ello, se simularán las corrientes de aire de enfriamiento mediante la utilización de ANSYS FLUENT, una poderosa herramienta de cálculo de fluidodinámica computacional, validando los resultados obtenidos con valores experimentales. Cabe

destacar, que se propone llevar a cabo un enfoque semi-empírico, a fin de simplificar las simulaciones, ya que se trata de una fase exploratoria.

Capítulo III

Modelado y Simulación de las Corrientes de Enfriamiento en el Soplado de Películas Poliméricas a Escala Semi-industrial

Resumen

En este capítulo se presenta el análisis de dinámica de fluidos computacional, llevado a cabo sobre un sistema de soplado real a escala semi-industrial. Para realizar el estudio se utilizó una poderosa herramienta de resolución de este tipo de problemas, ANSYS FLUENT. A partir de los resultados obtenidos, fue posible verificar la existencia de los fenómenos Coanda y Venturi.

Como resultado de la búsqueda bibliográfica, se identificaron dos fenómenos fluidodinámicos que podrían ser utilizados para favorecer la adherencia de partículas minerales a la película polimérica, durante el proceso de soplado. Según lo reportado por Sidiropoulos y Vlachopoulos (2000^a), la generación del efecto Coanda depende de las velocidades de flujo de aire y de las configuraciones geométricas. Por tal motivo, antes de comenzar con el diseño del nuevo proceso y de los dispositivos involucrados para poder llevar a cabo la modificación superficial, es necesario verificar la existencia de ambos fenómenos en el sistema de bajo estudio. Así entonces se recurrió a la dinámica de fluidos computacional (CFD), que utiliza métodos numéricos para resolver y analizar problemas que involucran flujos de fluidos. En tal sentido, se resolvieron las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de las corrientes de enfriamiento en un sistema de soplado convencional, utilizando el método de volumen finito implementado en ANSYS FLUENT, una potente herramienta de software para CFD. Para llevar a cabo la simulación, se consideró la geometría real de la máquina dónde se realizaron las pruebas y se utilizaron datos de la misma para verificar la precisión de la predicción del modelo. Cabe destacar que el estudio llevó a cabo considerando sólo aire, debido que su extensión a la suspensión de partículas es directa, dado que, las dosificaciones de partículas a utilizar son muy bajas, lo que ocasiona variaciones menores al 1% en las propiedades del aire.

III.1 Metodología

El análisis CFD está constituido por tres componentes que se relacionan entre sí: el *preprocesador*, el *solver* y el *post-procesador*. El *Preprocesador* es un programa que procesa los datos para producir la salida que se utiliza como entrada (data) al procesador. En el presente estudio, es imprescindible precisar la compleja geometría del sistema, por lo que se utiliza AutoCAD 2014 para crearla y luego mediante los preprocesadores de ANSYS FLUENT se subdivide el dominio en elementos (mallado), que en su conjunto constituyen lo que se denomina “malla” y permitirá resolver el sistema. La resolución de las ecuaciones de flujo se lleva a cabo en el centro de cada uno de estos volúmenes mediante el *solver*. El *preprocesador* también define distintos tipos de superficies generales (por ejemplo, áreas de entrada/salida) como regiones del dominio. En cuanto al *solver*, este discrimina las ecuaciones diferenciales convirtiéndolas en algebraicas, las cuales pueden ser resueltas numéricamente usando el método del volumen finito. Este método permite resolver ecuaciones diferenciales parciales calculando valores en lugares

discretos. Para ello, el dominio se divide en volúmenes de control discretos, formando una cuadrícula o malla computacional. Las ecuaciones que gobiernan los fenómenos involucrados se integran sobre cada uno de estos volúmenes de control individuales, constituyendo integrales de superficie utilizando el Teorema de Divergencia de Gauss. Estos términos se evalúan como los flujos en la superficie de cada volumen finito y se conservan en todo el dominio [Cable, 2009].

Por otra parte, el *post-procesador* es una herramienta que permite la interpretación de la solución en forma de gráficos, diagramas, reportes y/o tablas. En este trabajo, ANSYS FLUENT se utiliza como *solver* y *post-procesador*. La **Figura 3.1** resume en un diagrama el método general de uso de CFD y los programas usados en cada etapa del presente estudio.

III.2 Definición del sistema de estudio

Dado que el propósito de esta tesis es desarrollar un proceso continuo para la producción de películas modificadas escala semi-industrial, el análisis de CFD se realizó sobre un equipo de soplado real. En tal sentido, se utilizaron las dimensiones y condiciones operativas de una máquina sopladora Battenfeld (BFA-UNI-EX1-60/BK 120-300/1300) con doble anillo de enfriamiento (con una abertura para el paso del aire de 5 mm en el caso del anillo interior y de 17 mm para el exterior) para producción de películas de 1m de ancho plano, perteneciente a Dow-Polisur. Un esquema en dos dimensiones del sistema considerado para el análisis se presenta en la **Figura 3.2**. Cabe destacar que las dimensiones de la burbuja utilizada para definir el dominio del problema en ANSYS FLUENT, se corresponde con datos experimentales de películas preparadas con una mezcla de 70% LLDPE (Dowlex TG2085B) y 30% de LDPE (203M) obtenidas con la sopladora mencionada. Un aspecto importante a tener en cuenta, es que la línea de solidificación se fijó a 60 cm de la superficie de los anillos de enfriamiento a partir de la experiencia de operación de la máquina en régimen con los parámetros de operación normalmente utilizados.

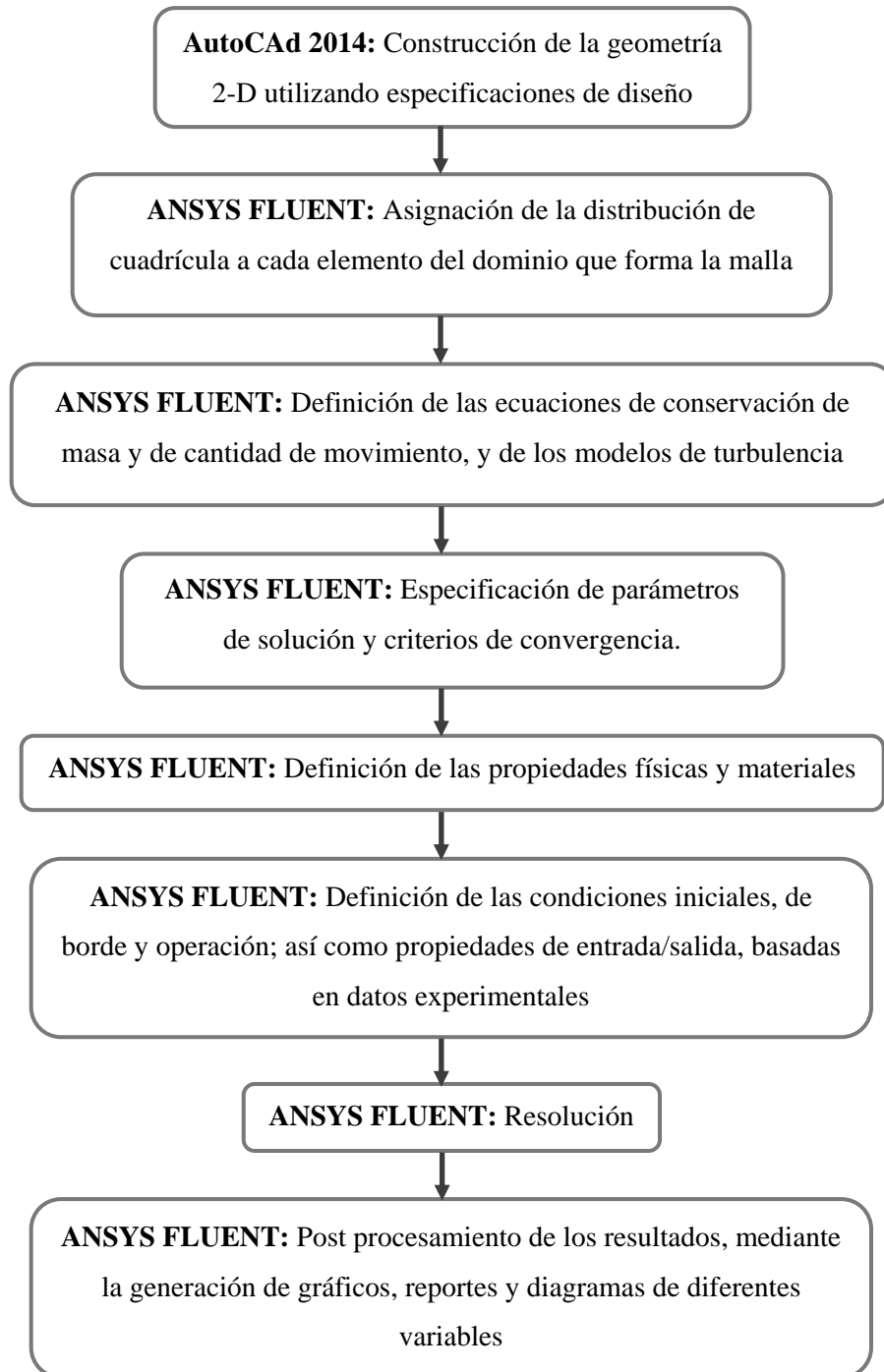


Figura 3.1 Diagrama representativo del método general de uso de CFD en esta tesis.

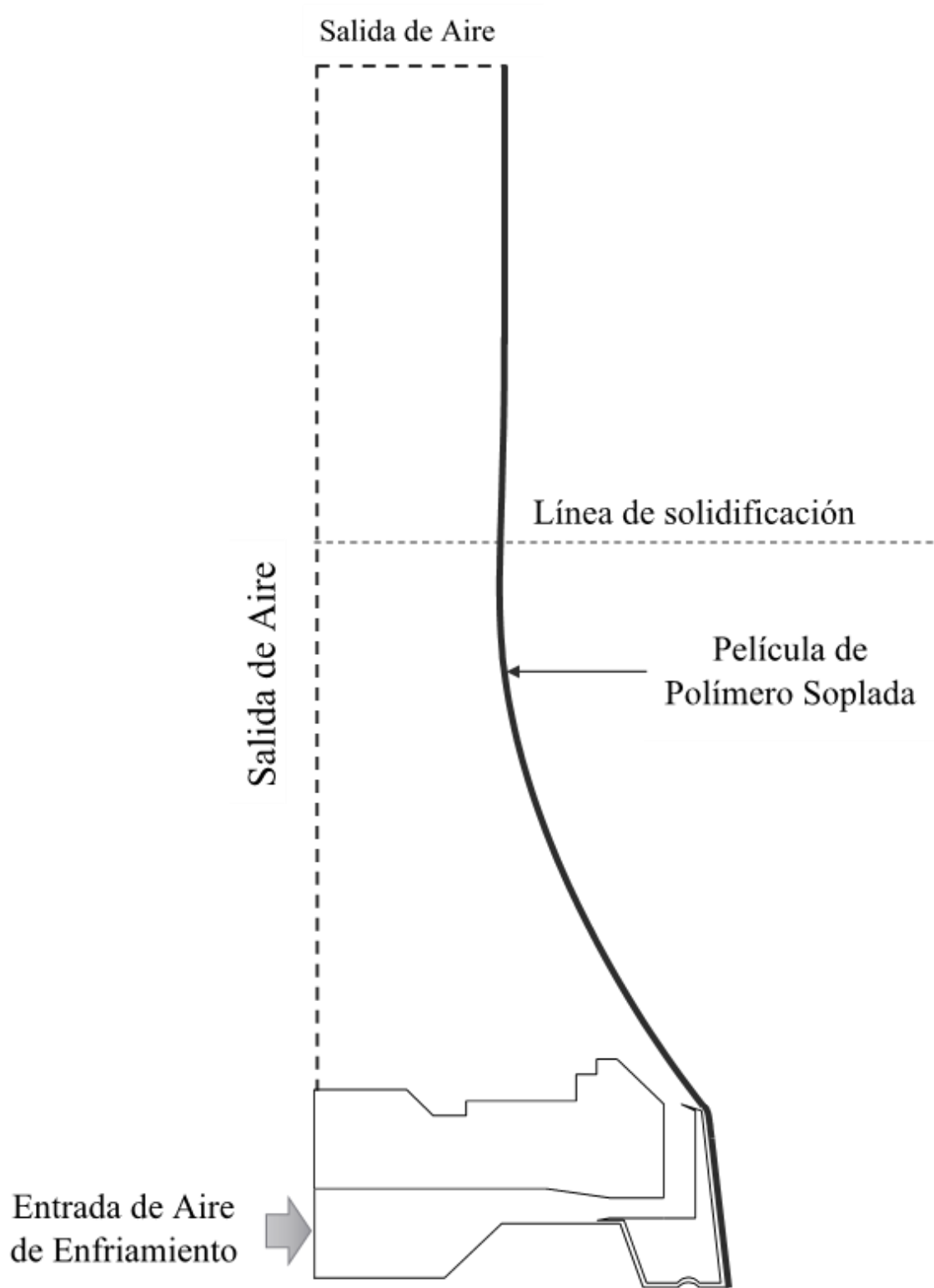


Figura 3.2 Esquema 2-D del sistema utilizado para las simulaciones en ANSYS FLUENT.

Dado que el propósito de este capítulo es verificar la existencia de los fenómenos Venturi y Coanda en las condiciones de operación estándar, se decidió realizar un análisis isotérmico en dos dimensiones de las corrientes de enfriamiento, bajo condición de flujo turbulento en estado estacionario. En tal sentido se direccionó el estudio solamente a las conservaciones de masa y de momento, para obtener así las líneas de flujo. Si bien se trata de un enfoque simplificado, permite evaluar las variables de interés con un bajo costo computacional, proyectando para trabajos futuros el análisis no-isotérmico del sistema mediante la incorporación del balance energético.

III.3 Modelo matemático – Ecuaciones de transporte

Ecuación de continuidad

La ecuación de continuidad puede ser escrita como:

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m \quad \text{Ec.3.1}$$

Esta es la forma general de la ecuación de conservación de masa y es válida tanto para flujos compresibles como para incompresibles. Donde ρ es la densidad, \vec{u} la velocidad y S_m es un término que debe tenerse en cuenta en caso de se incorpore masa proveniente de una fase dispersa a la fase continua, por ejemplo por condensación.

Ecuación de conservación de cantidad de movimiento

Para calcular la transferencia de momento se utilizan las ecuaciones de Navier-Stokes:

$$\frac{d(\rho \vec{u})}{dt} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad \text{Ec.3.2}$$

Donde p es la presión estática, $\bar{\tau}$ es el tensor de tensiones, $\rho \vec{g}$ es la fuerza de gravedad y \vec{F} son fuerzas externas. En cuanto al tensor de tensiones, este puede expresarse según la **Ecuación 3.3**.

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{u} I \right] \quad \text{Ec.3.3}$$

donde μ es la viscosidad e I es el tensor unidad, mientras que el segundo término del lado derecho contempla el efecto de la dilatación del volumen.

Modelos de turbulencia: Promedio de Reynolds

La aproximación de Reynolds consiste en descomponer una variable en dos componentes, una estacionaria (promedio) y otra fluctuante para tener en cuenta las variaciones debidas al flujo turbulento, en las ecuaciones de continuidad y momento. Por ejemplo, para una de las componentes de la velocidad se tiene:

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i \quad \text{Ec.3.4}$$

donde \bar{u}_i y u'_i son las componentes promedio y fluctuante de la velocidad u_i ($i=1, 2, 3$).

De igual manera, la presión o cualquier otro escalar puede expresarse como:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad \text{Ec.3.5}$$

donde ϕ denota cualquier escalar.

Sustituyendo las variables de flujo de las ecuaciones de momento instantáneas por expresiones de esta forma, considerando un tiempo promedio, se tiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \bar{u}_i) = 0 \quad \text{Ec.3.6}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho \bar{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \bar{u}_i \bar{u}_j) = \\ - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \right) \right] \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) + \rho g_i + F_i \end{aligned} \quad \text{Ec.3.7}$$

Las **Ecuaciones 3.6** y **3.7** son conocidas como Promedio de Reynolds de las Ecuaciones de Navier-Stokes (RANS por sus siglas en inglés), las cuales tienen la misma forma general que las ecuaciones de Navier-Stokes instantáneas. El efecto de la turbulencia es incluido en estas ecuaciones a través de las tensiones de Reynolds ($-\rho \overline{u'_i u'_j}$), las cuales involucran el producto de las fluctuaciones de velocidad.

La aproximación de promedios de Reynolds para modelar la turbulencia requiere que las tensiones de Reynolds sean modeladas apropiadamente. Un método comúnmente usado es la hipótesis de Boussinesq, que relaciona estas tensiones con los gradientes promedio de velocidad:

$$-\rho \overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \quad \text{Ec.3.8}$$

donde μ_t es la viscosidad turbulenta, k la energía cinética y δ_{ij} es el Delta de Kronecker [Bird y col., 2006; Deen, 1998].

Esta aproximación, ampliamente utilizada en los denominados modelos k-Epsilon, requiere un bajo costo computacional asociado al cálculo de la viscosidad turbulenta. Estos modelos se han convertido en los más utilizados, ya que proporcionan robustez, economía computacional y una precisión razonable para una amplia gama de flujos turbulentos. En ANSYS FLUENT se encuentran disponibles las tres variantes del modelo k-Epsilon (Estándar, RNG -grupo de renormalización- y el modelo realizable).

El modelo Realizable de Shih (1995) es el más recientemente desarrollado de las tres variaciones de k-Epsilon y presenta dos diferencias principales con respecto al modelo estándar. Por un lado, utiliza una nueva expresión para la viscosidad turbulenta y por otro, la ecuación de transporte de la velocidad de disipación se ha derivado de la ecuación para el transporte de la fluctuación de turbulencia media cuadrática. La forma de las expresiones de viscosidad turbulenta se basa en las restricciones de realización; la positividad de las tensiones normales de Reynolds y la desigualdad de Schwarz para las tensiones turbulentas de corte (es decir, se satisfacen ciertas limitaciones matemáticas en las tensiones normales). Esto no se satisface ni con el modelo estándar ni con el RNG, lo que hace que la versión realizable sea más precisa y por esa razón ha sido elegida para llevar adelante el presente análisis. Al igual que para las variantes previas de los modelos k-Epsilon, la viscosidad turbulenta se determina por mediante la **Ecuación 3.9**:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{Ec.3.9}$$

Con la diferencia que C_μ no es constante, sino que es función de varios parámetros como por ejemplo la energía cinética turbulenta [*Shih y col., 1995; Cable, 2009*].

III.4 Aproximaciones a sistemas reales

Con el fin de obtener resultados de simulación que puedan ser comparados con valores experimentales, se utilizaron como variables de procesos las correspondientes al equipo mencionado, funcionando es condiciones normales. En tal sentido, las mismas debieron ser reescaladas para poder ser utilizadas en un análisis 2-D.

Según la información suministrada por la compañía, la sopladora puede operar con un caudal de aire de enfriamiento de hasta 2400 m³/h, pero en la práctica se trabaja con un 60% de este valor (1440 m³/h). Debido a que el caudal de aire de enfriamiento,

además de utilizarse para la solidificación del polímero, es un parámetro de vital interés en lo que respecta a la estabilidad de la burbuja [Sidiropoulos y Vlachopoulos, 2000^a], se decidió llevar a cabo todo el análisis fluidodinámico con el caudal operativo real (1440 m³/h).

Como variable de entrada (condición de borde) para resolver las ecuaciones de continuidad y de transporte, es necesario conocer la velocidad con la que el fluido, en este caso el aire de enfriamiento, ingresa al sistema. Para ello es necesario escalar el caudal operativo suministrado (caudal en tres dimensiones) a una variable (en este caso velocidad) para trabajar y resolver un sistema en dos dimensiones. En tal sentido, se calculó el área de pasaje del flujo de aire, representando por el área transversal del anillo por la cual el mismo fluye. Con este valor y el caudal de ingreso se determinó la velocidad de entrada del flujo al sistema.

Otro parámetro a definir para el aire es la intensidad turbulenta, la cual se aproxima con una correlación empírica como la de la **Ecuación 3.10**.

$$\text{Intensidad Turbulenta} = 0,16 \cdot Re^{(-1/8)} \quad \text{Ec.3.10}$$

donde el Re es el número de Reynolds, que relaciona las fuerzas inerciales (o convectivas) con las fuerzas viscosas presentes en un fluido. Este número adimensional permite discernir respecto de la presencia o no de turbulencia en el flujo y puede calcularse como:

$$Re = \frac{\rho \cdot v_0 \cdot D_{eq}}{\mu} \quad \text{Ec.3.11}$$

donde ρ y μ representan la densidad y viscosidad del aire a la temperatura de entrada (temperatura ambiente), v_0 la velocidad de ingreso del mismo al sistema y D_{eq} es el diámetro equivalente (o una dimensión típica del flujo). Para el sistema en análisis, se obtuvo un valor de Re del orden de 61300, lo que implica condiciones de flujo turbulento (intensidad turbulenta: 4%). Es importante destacar que, teniendo en cuenta que la diferencia de velocidades relativas entre la película y el aire de enfriamiento es de dos ordenes de magnitud, en la primera aproximación de la simulación se consideró a la película estática dado que simplifica notablemente los cálculos. Con estas condiciones y mediante la utilización del solver basado en presión, se resolvieron las ecuaciones de continuidad y cantidad de movimiento. En cuanto a los factores de sub-relajación, los mismos se mantuvieron en los valores por defecto. La solución convergente se basó en los niveles residuales fijados en 10^{-3} .

III.5 Resultados

III.5.1 Independencia de malla

Este análisis se llevó a cabo con el objetivo de evaluar la independencia de los resultados obtenidos mediante la utilización de ANSYS FLUENT con respecto al número de elementos presentes en la malla. De esta manera, es posible determinar un tamaño de malla (y número de elementos asociado) que permita encontrar una solución al sistema con precisión aceptable, pero no tan fina que provoque demandas computacionales excesivas. En tal sentido, se seleccionó como variable de seguimiento el promedio de las velocidades de todo el sistema, la cual fue monitoreada para cada malla propuesta, con el fin de verificar su sensibilidad con el número de elementos. Es importante destacar que todas las simulaciones se realizaron manteniendo las mismas condiciones operativas y de borde, así como también parámetros de relajación idénticos, variando únicamente el tamaño de la malla, a fin de que los valores obtenidos para la variable de interés sean comparables. En la **Figura 3.3** se presentan los valores del promedio de las velocidades obtenidas en función del número de elementos. Los símbolos, indican el valor puntual obtenido para una malla en particular (con su número de elementos asociado), mientras que las líneas continuas representan la tendencia del comportamiento.

A partir de la **Figura 3.3**, se puede ver que con una malla que contenga cerca de 400000 elementos, es posible obtener un resultado preciso de la variable analizada, sin un demanda computacional excesiva. Para este número de elementos se observan valores de la variable de interés muy similares a cuando se trabaja con casi 300000 elementos más, por lo tanto se decidió trabajar y analizar los resultados obtenidos a partir de esta malla, la cual permite reducir el tiempo de cómputo a la mitad, principalmente en lo que respecta a la generación de la misma.

En cuanto al promedio de las velocidades de la corriente de aire en el sistema, es esperable que el valor obtenido sea cercano y levemente menor al de las condiciones de entrada, esto se debe principalmente, a que si bien existen zonas donde el aire adquiere

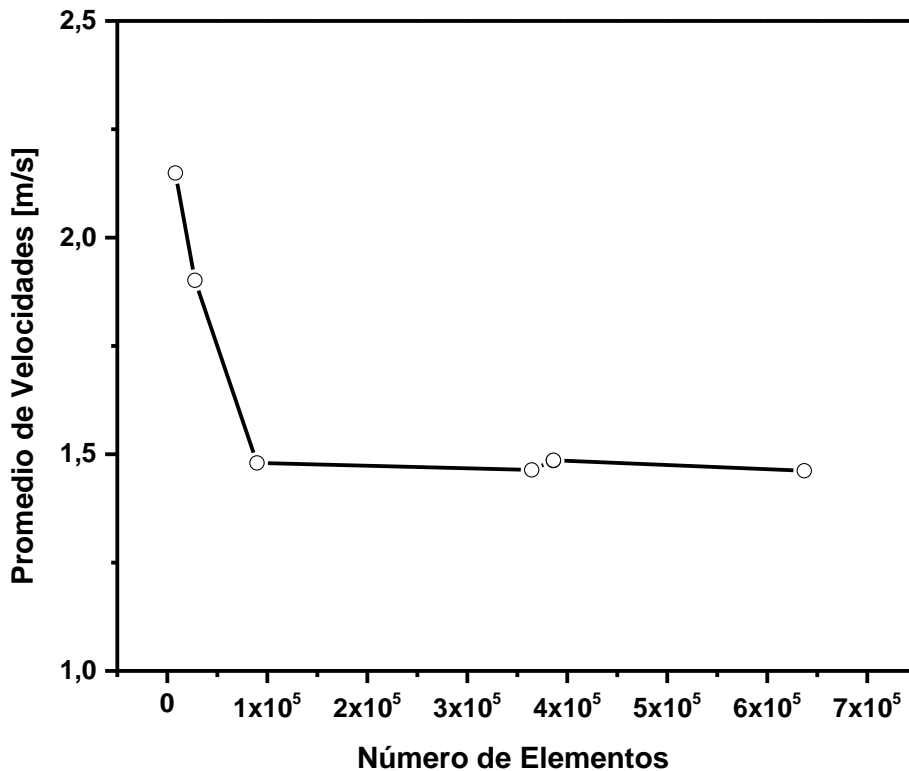


Figura 3.3 Evaluación de la variación de la velocidad promedio del sistema en función del número de elementos considerados durante el mallado.

velocidades mucho mayores, las mismas están confinadas a las cercanías de la burbuja. Debido a que ANSYS FLUENT, realiza en promedio en todo el dominio del sistema (área delimitada por el esquema presentado en la **Figura 3.1**), el promedio baja. Esto se debe a que en la mayor parte de esta superficie de análisis, el aire presenta velocidades muy bajas.

III.5.2 Identificación de los efectos Coanda y Venturi

Una vez seleccionada la malla con la que se decide trabajar y resueltas las ecuaciones mediante el solver seleccionado, es necesaria una etapa de post-procesamiento. Como se mencionó anteriormente, en este post-procesamiento de datos, se recurre a la confección de diagramas o gráficos que permitan analizar los resultados obtenidos. En tal sentido, y debido a que el objetivo principal de este capítulo es verificar la existencia de los efectos Venturi y Coanda, se decidió analizar las líneas de corriente del fluido que se muestran en la **Figura 3.4**.

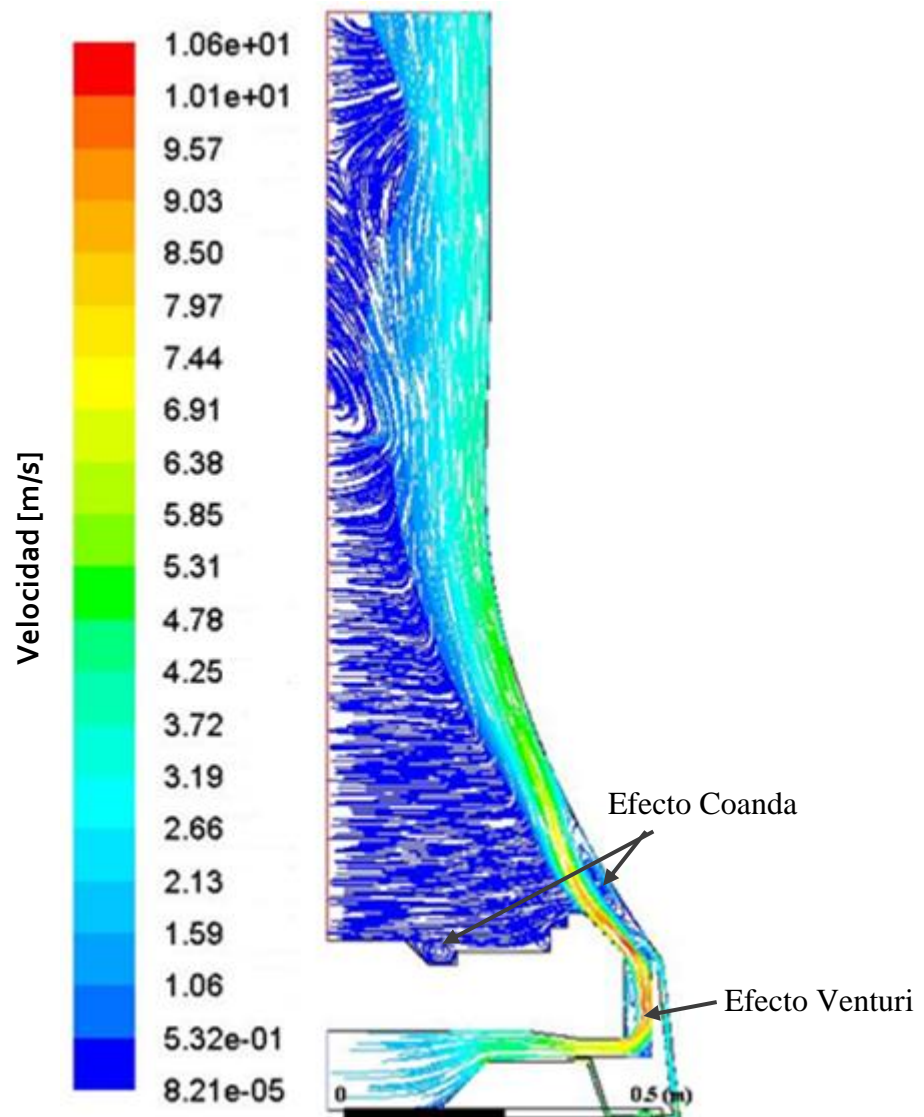


Figura 3.4 Líneas de flujo para la corriente de aire de enfriamiento.

Mediante este análisis es posible identificar las líneas de flujo que sigue el fluido, así como también dimensionar la magnitud de la velocidad en cada región del sistema. A partir del análisis de las velocidades, puede verse que son considerablemente más altas en aquellas zonas en las cuales los conductos son más estrechos, lo cual favorece la generación de zonas de baja presión, debido al efecto Venturi. Estas regiones de mayor velocidad se presentan en las cercanías de la burbuja, en donde se encuentran las salidas de los anillos de aire. Esto resulta muy favorecedor, ya que en este sector el polímero se encuentra a muy altas temperaturas y en estado fundido o semi-fundido; por lo que las altas velocidades no sólo contribuyen a su enfriamiento, sino que la baja presión provocada por el efecto Venturi, hace que la masa polimérica se “adhiera” a la capa de aire y ayuda a que se infle [Sidiropoulos y Vlachopoulos, 2000^a].

En cuanto al efecto Coanda, el mismo puede apreciarse a partir de la observación de las líneas de corriente del flujo de aire. Al igual que lo reportado por Sidiropoulos y Vlachopoulos (2000^a), este fenómeno se hace evidente en las zonas adyacentes a la película, en las cercanías de la salida de los anillos de aire. En estas regiones, puede apreciarse que las líneas de corriente se curvan, hasta formar círculos concéntricos, lo que produce ese efecto de remolino o de mezclado. Lejos de los anillos de aire, una cantidad significativa de aire ambiente es arrastrado y la corriente de aire se ralentiza significativamente. Cerca de la línea de solidificación, la velocidad del aire suele ser un orden de magnitud menor que la velocidad en la zona de los anillos. Sin embargo, la corriente de aire permanece unida a la superficie de la película y sigue de cerca su curvatura. Este es un patrón común para todas las simulaciones que se han realizado y es un resultado directo del efecto Coanda, ya que las líneas de aire de enfriamiento siempre permanecen estrechamente unidas a la película y el flujo se curva.

Si bien la presencia de ambos efectos es importante en lo que respecta a enfriamiento y estabilidad de burbuja, desde el punto de vista de la modificación superficial resultan muy importantes. Las corrientes de mezclado que se producen y las zonas de baja presión, pueden ser utilizadas para favorecer la adhesión de las partículas a la película polimérica. Además, otro detalle importante a tener en cuenta, es que ambos fenómenos se producen en regiones adyacentes a la burbuja y en dónde el polímero aun se encuentra en estado fundido o semi-fundido, por lo que la adherencia se ve más favorecida.

Cabe destacar además, que el mapa de velocidades resultantes que se muestra en la **Figura 3.4**, fue comparado con las velocidades medidas experimentalmente, principalmente en las zonas aledañas a la burbuja, presentando un alto grado de concordancia. Esto es un indicio que los resultados obtenidos para este sistema mediante la utilización de ANSYS FLUENT representan de manera adecuada lo que ocurre durante un proceso de soplado real.

III.6 Utilización de los efectos Venturi y Coanda en modificación superficial

A partir del análisis de las corrientes de aire de enfriamiento realizado mediante CFD, fue posible corroborar que los efectos Venturi y Coanda se producen en las condiciones de operación. Claramente estos efectos no sólo contribuyen a la estabilidad de la burbuja, sino que son posibles aliados en el proceso de modificación superficial contribuyendo en la adhesión de las partículas en la superficie de la película. En tal sentido, en este trabajo de tesis se plantea utilizar el aire de enfriamiento como portador de las partículas a adherir sobre la superficie polimérica y utilizar los efectos anteriormente mencionados como “mezcladores”, a fin de generar un efecto de “niebla” en las cercanías de la película cuando aún está en el estado semi-fundido. Debido a que se trabajará con suspensiones muy diluidas de partículas, todas las conclusiones obtenidas para aire son extrapolables cuando las partículas están presentes, dado que la viscosidad esencialmente no cambiará. Las dosificaciones de partículas con las que se trabaja y se obtienen óptimos resultados, como se mostrará más adelante, son del orden de 3 a 15 g/min, lo que aumenta la densidad y la viscosidad del aire a lo sumo en un 1%.

Como ya se describió anteriormente, las zonas de baja presión generadas por el efecto Venturi, provocan que la masa polimérica en estado fundido o semi-fundido se “adhiera” a las paredes del anillo de aire, provocando un contacto estrecho entre el aire de enfriamiento y la superficie polimérica. Dicha interacción resulta altamente beneficiosa cuando las partículas forman parte de la corriente de aire, debido a que el contacto partícula-película se ve incrementado, favoreciendo la adherencia del material particulado. Otro aspecto relevante asociado a este fenómeno es la velocidad que adquiere la corriente de aire, ya que el incremento de la velocidad favorece el arrastre de las partículas, confiriéndoles además una mayor fuerza de impacto cuando éstas se encuentran con la masa de polímero.

En lo que se refiere al efecto Coanda, como ya se desarrolló en el capítulo precedente, éste tiene la particularidad de curvar las líneas de flujo, provocando que se “adhirieran” a la superficie que se encuentra en sus cercanías, adoptando su forma y generando un efecto remolino. Este comportamiento, hace de este fenómeno un aliado indispensable a la hora de pensar en un proceso de modificación superficial por soplado. Por un lado, los efectos de remolino que genera permiten un mezclado eficiente de las partículas, evitando la aglomeración o agrupamiento de las mismas. En tal sentido, la

disminución en la formación de aglomerados permitiría no sólo una mejor distribución y dispersión de partículas sobre la superficie a modificar, sino que además incrementa el número de partículas en contacto directo con el polímero. Esto último lleva a la obtención de un recubrimiento de mejor calidad, ya que las partículas se encontrarían parcialmente inmersas en la superficie, evitando que las mismas puedan desprenderse de la película. Esto es común que suceda en el caso que se tengan aglomerados, debido a que las partículas se encuentran adheridas entre sí por fuerza electrostáticas y sólo una pequeña proporción de éstas se encuentran parcialmente inmersas en la superficie de polímero, por lo que su desprendimiento del material es altamente probable. El otro aspecto de relevancia relacionado con el efecto Coanda, es la “adherencia” de las líneas de flujo la burbuja en la zona en la que el material aún se encuentra semi-fundido. Este aspecto no menor, incrementa la interacción partícula–película, favoreciendo el pegado y logrando un recubriendo eficiente.

Capítulo IV

Estudios Preliminares

Resumen

En este capítulo se presenta la caracterización de los materiales utilizados y el dispositivo a escala laboratorio diseñado específicamente para llevar a cabo la modificación propuesta. Por último se incluye la verificación experimental de la adherencia de las partículas a la película polimérica.

El análisis fluidodinámico de las corrientes de aire de enfriamiento de un proceso de soplado convencional, permitió la identificación de los efectos Coanda y Venturi, posibles aliados para la adhesión de las partículas a la superficie polimérica. En tal sentido, se llevaron a cabo experimentos a escala laboratorio a fin de corroborar la hipótesis de que su utilización podría mejorar el pegado de las mismas.

IV.1 Diseño de dispositivo de laboratorio

Con el fin de estudiar la factibilidad de la propuesta, se realizaron ensayos a escala laboratorio en los cuales se intentaron reproducir las “corrientes de mezclado” y zonas de baja presión similares a las generadas por los efectos Venturi y Coanda en las regiones aledañas a la película polimérica.

Basado en los antecedentes del grupo de trabajo en relación a la modificación superficial de películas, se decidió recurrir a la técnica de “ablandamiento” del material polimérico mediante calor, con el fin de obtener un estado semi-fundido y posibilitar la adhesión de las partículas a su superficie [Grafia, 2015]. Cabe destacar que en la metodología desarrollada por Grafia, las partículas se dispersaban por medio de la utilización de solvente, para luego ser atomizadas sobre la película abalandada. En cambio en este trabajo, y con el objetivo del escalado explicado, la suspensión se realiza en aire. Para ello, se diseñó un dispositivo cuyo esquema se presenta en la **Figura 4.1**, compuesto en su parte inferior por una placa calefactora que permite mantener una temperatura de trabajo constante, medida y controlada; a la cual se adosó en su parte superior una cabina de confinamiento. Dicha cabina posee una entrada frontal de aire, acoplada a una bandeja contenedora en la que se coloca el material particulado, y una salida trasera que posibilita la correcta circulación del aire. Es importante señalar que ambas aberturas se encuentran localizadas en las cercanías de la placa calefactora, lugar donde se coloca la película de material polimérico a modificar. En cuanto a la cabina, la misma se construyó en material transparente, lo que permitió observar los fenómenos de mezclado que se producían en su interior. De esta manera, se corroboró que las corrientes de aire tienen un comportamiento similar al que se observa en un proceso de soplado convencional, alcanzando un contacto casi directo con la película de material semifundido en forma paralela.

El suministro de aire se hizo utilizando la corriente de aire comprimido proveniente de la línea del laboratorio, a la cual se le acopló un aerógrafo con el objetivo de obtener una corriente en forma de “jet”, similar a la que generan los anillos de enfriamiento en el proceso de soplado. Además, el aerógrafo permite dar movilidad la corriente de aire, simulando el movimiento oscilatorio de los anillos de enfriamiento.

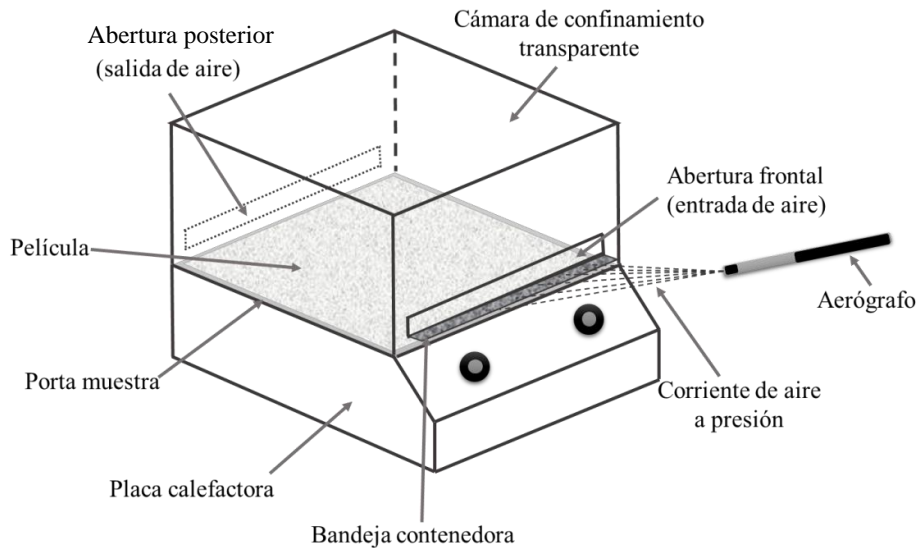


Figura 4.1 Esquema del dispositivo a escala laboratorio.

IV.2 Materiales

Se trabajó con películas sopladas de polietileno de baja densidad (Dow LDPE 203) provisto por Dow-Polisur (Argentina) con un espesor de $95 \pm 12 \mu\text{m}$, similar a al usado en silo bolsa. Como recubrimiento se utilizaron partículas laminares de talco argentino con tamaño medio de partículas de $5,86 \pm 3,59 \mu\text{m}$ y espesores de $0,266 \pm 0,173 \mu\text{m}$. Este talco, denominado SJ10 y extraído de la provincia de San Juan, fue gentilmente suministrado por Dolomita S.A. La caracterización de las partículas se resume en el **Capítulo II** y fue extraída de la Tesis de la Dra. Luciana Castillo (2010).

IV.3 Experimento de modificación

Como ya se explicó anteriormente, el fundamento de la técnica involucra el pegado de las partículas sobre una película ablandada por calor sin utilización de solventes, con el fin de que el material particulado quede inmovilizado y completamente adherido a la película cuando el polímero solidifica. Es importante notar que la película

debe estar ablandada, pero no fundida. En tal sentido, resulta fundamental seleccionar la temperatura a la cual se llevará a cabo el experimento de modificación. Para ello se realizó la caracterización térmica del material por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo DSC Discovery (TA Instruments), calentando la muestra a razón de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 30°C a 140°C . El termograma correspondiente se muestra en la **Figura 4.2**. A partir del mismo, puede verse que la principal temperatura de fusión (dada por el máximo del pico) es de 110°C , a pesar que existe una pequeña elevación en torno a los 50°C , la cual puede atribuirse a cadenas muy cortas y cristales menos perfectos del polietileno, que se encuentran en muy baja proporción [Branciforti y col., 2006^a]. Es importante señalar, que para poder llevar a cabo la modificación superficial sin cambiar sustancialmente las propiedades mecánicas de la película, se debe seleccionar una temperatura de ablandamiento que esté entre un 70 y 90 % del valor de la temperatura de fusión principal. De esta manera el ablandamiento se circunscribe a las cadenas cortas ubicadas preferentemente en la superficie [Helfand y Tagami, 1971 ; Grafia, 2015]. El rango de temperaturas de trabajo para este polímero se señala sobre el termograma presentado en la **Figura 4.2**.

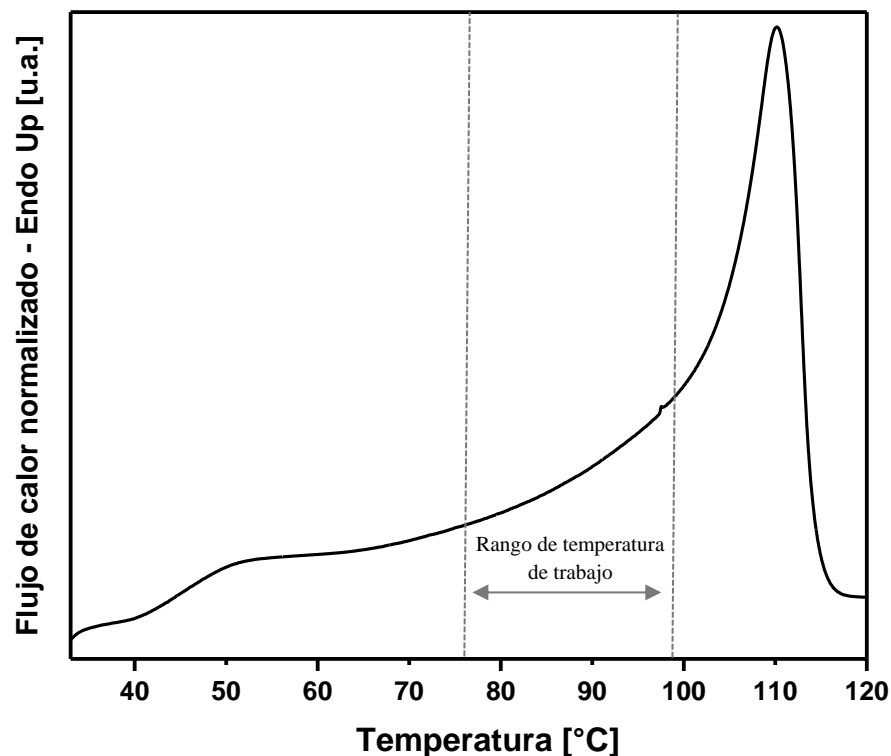


Figura 4.2 Termograma de fusión para la película Dow LDPE 203.

Durante el procedimiento de modificación la película se precalienta sobre la placa calefactora en el interior del dispositivo, hasta alcanzar su temperatura de ablandamiento (muy corto tiempo). Es importante aclarar, que la película de polímero no se coloca de forma directa sobre la superficie de la placa calefactora, sino que se utiliza como porta muestra una lámina de aluminio que favorece el “despegue” de la película modificada. Una vez que el polímero se encuentra en su estado semi-fundido, se administra aire a 25°C que incide directamente sobre las partículas de talco que se encuentran sobre la bandeja contenedora, formando una suspensión/niebla que impacta sobre la película. Teniendo en cuenta que el suministro de aire se hace de forma manual, es posible direccionar la trayectoria del jet para recorrer la totalidad de la abertura frontal de la cabina y generar los efectos Venturi y Coanda deseados. Finalizada la modificación, las películas se enfrían y retiran del porta muestras por despegue directo. De esta manera se modificaron películas de 15 cm x 15 cm con 3 g de talco total como máximo. Resulta conveniente aclarar este último término, dado que esa cantidad de talco no queda adherida en su totalidad a la superficie de la película, sino que es la masa de partículas sobre la cual se hace incidir el “jet” de aire a presión, la cual, como se demostrará más adelante, resulta excesiva.

IV.4 Resultados

La hipótesis de trabajo para el desarrollo de esta tesis plantea que la adhesión de las partículas minerales se produce por interacción de éstas con el polímero semi-fundido, favorecida por los efectos de baja presión y mezclado generados por las corrientes de aire circundantes. Además, se busca que las partículas se adhieran de manera superficial a la película, quedando una de sus caras expuestas, de modo tal que pueda aprovecharse el carácter absorbente del talco. Esta adhesión, debe ser lo suficientemente fuerte para impedir que las partículas se desprendan aún en condiciones adversas como a las que está expuesto un silo bolsa. En la **Figura 4.3** se representa de manera esquemática una vista de la sección transversal de una película recubierta, resumiendo la idea general del recubrimiento se desea obtener sobre la película polimérica.

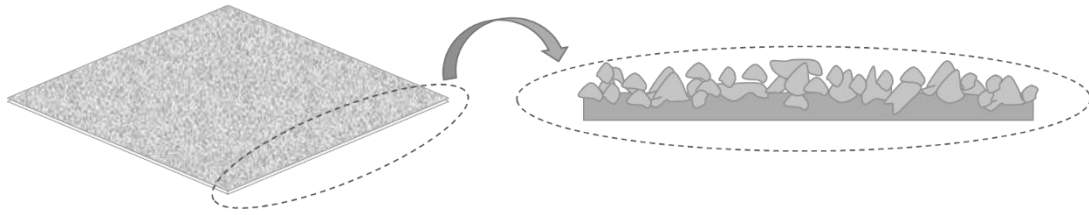


Figura 4.3 Esquema de una vista de la sección transversal de una película modificada superficialmente.

Con este proceso las partículas minerales finamente divididas, a causa de los efectos de mezclas producidos por las corrientes de aire, formarán una “capa” sobre la superficie de la película de PE quedando adheridas a él. Pero existe la posibilidad que algunas de ellas queden “pegadas” por estática o simplemente por rozamiento. Por este motivo, resulta necesario analizar la calidad del recubrimiento, de modo tal de verificar la cantidad de partículas realmente adheridas al polímero y calidad de dicha adherencia (referida a la fuerza necesaria para despegar las partículas). Para ello se sometieron todas las películas modificadas a un proceso de extracción física con aire a alta presión, mediante el cual una corriente de aire incide a gran velocidad (jet) de manera perpendicular sobre la superficie de la película modificada con el objetivo de extraer, agresivamente, todas aquellas partículas que no se encuentren adheridas a la superficie polimérica. Este procedimiento se esquematiza en la **Figura 4.4**.

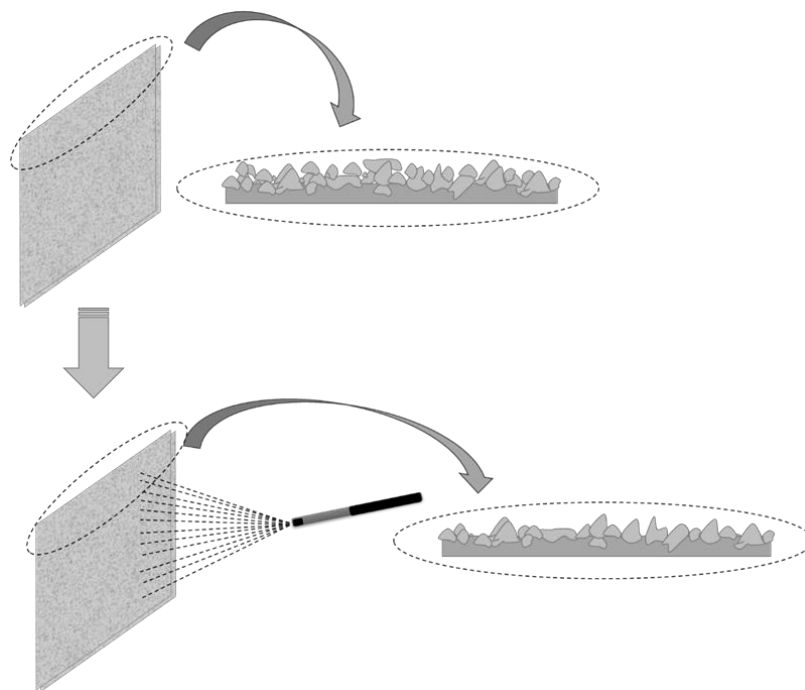


Figura 4.4 Descripción esquemática del proceso de extracción física con aire a alta presión.

Las películas así tratadas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico marca LEO, modelo EVO 40xVP, con detección de electrones secundarios y retrodifundidos en vacío. A partir de las imágenes obtenidas se llevó a cabo el análisis de la calidad del recubrimiento, tanto en cantidad, dispersión, como en adherencia. En tanto que la cuantificación de partículas adheridas se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA), con una termobalanza Discovery TGA (TA Instruments) con un flujo de nitrógeno de 40 mL/min.

IV.4.1 Calidad del recubrimiento

La **Figura 4.5** muestra micrografías SEM (5000x) para las películas de PE (LDPE203), las modificadas superficialmente con partículas de talco (LDPE-T) y aquellas que luego de ser modificadas fueron sometidas a extracción física con aire a alta presión (LDPE-TA).

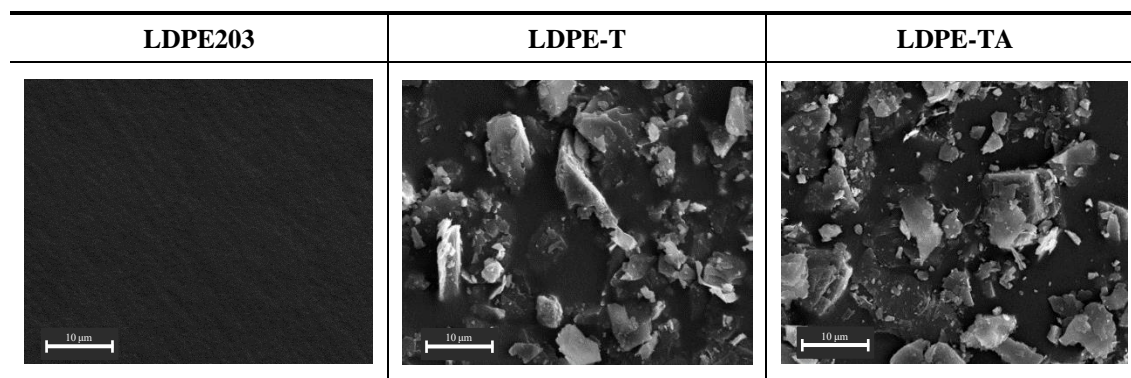


Figura 4.5 Micrografías SEM (5000x) de las superficie de las películas de PE con y sin recubrimiento, antes y después de ser sometida a extracción física con aire a alta presión.

El PE sin modificar presenta una superficie lisa y homogénea sin partículas ni impurezas; mientras que las películas recubiertas exhiben una distribución aleatoria de material particulado disperso por todo el área de la superficie analizada. Este comportamiento parece ser similar en ambas superficies dando un primer indicio de buena adhesión. En lo que respecta a la forma de adherencia talco-polímero, es posible apreciar tres tipos de asociaciones partícula-película. Por un lado, se visualizan partículas parcialmente inmersas en la superficie polimérica, presentando una parte por debajo de dicha superficie y otra expuesta al exterior. Por otro lado, algunas partículas parecieran haber penetrado en el PE y estar “recubiertas de polímero”, localizándose por debajo de la superficie de la película. Finalmente, puede observarse un tercer tipo de interacción,

mediante la cual el talco se encuentra suelto, adherido a la superficie simplemente por estática o por asociación con otras partículas. Esta presencia de partículas sueltas parece verse incrementada en aquellas películas modificadas sometidas al proceso de extracción física con aire a alta presión. Esto resulta esperable, debido a que cuando el aire a presión incide sobre la película, no sólo elimina aquellas partículas sueltas, sino que además provoca la exfoliación del talco en pequeñas láminas, algunas de las cuales son eliminadas por la fuerza del aire, mientras que otras permanecen en la superficie polimérica. De igual manera, a pesar de producirse esta exfoliación, puede verse que aquellas partículas parcialmente embebidas en el polímero permanecen adheridas al mismo, sin presentar ningún tipo de disminución aparente en cuanto a cantidad. Además, no se visualizan huecos o agujeros en la matriz, posibles indicadores del despegue de las mismas. Estos resultados preliminares resultan muy promisorios, debido a que evidencian una adherencia por parte del talco al polietileno homogénea, bien dispersa y de manera efectiva. Al comparar estos resultados con los obtenidos cuando la modificación superficial se lleva a cabo mediante atomización de suspensiones de partículas, método ampliamente probado en el grupo de trabajo [*Grafía, 2015; Grafía y Barbosa, 2015*], no se presentan diferencias significativas entre ambos, denotando el éxito de la metodología propuesta en este capítulo.

IV.4.2 Cantidad de recubrimiento

Para determinar la concentración de talco aproximada que puede ser adherida mediante el procedimiento propuesto, se recurrió a la termogravimetría (TGA). En tal sentido, se prepararon tres tipos de muestras diferentes: películas de LDPE203 sin modificar, películas modificadas por inclusión superficial de partículas de talco (LDPE-T) y películas modificadas sometidas a un proceso de extracción por fricción (LDPE-TF). Estas últimas, se prepararon a fin de eliminar todas aquellas partículas adheridas a la superficie por asociación y/o estática. De esta manera, la concentración de talco medida sólo incluye a las partículas firmemente adheridas a la película. Para poder determinar la concentración de talco presente en las películas modificadas utilizando TGA, es necesario analizar en primera instancia la curva de degradación de este filosilicato, la cual se presenta en la **Figura 4.6**.

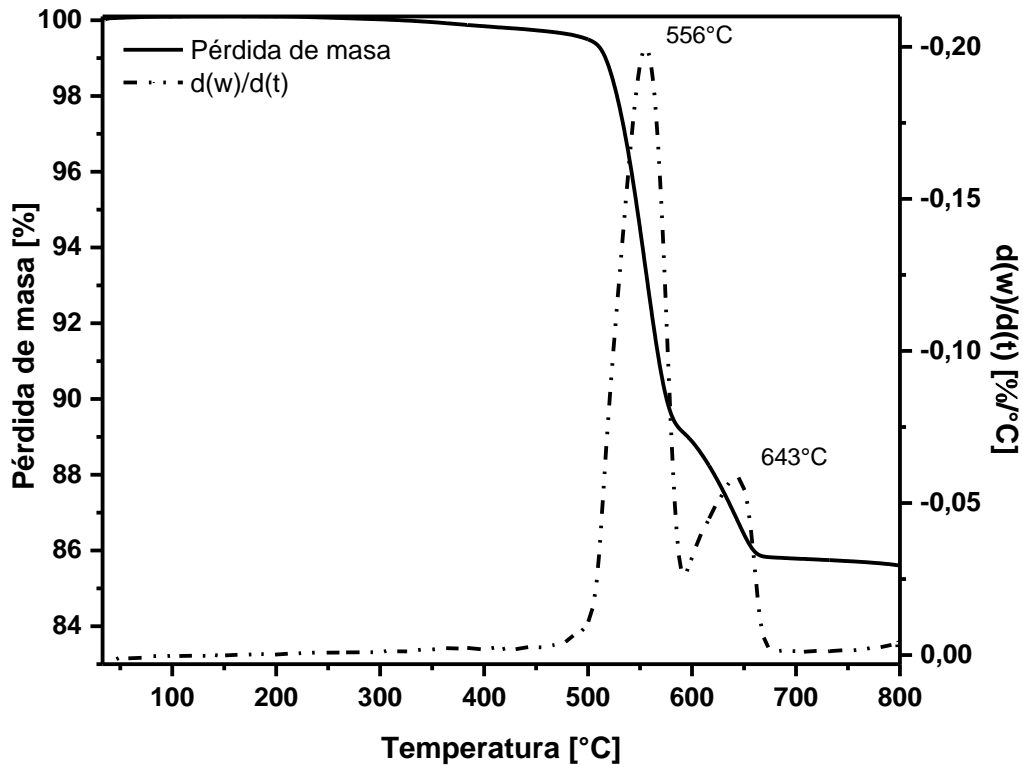


Figura 4.6 Curva de pérdida de masa porcentual con la temperatura obtenida por TGA para el talco SJ10.

En la curva de TGA del talco SJ10, se observan dos cambios de pendiente relacionados con la pérdida de masa. La primera caída comienza a los 350°C y se corresponde con la descomposición térmica de la clorita, mientras que la segunda lo hace a 580°C , relacionada con la calcita y la dolomita; todas impurezas del talco. Además, debido a la ausencia de pérdida de masa a temperaturas inferiores a 150°C , puede decirse que la muestra de talco no contiene agua físicamente absorbida [Daw y col., 1972]. Cabe destacar que hasta los 800°C la pérdida de masa total alcanza el 14,4%.

Por otra parte, en la **Figura 4.7**, se presentan en forma conjunta las curvas de pérdida de peso para las tres películas analizadas (LDPE203, LDPE-T, LDPE-TF) y una ampliación de la zona de interés, en la que puede verse claramente las diferencias de peso remante de cada curva a 800°C .

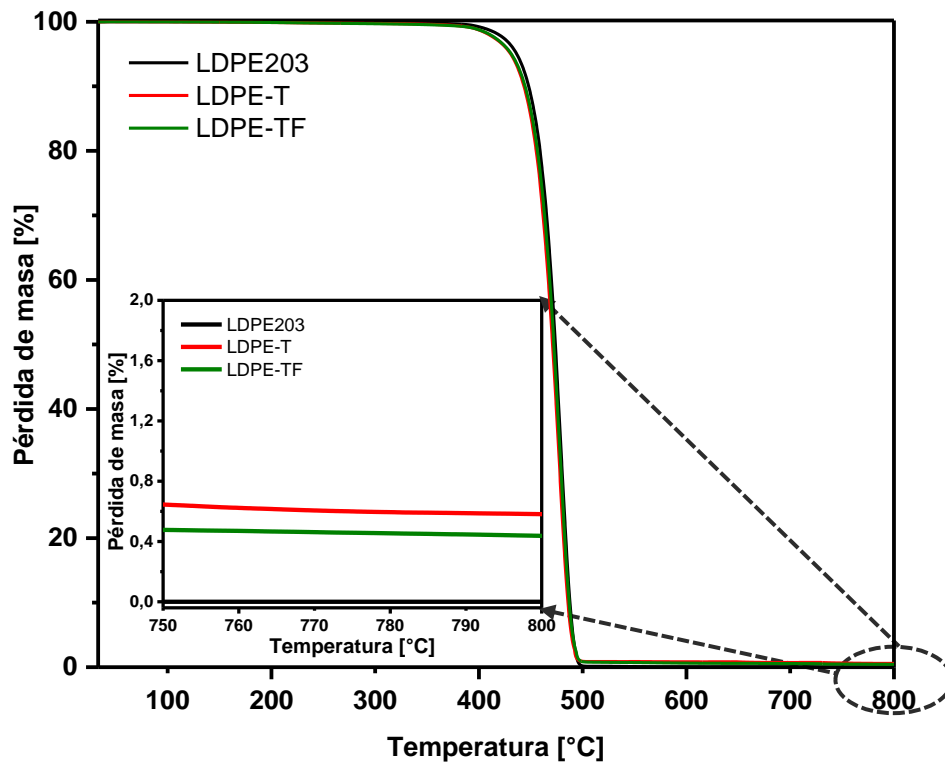


Figura 4.7 Curva de pérdida de masa porcentual con la temperatura obtenida por TGA para LDPE203, LDPE-T, LDPE-TF y aplicación de la zona de interés.

Al analizar las curvas presentadas en la **Figura 4.7**, puede verse que la correspondiente a la película de LDPE203 presenta una única pérdida de masa, la cual comienza aproximadamente a 400°C, alcanzando una descomposición completa a 500 °C. En el caso de las películas modificadas, tanto LDPE-T y LDPE-TF evidenciaron una cantidad de masa remanente a 800°C, indicando la presencia de talco en las mismas, debido a que como se observó en la curva correspondiente al talco SJ10, el 85,6% del mismo no se descompone a temperaturas inferiores a 800°C. Por otro lado, si bien existe un solapamiento entre la descomposición de la clorita y del PE entre los 400 °C y 500 °C, no se observan diferencias notorias en dicha región en las curvas presentadas, debido a la baja cantidad de talco adherido a la superficie polimérica. Por último, a partir de la cantidad de masa presente en las películas a 800 °C y teniendo en cuenta que hasta ese momento se descompuso el 14,4% del talco (**Figura 4.6**), es posible determinar la concentración en peso de las partículas en las películas modificadas, que se listan en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1 Concentración en peso de talco en las películas determinadas por TGA.

Película	Concentración de talco [%]
LDPE203	0
LDPE-T	0,66
LDPE-TF	0,5

A partir de los valores presentados en la **Tabla 4.1**, se puede corroborar que la mayoría de las partículas se encuentran firmemente adheridas a la superficie polimérica, ya que la concentración de talco no disminuye considerablemente luego de someter a las películas a un proceso de extracción por fricción intensiva, tal como se veía en las micrografías de SEM. Por otra parte, esta concentración de talco constituye menos de 1% en peso de película, representando una concentración superficial máxima de $4,8 \cdot 10^{-5}$ g/cm². Esto da indicios de que la cantidad de talco utilizada inicialmente para llevar a cabo la modificación (hasta 3 g) resulta excesiva. Lo que sí es importante destacar es que, debido a la baja concentración en peso de partícula que quedan adheridas a la película, el material sería completamente reciclable.

IV.5 Conclusiones Parciales

A partir de los resultados obtenidos en esta etapa exploratoria, surgen las siguientes conclusiones parciales:

- La metodología propuesta a escala laboratorio para llevar a cabo la modificación superficial resulta efectiva, logrando un recubrimiento homogéneo y bien distribuido en toda la superficie de la película polimérica sin uso de solventes.
- Si bien existen diferentes tipos de interacción partícula-película, se corroboró que la mayoría de estas se encuentran parcialmente inmersas en el polímero, logrando una buena adherencia.
- Debido a que los ensayos de modificación a esta escala se realizaron tratando de reproducir las condiciones reales de un proceso de soplado convencional, el éxito de estas pruebas motiva el desarrollo del escalado de la técnica propuesta.
- Se consigue modificar la superficie incluyendo aproximadamente 0,66 %p/p de talco.

Capítulo V

Diseño del Sistema para Modificación Superficial de Películas durante el Proceso de Soplado

Resumen

En este capítulo se presenta el desarrollo del sistema de modificación superficial en continuo, por inclusión de partículas durante el soplado de películas de polietileno. Se incluye el diseño y su base teórica, la construcción del mismo y las pruebas que lo validan. En tal sentido se presenta la caracterización de las películas de polietileno sopladas (sin incluir partículas), con y sin el dispositivo diseñado, a fin de analizar si el mismo induce cambios en la cristalinidad y las propiedades mecánicas la película base.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de CFD de un proceso de soplado convencional a escala semi-industrial, fueron altamente favorables con respecto a la utilización de las corrientes de aire de enfriamiento para llevar a cabo un proceso de modificación superficial “in-situ”. Por otro lado, las pruebas preliminares desarrolladas a escala laboratorio resultaron efectivas, demostrando la viabilidad de esta propuesta. En este contexto, teniendo como premisa de trabajo que el nuevo sistema de soplado para modificación superficial debe ser económico, sencillo y sustentable, sin alterar considerablemente las condiciones de procesamiento actuales, se plantea desarrollar un dispositivo solidario con el sistema de soplado convencional, a fin de llevar a cabo el escalado del proceso de modificación y cumplir con el objetivo de esta tesis.

V.1 Consideraciones iniciales

La sopladora Battenfeld utilizada durante el desarrollo de esta tesis, permite obtener películas sin costura de 1 m de ancho plano, variando los espesores entre 70 y 100 μm . A partir del análisis de su diseño base y funcionamiento en condiciones estándar, se pueden destacar los siguientes aspectos:

- la boquilla de soplado de 15 cm de diámetro y 2 mm de espesor posee doble cabezal de enfriamiento con bi-direccionamiento de aire como se muestra en la **Figura 5.1**;
- el cabezal de inyección es oscilante con cuatro bocas de alimentación de aire que confluyen al conducto que lleva a los anillos (**Figura 5.2 a**);
- los cuatro conductos que proveen el aire de enfriamiento a la película son alimentados con aire a presión proveniente de un ducto maestro conectado a un compresor desde la parte superior de la sopladora (**Figura 5.2 b**);
- posee una jaula móvil de guías para la burbuja que puede deslizarse verticalmente (en forma lineal) un metro aproximadamente (**Figura 5.3**);
- la forma de la burbuja (**Figura 5.4**) en condiciones normales de funcionamiento es compatible con el primer comportamiento mostrado en la **Figura 2.11**;
- el extrusor posee un dosificador que permite alimentar una mezcla de pellets con composición constante (**Figura 5.5**);
- la película, una vez fría es recogida en la parte superior por dos rodillos guías y se bobina directamente (**Figura 5.6**).

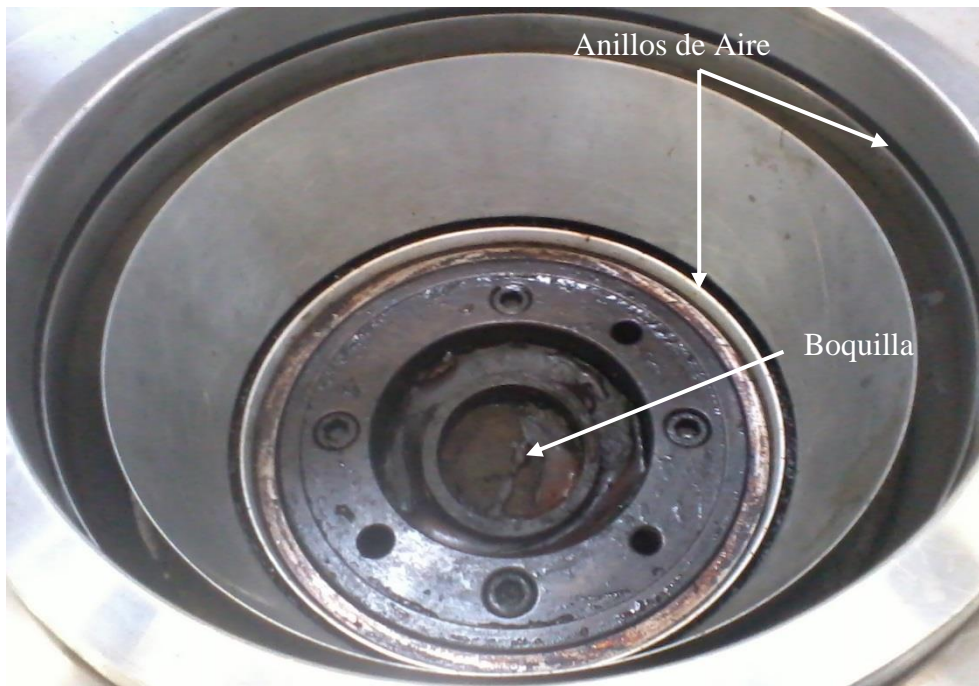


Figura 5.1 Boquilla de soplado y sistema de enfriamiento (doble anillo de aire)

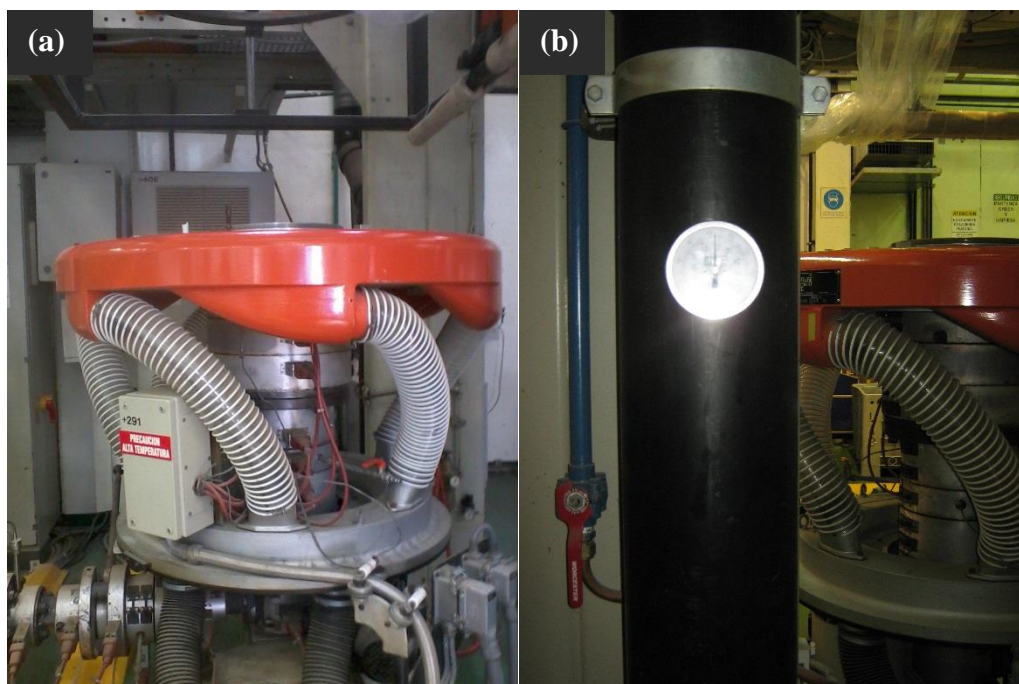


Figura 5.2 (a) Cabezal de inyección oscilante, junto con las cuatro bocas de alimentación de aire; (b) conducto maestro de aire a presión.

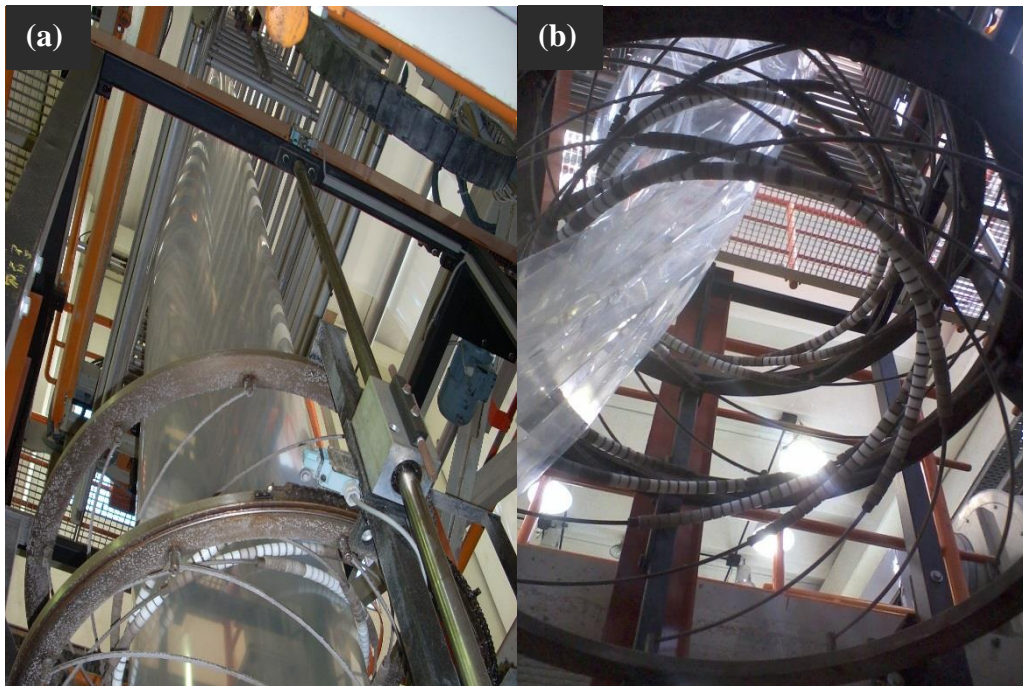


Figura 5.3 (a) y (b) Diferentes vistas de la jaula móvil de guías.

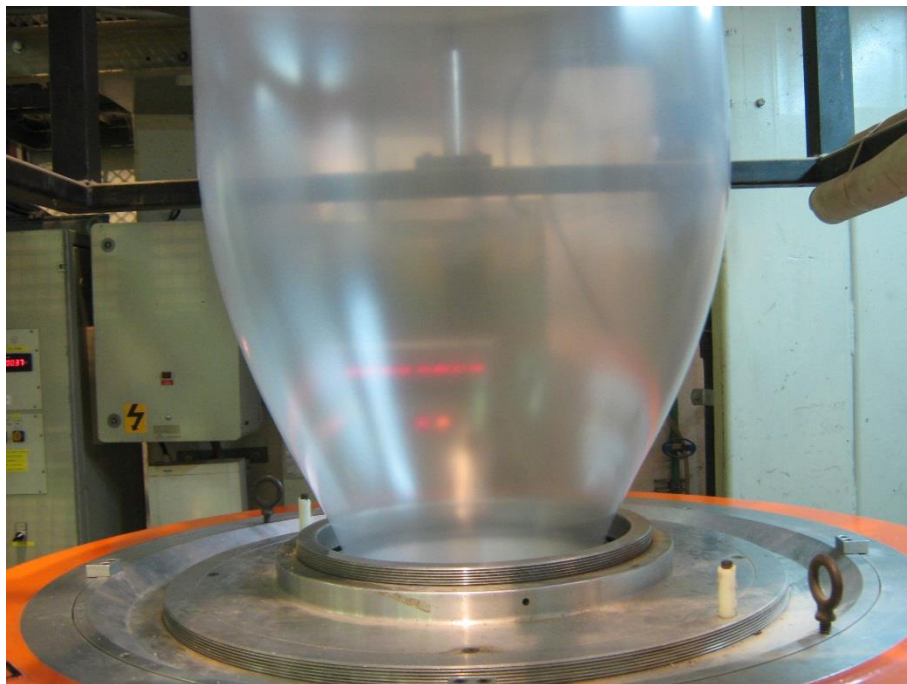


Figura 5.4 Forma de la burbuja de polímero obtenida en condiciones estándar de procesamiento.



Figura 5.5 (a) y (b) Dosificador y mezclador de pellets.



Figura 5.6 (a) Sistema de rodillos guías (calandra de enrollado); **(b)** Bobina de almacenamiento.

A su vez, del modelado y simulación del sistema de enfriamiento con los parámetros típicos de soplado y la geometría de la sopladora descrita anteriormente, surgen los siguientes resultados (**Figura 5.7**):

- Los dos efectos fluidodinámicos de interés para el pegado de las partículas suceden en las cercanías de la película, a menos de 3 cm de ella.
- Los valores de velocidades predichos y medidos en un radio de 10 cm más que el de la película son muy bajos, es decir que el sistema de enfriamiento parece “autoacotarse”.
- La velocidad del aire de enfriamiento en zonas muy cercanas a la burbuja y a aproximadamente 50 cm sobre la línea de enfriamiento es muy baja.

Por otra parte, dado que lo que se quiere diseñar es un sistema real, es fundamental considerar aspectos de factibilidad económica, sencilla operatividad, técnica y aquellos relacionados con seguridad e higiene. En tal sentido, es muy importante tener en cuenta que los operarios no deberían tener contacto con partículas pequeñas respirables, al mismo tiempo que el ambiente tenga menos de la concentración segura de dicho material.

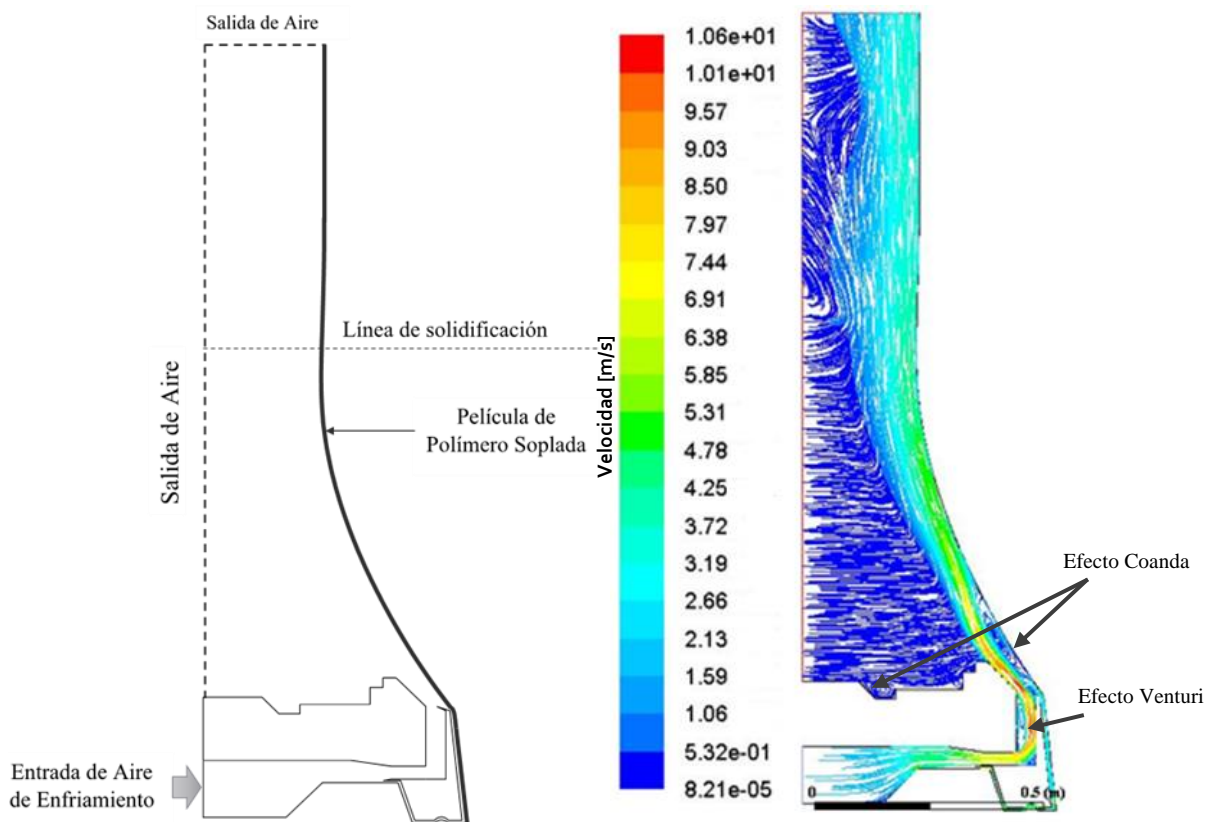


Figura 5.7 Resultados de modelado y simulación obtenidos con ANSYS FLUENT para el sistema de soplado convencional a escala semi-industrial.

Respecto de los aspectos económicos, se debe tener en cuenta que tanto las modificaciones que se lleven a cabo sobre el sistema convencional, así como los materiales utilizados como recubrimiento, no deben representar grandes costos fijos ni variables (asociados a la producción).

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se propone llevar a cabo la modificación superficial utilizando el propio aire de enfriamiento de la sopladora, incorporando controladamente las partículas en la corriente madre de aire a presión. Paralelamente, se plantea incluir una cámara de confinamiento que se acople de manera perfecta sobre la parte superior de la carcasa de la sopladora; con respecto a su altura, la misma deberá tener aproximadamente un metro, para asegurar que se supera la línea de solidificación como se esquematiza en la **Figura 5.8**. De esta manera, la nube de partículas que podría generarse durante el funcionamiento del equipo queda confinada al interior de la cámara. Cabe destacar que si bien en su parte superior, la cámara se encuentra abierta, la altura que posee (muy por encima de la línea de solidificación) y la baja concentración de partículas requerida para la modificación, junto con la notoria disminución de velocidad del aire a aproximadamente 50 cm de la línea de solidificación, aseguran que el aire que sale de ella posee una muy baja concentración de material particulado. Esto se debe a que las partículas que arrastraba quedaron adheridas a la superficie de la película, forman parte del remolino que se genera en la zona inferior por efecto Coanda o cayeron por efecto de la gravedad, dado que este esfuerzo es más grande que el del arrastre cuando la velocidad del aire es pequeña en la zona superior. Es decir, las partículas que no se adhieren a la masa polimérica tampoco saldrán del sistema, debido a que en las zonas alejadas de la burbuja, cercanas al extremo de la cámara, la velocidad del aire disminuye notablemente y el efecto de la gravedad sobre las partículas cobra relativa importancia. Esto provoca que las partículas decanten al interior del sistema, quedando probablemente “atrapadas” en las zonas de alto mezclado (remolinos) producidas por el efecto Coanda.

Como se dijo anteriormente, la cantidad de partículas en la corriente de aire debe ser controlada, continua y constante, por lo que fue necesario incluir un dosificador al sistema. En cuanto al diseño del mismo, este se llevó a cabo en forma conjunta con la empresa Fgb Electrónica, que en función de la concentración sugirió un dosificador de tolva/tornillo, de modo tal que una corriente constante de polvo entre a la corriente de

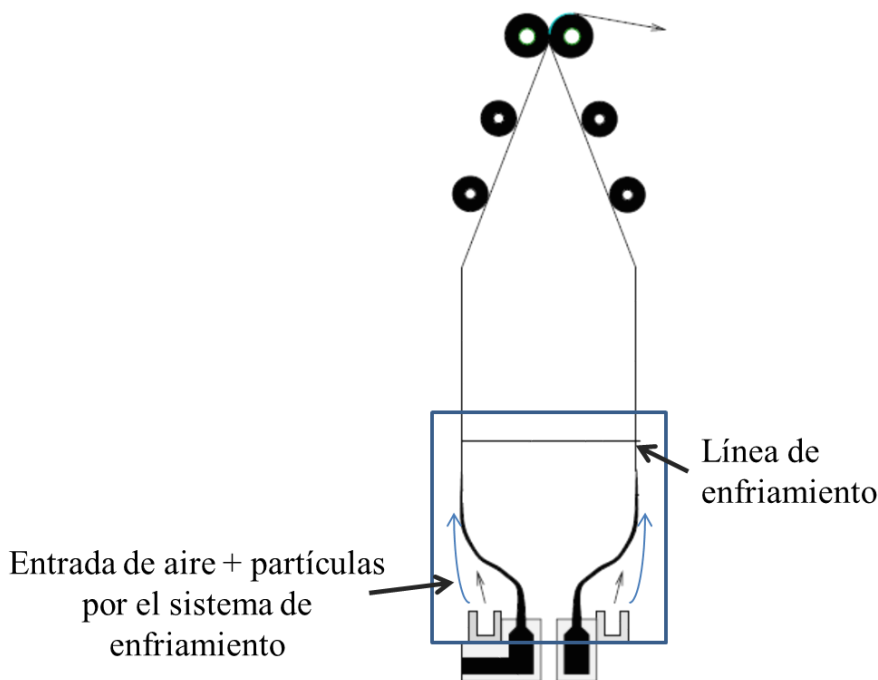


Figura 5.8 Esquema del sistema de modificación superficial propuesto.

aire proveniente ducto maestro por efecto Venturi. Dicho efecto es producido por la alta velocidad del aire, que hace disminuir la presión en los entornos de la entrada y permite el ingreso de las partículas. Además, el aire a muy alta velocidad genera un flujo turbulento de una suspensión diluida de partículas, asegurando buenas condiciones de mezclado en la corriente. En lo que refiere a la dosificación, la misma se consigue con la velocidad de giro del tornillo y se calibra en función de la densidad aparente de las partículas. La dosificación de partículas, que resulta un parámetro crítico de diseño, se calculó como se describe en la *sección V.3*. En la **Figura 5.9** se muestra el dosificador diseñado y construido.

En lo que respecta a la cámara de confinamiento, la misma se construyó en acrílico transparente a fin de poder observar lo que sucedía en su interior (**Figura 5.10**). Se optó por una configuración cilíndrica, la cual puede ser anexada a la estructura de la sopladora, mediante su acople a la jaula que contiene a los rodillos guía de la burbuja, que como ya se describió puede moverse verticalmente. De esta manera la misma pueda ser elevada y descendida al poner en marcha el equipo. Además, para generar un íntimo contacto entre la cámara y el cabezal de la sopladora (sector donde se encuentran los anillos de aire y por donde sale el polímero), a fin de que por allí no se escapen las partículas a causa del efecto Coanda, se incluye un sello de goma en la parte inferior de la misma.



Figura 5.9 Dosificador de tipo tolva/tornillo diseñado específicamente para el sistema de soplado propuesto.



Figura 5.10 Cámara de confinamiento del sistema de soplado propuesto.

Así entonces el procedimiento de puesta en marcha del sistema de modificación consta de las siguientes etapas: con la cámara levantada y el dosificador detenido, se sigue la rutina de arranque de la sopladora hasta estabilizar la burbuja en condiciones habituales. Una vez conseguido esto, se baja la cámara y se comienza con la dosificación de partículas, dando inicio al proceso de modificación.

El sistema diseñado se analiza tanto desde el punto de vista fluidodinámico como del producto obtenido. En el primer caso se verificará que los efectos que se consideran fundamentales para el pegado de las partículas, no se vean perjudicados por el confinamiento de las corrientes en la cámara. En tanto que el producto, película soplada, se analizará respecto de los cambios que en él puedan producir los efectos térmicos.

V.2 Efectos fluidodinámicos en la corriente de enfriamiento en el sistema confinado (cámara)

El objetivo de esta sección es verificar la existencia, en presencia de la cámara, de los dos fenómenos fluidodinámicos generados por las corrientes de aire de enfriamiento en un sistema de soplado convencional, los efectos Venturi y Coanda. Para ello se realizó un análisis de CFD bajo las mismas condiciones que fueron utilizadas en el **Capítulo 3** para el sistema de soplado original empleando ANSYS FLUENT como herramienta de cálculo. El problema fluidodinámico se planteó de igual manera que para el sistema convencional, considerando las mismas ecuaciones a resolver, idénticas variables de entrada, condiciones operativas y de borde. En este caso, la única modificación que se introdujo fue limitar la salida de aire a la zona superior del sistema debido a la presencia de la cámara. Con éstas condiciones y mediante la utilización del solver basado en presión, se resolvieron las ecuaciones de continuidad y cantidad de movimiento. En cuanto a los factores de sub-relajación, éstos se mantuvieron en los valores por defecto. La solución convergente se basó en los niveles residuales, los cuales se fijaron en 10^{-3} . Con el fin de que los resultados obtenidos luego de la resolución con ANSYS FLUENT sean comparables con los correspondientes al sistema sin cámara, el dominio del problema se subdividió utilizando mismo tamaño de malla con 400.000 elementos. En la **Figura 5.11** se presentan de forma comparativa las líneas de flujo, obtenidas con ANSYS FLUENT, que sigue la corriente de aire de enfriamiento para el sistema convencional y para el que tiene la cámara.

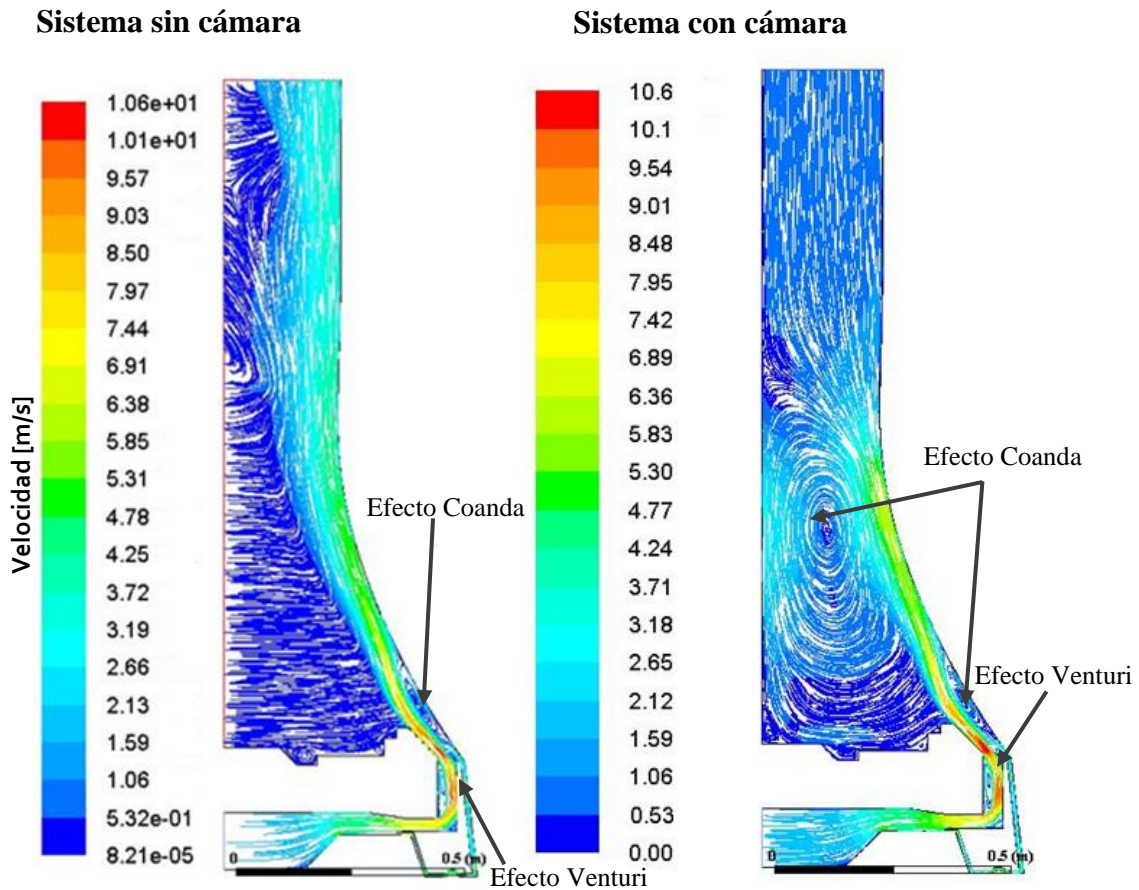


Figura 5.11 Líneas de flujo para la corriente de aire de enfriamiento para el sistema convencional y para el que tiene la cámara de confinamiento.

Al observar la **Figura 5.11**, es posible identificar nuevamente ambos fenómenos. Por un lado, el análisis de velocidades permite visualizar aquellas zonas en las que esta variable adquiere valores más elevados. Estas regiones se corresponden con conductos más estrechos, lo cual favorece la generación de zonas de baja presión debido al efecto Venturi en las cercanías de la burbuja, específicamente en la salida de los anillos de aire. En lo que refiere al efecto Coanda, al igual que lo que sucede el sistema original (sin cámara) y lo reportado por Sidiropoulos y Vlachopoulos (2000^a), se hace evidente en las cercanía de la salida de los anillos de aire, en las zonas adyacentes a la película. Es posible también visualizar como en estas regiones las líneas de corriente se curvan, formando círculos concéntricos, lo que se traduce en un “efecto de mezclado”. De la misma forma que sucedería para el proceso convencional, al observar el comportamiento de las líneas de flujo a la altura de la línea de solidificación, puede verse que las mismas permanecen estrechamente unidas a la superficie de la película, lo cual es generado por efecto Coanda. Pero adicionalmente, en este caso puede verse un segundo efecto “remolino” muy marcado en la zona central del sistema antes de alcanzar la altura de la línea de

solidificación. Esto resulta altamente benéfico para el proceso de modificación en cuestión, ya que incrementa los efectos de mezclado, evitando la formación de aglomerados y generando el efecto niebla deseado. Por lo tanto, a partir del análisis de CFD realizado sobre el nuevo sistema, no sólo fue posible verificar la existencia de los fenómenos fluidodinámicos presentes en el sistema convencional, sino que también se visualizó una nueva zona en donde el efecto Coanda se hace presente y de manera más marcada, lo cual resulta altamente promisorio como puede observarse en la **Figura 5.11**.

V.3 Cálculo de la cantidad de partículas a incorporar en la corriente de aire

Para un correcto diseño del dosificador, es necesario conocer la cantidad de partículas (g en g/min) a alimentar a la corriente de aire, teniendo en cuenta que la mayor parte de la superficie de la película a modificar debe quedar cubierta de material particulado. En tal sentido, se realizó un primer cálculo aproximado, considerando el área de una partícula y el área total de película hasta la altura de solidificación, ya que después de este punto, el polímero se encuentra completamente sólido y las partículas no podrían adherirse al mismo. En segunda instancia, a partir de los datos obtenidos durante los ensayos a escala laboratorio por termogravimetría (TGA), se determinó el mismo parámetro g , con el fin de comparar ambos valores y verificar que la película que cubierta totalmente de partículas.

V.3.1 Aproximación matemática

En este caso, para determinar el parámetro M (gramos de talco/min), se utilizaron las dimensiones de las partículas, la densidad aparente del talco, el área superficial de película total a cubrir y la velocidad de tirado de la misma.

Para realizar este cálculo se consideró que las partículas poseen un área superficial elipsoidal, tal cual se muestra en la **Figura 5.12**, donde R es considerado como el valor de radio promedio de partícula más la desviación estándar correspondiente, utilizando los datos reportados por Castillo ($D_p = 5,86 \mu m \pm 3,59 \mu m$) [Castillo, 2010]. En cuanto al radio menor, r , el mismo se calcula como la diferencia entre el valor promedio y la desviación.

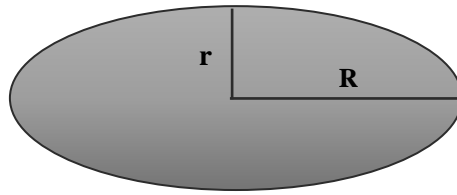


Figura 5.12 Representación esquemática del área superficial considerada para las partículas de talco.

Con los valores de radio establecidos y considerando un espesor promedio de 2,66 μm , es posible calcular el área superficial (A_p) y volumen de cada partícula (V_p). Por otro lado, es necesario conocer la superficie total de película a cubrir ($A_{\text{Película}}$). En tal sentido, para simplificar los cálculos y ser conservativos, se consideró una película tubular de radio constante e igual al alcanzado en la línea de solidificación ($R=31.8$ cm), valor que se calcula teniendo en cuenta que la misma tiene 1 m de ancho plano; con una altura igual a la de la línea de solidificación (60 cm). Una vez determinados los dos valores de área, es posible entonces calcular el número total de partículas de talco necesarias para cubrir toda la superficie polimérica (N_p). Con este valor, considerando el volumen de partícula calculado y la densidad aparente del talco ($\rho_p=2,75$ g/cm³), es posible calcular la masa, en gramos, de partículas necesaria para cubrir toda la superficie de la película hasta la línea de solidificación (60 cm). Este cálculo se resume en la **Ecuación 5.1**.

$$m_{\text{talco}} = N_p \cdot \rho_p \cdot V_p \quad \text{Ec.5.1}$$

Una vez determinada esta cantidad, es posible calcular el caudal de partículas que es necesario incorporar al aire de enfriamiento (M), teniendo en cuenta que este valor fue calculado considerando una altura de película de 60 cm y la velocidad de tirado de la misma. En tal sentido, según la información proporcionada por la compañía, los valores de velocidad v se encuentran entre 5 y 14 m/min, por lo que es posible determinar un valor máximo y mínimo de dosificación de talco (**Tabla 5.1**).

Tabla 5.1 Valores de M en función de la velocidad v .

Velocidad v [m/min]	M [g/min]
5	7,33
14	20,53

V.3.2 A partir de análisis termogravimétrico

En este caso, se recurrió a los datos obtenidos mediante TGA, a fin de estimar el flujo de talco mínimo a incorporar a la corriente de aire de enfriamiento. En primera instancia, se calculó la masa de talco por unidad de área ($g_{\text{talco}}/\text{cm}^2$) presente en las películas analizadas, debido a que se conocía área de la muestra. Una vez determinada esta cantidad, es posible calcular el caudal de partículas que es necesario incorporar al aire de enfriamiento, de manera que la adhesión de las partículas a la película se lleve a cabo antes de alcanzar la línea de solidificación, ya que al alcanzar este punto el polímero deja de estar en estado semi-fundido para pasar a estar totalmente sólido.

A partir de las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura obtenidas por TGA, es posible determinar la masa de talco por cm^2 de película (g -masa de talco/ cm^2), a partir de los valores porcentuales de concentración en peso obtenidos para las partículas luego del ensayo, la masa inicial de película y el área de la muestra. El cálculo realizado se muestra en la **Ecuación 5.2**:

$$g = \frac{\%_{\text{talco}} \cdot \text{Masa}_{\text{película}}}{\text{Área}_{\text{película}}} \quad \text{Ec.5.2}$$

Por otro lado, la cantidad de talco necesaria para llevar a cabo la modificación superficial de las películas puede calcularse a partir de la siguiente integral:

$$m = \int 2v\pi R(t)g dt \quad \text{Ec.5.3}$$

Donde v es la velocidad de tirado de la película y g la masa de talco por cm^2 de película. Si bien el radio R es una función del tiempo, para simplificar los cálculos y ser conservativos, al igual que en el método aproximado, se consideró el valor de radio alcanzado en la línea de solidificación ($R=31.8$ cm). De esta manera se tiene:

$$m = \int 2v\pi Rg dt \quad \text{Ec.5.4}$$

Integrando entonces, se puede encontrar el valor de m como una función del tiempo, o $M=m/t$ (masa de partícula /h).

$$m = 2v\pi Rgt \quad \text{Ec.5.5}$$

$$M = 2v\pi Rg \quad \text{Ec.5.6}$$

Como puede apreciarse en las **Ecuaciones 5.5** y **5.6**, la cantidad de talco necesaria para llevar a cabo la modificación dependerá de la velocidad de tirado de la película.

Para realizar los cálculos, se consideraron los resultados obtenidos por TGA para los dos tipos de películas analizadas: modificada superficialmente con talco (LDPE-T) y aquellas que además de ser modificadas fueron sometidas a un proceso de extracción por fricción intensivo (LDPE-TF). Estos valores junto con aquellos obtenidos para g luego de la aplicación de la **Ecuación 5.2** se resumen en la **Tabla 5.2**.

Tabla 5.2 Densidad superficial calculada a partir de la determinación de la masa adherida.

Película	Área Superficial [cm ²]	Masa de Película [g]	Concentración de Talco [%p/p]	g [g _{talco} /cm ²]
LDPE-T	4,2	$29,55 \cdot 10^{-3}$	0,66	$4,64 \cdot 10^{-5}$
LDPE-TF	4,9	$38,5 \cdot 10^{-3}$	0,5	$3,93 \cdot 10^{-5}$

Al igual que en el método utilizado anteriormente, es posible determinar un valor máximo y mínimo de dosificación de talco, utilizando los valores de velocidad v de 5 y 14 m/min. Cabe destacar, que para los cálculos de M se consideró un valor de g promedio entre los dos calculados, debido a que ninguno de los dos extremos es una representación real. En la **Tabla 5.3** se presentan los valores calculados a partir de la **Ecuación 5.6**, considerando un valor de R de 31.8 cm.

Tabla 5.3. Caudal másico de partículas (M) en función de la velocidad de tirado de la película (v).

Velocidad v [m/min]	M [g/min]
5	4,3
14	12

Contrastando los valores calculados para saturar la superficie de partículas (**Tabla 5.1**) con los realmente adheridos en los ensayos de laboratorio (**Tabla 5.3**), puede verse que ambos son del mismo orden. Por lo tanto, a pesar de la gran cantidad de suposiciones realizadas durante el cálculo teórico, los resultados obtenidos muestran una muy buena coherencia entre ellos, razón por la cual fueron utilizados para el diseño dosificador.

V.4 Análisis del efecto de la cámara sobre las propiedades finales de las películas sin modificar

Cómo es bien sabido, las propiedades finales de un polímero semicristalino como el polietileno dependen de la cantidad y calidad de sus cristales, los cuales quedan determinados por su historia térmica [Lu y Hung-Jue, 2002]. Debido a que la cámara está confinando la zona de enfriamiento, y si bien el aire circula, se puede producir un incremento de su temperatura por conducción, sobre todo en la zona dónde el polímero aún está fundido. Eso conllevaría a un desplazamiento de la línea de solidificación (línea a partir de la cual el diámetro de la burbuja no cambia) y por ende un cambio en la historia térmica generada. En tal sentido, en primera instancia se realizó una observación visual midiendo la altura de la línea de solidificación con y sin cámara, notándose que no existían diferencias apreciables, los valores variaban 1 cm sobre una altura de aproximadamente 50 cm, lo cual resulta un primer indicio muy favorable. Sin embargo, lo más conclusivo es analizar comparativamente las propiedades de la película obtenida. Para ello, luego de poner en régimen la sopladora sin cámara se tomó una muestra de varios metros de película. Luego, se instaló dicho accesorio y una vez que el sistema se encontraba nuevamente en régimen, se tomaron varios metros de esta segunda película, a la que se denomina “con cámara”. Cabe destacar que durante el desarrollo de esta prueba se utilizó aire de enfriamiento bajo las condiciones habituales.

Inicialmente todas las películas fueron analizadas por Espectrometría de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) para controlar si el proceso inducía degradación térmica. Los espectros comparativos con el del PE original son idénticos sin notar incremento o nuevos picos alrededor de números de onda en la zona de 1720-1740 cm^{-1} que es la zona de carbonilos típica.

En cuanto a la caracterización estructural, las películas se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X (DRX) a fin de determinar la cantidad y calidad de los cristales. Además, ambos tipos de películas fueron ensayados a tensión y fricción para analizar posibles incidencias en las propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos se muestran y discuten a continuación, presentando inicialmente un análisis de los polietilenos utilizados.

V.4.1 Selección del material de las películas

A partir de la búsqueda bibliográfica realizada, y de discusiones con la empresa que subencionó las pruebas a escala semi-industrial, se acordó trabajar con mezclas de LLDPE y LDPE, las cuales son de gran importancia en las aplicaciones industriales debido a su buena procesabilidad y excelentes propiedades mecánicas. El uso de este tipo de mezclas es masivo en el área de envasado, sobre todo en la principal aplicación de este estudio: el silobolsa. En particular, las mezclas LDPE/LLDPE son utilizadas frecuentemente a fin de combinar la resistencia a la fusión del primero con la capacidad de estiramiento del segundo [Sidiropoulos, 2000]. Otro aspecto interesante, es que las películas de LLDPE/LDPE se caracterizan por una mejor estabilidad de la burbuja y permiten a los fabricantes utilizar el sistema de soplado LDPE convencional sin modificación [Yamaguchi y Abe, 1999; Lu y Sue, 2002]. En tal sentido, se trabajó con una mezcla con 70% de Dowlex™ TG2085B y 30% de Dow LDPE 203M, de gran interés comercial proporcionada por Dow-Polisur.

El polietileno lineal de baja densidad Dowlex™ TG2085B (LLDPE) es un copolímero de etileno-1-octeno, que ofrece una exclusiva combinación de excelentes propiedades mecánicas y ópticas, se utiliza para aplicaciones de película delgada y alta velocidad, debido a que permite disminuir el espesor al tiempo que permite una elevada producción. Por su parte, el Dow LDPE 203M (LDPE) es un polietileno de baja densidad (homopolímero de eteno) que presenta un buen balance de procesabilidad (estabilidad de burbuja) y de propiedades mecánicas (resistencia al impacto, al rasgado y al punzonado). Este material es apto para el uso como materia prima en la fabricación de envases y equipamientos que van a estar en contacto con alimentos [Simpa.com].

Teniendo en cuenta que el material bajo estudio presenta una complejidad mayor debido a que es una mezcla, es indispensable conocer como la cristalización relativa que cada polímero influye en el otro y de esta manera conocer la base que permitirá entender los resultados obtenidos para las películas. Para ello, se caracterizan los materiales de cada tipo de PE y su mezcla borrando la historia térmica, es decir, se los compara bajo el mismo enfriamiento.

La caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo en un equipo Discovery DSC (TA Instrument). La rutina utilizada consistió en un

primer calentamiento a 10°C/min desde 30°C a 140°C (borrado de la historia térmica por fusión), enfriamiento a 10°C/min desde 140°C a 30°C y un segundo calentamiento en idénticas condiciones que el primero. En la **Figura 5.13** se presentan las curvas correspondientes a la segunda rutina de calentamiento de ambos PE, en tanto que la información obtenida a partir de sus análisis se detalla en la **Tabla 5.4**.

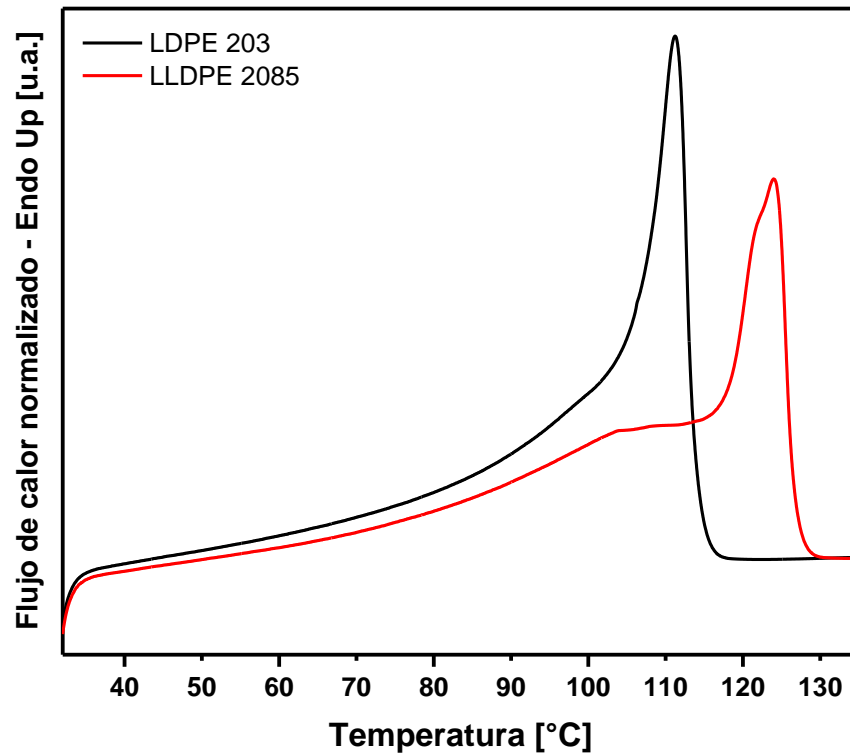


Figura 5.13 Termogramas de fusión (segundo calentamiento) de ambos tipo de PE.

Tabla 5.4 Propiedades Térmicas de los dos polietilenos utilizados.

Propiedad	LLDPE	LDPE
T_f [°C]	124	112
ΔH_f [J/g]	113,1	106,2
T_{onset} [°C]	116	104
Observaciones	Presenta dos hombros a 108°C y 122°C	-

Al observar las endotermas correspondientes a ambos polietilenos, puede notarse que los dos exhiben un comportamiento térmico diferente. Por un lado, el LDPE presenta una única fusión (112°C) con una cola ancha que se extiende hacia bajas temperaturas. Este comportamiento indica la presencia de segmentos poliméricos de diferente tamaño con distinta densidad de ramificaciones. Esto se debe a que el LDPE es producido

mediante polimerización por radicales libres a temperatura y presión elevada, dando lugar a la formación de ramificaciones de cadena larga y corta con poco control de las mismas [Drummond y col., 2000]. Por su parte, el LLDPE presenta un pico de fusión principal a 124°C y dos hombros a 120°C y 108°C, además de la misma cola ancha que presenta el LDPE. Algunos autores, asignan la fusión a 124°C a las lamelas más gruesas con ordenamiento superior al que se produce en el LDPE, alcanzado por las cadenas lineales con bajo contenido de ramificaciones. En cuanto al hombro que se produce a 108°C, este corresponde con la fusión de los cristales formados por los fragmentos lineales con un mayor grado de ramificación, mientras que la fusión a 120°C probablemente representa algunas estructuras intermedias [Siegmann y Nir, 1987]. Por último, las transiciones que se producen a temperaturas más bajas (cola ancha), se deben a las especies más ramificadas y cadenas cortas, tales como las fracciones ricas en octeno, que cristalizan en etapas posteriores. Esto se debe, a que en el caso del LLDPE, la disponibilidad de múltiples sitios activos en el catalizador de Ziegler-Natta durante la polimerización, da como resultado una distribución heterogénea del comonomero, produciendo una amplia gama de tamaños de cristales [Chiu y col., 2002; Cran y col., 2005].

V.4.2 Análisis de la cristalinidad de las películas

Teniendo analizada la forma de cristalización de cada tipo de PE, se llevó a cabo el análisis de la influencia de cada uno en la mezcla. En este caso, se incluye además una película soplada en presencia de la cámara dado que permitirá analizar si hay influencia de la misma, por ejemplo por corte de cadenas u oxidación. Esto es posible dado que se están comparando los polímeros y las mezclas con igual historia térmica de cristalización. En la **Figura 5.14** se presentan las endotermas de fusión (correspondientes al segundo calentamiento), tanto para los dos tipos de películas como para los pellets utilizados como materiales base para la mezcla. En la **Tabla 5.5** se presentan los valores de las temperaturas asociadas a cada pico de fusión correspondientes las películas.

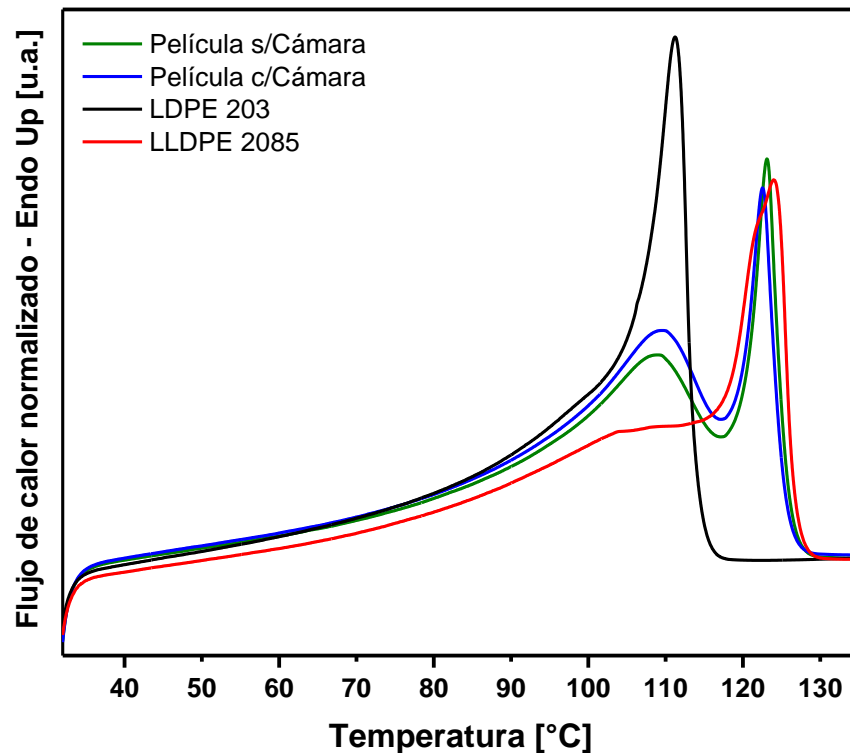


Figura 5.14 Termogramas de fusión para las películas sopladas con y sin cámara a partir de una mezcla 70/30 de LLDPE/LDPE junto con los de los materiales base.

Tabla 5.5 Propiedades térmicas de las películas sopladas con y sin cámara.

Propiedad	Película s/Cámara	Película c/Cámara
T_{f1} [°C]	109	109,4
T_{f2} [°C]	123	122,6

El comportamiento de fusión de LLDPE y sus mezclas con LDPE ha sido ampliamente estudiado [Liang y Ness, 1997; La Mantia y col., 1986] y se ha encontrado que tales mezclas son miscibles en la fusión y no segregan en fases separadas siempre y cuando se enfríen rápidamente [Haghighat y Birley, 1990]. El enfriamiento lento de mezclas fundidas de LLDPE / LDPE, sin embargo, puede dar lugar a la formación de fases cristalinas independientes que pueden asociarse con los dos polímeros constituyentes [Ree y col. 1987; Tashiro y col., 1992]. En la mayoría de los casos, las endotermas de fusión muestran dos o más picos de fusión distintos correspondientes a polímeros constituyentes [Kyu y col., 1987]. En este caso, al observar las curvas presentadas en la **Figura 5.14**, puede verse que ambas películas presentan dos picos de fusión bien definidos, los cuales se corresponden con los de los componentes poliméricos

utilizados en la mezcla, denotando cristalización independiente. Este comportamiento es esperable, debido a que las curvas de fusión fueron obtenidas luego de un proceso de cristalización controlada a baja velocidad (10°C/min), como parte de la rutina de DSC. En lo que respecta a la temperatura a la cual se llevan a cabo estas transiciones, los datos presentados en la **Tabla 5.4** revelan que no existen diferencias apreciables entre las películas. En cambio, al contrastar estos valores con los correspondientes a cada uno de los materiales base, existe un leve corrimiento hacia valores inferiores de temperatura. Es importante destacar que, si bien la diferencia de temperatura es muy pequeña, debido a la sensibilidad del equipo con el que se llevaron a cabo los ensayos de DSC, la misma podría ser considerada. Este desplazamiento puede justificarse a partir de interacción que existe entre los cristales de ambos polímeros presentes en la mezcla. Según Satkowski, a velocidades bajas de cristalización el LLDPE cristaliza en forma de esferulitas “abiertas” y gruesas. Por su parte, el LDPE con temperatura de fusión inferior, cristaliza dentro de los dominios cristalinos del LLDPE disminuyendo su perfección, o sobre su superficie, restringiendo su tamaño [Satkowski, 1990]. De esta manera, se obtienen cristales más pequeños y no tan perfectos, lo que se traduce en una temperatura de fusión relativamente más baja con respecto a los pellets, debido a que en estos no existen dichos impedimentos. En cuanto a la altura de los picos, existe una pequeña diferencia entre las películas analizadas. Debido a que se trata de mezclas, esta discrepancia puede atribuirse a diferencias en la proporción de los componentes en las películas y no a cuestiones de cinética cristalina, ya que bajo una cristalización controlada esto no debería observarse.

Para analizar la influencia de la cámara sobre la cristalinidad de las películas, se realizó un estudio comparativo del comportamiento en la primera fusión, dado que en este caso lo que se quiere estudiar es la influencia del procesado sobre la cristalinidad, es decir de la historia térmica. En la **Figura 5.15**, se presentan los termogramas correspondientes al primer calentamiento para una película soplada con el sistema convencional (sin cámara) y para la obtenida en presencia de la cámara, junto con las curvas de fusión obtenidas para ambos polietilenos (segundo calentamiento). Esta superposición de curvas permite no sólo identificar las potenciales diferencias que puedan existir entre ambas películas, sino que además posibilita la visualización y el análisis la influencia del procesamiento en la formación de los cristales. Por este motivo, se planteó el análisis de cristalinidad sobre las endotermas de fusión y no sobre las de cristalización, ya que las curvas que se obtienen para este último caso, no permiten observar la influencia de la

velocidad de enfriamiento, del soplado y de la presencia de la cámara sobre la formación de los cristales en las películas.

En la **Tabla 5.6** se proporciona la información asociada a los distintos picos de fusión de ambas películas, extraídas a partir del análisis de la **Figura 5.15**, junto con sus entalpías de fusión y porcentajes de cristalinidad (X_c), calculados mediante:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \cdot 100 \quad \text{Ec.5.7}$$

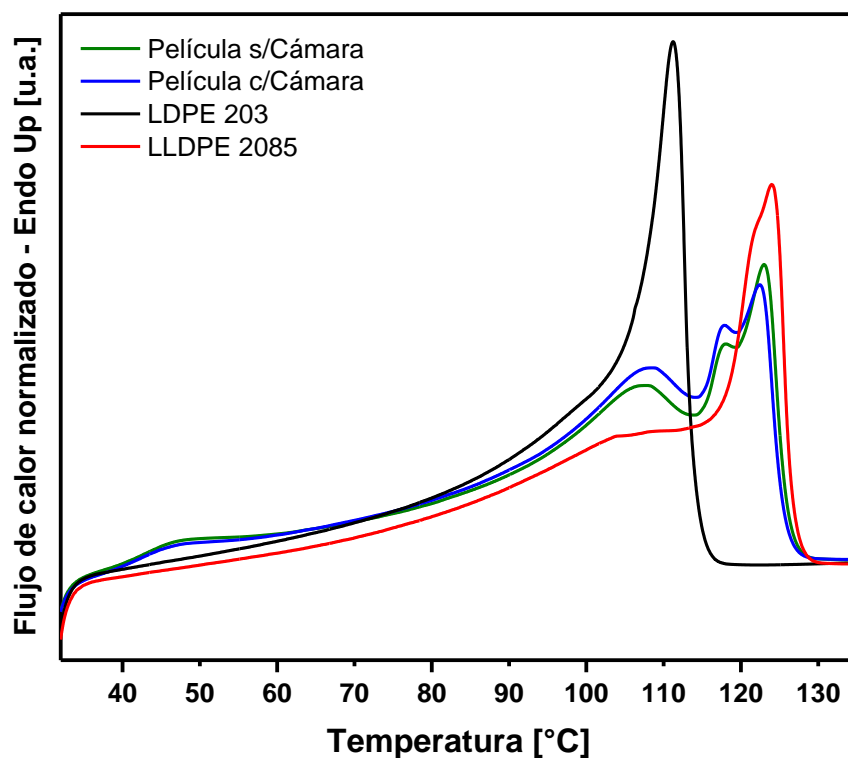


Figura 5.15 Termogramas de fusión para las películas sopladas con y sin cámara, en superposición con las correspondientes a los materiales base utilizados.

Donde ΔH_f es la entalpía de fusión, determinada a partir de área bajo la curva delimitada por los picos de fusión y ΔH_{100} es la entalpía de fusión para el polietileno 100% cristalino (293,6 J/g) [Van Krevelen, 1990].

Tabla 5.6 Propiedades térmicas y grado de cristalinidad de las películas sopladas con y sin cámara.

Propiedad	Película s/Cámara	Película c/Cámara
T_{f1} [°C]	47	47
T_{f2} [°C]	107,5	108
T_{f3} [°C]	118	118
T_{f4} [°C]	123	122,5
ΔH_f [J/g]	127,6	133
X_c [%]	43,47	45,29

A partir del análisis de las curvas de fusión es claro que ambas películas presentan múltiples picos con distintas entalpías asociadas, lo que se debe al tipo, distribución y perfección de los cristales. En primer lugar, puede observarse que las dos curvas presentan un pequeño hombro entre los 40°C y los 60°C, totalmente inducido por el procesamiento debido a su ausencia en las endotermas correspondientes al segundo calentamiento (**Figura 5.14**). Este pico puede asociarse a la fusión de las cadenas cortas y cristales menos perfectos presentes en las películas, que cristalizan en las condiciones de soplado. De hecho, Branciforti y colaboradores [*Branciforti y col., 2006^a*], quienes analizaron películas sopladas con distintas proporciones de LDPE y LLDPE, reportaron aun en el estado isotrópico de ambos polímeros puros, la presencia de un pico a aproximadamente a 40°C para el LDPE y a 46°C para el LLDPE. Por lo tanto, la primera transición que se observa en las curvas ($T_{f1}=47^\circ\text{C}$) puede atribuirse a la fusión estos cristales menos perfectos y/o cadenas cortas. Es importante notar, que no existen diferencias en temperatura y prácticamente tampoco en lo que respecta a la altura de este pico, evidenciando la casi nula influencia de la cámara en la formación de estos cristales, pero si del proceso de soplado. El segundo punto de fusión se encuentra en 107,5°C y 108°C, para la película soplada de manera convencional y para la obtenida en presencia de la cámara respectivamente. Esta temperatura se corresponde principalmente con la del LDPE, sin olvidar que el LLDPE presenta un pequeño hombro en esos valores. La tercera fusión que puede apreciarse al observar las endotermas de los dos tipos de películas analizadas, se encuentra a una temperatura de 118°C en ambos casos, presentando una mayor altura de pico la película soplada con el nuevo sistema. Este pico es netamente inducido por el procesamiento, debido a que no se encuentra presente ni en los polímeros base, ni en las curvas de las películas luego de borrada su historia térmica. Según lo reportado por Lu (2002), este pico de fusión intermedia se debe a la formación de co-cristales de PE lineal y ramificado debido a la segregación incompleta de ambos

componentes. La co-cristalización en mezclas de diferentes tipos de PEs ha sido observada y estudiada por muchos investigadores, sin embargo, la co-cristalización entre LDPE y LLDPE rara vez se informa. En la mayoría de los casos, se forman cristales separados de LDPE y LLDPE, mientras que la co-cristalización sólo se encontró en mezclas de LDPE/LLDPE específicas tras un rápido enfriamiento [Lu y Sue, 2002]. Por último, la temperatura de fusión más alta observada en las curvas de DSC es típica del LLDPE y se debe a que las moléculas de etileno relativamente lineales cristalizan primero en la masa fundida [Drummond y col., 2000]. Para las películas producidas en presencia de la cámara este pico se ubica en 123°C, para el otro tipo de películas lo hace en 122,5°C, valores que pueden considerarse muy similares. Es importante destacar que se observa además un leve corrimiento en los puntos de fusión asociados a los polímeros vírgenes, este fenómeno también fue observado y simplemente reportado por Siegmann (1987). La existencia de estos corrimientos puede deberse a la interacción que existe entre los cristales de distintos tipos y a la influencia del procesamiento, restringiendo el tamaño y la perfección de los mismos. Además, debe tenerse en cuenta la alta velocidad de enfriamiento a la que fueron sometidas las películas durante su producción, provocando que el proceso de cristalización se vea desfavorecido.

En cuanto a los porcentajes de cristalinidad de ambas películas, puede verse que son muy similares, al igual que en las endotermas en general. Sin embargo, las películas sopladas dentro de la cámara presentan un porcentaje de cristalinidad levemente mayor, lo cual es esperable debido a que la velocidad de enfriamiento se ve reducida.

Así entonces, a partir del análisis térmico realizado es posible concluir que la incorporación de la cámara durante el soplado de las películas no cambia sustancialmente la cristalinidad de las mismas. Con el objetivo de profundizar el análisis de la cristalinidad realizado por DSC, en relación con la orientación de los cristales en las películas, las mismas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX). Debido a la biaxialidad que presentan este tipo de muestras, cada película se analizó ubicando la dirección de soplado en forma paralela y perpendicular al haz de incidencia de rayos X. Los estudios se realizaron directamente sobre las películas en un difractómetro Philips PW 1710, con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito. Los valores de 2θ abarcaron de 5° hasta 70°. En la **Figura 5.16** se muestra de forma esquemática la dirección correspondiente al soplado, mientras que en la **Figura 5.17**, se presentan los difractogramas obtenidos.

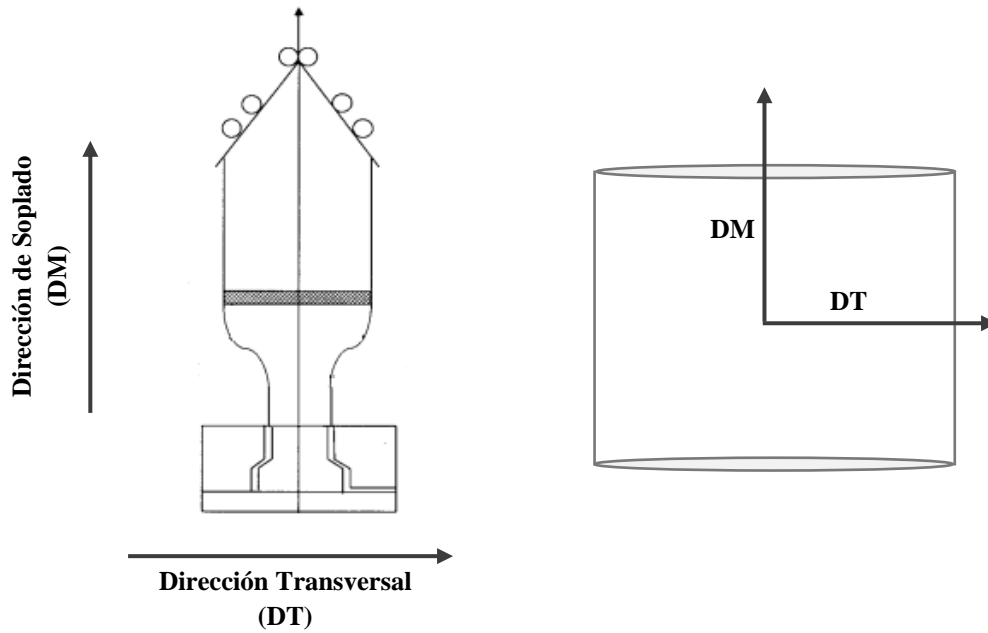


Figura 5.16 Representación esquemática de una burbuja de polímero, junto con las direcciones de soplado (DM) y transversal (DT) señaladas.

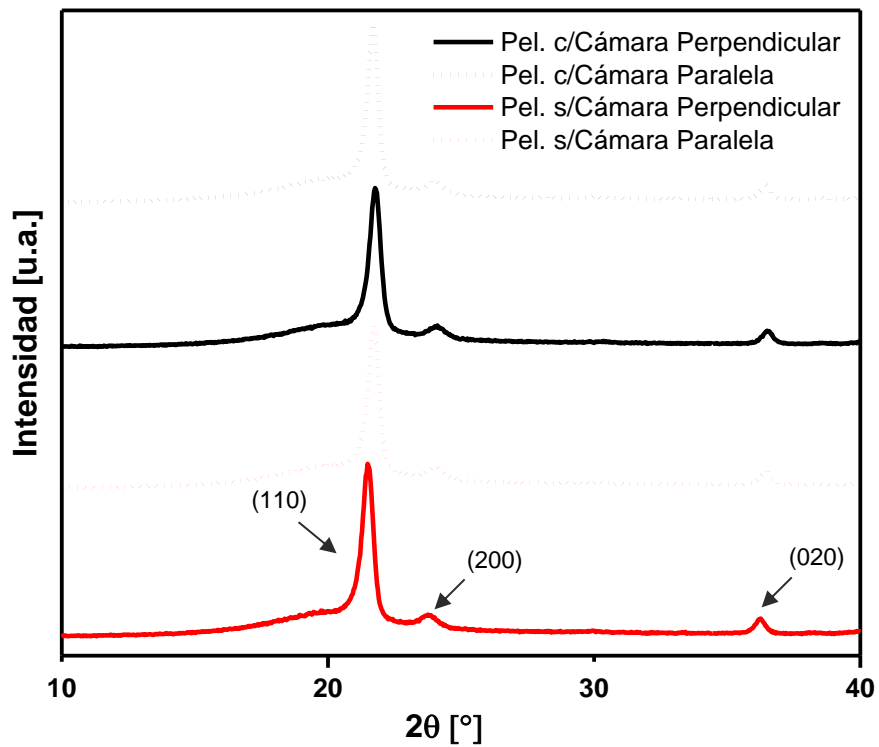


Figura 5.17 Difractograma de las películas sopladas con el sistema convencional y el modificado, ubicando la dirección de soplado de forma paralela y perpendicular al haz.

Al analizar los difractogramas para los dos tipos de películas (con y sin cámara) y en ambas direcciones, es posible visualizar la presencia de tres picos bien definidos y una banda ancha producida por la fracción de fase amorfa, independientemente de la relación dirección de soplado/haz y de la presencia o no de la cámara. Estos picos, se localizan individualmente a valores de 2Θ cercanos a 21.8° , 24° and 36.4° , correspondientes a los planos (110), (200) y (020) de la fase ortorrómbica, respectivamente [Aggarwal y Tilley, 1955; Alonso 2014]. Debido a que el material polimérico es una mezcla, los picos observados en los difractogramas se corresponden con los de ambos constituyentes. Tanto el LDPE como el LLDPE presentan difracciones alrededor de 21.8° y 24° , los cuales pueden atribuirse a los planos (110) y (200), respectivamente. Por otro lado, el pico que se observa en cercanías de los 36° es propio del plano (020) del LDPE [Branciforti y col., 2006^b; Hamouya y col., 2014]. En la **Tabla 5.7** se presentan las intensidades relativas de los picos observados en los difractogramas, para los dos tipos de películas y diferentes direcciones.

Tabla 5.7 Ubicación de los picos e intensidades relativas porcentuales para las películas analizadas en dirección paralela y perpendicular al tirado de las mismas.

Muestra	Orientación respecto al haz	$^\circ 2\Theta$	Intensidad Relativa [%]
Película s/Cámara	Paralela	21,74	100
		24	7,8
		36,48	9,2
	Perpendicular	21,52	100
		23,78	7,7
		36,25	9
Película c/Cámara	Paralela	21,72	100
		24,01	8,2
		36,45	8,5
	Perpendicular	21,8°	100
		24,09	8,2
		36,54	8,3

Al comparar los valores de la **Tabla 5.7**, es claro que la ubicación de los picos y sus intensidades no varían considerablemente con la orientación de la muestra, ni con la presencia de la cámara. En todos los casos, el polietileno cristaliza de manera usual, en estructura ortorrómbica [Yuana y col., 2008; Haudin y col., 2002]. Además, debido a que la orientación de la muestra con respecto al haz no altera las intensidades relativas de los

picos, se corrobora que se conserva la biaxialidad de las películas, tanto para las sopladas con el sistema habitual, como para las que se elaboraron con la cámara. Este análisis no sólo permite verificar que la incorporación de la cámara al sistema de soplado no altera la cristalinidad de la película soplada, sino que complementa la información mostrando que se conserva la biaxialidad en cuanto a la orientación cristalina.

V.4.3 Propiedades Mecánicas

El análisis de la influencia de la cámara sobre las propiedades mecánicas de las películas es el más conclusivo dado que permite dimensionar la variación o no de las mismas, que es lo que se quiere conservar. Las aplicaciones en envasado requieren varios criterios de rendimiento, por lo que la película debe cumplir ciertos estándares mecánicos para contener un producto con éxito. En consecuencia, las propiedades de tracción resultan ser críticas para sus aplicaciones. Por otro lado, debido a la orientación biaxial de las películas sopladas, cada una de las propiedades a analizar, debe ser evaluada tanto en el sentido de la máquina o soplado (DM), como en el transversal (DT) (**Figura 5.16**).

Los ensayos de tracción de las películas sopladas con y sin la cámara se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D882, con el fin de determinar la tensión de fluencia y de rotura, además del módulo secante al 2%. En todos los casos las propiedades se evaluaron en DM y DT, con un error menor al 5%. Además, se determinó el coeficiente de fricción (COF) estático y dinámico según norma ASTM D1894. Los resultados obtenidos para los dos tipos de películas, con y sin cámara, se presentan en la **Tabla 5.8**.

A partir del análisis de los valores de la **Tabla 5.8** es posible observar que no existen variaciones considerables de las propiedades para un mismo tipo de película con la dirección, manteniéndose dentro del error experimental asociado. Esto está en perfecta concordancia con la conservación de la cristalinidad discutida anteriormente y demuestra que en ambos casos se conserva la biaxialidad característica de este tipo de películas. Por otro lado, al comparar los valores de tensión de fluencia entre los dos tipos de películas (con y sin cámara), se observa un leve incremento cuando las mismas se soplan en presencia del accesorio, si bien esta diferencia resulta muy pequeña y podría considerarse como parte del error, puede atribuirse al leve incremento en la cristalinidad observado en éstas películas, debido a una disminución en la velocidad de enfriamiento; sin embargo

Tabla 5.8 Propiedades mecánicas evaluadas para las películas sopladas con y sin cámara, en la dirección del soplado (DM) y en la transversal (DT), con un error menor al 5%.

Propiedad	Película s/Cámara	Película c/Cámara
Tensión de Fluencia (DM) [MPa]	9,5	10,8
Tensión de Fluencia (DT) [MPa]	10,4	11,1
Módulo Secante 2%, (DM) [MPa]	163	157
Módulo Secante 2%, (DT) [MPa]	162	164
Elongación a Rotura (DM) [%]	1016	1053
Elongación a Rotura (DT) [%]	1116	1121
COF Dinámico	0,16	0,19
COF Estático	0,2	0,23
COF Dinámico Metal	0,27	0,27
COF Estático Metal	0,31	0,31
Espesor [μm]	100	100

esta variación no hace a la esencia de esta propiedad. Con respecto al módulo secante y a la elongación a rotura (%), los valores obtenidos para los dos tipos de películas son muy parecidos, con ligeras diferencias que entran dentro del rango del error experimental. Por último, al analizar los valores de COF obtenidos, puede apreciarse un incremento en el caso de las películas sopladas con la cámara, 18,75% para el COF estático y 15% para el dinámico. Este aumento puede deberse a la diferencia de cristalinidad en la superficie de la película, debido a la disminución en la velocidad de enfriamiento producida por la cámara.

Por lo tanto, luego de la comparación y del análisis de las propiedades mecánicas evaluadas, para las películas sopladas con el sistema convencional y en presencia de la cámara, puede verificarse que no existen modificaciones significativas en las mismas. Esto concuerda con los resultados obtenidos de la caracterización por DSC y DRX, a partir de los cuales se corroboró que la incorporación de la cámara al proceso de soplado no modifica significativamente la cristalinidad de las películas.

Capítulo VI

Películas Modificadas a Escala Semi-industrial

Resumen

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural, morfológica y mecánica de las películas de polietileno con la superficie modificada por inclusión de partículas de talco, utilizando el sistema continuo diseñado y construido en el marco de esta tesis. Se trabajó con distintas dosificaciones de partículas y con dos temperaturas de extrusión.

En el capítulo anterior se demostró que el sistema de modificación superficial diseñado para trabajar en continuo durante el soplado de películas poliméricas, no modifica sustancialmente las propiedades de las mismas. Se analizó la cristalinidad en forma global y direccional, mostrando que las películas conservan la biaxialidad en su orientación cristalina y por ende en sus propiedades mecánicas. En este capítulo se presenta la verificación experimental del proceso propuesto. En tal sentido, se soplaron películas con diferentes dosificaciones de talco y a dos temperaturas operativas distintas.

Como se explicó en el capítulo anterior, para la producción de películas modificadas se realizó con una mezcla 70% de Dowlex™ TG2085B y 30% de Dow LDPE 203M. En cuanto a las partículas, se utilizó un talco de origen australiano, denominado A10, debido a su alto grado de pureza (98%). Este material fue gentilmente suministrado por Dolomita S.A, de Alta Gracia, Argentina. Tal como se describe el **Capítulo 2** (sección antecedentes), en estudios previos realizados en el grupo [Castillo, 2010], se ha caracterizado detalladamente este talco, determinándose que el mismo posee una estructura microcristalina, presentando partículas laminares de forma irregular con un tamaño promedio de $4,53 \pm 3,38 \mu\text{m}$ y espesor de $0,139 \pm 0,016 \mu\text{m}$. Sin embargo, también se han observado partículas más grandes, las cuales resultan ser agregados redondeados y pseudoesféricos formados por láminas de pequeño tamaño dispuestos en forma concéntrica análoga a la estructura por capas de la cebolla (**Figura 2.1**).

Con el objetivo de verificar experimentalmente el funcionamiento del proceso de modificación desarrollado, se soplaron con el nuevo sistema películas modificadas superficialmente con diferentes dosificaciones de talco (0, 3, 6, 9, y 15 g/min) bajo condiciones habituales de operación, con una temperatura de extrusión de 234°C (temperatura del fundido a la salida de la boquilla). Además, en una segunda instancia, se realizó una prueba exploratoria disminuyendo dicha temperatura a 220°C, considerando en este caso dosificaciones de talco de 0, 6 y 9 g/min. En la **Tabla 6.1** se listan todas las películas modificadas, detallándose las temperaturas de soplado para cada formulación, la concentración de talco y la nomenclatura utilizada.

Tabla 6.1 Nomenclatura y condiciones de proceso utilizadas en el soplado y modificación de películas.

Denominación	Dosificación de talco [g/min]	Temperatura de extrusión [°C]
PEST	0	234
PE3T	3	234
PE6T	6	234
PE9T	9	234
PE15T	15	234
PEST BT	0	220
PEST BT	6	220
PEST BT	9	220

Inicialmente todas las películas fueron analizadas por FTIR para corroborar que no estaban degradadas térmicamente, lo cual pudo ser verificado debido a que en ninguna de ellas se detectaron las bandas de carbonilo en la zona de 1720-1740 cm^{-1} . Por otro lado, las películas modificadas se analizaron comparativamente con la película sin modificar, tanto en sus aspectos morfológicos, a fin de verificar cantidad de partículas adheridas y calidad de la adhesión, como estructurales con el objetivo de determinar la posible influencia del talco y de la temperatura de operación sobre su morfología cristalina global. Además, se midieron y compararon las propiedades mecánicas de todas las películas sopladas (con y sin talco) para constatar si la modificación superficial incluía alguna variación en las mismas. Los resultados obtenidos se discuten en las siguientes secciones.

VI.1 Análisis morfológico de la calidad del recubrimiento

En primera instancia se evaluó la calidad y adherencia del recubrimiento, como función de la dosificación de talco y la temperatura de extrusión. En tal sentido, se analizaron de manera comparativa las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), con dos magnificaciones diferentes, 1000x con el objetivo de estudiar la distribución de las partículas en la superficie polimérica y 10000x para evaluar de manera más precisa las interacciones partícula-película. Este análisis se llevó a cabo para todas las películas sopladas, considerando las dos temperaturas de extrusión y las diferentes dosificaciones de talco. En la **Figura 6.1** se presentan las micrografías correspondientes a las películas sopladas a 234°C, mientras que en la **Figura 6.2** se muestran las obtenidas con una temperatura de extrusión de 220°C, denominadas BT.

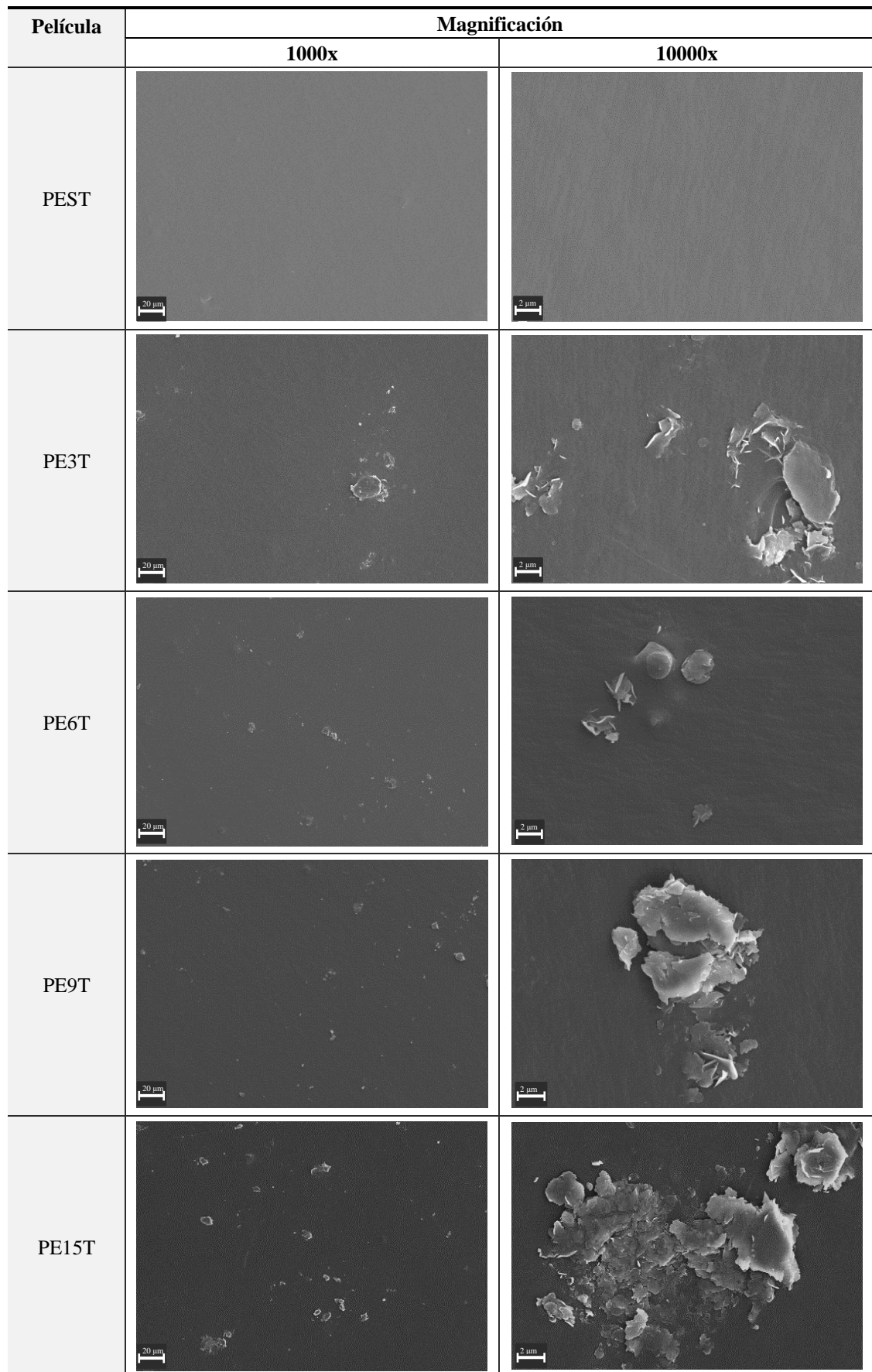


Figura 6.1 Micrografías SEM de las superficie de las películas sopladas a 234°C con distintas concentraciones de talco.

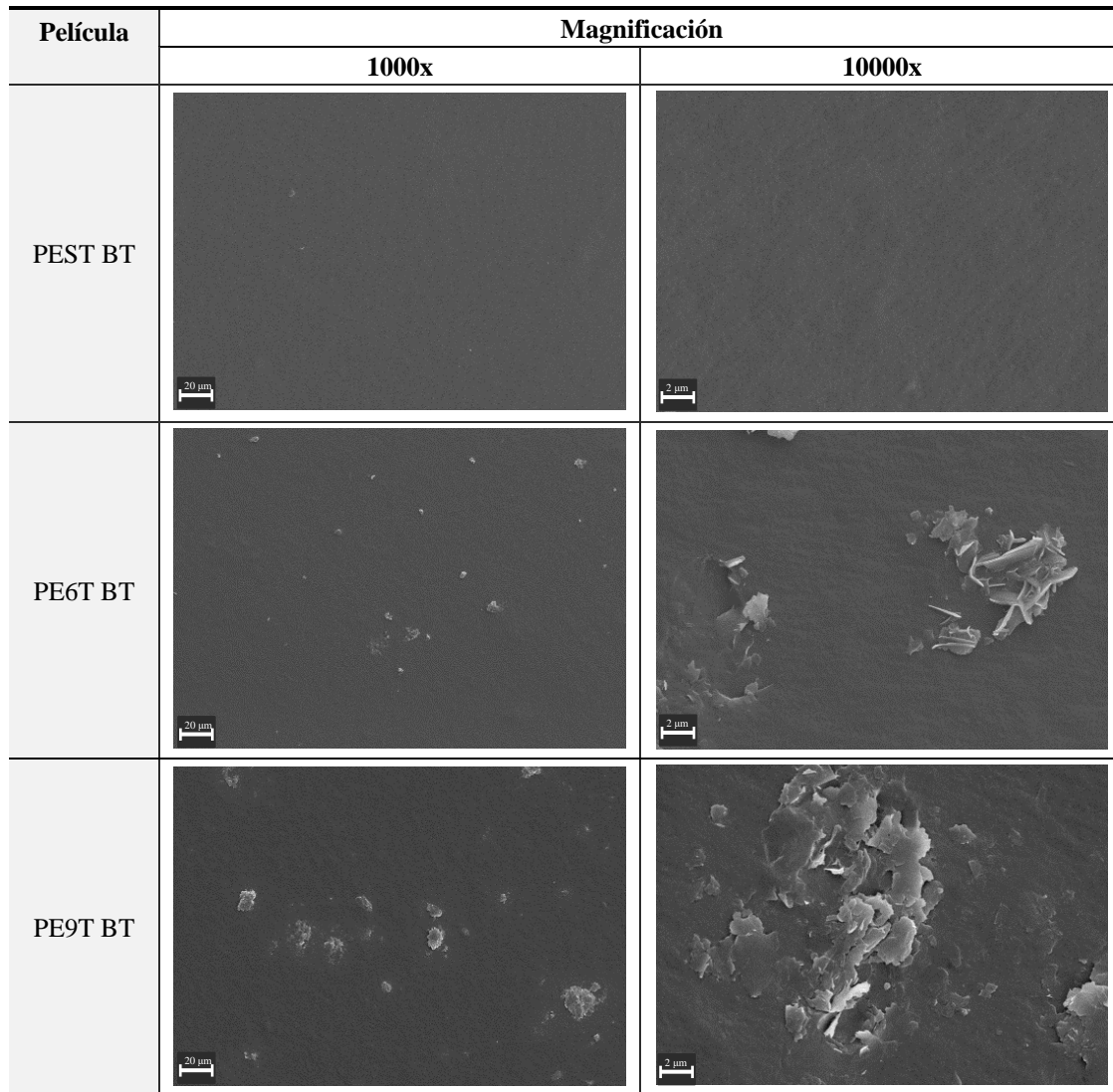


Figura 6.2 Micrografías SEM de las superficie de las películas sopladas a 220°C con distintas concentraciones de talco.

Al comparar las micrografías mostradas en las **Figuras 6.1 y 6.2** puede notarse que las imágenes correspondientes PEST y PEST BT, presentan una superficie prácticamente lisa y homogénea, como es esperable en una película polimérica soplada en condiciones habituales. En cambio, las micrografías correspondientes a las películas modificadas presentan una distribución aleatoria de partículas en su superficie, las cuales se encuentran dispersas por todo el área analizada, independientemente de la dosificación de talco y la temperatura de extrusión utilizada durante el proceso. Además, a igual temperatura de extrusión, tanto para 234°C como para 220°C, hay una tendencia creciente en la cantidad de partículas adheridas a la superficie asociada al incremento de la dosificación de talco, lo cual es completamente esperable. Es importante destacar que, aunque la región de estudio que abarca la micrografía es muy pequeña, durante el análisis

en el microscopio electrónico se recorrió más de una muestra (de mayor tamaño) a fin de asegurar la dispersión y distribución de las partículas en toda la película. Las imágenes presentadas en este capítulo resultan ser las más representativas de todas las regiones analizadas.

En relación con la adherencia de las partículas, al igual de lo observado y discutido en el **Capítulo 4** para las películas a escala laboratorio, a partir de la observación de las micrografías con mayor magnificación (10000x), es posible identificar tres tipos de interacción partícula-película. Por un lado, es posible visualizar partículas de talco parcialmente inmersas en la superficie polimérica, con una parte por debajo de la misma y otra expuesta al exterior. Este tipo de interacción parecería ser predominante en todos los casos, demostrando una muy buena adherencia y eficiente modificación. Por otro lado, algunas partículas parecen haber penetrado completamente en la película, ya que parecerían estar recubiertas por una fina capa de polímero. Por último, y en menor cantidad, es posible distinguir algunas partículas de talco sueltas, adheridas a la superficie simplemente por estática o por asociación con otras partículas. Es importante resaltar que este tipo de interacciones pueden observarse en todos los casos, aunque la temperatura de extrusión se modifique, manteniéndose la misma tendencia en cuanto a proporciones de cada tipo de interacción.

Para realizar un análisis más exhaustivo de la adherencia de las partículas a la superficie de la película, las mismas fueron sometidas a un proceso de extracción física por medio de aire a alta presión, para luego ser analizadas mediante SEM. En este estudio, se consideraron las películas formuladas con la mayor dosificación de talco (9 y 15 g/min), con el fin de que las variaciones pudieran ser apreciadas. Las micrografías correspondientes se muestran en la **Figura 6.3**. Al igual que en las anteriores, en la figura se presentan dos magnificaciones diferentes, 1000x para evaluar la distribución de las partículas en la superficie y 10000x para las interacciones partícula-película.

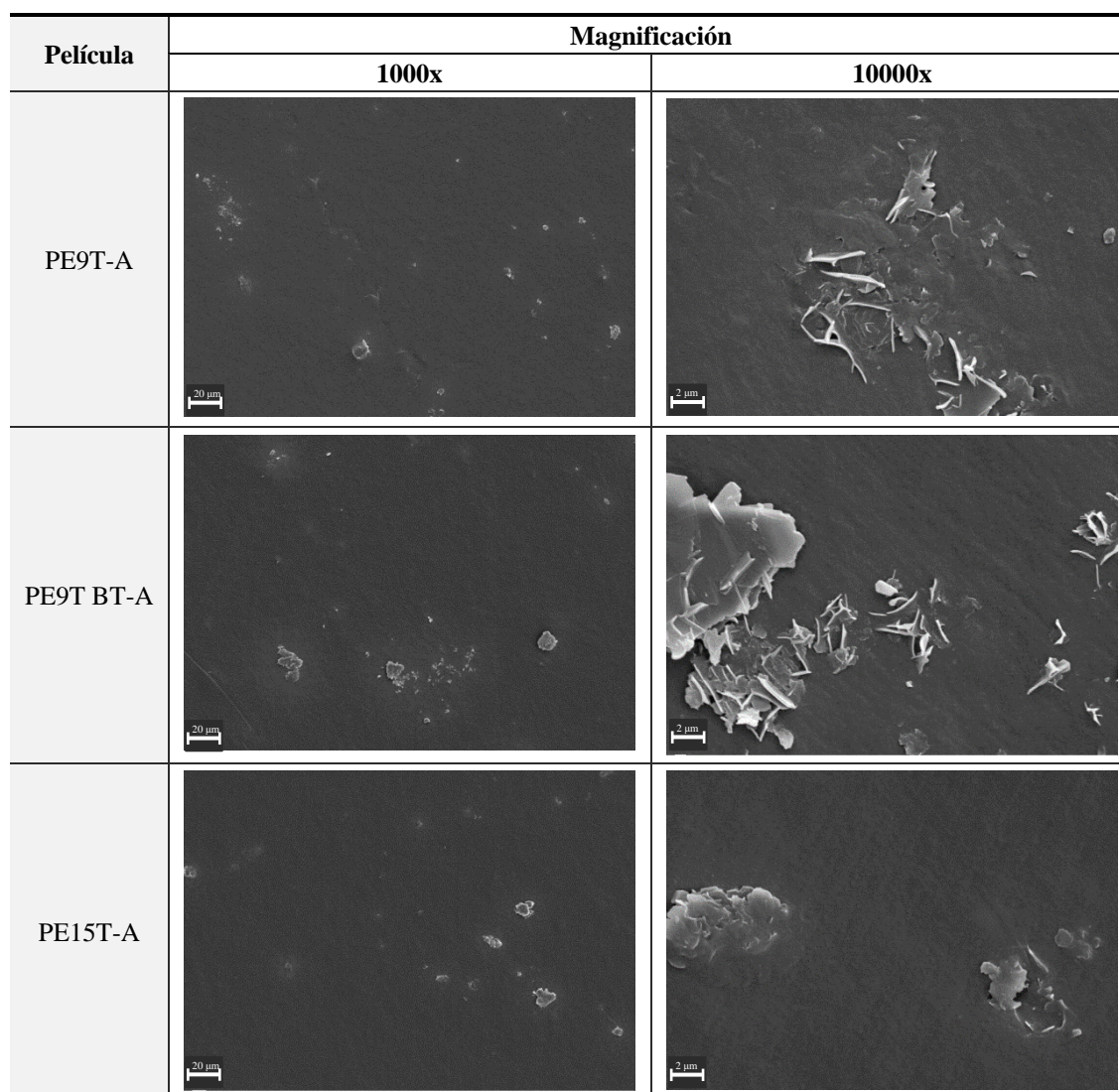


Figura 6.3 Micrografías SEM de las superficie de las películas sometidas a extracción física con aire a presión para dosificaciones de talco de 9 y 15 g/min con temperaturas de extrusión de 234°C y 220°C.

Al comparar las micrografías correspondientes a las películas modificadas con una dosificación de talco de 9 g/min y sopladas con una temperatura de extrusión de 234°C, antes y después de la extracción con aire a presión, puede notarse una leve disminución en la cantidad de partículas en superficie evidenciando una muy buena adherencia. Además las partículas más grandes presentan una importante exfoliación, como puede apreciarse en la imagen correspondiente a PE9T-A con una magnificación de 10000x. En esta micrografía es posible observar pequeñas laminas de talco inmersas en el polímero y/o en contacto con su superficie o con otras partículas. Esto es producto de la incidencia del aire a presión sobre los agregados de partículas, provocando la delaminación de las partículas de talco, principalmente las de mayor tamaño. Sin embargo, no se visualizan huecos en la matriz que serían, indicadores del despegue de las mismas.

Este mismo comportamiento, se observa para las películas sopladas con 9 g/min de talco y temperatura de extrusión de 220°C (PE9T BT-A), con la salvedad de pueden visualizarse algunos agrupamientos de partículas, como pequeños aglomerados. Al observar las micrografías correspondientes a las películas PE15T sometidas a extracción física con aire a presión, parecería en primera instancia que éstas poseen menor cantidad de partículas que las de 9 g/min. En realidad, al realizar un examen más detallado de las imágenes, puede verse que la cantidad de partículas parcialmente inmersas en la superficie polimérica es muy similar. La diferencia entre estas dos dosificaciones radica en las partículas adheridas por interacción partícula-partícula o por estática, observándose una mayor cantidad de este tipo de interacciones para las películas PE9T y PE9T BT, con respecto a PE15T.

De manera complementaria, en el caso particular de las películas sopladas con una dosificación de talco de 15 g/min, se realizó una extracción agresiva por “arrancado” (peeling) de las partículas con dos tipos de cinta adhesiva, cinta de papel (CP) y cinta transparente (CC). Para poder llevar a cabo este análisis, sobre las muestras de película se indicó con marcador indeleble el centro de las mismas para luego poder ser identificadas por SEM. Con el objetivo de realizar un estudio comparativo, el proceso de extracción con cinta adhesiva se llevó a cabo sólo en una de las mitades de la muestra. Además, debido a la necesidad de visualizar la marca divisoria, se trabajó en este caso con magnificaciones menores (100x y 10000x), las cuales se presentan en la **Figura 6.4**. Cabe señalar que, en las imágenes presentadas, las líneas divisorias de las dos regiones de las películas fueron remarcadas con el objetivo de facilitar su visualización.

Al comparar ambas partes de cada micrografía, puede verse que no se presentan diferencias en cuanto a la cantidad, dispersión y distribución de partículas, independientemente de la agresividad del tratamiento dado por el tipo de cinta utilizado en el arrancado de las mismas. Esto indica una adhesión efectiva del recubrimiento, debido a que todas aquellas partículas adheridas por estática o por interacción con otras partículas han sido eliminadas mediante la utilización de las cintas.

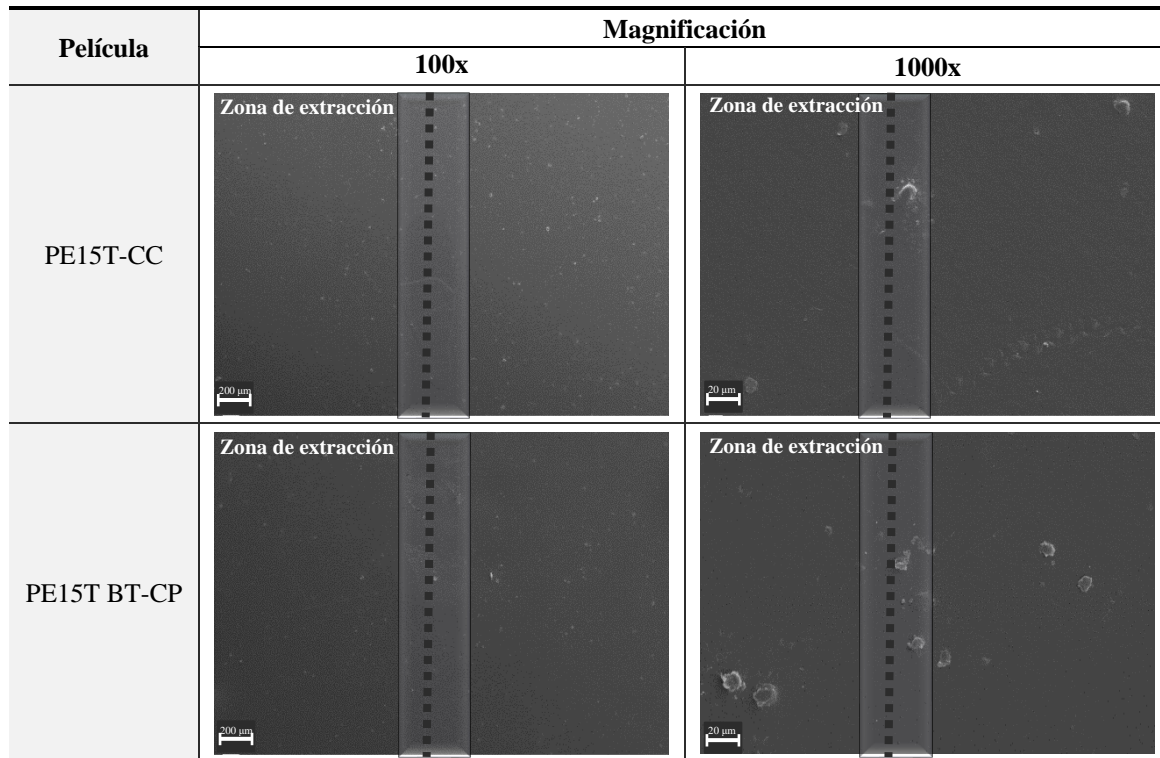


Figura 6.4 Micrográficas SEM de las superficie de las películas modificadas con 15g/min de talco utilizando una temperatura de extrusión de 234°C, sometidas a extracción física con cinta adhesiva transparente (CC) y de papel (CP).

VI.2 Influencia de la modificación superficial sobre la morfología cristalina de las películas

Con el objetivo de analizar la influencia de las partículas de talco superficialmente adheridas sobre la cristalinidad de las películas, se llevaron a cabo estudios por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por difracción de rayos X (DRX) sobre todas las películas sopladas.

En el estudio calorimétrico por DSC se llevó a cabo una rutina de Fusión-Cristalización-Fusión. La misma consistió en un primer calentamiento a 10°C/min desde 30°C a 140°C, enfriamiento a igual velocidad desde 140°C hasta 30°C y un segundo calentamiento en idénticas condiciones que el primero. En primer lugar, se analizan las curvas correspondientes a las películas elaboradas con una temperatura de extrusión de 234°C y luego a 220°C, denominadas BT. Finalmente, se realiza un análisis comparativo entre ambos tipos de películas con el objetivo de analizar la influencia de la temperatura como parámetro de sensibilidad.

Para verificar las condiciones de los materiales de base luego de borrar la historia térmica, eliminando la influencia del procesamiento, se analizan las curvas de fusión obtenidas para ambos tipos de películas. Las endotermas correspondientes a las películas elaboradas con una temperatura de extrusión de 234°C, se presentan en la **Figura 6.5**, mientras que las obtenidas para las películas denominadas BT se muestran en la **Figura 6.6**. Las propiedades térmicas calculadas a partir de cada conjunto de curvas, como temperaturas y entalpías de fusión, así como también el porcentaje de cristalinidad (calculados a partir de la **Ecuación 5.7**), se presentan en las **Tabla 6.2** y **Tabla 6.3**.

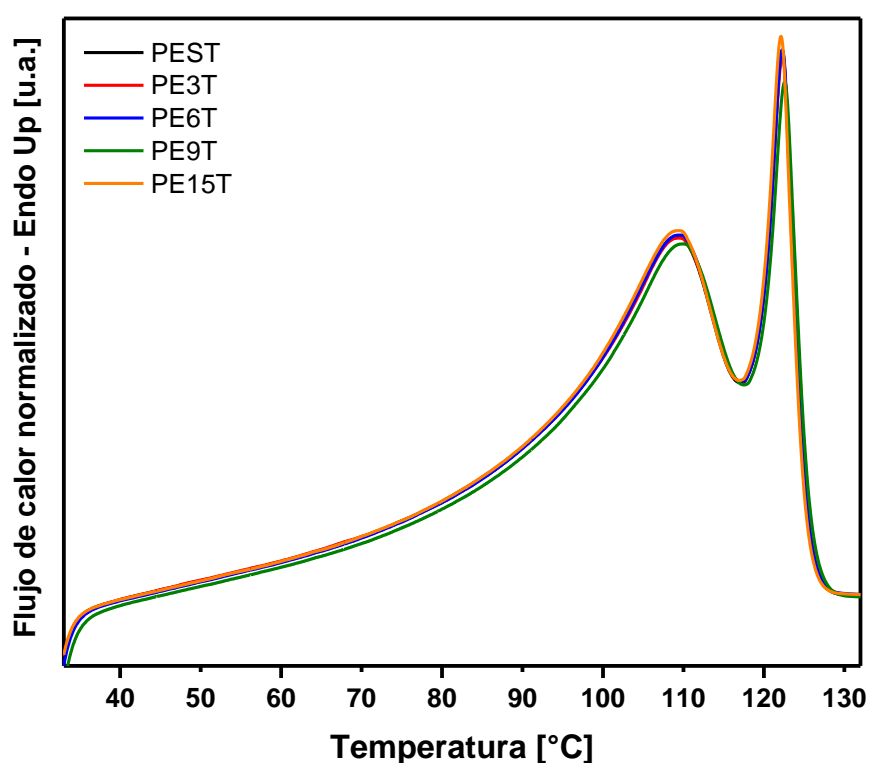


Figura 6.5 Termogramas de fusión correspondientes al segundo calentamiento de las películas modificadas sopladas a 234°C.

Tabla 6.2 Propiedades térmicas de las películas modificadas sopladas a 234°C.

Propiedad	PEST	PE3T	PE6T	PE9T	PE15T
T_{f1} [°C]	109	109	109	109,5	109
T_{f2} [°C]	122,3	122,3	122,3	122,6	122
ΔH_f [J/g]	132,9	132,9	131,8	133,6	133,2
X_c [%]	45,3	45,3	44,9	45,5	45,4

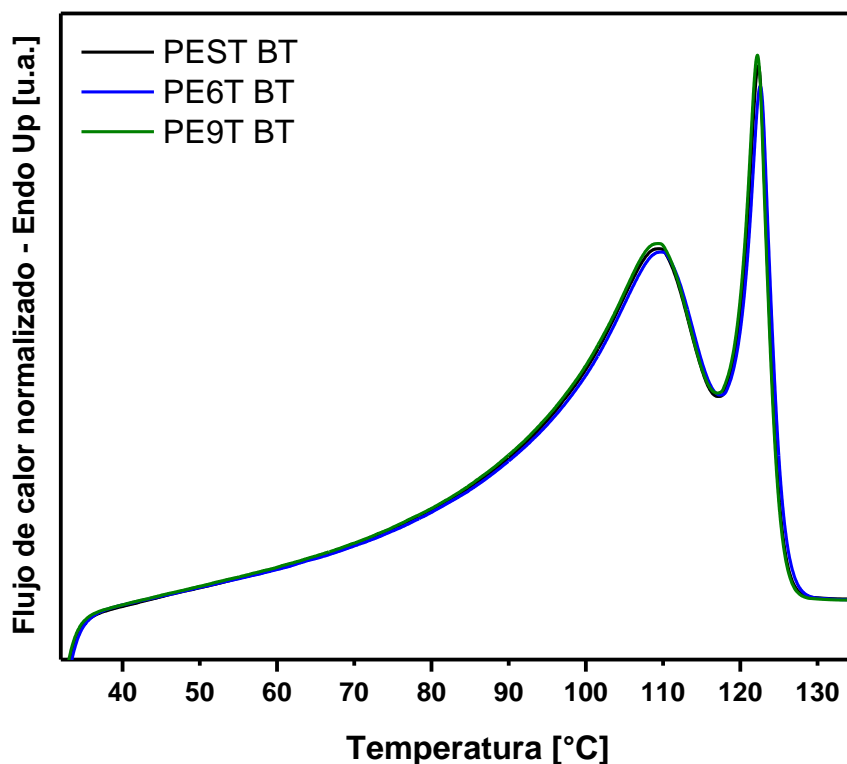


Figura 6.6 Termogramas de fusión correspondientes al segundo calentamiento de las películas modificadas sopladas a 220°C.

Tabla 6.3 Datos de fusión de las películas modificadas sopladas a 220°C.

Propiedad	PEST BT	PE6T BT	PE9T BT
T_{f1} [°C]	109	109	109
T_{f2} [°C]	122,3	122,6	122,2
ΔH_f [J/g]	130,9	131,2	133,6
X_c [%]	44,6	44,7	45,4

Al analizar los termogramas de las **Figuras 6.5 y 6.6**, puede notarse claramente que todas las endotermas presentan una forma similar, con dos picos de fusión bien marcados a temperaturas análogas, independientemente de la dosificación de talco incorporada a la corriente de enfriamiento o la temperatura de extrusión empleada en el soplado. Este análisis, además permite evidenciar que las concentraciones relativas de talco incluidas en las películas son muy bajas dado que no influyen el comportamiento de fusión del material, siendo el talco un nucleante muy efectivo para los cristales poliméricos [Ferrage y col., 2002].

A partir del análisis de las **Figuras 6.5** y **6.6** puede verse que la presencia de dos poblaciones cristalinas diferentes está asociada a la cristalización diferencial de los componentes poliméricos en la mezcla. Esto se debe a que previo a la etapa de fusión, se llevó a cabo en DSC una cristalización controlada a baja velocidad de enfriamiento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), lo cual, en este tipo de mezclas, puede dar lugar a la formación de fases cristalinas independientes asociadas a los dos polímeros constituyentes, como se explicó en el capítulo anterior [Ree y col., 1987; Tashiro y col., 1992]. La primera transición térmica cercana a los 109°C , se corresponde principalmente con la fusión de los cristales de LDPE, sin olvidar que el LLDPE presenta un pequeño hombro en la misma zona, indicando que una parte de sus cristales (aquellos asociados a cadenas cortas) funden también a esta temperatura. Por otro lado, la temperatura de fusión más elevada presente en las curvas de DSC es típica del LLDPE y se debe a las moléculas de etileno relativamente lineales que cristalizan primero en la masa fundida [Drummond y col., 2000]. Por otro lado, al observar las **Tablas 6.2** y **6.3** puede verse que cada transición ocurre a un valor de temperatura determinado, independientemente de la dosificación de talco o temperatura de extrusión, indicando que la mezcla de base no se ve afectada por ninguna de estas variables. Además, los porcentajes de cristalinidad resultan ser muy similares, lo cual es esperable debido a la baja concentración de talco en las películas y a la poca variación en la temperatura de extrusión. Este resultado es sumamente importante porque evidencia que las películas obtenidas son completamente reciclables, debido a que mantienen todas sus propiedades cuando son fundidas más de una vez. Por otra parte, es posible notar un leve incremento en la altura del pico asociado a los cristales de LLDPE que funden alrededor de los 122°C , cuando la dosificación del talco es de $15\text{g}/\text{min}$, lo que se debe al fuerte carácter nucleante del talco [Müller y col., 2013]. Sin embargo, para las demás películas analizadas (con dosificaciones menores de talco), esto no puede apreciarse debido a la poca cantidad de partículas utilizada durante el soplado de las mismas.

Por otra parte, para analizar la influencia del talco sobre la cristalinidad conjuntamente con el efecto del procesamiento, se consideraron las endotermas correspondientes al primer calentamiento, las cuales se muestran en la **Figuras 6.7** y **6.8**. Es importante notar, que debido a que se desea analizar cómo afectan las condiciones de procesamiento sobre la cristalinidad de las películas, el análisis se planteó sobre las endotermas de fusión y no sobre las de cristalización. Esto se debe a que las curvas que

se obtienen para este último caso, no permiten observar la incidencia de la velocidad de enfriamiento, del soplado y de la presencia de la cámara sobre la formación de los cristales en las películas. En la **Tablas 6.4 y 6.5** se presentan los valores obtenidos y calculados a partir de las figuras precedentes.

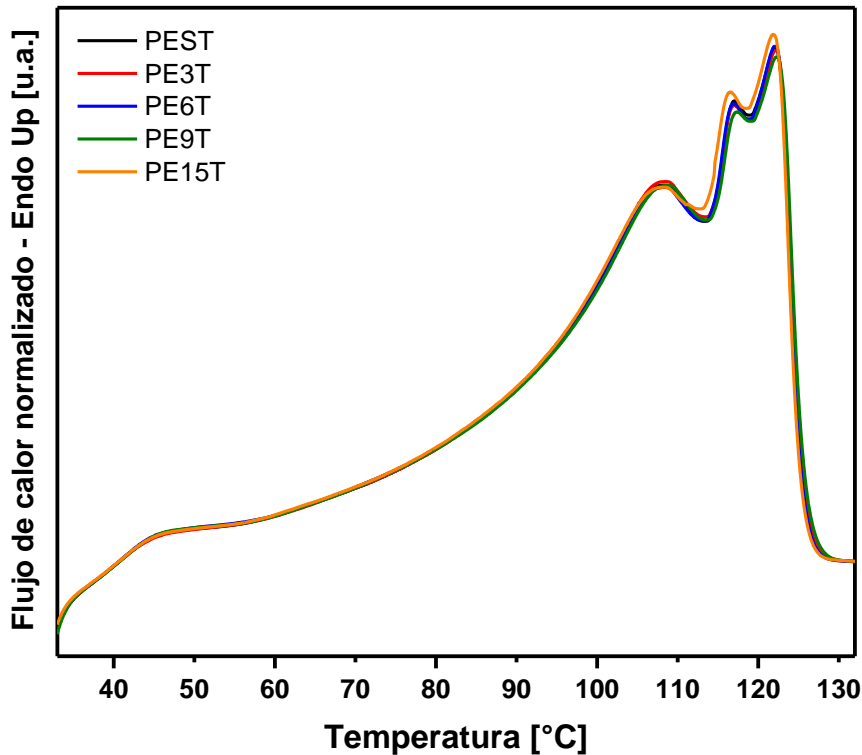


Figura 6.7 Termogramas de fusión correspondientes al primer calentamiento de las películas modificadas sopladas a 234°C.

Tabla 6.4 Propiedades térmicas de las películas modificadas sopladas a 234°C.

Propiedad	PEST	PE3T	PE6T	PE9T	PE15T
T_{f1} [°C]	47	47	47	47	47
T_{f2} [°C]	108	108	108	108,6	108
T_{f3} [°C]	117	117	117	117	116
T_{f4} [°C]	122	122	122	122	122
ΔH_f [J/g]	132,8	132,8	132,3	132,5	133,4
X_c [%]	45,2	45,2	45,1	45,1	45,5

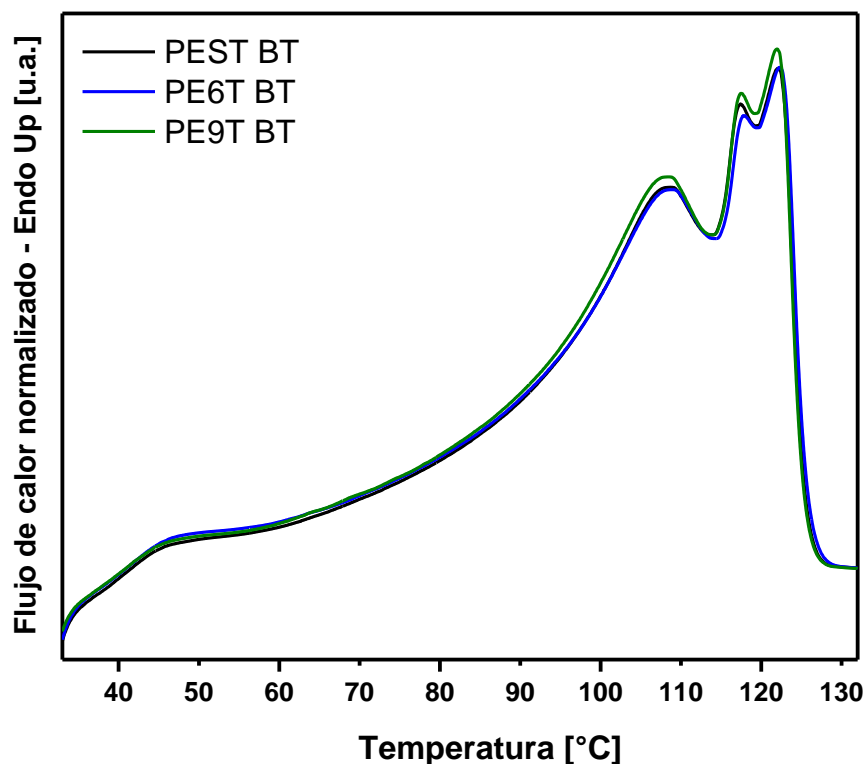


Figura 6.8 Termogramas de fusión correspondientes al primer calentamiento de las películas modificadas sopladas a 220°C.

Tabla 6.5 Datos de fusión de las películas modificadas sopladas a 220°C.

Propiedad	PEST BT	PE6T BT	PE9T BT
T_{f1} [°C]	47,4	47,5	47,7
T_{f2} [°C]	108,6	108,6	108,5
T_{f3} [°C]	117,4	117,7	117,6
T_{f4} [°C]	122	122,3	122
ΔH_f [J/g]	130,7	131,4	132,9
X_c [%]	44,5	44,8	45,3

De las **Figuras 6.7** y **6.8** puede verse que las endotermas correspondientes a cada una de las películas sopladas con distintas dosificaciones de talco resultan muy similares entre sí, haciendo preveer que sus propiedades mecánicas se conservarán. Además, si se comparan las curvas de las películas sopladas a distinta temperatura, pero a igual dosificación de talco, es posible notar que no existe ninguna variación considerable en cuanto a su forma. En todos los casos, las endotermas presentan picos de fusión múltiples, evidenciando la existencia de cristales de distinto tipo y perfección. El primer pico que

puede apreciarse en las curvas se ubica alrededor de los 47,5°C, el cual se debe al procesamiento debido a su ausencia endotermas correspondientes al segundo calentamiento de las películas (**Figuras 6.5 y 6.6**). Al igual que como fue discutido en **Capítulo 5**, este pico puede asociarse a la fusión de las cadenas cortas y/o cristales menos perfectos de LDPE y LLDPE presentes en las películas [*Branciforti y col., 2006^a*]. En cuanto a la segunda transición térmica, en todos los casos la misma se observa alrededor de los 108-109°C, la cual puede atribuirse principalmente a la fusión de los cristales de LDPE, en adición a aquellos formados por los fragmentos lineales con un mayor grado de ramificación del LLDPE [*Leder, 1984*]. Alrededor de los 117°C, aparece otro pico totalmente inducido por el procesamiento (ausente en las endotermas de las **Figuras 6.5 y 6.6**), el cual se debe a una co-cristalización de los polímeros constituyentes de la mezcla. Esto es producto de la segregación incompleta de ambos PEs, debido a las condiciones de procesamiento, principalmente por la elevada velocidad de enfriamiento a la cual es sometida la masa polimérica en estado fundido [*Lu y Sue, 2002*]. Por último, la temperatura de fusión más alta observada en las curvas de DSC puede asociarse a LLDPE, dado a que este contiene cadenas lineales con bajo contenido de ramificaciones que permite la generación de lamelas más gruesas, con un ordenamiento superior al que se producen en el LDPE [*Leder, 1984; Burfield y Kashiwa, 1985*]. En cuanto a los porcentajes de cristalinidad de las películas modificadas, según los datos presentados en las **Tablas 6.4 y 6.5**, puede verse que no existen diferencias importantes. Esto es esperable debido a que la variación en la temperatura de extrusión es relativamente pequeña y las dosificaciones de talco utilizadas son muy bajas y sólo afectarían a la variación de los cristales superficiales. Sin embargo, si bien los porcentajes de cristalinidad resultan prácticamente iguales, las películas que fueron sopladas utilizando una dosificación de talco de 15g/min, presentan un leve incremento en la altura de los picos de fusión asociados a las transiciones que ocurren a mayor temperatura, claramente en este caso y debido al carácter nucleante del talco, la capa superficial de cristales es relativamente importante en la masa cristalina total [*Müller y col., 2013*]. Por lo tanto, a partir del análisis térmico realizado anteriormente, puede inferirse que las películas modificadas superficialmente con partículas de talco no presentaron diferencias significativas en cuanto a la cristalinidad, con similares valores de temperaturas de fusión, tipo y distribución de cristales, independientemente de la dosificación de partículas utilizada y de la temperatura de extrusión empleada.

Para profundizar el análisis respecto de la influencia del talco y de la temperatura de extrusión sobre la cristalinidad de las películas, las mismas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) entre 5° y 60° de 2θ . Debido a que la modificación superficial sólo se llevó a cabo en la cara externa de la película, se decidió evaluar ambos lados de la misma, derecho (D), dónde se encuentran adheridas las partículas de talco, y revés (R), área sin modificar. Los resultados obtenidos se presentan en cuatro figuras diferentes, las dos primeras (**Figuras 6.9** y **6.10**) correspondientes a ambos lados de las películas sopladadas con una temperatura de 234°C y las otras dos (**Figuras 6.11** y **6.12**) a las denominadas de baja temperatura (220°C). Es importante notar que, en las figuras, se presenta sólo la zona de interés, a fin de favorecer la visualización de los picos.

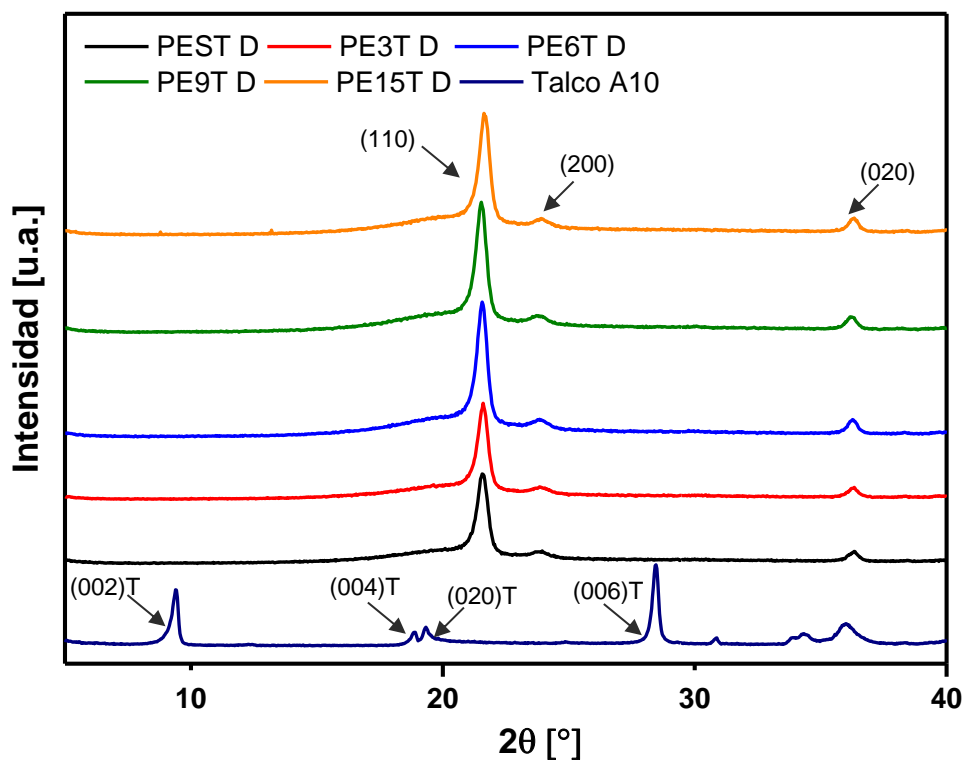


Figura 6.9 Difractograma superpuesto de las películas modificadas superficialmente con una temperatura de extrusión de 234°C (analizadas del lado modificado) y del talco utilizado.

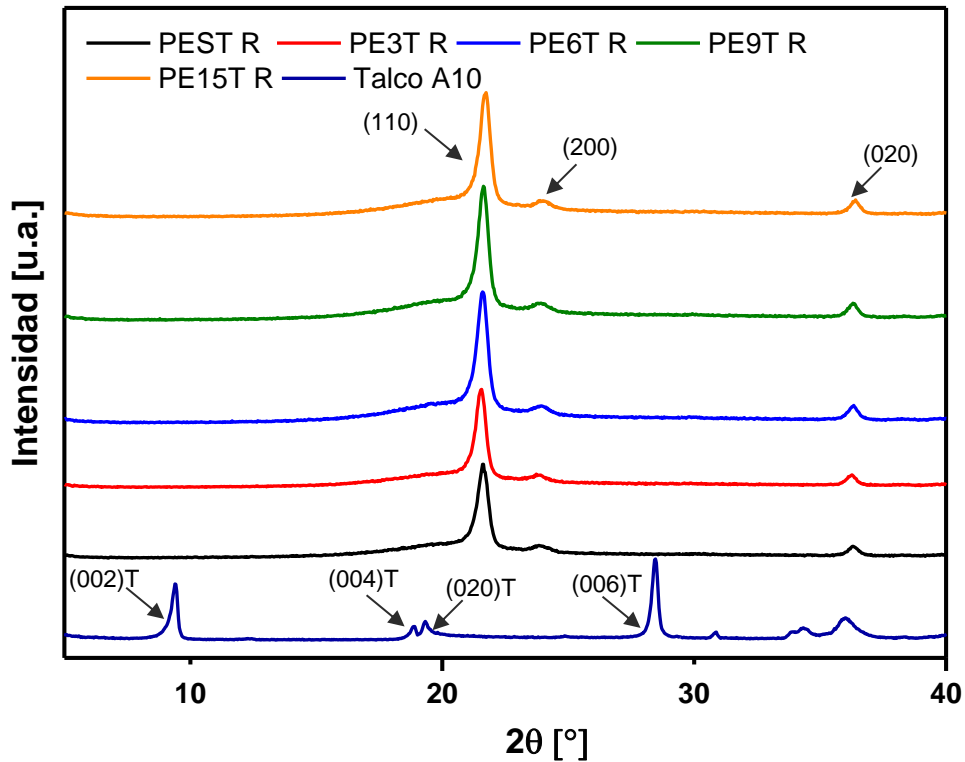


Figura 6.10 Difractograma superpuesto de las películas modificadas superficialmente con una temperatura de extrusión de 234°C (analizadas del lado sin modificar) y del talco utilizado.

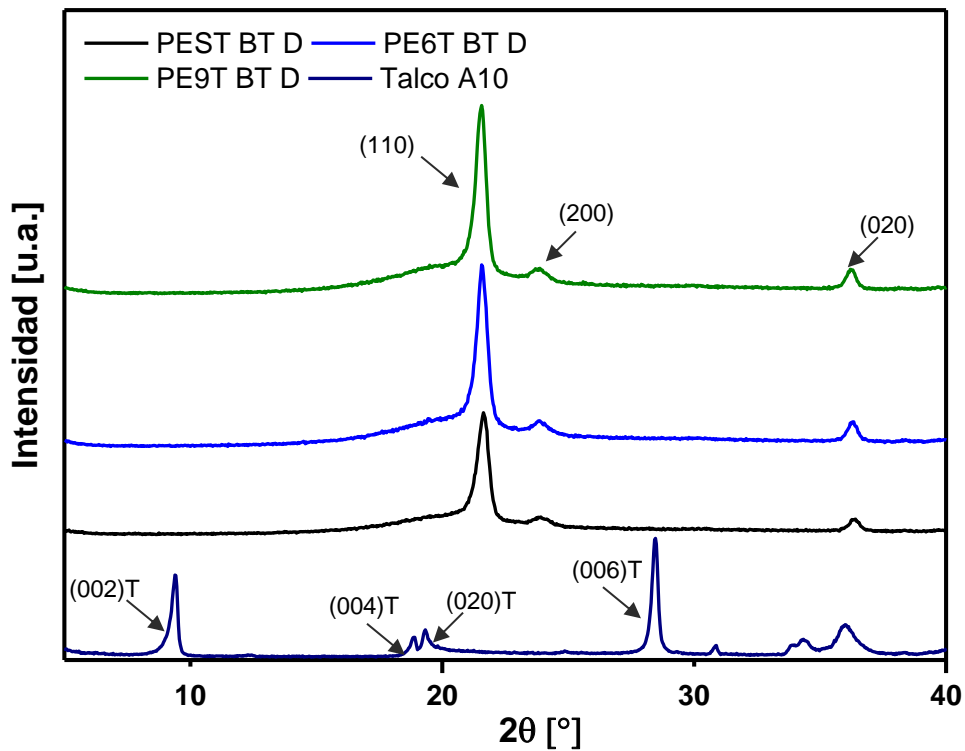


Figura 6.11 Difractograma superpuesto de las películas modificadas superficialmente a baja temperatura (analizadas del lado modificado) y del talco utilizado.

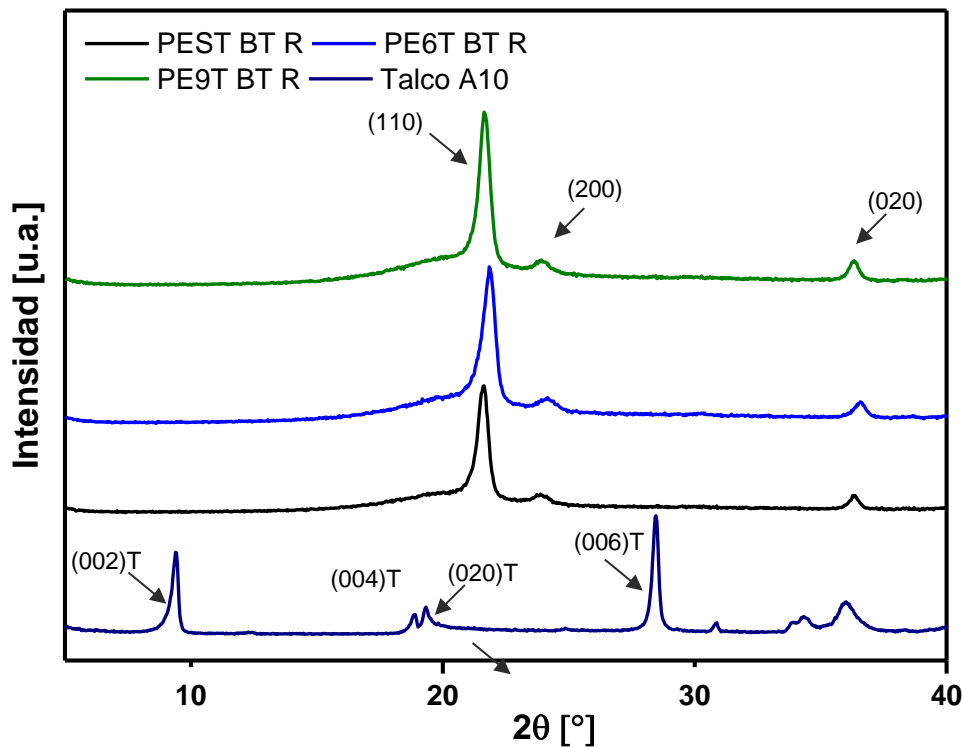


Figura 6.12 Difractograma superpuesto de las películas modificadas superficialmente a baja temperatura (analizadas del lado sin modificar) y del talco utilizado.

En primer lugar, al analizar el difractograma del talco, se evidencian sus picos característicos correspondientes a los planos basales (002), (004) y (006) [Ferrage y col., 2002]. En lo que respecta a las películas sin modificar, sin importar la temperatura de extrusión empleada en el proceso de soplado, éstas exhiben tres picos bien definidos, con una banda ancha asociada a la fracción de fase amorfa. Al igual que lo discutido en el **Capítulo 5**, estos picos son característicos de la fase ortorrómbica y se deben a las difracciones de los planos (110), (200) y (020) propias de los dos polietilenos presentes en la mezcla [Aggarwal y Tilley, 1955; Yuana y col., 2008; Alonso y col., 2014]. Por otro lado, en los difractogramas correspondientes a películas modificadas, es posible visualizar los tres picos característicos del PE, pero no los del talco, lo cual se debe a las bajas dosificaciones de partículas empleadas para llevar a cabo la modificación. Cabe destacar que este comportamiento se observa para todas las películas analizadas, independientemente de la temperatura de extrusión empleada, la región analizada o la dosificación de talco.

Por otra parte, al comparar los difractogramas correspondientes a una misma temperatura de extrusión, del lado modificado, se puede ver notar que existe un leve incremento en el pico correspondiente al plano (110) del polietileno al aumentar la dosificación de talco, denotando indirectamente la presencia de las partículas. Esto es esperable debido a que este filosilicato actúa como núcleo para la cristalización del polímero. Según lo reportado por Murthy y sus colaboradores, el PE presenta una orientación preferencial en presencia de talco. Estos autores, observaron que el plano (110) de PE es paralelo al plano (001) del talco. Tal orientación de los planos cristalográficos puede explicarse probablemente por la fuerza mecánica sobre las cadenas poliméricas en la interface talco-polímero y por la relación epitaxial que existe entre ambos. En tal sentido, los estudios realizados por Murthy sugieren que las cadenas poliméricas podrían situarse sobre planos basales del talco, de manera que los planos (110) del PE resultan paralelos a los planos (00h) de este filosilicato, mientras que los planos (001) del polímero son paralelos a los planos (100), (110) o (1T0) de la partícula [Murthy y col., 1986]. Por otra parte, Rybniker [Rybniker, 1981] por medio de la observación de micrografías SEM de superficies fracturadas de películas delgadas, ha demostrado que el PE cristalizado se expande axialmente sobre los planos basales de silicatos laminares, formando un sistema de laminillas paralelas, orientado perpendicularmente a los planos basales del sustrato y creciendo sobre la superficie del mismo. Esto confirma la orientación observada experimentalmente de los planos (110) de las películas de polietileno en presencia de las partículas, para las dos superficies analizadas (D y R) y temperaturas de extrusión empleadas [Murthy y col., 1986].

El la **Figura 6.13** se presentan de manera comparativa los difractogramas correspondientes a las películas sin modificar y a las que se soplaron con una dosificación de talco de 15g/min. Esta comparación se planteó a fin de evidenciar que los resultados obtenidos por DRX no se confinan únicamente a la cristalinidad superficial de las películas, sino que, debido al bajo espesor de las mismas, el haz ha atravesado la muestra. Esto puede verse claramente en la **Figura 6.13**, ya que las intensidades de los picos resultan muy similares de ambos lados de la película, lo que indicaría que el haz ha atravesado la muestra y por lo tanto la información obtenida no es superficial. Si bien en la figura sólo se presentan los difractogramas correspondientes a PEST y PE15T (ambos lados), este comportamiento fue observado para todas las películas analizadas, indistintamente de la condición de procesamiento. Como puede verse en la **Figura 6.13**

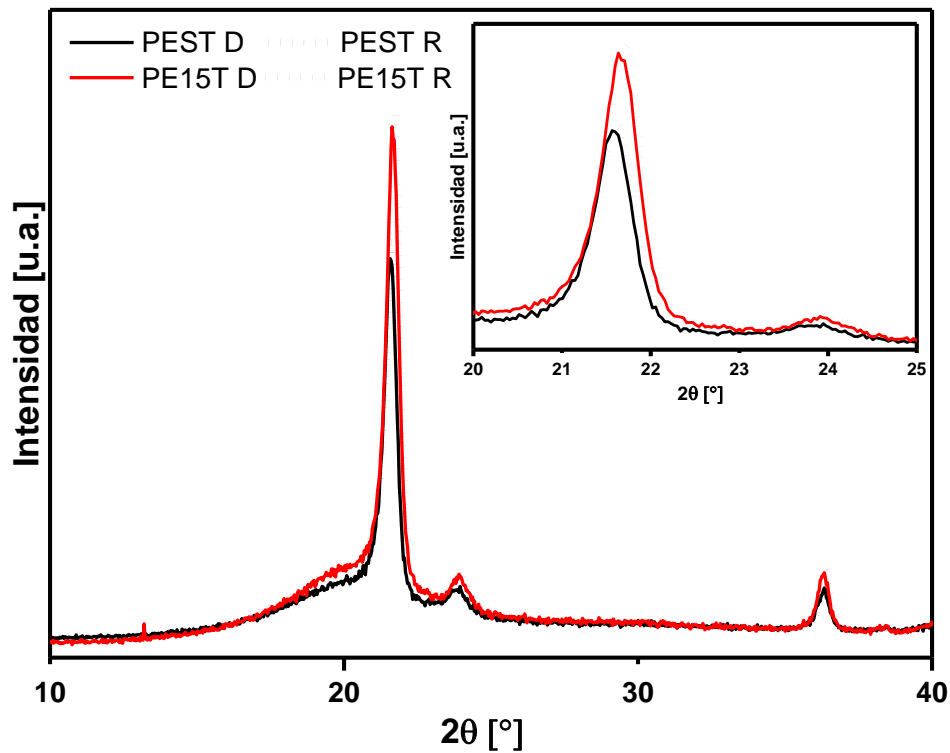


Figura 6.13 Diffractograma de las películas PEST y PE15T, analizadas del lado modificado (D) y del lado sin modificar (R).

esto sucede incluso para la película soplada con una dosificación de talco de 15 g/min, para la cual la presencia de talco fue corroborada indirectamente por la orientación inducida en el polietileno.

VI.3 Propiedades mecánicas

VI.3.1 Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción según la norma ASTM D882 se realizaron para verificar la posible variación en las propiedades mecánicas de las películas por efecto de la modificación superficial. Se analizaron variaciones del módulo elástico, tensión de fluencia, resistencia mecánica y elongación a la rotura (%). Cabe destacar que, en todos los casos, las muestras se cortaron y ubicaron en la máquina INSTRON universal con el sentido de soplado paralelo a la dirección de la fuerza aplicada.

En la **Figura 6.14** se muestran las curvas tensión-deformación más representativas de los ensayos de tracción de las películas sopladas con una temperatura de extrusión de 234°C, con diferentes dosificaciones de talco. En tanto que en la **Tabla 6.6** se presentan los valores promedios y sus correspondientes desviaciones estándar de las propiedades de interés: módulo elástico (E), tensión de fluencia (σ_y), resistencia a la tracción (σ_u) y elongación a la rotura porcentual ($\epsilon_{rotura}\%$); junto con los espesores (e) medidos para cada tipo de película analizada.

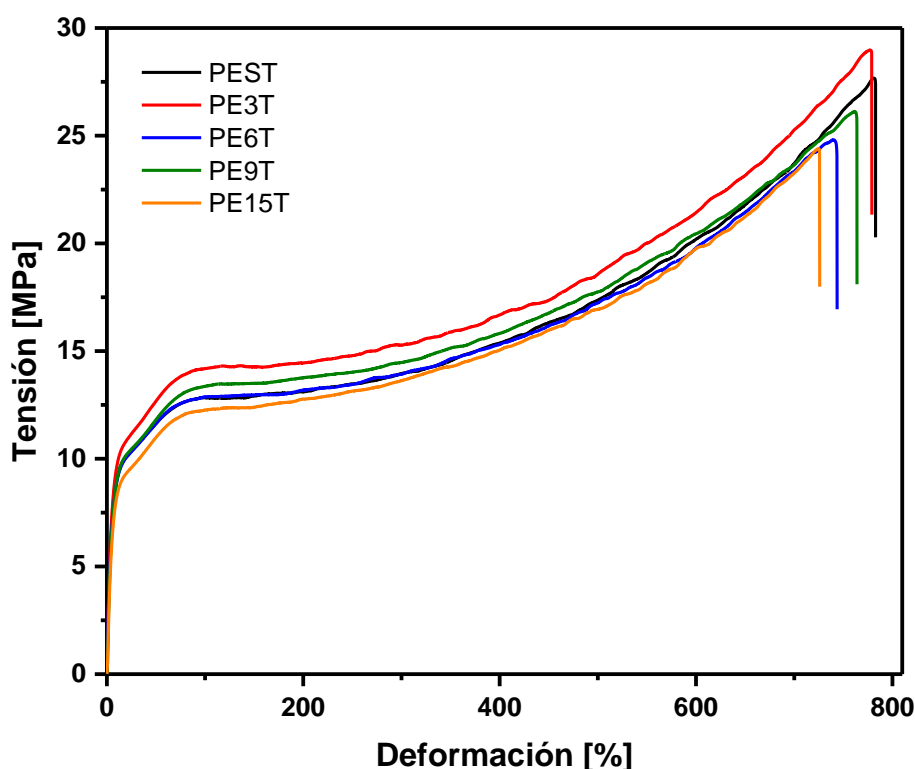


Figura 6.14 Curvas tensión-deformación de las películas modificadas con dosificaciones de talco de 0, 3, 6, 9 y 15 g/min, sopladas con una temperatura de extrusión de 234°C (promedio de 10 mediciones), según norma AST D882.

Tabla 6.6 Propiedades mecánicas de las películas modificadas sopladas a 234°C (promedio de 10 mediciones), según norma ASTM D882.

Propiedad	PEST	PE3T	PE6T	PE9T	PE15T
e [μm]	67 \pm 1,9	72,3 \pm 2,3	68,8 \pm 1,2	74 \pm 4,2	68,4 \pm 2,9
E [MPa]	175,4 \pm 21,5	162,4 \pm 27,2	169,1 \pm 12,1	160,1 \pm 15,8	155,9 \pm 18,5
σ_y [MPa]	10,4 \pm 0,4	10,4 \pm 0,5	10,3 \pm 0,4	10,3 \pm 0,4	9,3 \pm 0,5
σ_u [MPa]	28 \pm 1,9	28,9 \pm 3,5	25,8 \pm 2,6	26,4 \pm 1,6	25,5 \pm 1,7
$\epsilon_{rotura}\%$	773,4 \pm 2	786,5 \pm 59,7	740,2 \pm 52,3	767,2 \pm 15,9	725,8 \pm 38,1

Las curvas mostradas en la **Figura 6.14** presentan formas muy similares entre sí. Las propiedades mecánicas denotan una gran similitud entre ellas con errores muy bajos, lo que evidencia la repetitividad y constancia de las propiedades en distintas zonas de la película. La semejanza en el comportamiento mecánico en general entre las películas modificadas es esperable, debido a las bajas dosificaciones de talco utilizadas. Además, este comportamiento se condice con los resultados obtenidos por DRX y DSC, los cuales demostraron que no existían diferencias importantes relacionadas a la cristalinidad de las películas. Esto implica que el recubrimiento realizado con las partículas minerales no afecta el comportamiento mecánico de las mismas, lo cual cumple con la premisa de esta tesis.

En cuanto a las películas denominadas BT, en la **Figura 6.15** se presentan sus curvas tensión-deformación, mientras que los valores de las propiedades mecánicas de interés se detallan en la **Tabla 6.7**, considerando el promedio de 10 mediciones, junto con sus respectivas desviaciones estándar.

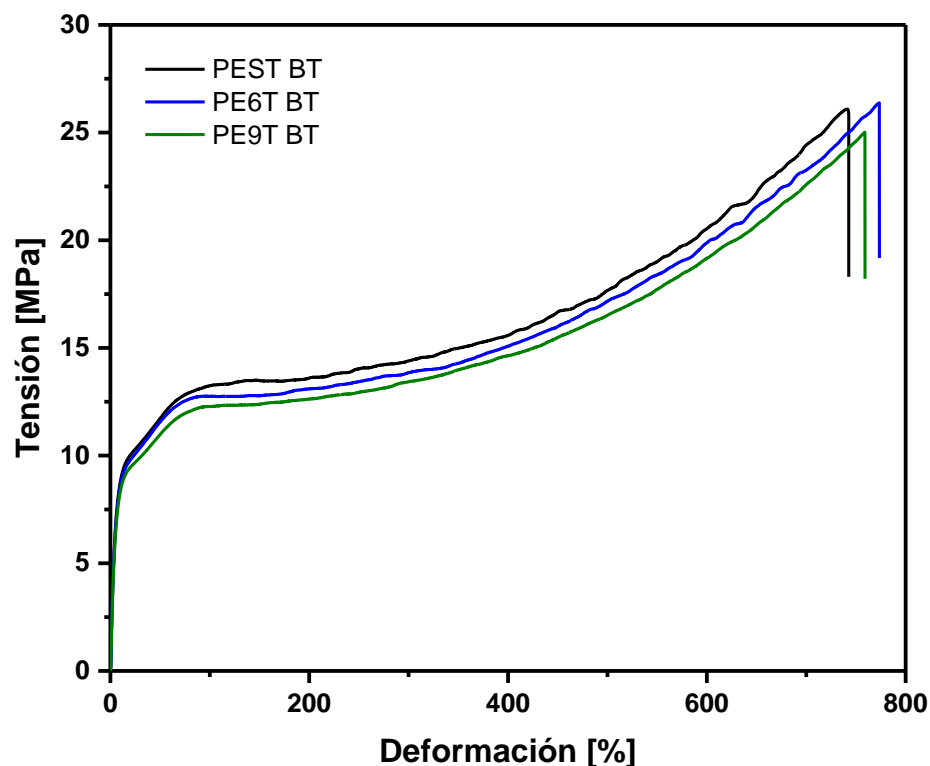


Figura 6.15 Curvas tensión-deformación de las películas modificadas con dosificaciones de talco de 0, 6 y 9 g/min sopladas con una temperatura de extrusión de 220°C, según norma ASTM D882.

Tabla 6.7 Propiedades mecánicas de las películas modificadas sopladas a 234 °C (promedio de 10 valores).

Propiedad	PEST BT	PE6T BT	PE9T BT
e [μm]	67 \pm 2,7	71,1 \pm 1,6	69,6 \pm 1,5
E [MPa]	170,8 \pm 23,4	172,4 \pm 16,8	164,1 \pm 10,6
σ_y [MPa]	10,1 \pm 0,3	9,5 \pm 0,4	9,3 \pm 0,4
σ_u [MPa]	25,4 \pm 2,8	26,2 \pm 1,2	25,4 \pm 2,5
ϵ_{rotuta} %	724,1 \pm 40,5	761,4 \pm 15,9	745,5 \pm 58,7

Los valores de las propiedades mecánicas reportados en la **Tabla 6.7**, evidencian nuevamente que, independientemente de la dosificación de partículas y de la temperatura de extrusión, son muy similares. Esto se condice con el comportamiento mecánico presentado en la **Figura 6.15**, debido a que las curvas tensión-deformación que se incluyen en la misma resultan ser altamente similares entre sí.

Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos para las dos temperaturas de extrusión utilizadas, se pone de manifiesto que las mismas no alteran el comportamiento mecánico de las películas, lo cual es esperable debido a lo evidenciado por DRX y DSC.

VI.3.2 Coefficiente de fricción

El coeficiente de fricción (COF) está relacionado con las propiedades de deslizamiento de las películas poliméricas, las cuales son de gran interés en las aplicaciones de envasado. Por tal motivo, conocer como varía esta propiedad con la presencia de talco y la modificación de la temperatura de extrusión, es importante. En tal sentido, se llevaron a cabo mediciones de COF según la norma ASTM D1894 para todas las películas elaboradas con el nuevo sistema de soplado, considerando las diferentes dosificaciones de talco y las dos temperaturas de extrusión utilizadas. Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos mecánicos universal INSTRON, acoplando un dispositivo específico para tal fin. Un esquema del sistema utilizado para realizar las mediciones se muestra en la **Figura 6.16**.

Por cada medición realizada, se cortaron dos trozos de película, uno para cubrir la superficie de la base por la cual circula la pesa, y la otra para cubrir en área superficial de dicho dispositivo. Es importante mencionar, que las muestras fueron cortadas en el sentido del soplado, y ubicadas de forma paralela entre sí cubriendo las superficies anteriormente mencionadas.

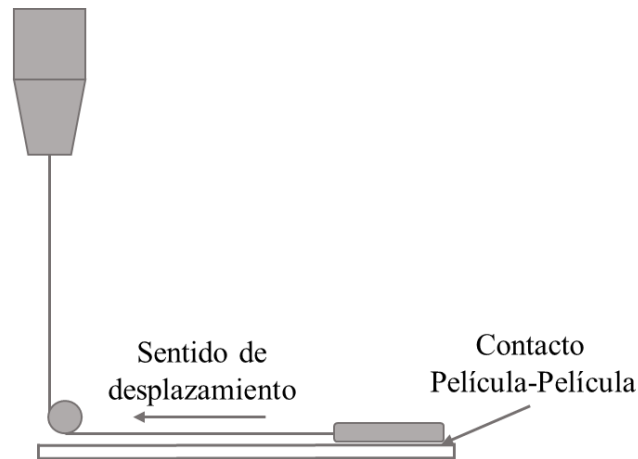


Figura 6.16 Esquema del sistema utilizado para realizar las medidas de COF de las películas.

A partir de los ensayos realizados, se calcularon los coeficientes de fricción estático y dinámico. El primero, relaciona la fuerza necesaria para que un bloque empiece a deslizarse y la fuerza normal; mientras que el segundo vincula la fuerza de rozamiento que actúa sobre un bloque que se desliza con la fuerza normal al mismo. Con el objetivo de hacer un análisis comparativo, los resultados de ambos coeficientes se presentan normalizados respecto del valor correspondiente a la película sin modificar, considerada como “blanco de comparación”. En primer lugar, se presentan en la **Figura 6.17** los resultados obtenidos para las películas sopladas con una temperatura de extrusión de 234°C, con sus respectivas desviaciones estándar.

Los resultados presentados en la **Figura 6.17**, muestran que las películas sopladas con dosificación de talco de 3 y 6 g/min no presentan diferencias considerables (si el error asociado a las mediciones es tenido en cuenta) respecto del blanco de comparación, exhibiendo valores levemente inferiores que este. En el caso de la película formulada utilizando 9 g/min de partículas, se observa un importante incremento de ambos coeficientes. Esto puede deberse a la mayor presencia de partículas de talco en la superficie de la película, las cuales actúan como rugosidades en la misma, incrementando el rozamiento. En cambio cuando se analiza la película correspondiente a una dosificación de 15 g/min, puede notarse que los valores vuelven a caer y se ubican cercanos a la de las películas sin modificar, presentando incluso una marcada disminución en el coeficiente de rozamiento dinámico. En este caso, la gran cantidad de partículas distribuidas homogéneamente en la superficie polimérica, actuaría como “lubricante”, disminuyendo las fuerzas de rozamiento debido a la capacidad de exfoliación que posee el talco.

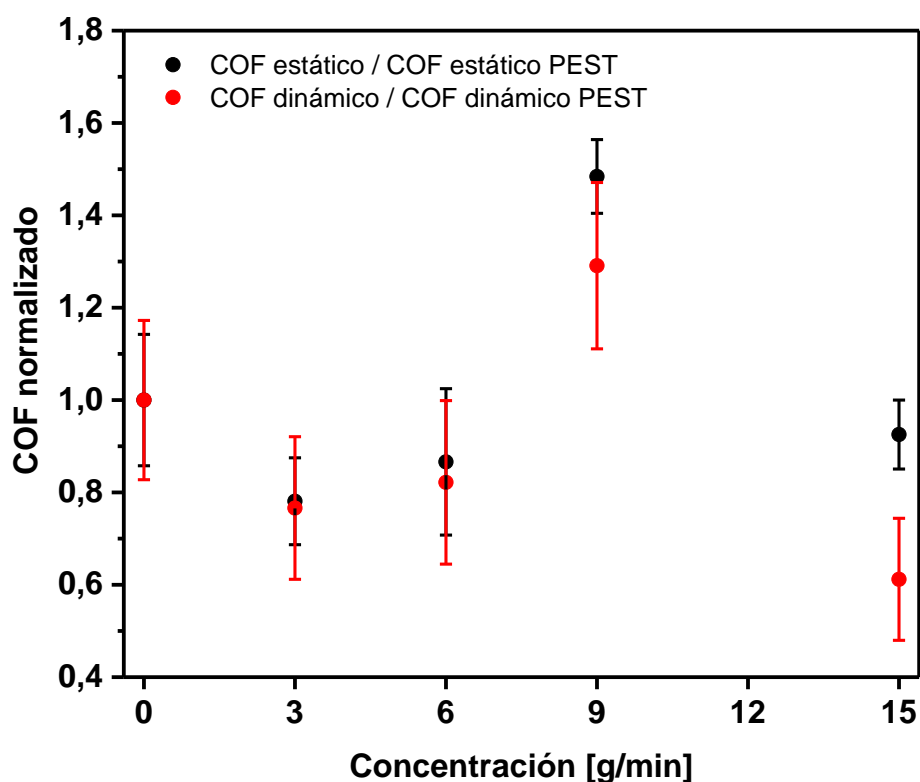


Figura 6.17 Valores de COF estático y dinámico para las películas sopladadas con una temperatura de extrusión de 234°C, medidos según norma ASTM D1894.

Un análisis de idénticas características se realizó sobre las películas sopladadas empleando una temperatura de extrusión de 220°C. En este caso, se utilizaron los valores de COF correspondientes a la película PEST BT, como referencias para llevar a cabo la normalización y poder analizar únicamente el efecto de las partículas de talco. Estos resultados, junto con las desviaciones estándar asociadas a cada uno, se muestran en la **Figura 6.18**.

Al comparar los valores de coeficiente de fricción, tanto estático como dinámico, para las películas denominadas BT respecto de los correspondientes a PEST BT, se observa que los mismos resultan ser muy similares, si el error asociado a estas mediciones es tenido en cuenta. Por otro lado, al contrastar este comportamiento, con el observado para las películas sopladadas con una temperatura de extrusión de 234 °C, puede verse una importante diferencia respecto de la dosificación de 9 g/min. Esto puede atribuirse a una posible delaminación diferencial del talco en la superficie polimérica. Si bien este fenómeno se produce para todas las dosificaciones de talco, en el caso de 3 y 6 g/min, la baja cantidad de partículas hace que no sea tan evidente. En cambio cuando se utiliza una dosificación de 9 g/min, pequeñas diferencias en el proceso de exfoliación del talco,

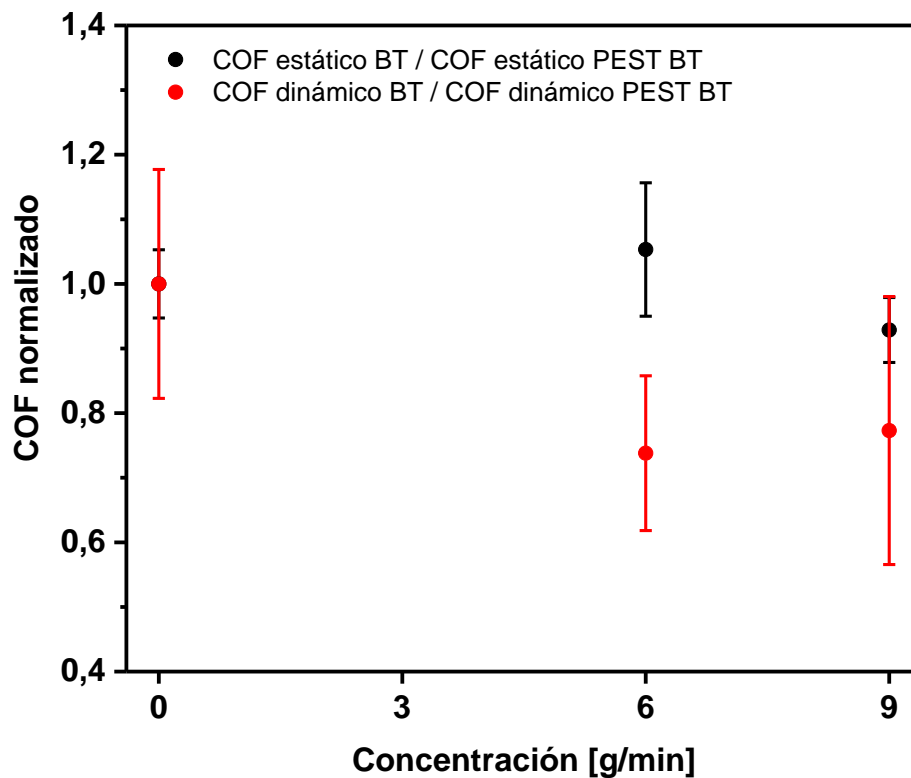


Figura 6.18 Valores de COF estático y dinámico para las películas sopladas con una temperatura de extrusión de 220°C, medidos según norma ASTM D1894.

llevan a discrepancias en medidas tan sensible como las de COF, altamente dependiente de la uniformidad de las superficies involucradas.

Por último, para analizar la influencia de la temperatura de extrusión, se comparan los valores de COF obtenidos para cada película a ambas temperaturas. En tal sentido, en la **Figura 6.19** se presenta la relación existente entre los valores obtenidos para las películas denominadas BT respecto del correspondiente a aquellas sopladas a 234°C.

Al comparar las variaciones de los coeficientes de fricción con respecto a la temperatura, no es posible encontrar una tendencia clara. Esto puede deberse a la alta sensibilidad de las mediciones y las condiciones del recubrimiento.

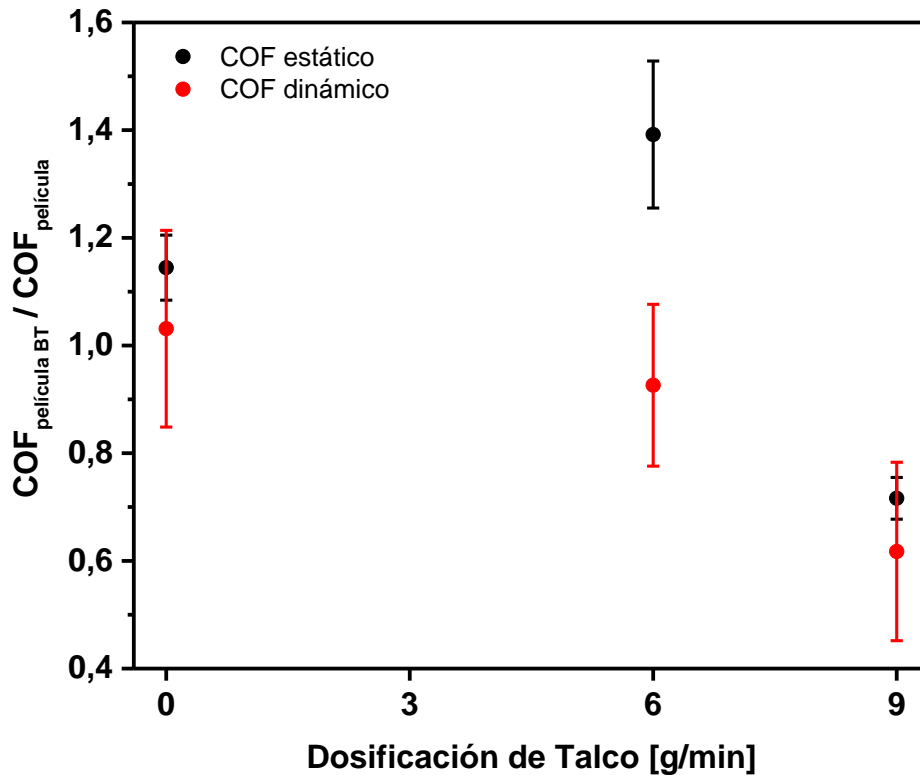


Figura 6.19 Relación existente entre los valores de COF, estático y dinámico, obtenidos para las películas denominadas BT respecto del correspondiente a aquellas sopladas a 234°C, medidos según norma ASTM D1894.

VI.4 Consideraciones Finales

En este capítulo se prueba fehacientemente que con el sistema de modificación diseñado y construido durante esta tesis se consigue modificar superficialmente las películas de polietileno durante el soplado y a velocidades de proceso reales a escala semi-industrial. En tal sentido, se modificaron películas con distinta cantidad de partículas en superficie variando la dosificación de talco en el sistema de soplado. En todos los casos las películas mantuvieron sus propiedades mecánicas y el sistema conservó su carácter inocuo para el ambiente, debido a que las partículas no salen de él en el rango de dosificaciones usado. Por lo tanto, con estos resultados se cumple la primera parte del objetivo de esta tesis.

Capítulo VII

Análisis de la Capacidad de Absorción y Liberación de Agentes Activos de las Películas Modificadas

Resumen

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos durante el análisis de la capacidad de las películas modificadas de ser impregnadas y de liberar diferentes agentes activos. Se analiza comparativamente la influencia de la cantidad de talco sobre las propiedades de absorción y de liberación de las películas modificadas y sin modificar. Se trabajó con tres agentes activos: limoneno, carvacrol y citronella. Además, se estudia la interacción de cada uno ellos con la superficie de las películas mediante observación directa de la “respuesta” a la absorción de los mismos en el tiempo. La liberación se evaluó por análisis sensorial.

El objetivo de esta tesis doctoral es obtener películas plásticas con propiedades mejoradas respecto de la retención y liberación controlada de agentes activos como biocidas y/o repelentes. En tal sentido, se propuso modificar superficialmente películas de polietileno por inclusión de partículas durante su soplado, de modo tal que conserven sus propiedades mecánicas. Se diseñó y construyó el dispositivo que permitió la modificación y se probó que las películas conservan las propiedades mecánicas. En este capítulo se muestran los resultados de absorción y liberación de agentes activos, probados a nivel laboratorio. Inicialmente se presenta y discuten las razones para la selección de los agentes activos, luego se analiza comparativamente su impregnación en las películas y por último se estudia la liberación de los mismos por análisis sensorial, previa explicación de la metodología de estudio.

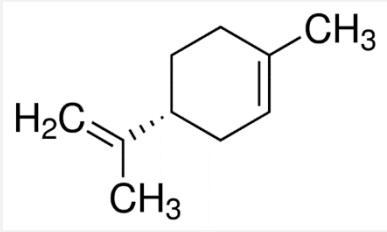
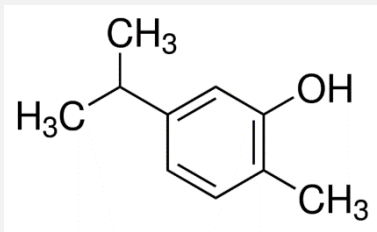
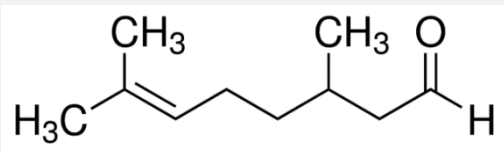
VII.1 Selección de agentes activos

La selección de los agentes a impregnar se llevó a cabo considerando su inocuidad y el tipo de actividad con el objetivo de efectuar análisis sensoriales con humanos, pero sin perder la capacidad biocida y/o repelente de los mismos. En tal sentido, además de su uso generalizado como material aromatizante [Attokaran, 2011], los aceites esenciales representan una alternativa "verde" para incluir este tipo de actividades en los campos nutricional, farmacéutico y agrícola. Los aceites esenciales son mezclas complejas de compuestos orgánicos volátiles producidos como metabolitos secundarios por las plantas; están constituidos por hidrocarburos (terpenos y sesquiterpenos) y compuestos oxigenados (alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, lactonas, fenoles y éteres fenólicos) [Guenther, 1972]. Su composición puede variar considerablemente entre especies de plantas aromáticas y variedades, y dentro de la misma variedad por diferente área geográfica [Zygodlo y Juliani, 2003]. Estos líquidos aceitosos aromáticos obtenidos a partir de materiales vegetales (flores, capullos, semillas, hojas, ramas, corteza, hierbas, madera, frutos y raíces) son, con frecuencia, responsables del olor distintivo de las plantas y presentan propiedades antimicrobianas, antivirales, nematocidas, antifúngicas, insecticidas y repelentes [Akhtar y Mahmood, 1994; Dorman y Deans, 2000; Zygodlo y Juliani, 2000; Papachristos y col., 2004; Cavanagh, 2007; Podsedek y col., 2009; Adorjan y Buchbauer, 2010; Dandlen y col., 2010; Ntalli y col., 2010; Lang y Buchbauer, 2012; Wong y col., 2005]. Además, es posible encontrar en la literatura trabajos que reportan su posible utilización como antioxidantes y conservantes en los alimentos [Burt,

2004; Lanciotti y col., 2004; Fisher y Phillips, 2008; Tiwari y col., 2009] o incluso para ser incorporados al material del envase de productos alimenticios [Kuorwel y col., 2011]. Es importante tener en cuenta que los aceites esenciales han sido calificados como “Generalmente Reconocido como Seguro” (GRAS), por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (US Food and Drug Administration) [Trongtokit y col., 2005].

Para el desarrollo de las experiencias de absorción y liberación de agentes activos en esta tesis se seleccionaron: aceite esencial de limón, citronella y carvacrol. El aceite esencial de limón, obtenido del material vegetal de las plantas de limón, es uno de los más utilizados y de gran producción en Argentina, siendo este país uno de los mayores productores de ese aceite a nivel mundial, alcanzando las 4,561 toneladas en 2015 [Ministerio de Argoindustria, 2016]. Este aceite contiene un alto porcentaje de limoneno en su composición [Staroscik y Wilson, 1982], compuesto del que ha sido reportada su actividad insecticida, repelente y antimicrobiana [Ibrahim y col., 2001; Nerio y col., 2010; Burt, 2004]. En cuanto al carvacrol, es un fenol monoterpénico predominante que se produce en plantas aromáticas y en muchos aceites esenciales de la familia Labiatae, incluyendo especies de *Origanum*, *Satureja*, *Thymbra*, *Thymus* y *Corydothymus* [Nostro y col., 2012]. Este compuesto ha sido calificado como GRAS [CFSAN; 2006; Comisión de las Comunidades Europeas, 1999] y se utiliza como agente aromatizante en dulces, bebidas y chicles [Fenaroli, 2002]. Además, se ha encontrado que el carvacrol posee propiedades antifúngicas, insecticidas, antioxidantes y repelentes [Vargas y col., 2009; Persico y col., 2009; Toloza y col., 2006; Nerio y col., 2010]. Se han reportado muy buenos resultados en su actividad antifúngica frente a *Aspergillus niger* [Boudinne y col., 2012; Daouk y col., 1995; Kalemba y Kunicka, 2003] y especialmente en granos [Paster y col., 1995]. El tercer agente activo seleccionado para los ensayos es la citronella, comúnmente conocida por sus propiedades repelentes a los insectos [Katz y col., 2008; Nerio, 2010], además de tener un efecto inhibitorio sobre la biodegradación y contaminación por hongos durante el almacenamiento [De Billerbeck, y col., 2001; Prabuseenivasan y col., 2006]. En la **Tabla 7.1** se muestran las especificaciones de los agentes activos utilizados y su fórmula química.

Tabla 7.1 Especificaciones de los agentes activos utilizados y su fórmula química.

Agente activo	Especificaciones
<p data-bbox="448 297 730 327">Aceite Esencial de Limón</p>  <p data-bbox="352 568 826 629"><i>Limoneno: principal componente del aceite esencial de limón</i></p>	<p data-bbox="879 416 1326 477">Obtenido por prensado en frío de limones de Tucumán, Argentina.</p> <p data-bbox="999 483 1206 512">Limoneno 67,83 %</p>
<p data-bbox="536 647 644 676">Carvacrol</p> 	<p data-bbox="1023 748 1182 777">Sigma Aldrich</p> <p data-bbox="1031 784 1174 813">Pureza: 98%</p>
<p data-bbox="536 931 644 960">Citronella</p>  <p data-bbox="376 1128 802 1189"><i>Citronellal: principal componente de la citronella</i></p>	<p data-bbox="951 1028 1254 1057">El Alquimista Fragancias</p> <p data-bbox="951 1064 1254 1093">Producto de venta comercial</p>

VII.2 Metodología de impregnación de las películas

Para evaluar la impregnación, retención y liberación de los agentes activos por parte de las películas sopladas, se emplearon películas sin modificar (0 g/min – PEST) y dos tipos de películas modificadas, la soplada con mayor dosificación de talco (15 g/min – PE15T) y una preparada en el laboratorio siguiendo la metodología descrita en el **Capítulo 4**, utilizando talco en exceso (PE – T). En tal sentido, se prepararon películas modificadas a partir de la película soplada sin modificar que contiene 70% de Dowlex™ TG2085B y 30% de Dow LDPE 203M con una nube de hasta 2g de talco A10. Cabe destacar que de esta manera todas las películas tienen la misma composición de polietileno pero diferente cantidad de partículas en superficie.

Para realizar los ensayos y con el fin de garantizar igual área superficial, se cortaron cuatro muestras rectangulares de 5 cm ancho x 8 cm de largo de cada una de las

películas, una para impregnar con cada agente y una cuarta para ser utilizada como blanco de comparación. Cada una de éstas se soportó sobre un portamuestra de vidrio para luego ser colocadas en cajas acrílicas transparentes con tapa, debidamente nomencladas con letras seleccionadas al azar.

Para el proceso de impregnación, se utilizó la técnica de pulverizado, con la intención de imitar las condiciones de aplicabilidad de productos en el campo, donde generalmente se hace por fumigación. En tal sentido, cada muestra fue pulverizada de la misma forma, a igual distancia (15 cm) y con idéntica cantidad de producto, con cada uno de los tres agentes activos seleccionados hasta lograr una capa de agente pareja sobre la superficie de la película. Cabe destacar que para realizar la impregnación, las muestras fueron retiradas de las cajas contenedores quedando únicamente soportadas en el portamuestras de vidrio.

Una vez impregnadas, cada muestra se colocó en el interior de la caja contenedora (sin la tapa) y se ubicaron en una campana de laboratorio con baja velocidad de extracción, a temperatura y humedad relativa constante, con el objetivo de simular condiciones reales y de evitar la saturación del aire circundante. Además, para evitar la contaminación cruzada de agentes entre las diferentes muestras, se llevó a cabo sobre la campana de laboratorio una pequeña modificación, creando canales específicos para cada una de ellas. Por lo tanto, por medio de placas divisorias (de igual ancho y profundidad que la campana), se dividió la misma en compartimentos, dentro de los cuales se ubicó cada una de las muestras impregnadas.

VII. 3 Evaluación sensorial de la liberación de agentes activos

Se seleccionó esta técnica dado que es la más precisa para detectar aromas aún en muy pequeña concentración. Es importante destacar que no existen aún narices automáticas con sensibilidad equivalente a la humana, todas son menores. Por otra parte, con respecto a los agentes repelentes, si el olfato humano lo detecta, sin lugar a dudas lo hará el animal, dado que este sentido está mucho menos desarrollado en las personas y por lo tanto es inferior al de numerosas especies animales.

Antecedentes y descripción del análisis sensorial

La evaluación sensorial data de los comienzos de la humanidad, dado que el hombre y los animales elegían sus alimentos en función de sus sentidos, buscando una alimentación agradable y estable. Como ciencia, el Análisis Sensorial es relativamente nuevo, permite obtener datos objetivos y cuantificables de las características de un producto evaluadas a través de los sentidos. El Instituto de Alimentos de EE. UU. (IFT), define la evaluación sensorial como “la disciplina científica utilizada para evocar, medir, analizar e interpretar las reacciones a aquellas características de alimentos y otras sustancias, que son percibidas por los sentidos de la vista, olfato, gusto, tacto y oído” [Stone y Sidel, 2004].

En lo que respecta al olfato, este sentido alojado en la nariz permite detectar la presencia de sustancias gaseosas. En el ser humano es un sentido muy rudimentario en comparación con el de algunos animales. Los quimiorreceptores del olfato se hallan en la pituitaria amarilla, que ocupa la parte superior de las fosas nasales, mientras que la parte inferior se halla recubierta por la pituitaria roja, una mucosa con numerosos vasos sanguíneos que calientan el aire inspirado. En la pituitaria amarilla o membrana olfatoria se distinguen tres capas de células: las células de sostén, las olfatorias y las basales. Las olfatorias son células nerviosas receptoras de los estímulos químicos provocados por los vapores. En la pituitaria amarilla también se hallan las glándulas mucosas de Bowman, que segregan un líquido que mantiene húmedo y limpio el epitelio olfatorio. Para estimular las células olfatorias es necesario que las sustancias sean volátiles, es decir, han de desprender vapores que puedan penetrar por las fosas nasales, y que sean solubles en agua para que se disuelvan en la mucosa y lleguen a las células olfatorias. Estas transmiten un impulso nervioso al bulbo olfatorio y, de este, a los centros olfatorios de la corteza cerebral, que es donde se aprecia e interpreta la sensación. Tras un largo período percibiendo una misma sustancia, las células olfatorias llegan a fatigarse: dejan de emitir impulsos nerviosos respecto a ella, pero siguen detectando todos los demás olores. Los atributos que se perciben con el sentido del olfato son el olor y el aroma, el primer atributo tiene que ver con el producido por los alimentos por la volatilización de sustancias que se esparcen por el aire llegando hasta la nariz y el segundo consiste en la percepción de sustancias aromáticas de un alimento después de colocarlo en la boca. Al igual que el sentido de la vista las sensaciones percibidas pueden ser agradables o desagradables, de

acuerdo con las experiencias del individuo. En particular el olor, es la percepción por medio de la nariz de sustancias volátiles [Anzaldúa Morales, 1994], cuya característica es la intensidad o potencia. Además, la relación entre el tiempo y el olor es muy importante, ya que este es una propiedad sensorial que presenta dos atributos contradictorios entre sí. Por un lado, la persistencia, o sea, que aún después de haberse retirado la sustancia olorosa, la persona continúa percibiendo el olor. Por otro, una característica que tiene que ver con la mente, ya que las personas se acostumbran a los olores después de un cierto tiempo, lo cual puede impedir la percepción de otros atributos [Da Silva Boavida, 2001].

Metodología de la evaluación

Para llevar a cabo la evaluación se conformó un panel de evaluadores compuesto por 10 personas seleccionadas al azar sin experiencia previa en ningún tipo de evaluación sensorial. Como condiciones para la selección, se hizo hincapié en la edad (entre 20 y 35 años) y ser no fumadores, para asegurar buenas condiciones de olfato. En cuanto al sexo, el panel fue constituido manteniendo iguales proporciones de cada uno.

Previo a la evaluación, se entregó a cada evaluador un instructivo detallado, con el fin de poder llevar a cabo un ensayo representativo y objetivo. Dichas condiciones se detallan a continuación:

- No ingerir café u algún alimento/bebida fuerte antes de la evaluación, ya que esto puede influenciar la percepción.
- No tocar las muestras. Las mismas se encontraban colocadas de manera arbitraria sobre un panel de forma accesible.
- Para poder realizar una evaluación más precisa, es necesario que luego de testear cada muestra, se huelga café. El café tiene la virtud de neutralizar la saturación pituitaria, funciona como un “reset” de olores [Sobel, 2006].
- Completar la planilla de evaluación a conciencia. En caso de no poder responder la misma podía completarse con NS/NC (No sabe/No contesta).
- No intercambiar opiniones entre evaluadores, ni antes ni después de realizada su evaluación.

Cada muestra a evaluar fue nombrada con una letra al azar, para evitar cualquier tipo de suposición o influencia sobre la percepción del panel y las mismas se dispusieron siguiendo un orden aleatorio sobre la mesa de evaluación. Es conveniente mencionar que, para evitar la saturación del aire circundante, las muestras fueron tapadas y sólo se destaparon en el momento de la evaluación, ventilando la sala entre cada evaluador.

En cuanto a la sala de evaluación, la prueba olfativa debe realizarse en un lugar tranquilo, inodoro, con aire templado y humedad natural. Además, para conseguir una concentración perfecta se requiere paz y soledad. También resulta difícil oler una sustancia en un aire excesivamente frío o seco. Es muy poco probable contar con un lugar como el descrito anteriormente, ya que lo normal es que no sea del todo posible eludir por completo la presencia de olores que impregnan el ambiente hasta un cierto punto. Afortunadamente, esto no interfiere en la experiencia, debido a que los miembros del panel frecuentan el lugar seleccionado, lo que provoca el fenómeno de la adaptación a largo plazo. Esto hace que la persona, no note el olor de fondo estable y uniforme, que se ha convertido en parte habitual de su ambiente de trabajo.

A cada miembro del plantel se le entregó una grilla en la cual se le pedía identificar la muestra a evaluar, indicar si percibía o no algún olor y, en caso de ser posible, debía señalar la intensidad del mismo e identificarlo. Además, se le solicitó que indicara sexo y edad, debido a que la planilla se completó de forma anónima con el objetivo de brindar mayor libertad a cada evaluador. La planilla de evaluación y el instructivo para los evaluadores se adjuntan en el **Anexo II**.

VII.4 Resultados

En primer lugar, se presenta un registro fotográfico de las películas antes, durante y después de finalizada la evaluación. En la **Figura 7.1** se presentan de manera comparativa las imágenes correspondientes a las tres películas impregnadas con aceite esencial de limón, mientras que en la **Figuras 7.2 y 7.3** se muestran las correspondientes a carvacrol y citronella, respectivamente.

A partir de las imágenes presentadas en la **Figura 7.1**, puede verse que las películas no presentan ninguna diferencia con respecto al aceite esencial de limón, sólo pueden apreciarse la modificación del aspecto superficial de las mismas introducida por

el talco. En cambio, al observar las imágenes correspondientes a las películas pulverizadas con carvacrol, puede verse que las correspondientes a PEST y PE15T presentan manchas provocadas por el deslizamiento del agente. Esto se debe a que como el agente activo no pudo absorberse por completo en la superficie de la película, se distribuyó por debajo del porta-muestra de vidrio, entre éste y la caja contenedora, no pudiendo ser eliminado con el correr del tiempo. En cambio, este comportamiento no se observa en las imágenes de la película PE-T, lo cual es esperable, debido a que la misma contiene una mayor cantidad de partículas en superficie. En este caso, se evidencia el carácter absorbente del talco, donde la adsorción del producto orgánico es entendida en términos de enlaces de hidrógeno, interacciones de tipo iónicas y fuerzas de Van der Waals [Casanova y col., 2007].

En lo que respecta a las películas pulverizadas con citronella, en las imágenes puede verse claramente como en las películas PEST y PE15T se produce la formación de gotas en su superficie, presentando mayor cantidad la película sin talco. Esto no ocurre en la película PE-T, la cual presenta más cantidad de material particulado en superficie. Además, es posible observar como la película se vuelve más traslúcida debido a una mayor absorción de aceite. Las partículas de talco tienen dos clases de superficies, basales y de borde, que son las responsables de conferirles un comportamiento anfifílico. La superficie basal presenta un fuerte carácter hidrofóbico impartido por enlaces siloxano (Si-O-Si), mientras que las superficies de los bordes son hidrófilas debido a la presencia de los grupos Si-OH y Mg-OH, que quedan expuestos luego de la molienda del mineral. Sin embargo, la cantidad predominante de superficies basales (> 90% de la superficie total) respecto a los bordes determina el carácter hidrofóbico principal de las partículas de talco [Casanova y col., 2007]. Esta propiedad de superficie favorece una fuerte afinidad entre las moléculas del agente y las partículas de talco. En este sentido, los grupos hidroxilo básicos presentes en la superficie del mineral de talco podrían interactuar con los grupos ácidos de las moléculas de aceite esencial, promoviendo una interacción ácido-base. En tal sentido, se sabe que el talco puro puede absorber aceite entre sus plaquetas, alcanzando una capacidad de absorción de 80 ml/100 g [Koshida y col., 2015]. Este resultado demuestra, al igual que para el caso del carvacrol, que el talco favorece la absorción de estos agentes activos, los cuales se perderían simplemente por acción de la gravedad si los mismos fueran pulverizados sobre un silo bolsa implantado en el campo.

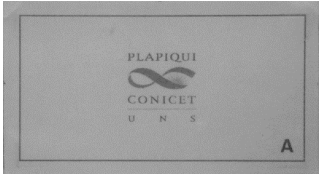
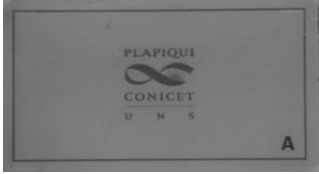

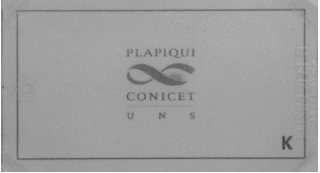
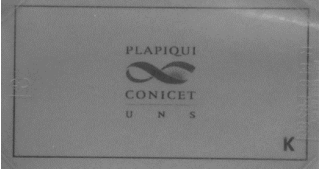


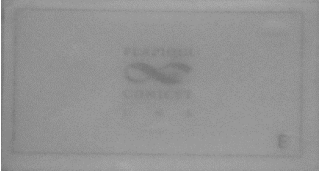

Película	Tiempo		
	Día: 0	Día: 23	Día: 64
PEST	 A	 A	 A
PE15T	 K	 K	 K
PE - T	 E	 E	 E

Figura 7.1 Imágenes de las películas PEST, PE15T y PE-T antes y después de ser impregnadas con aceite esencial de limón.

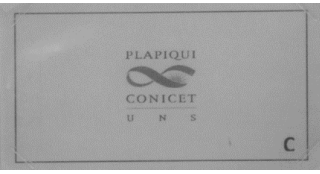
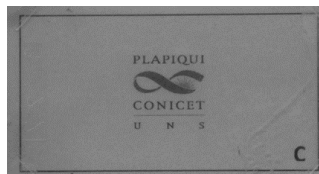
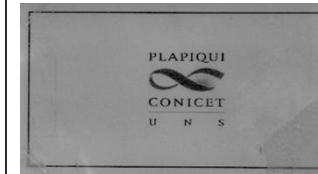
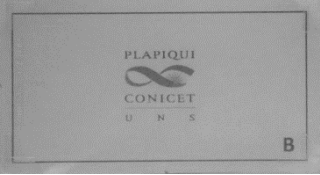
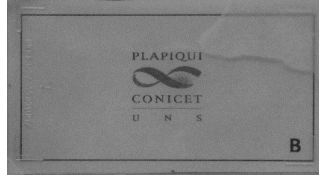
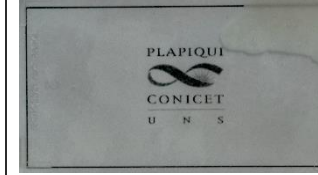

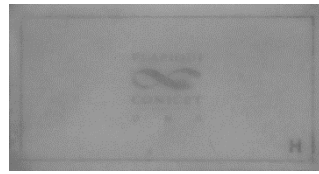

Película	Tiempo		
	Día: 0	Día: 23	Día: 64
PEST	 C	 C	 C
PE15T	 B	 B	 B
PE - T	 H	 H	 H

Figura 7.2 Imágenes de las películas PEST, PE15T y PE-T antes y después de ser impregnadas con carvacrol.

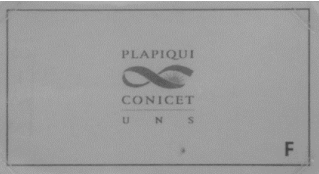
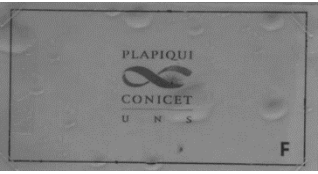

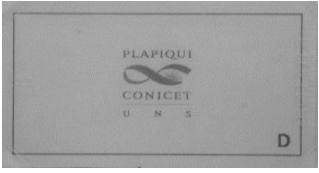
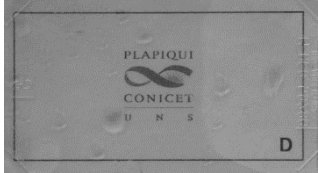



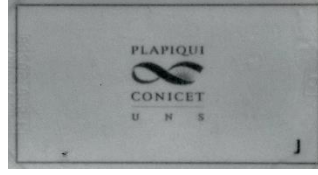
Película	Tiempo		
	Día: 0	Día: 23	Día: 64
PEST			
PE15T			
PE - T			

Figura 7.3 Imágenes de las películas PEST, PE15T y PE-T antes y después de ser impregnadas con citronella.

La formación de gotas sobre las películas de PEST y PE15T que se observan en las imágenes de la **Figura 7.3**, las cuales se visualizaron desde el comienzo de la impregnación. Por tal motivo, se decidió preparar un duplicado para estas películas bajo las mismas condiciones que las primeras. La evaluación sensorial se realizó sobre ambos grupos. Las películas denominadas *originales* se evaluaron con la presencia de las gotas, mientras que, en las películas *duplicado*, las gotas fueron removidas suavemente con un papel tissue antes de cada evaluación. Al comparar los resultados obtenidos por parte de los evaluadores, se notó que siempre se detectaba olor en las películas originales (100% de detección) debido a la presencia de citronella en forma de gotas en la superficie de las mismas. Estos resultados no son representativos ni pueden ser extrapolables a una aplicación real a campo abierto sobre un silo bolsa. En ese caso, las gotas caerían por acción de la gravedad dejando a la película sin ningún tipo de protección contra animales. Por tal motivo, se decidió considerar, para el análisis de resultados, las respuestas de los evaluadores para las películas *duplicado*. Por otra parte, para las películas impregnadas con carvacrol, los resultados obtenidos no resultan representativos para el caso de PEST y PE15T, debido a que como fue posible visualizar en las imágenes de la **Figura 7.2**, parte del agente activo se localizó entre el porta-muestra y la placa contenedora, quedando atrapado y por ende dificultando su liberación. Por esta razón, los valores referidos a este agente activo no se incluyen en las **Figuras 7.4** y **7.5**, donde se presentan los resultados de las evaluaciones a los 23 y 64 días, respectivamente. Sin embargo, en lo que respecta

a la película PE-T, si bien no puede compararse con las anteriores por lo ya mencionado, cabe destacar que la misma presentó a lo largo de todo el tiempo de evaluación un alto valor de detección por parte del panel, lo cual es un resultado altamente promisorio.

En la **Figura 7.4** se muestra el porcentaje de detección del olor de los agentes por parte de los evaluadores luego de transcurridos 23 días desde la atomización con aceite esencial de limón y citronella. A partir de esta figura puede verse que, en el caso del aceite esencial de limón, la presencia de talco incrementa considerablemente su permanencia en tiempo. Esto se debe a las buenas propiedades del talco como absorbente de aceites esenciales, debido a la interacción entre los grupos oxidrilos de las partículas y los grupos ácidos del aceite [Casanova y col., 2007]. Lo mismo ocurre para la citronella, en este caso el incremento no es tan marcado, pero si reportan porcentajes más altos de detección por parte de los evaluadores.

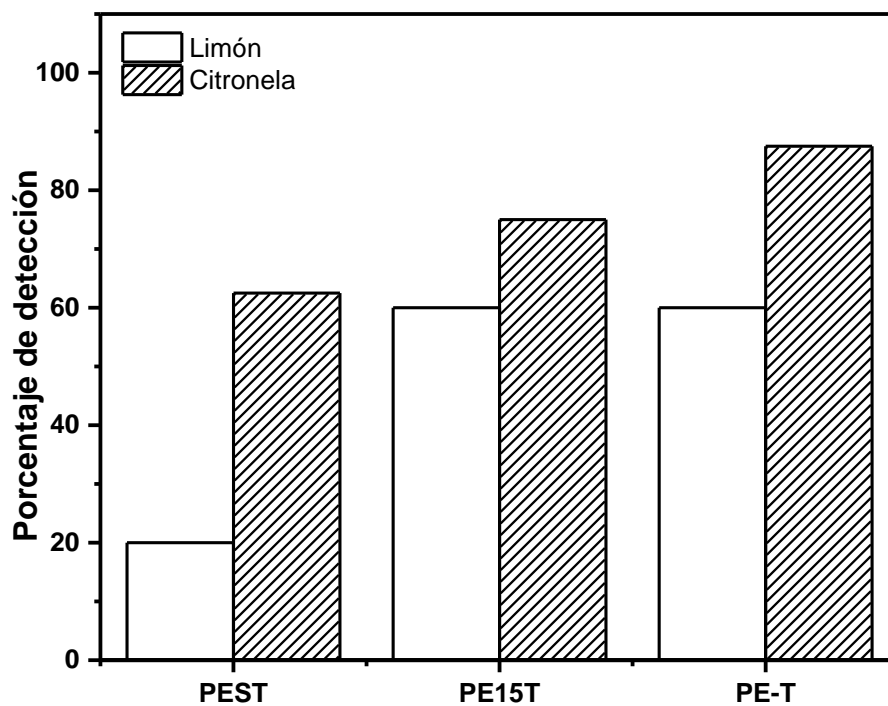


Figura 7.4 Resultados de la evaluación sensorial después de 23 días desde la pulverización de los agentes activos.

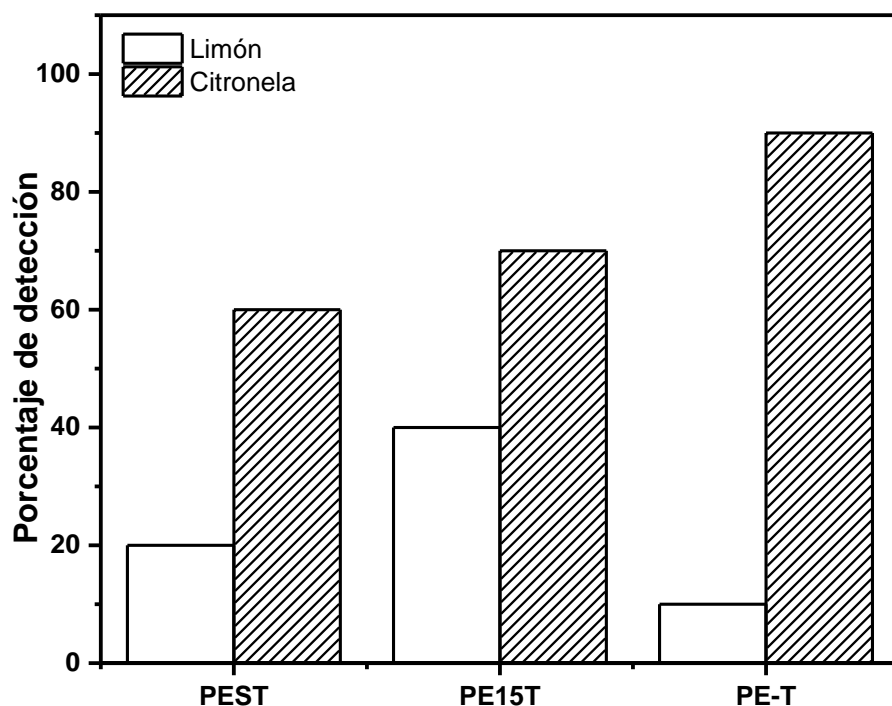


Figura 7.5 Resultados de la evaluación sensorial después de 64 días desde la pulverización de los agentes activos.

En el caso de los resultados presentados en la **Figura 7.5** luego de transcurridos 64 días desde la pulverización de las muestras, puede verse para la citronella una tendencia similar en cuanto a los porcentajes de evaluación a la de los 23 días. Nuevamente las películas que contienen partículas de talco en su superficie exhiben porcentajes mayores de detección, corroborando la hipótesis inicial de trabajo: utilizar el talco como reten de agentes activos. Sin embargo, al analizar los resultados para el aceite esencial de limón, puede verse que la tendencia no se mantiene, mostrando un valor muy bajo de detección para el caso de la película PE-T, lo cual resulta altamente extraño, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos a los 23 días. Este comportamiento será analizado en detalle en trabajos futuros, por medio de un plantel más numeroso y entrenado. Además, teniendo en cuenta que los evaluadores aún continúan percibiendo la mayoría de los agentes, se planea continuar con las evaluaciones en el tiempo, a fin de estimar la durabilidad de los mismos en las películas.

Asimismo, dentro de los parámetros a evaluar se incluía la intensidad con la que cada evaluador percibía el olor. Este parámetro es altamente subjetivo, y en el caso de un panel no entrenado como el empleado, la subjetividad se ve incrementada. Sin embargo,

la mayoría de los evaluadores calificaron al aceite esencial de limón con intensidad baja tendiendo a muy baja con el transcurso de los días. En cambio, en el caso del carvacrol (para la película PE-T) y la citronella, las respuestas arrojaron mayor variabilidad, incluyendo un buen porcentaje de intensidades medias y altas. Esta aleatoriedad en las respuestas se mantuvo a lo largo del tiempo, indicando la subjetividad de los evaluadores y la necesidad de mejorar el panel.

Además, al final de la evaluación de cada muestra se le solicitó a cada persona que tratara de identificar el agente activo, en caso de sentirse en condiciones de hacerlo. Para ello, junto con la planilla de evaluación, se adjuntó una lista de posibles respuestas, la cual incluía además de los agentes correctos, nombres de productos con olores similares y otros totalmente alejados de la respuesta real. Al analizar los resultados, al comenzar las pruebas, la mayor parte de los evaluadores se sintió en condiciones de identificar el olor a limón, sin embargo, esto no se mantuvo con el tiempo, indicando la pérdida de intensidad del olor. En cuanto al carvacrol, ninguno de los evaluadores pudo identificarlo como tal, a pesar de indicar intensidades medias/altas en su evaluación, pero les fue posible si asociarlo al olor del orégano, lo cual resulta correcto. Esto podría estar relacionado con el desconocimiento del agente. Por último, en cuanto a la citronella, independientemente del tiempo transcurrido, un alto porcentaje pudo identificarlo como tal o asociarlo con el olor a repelente, lo que es totalmente acertado.

Los resultados obtenidos en este capítulo, relacionados con la impregnación de agentes activos y su evaluación sensorial, han demostrado que el talco mejora la capacidad de absorción y retención superficial de las películas, principalmente para la citronella (agente repelente). Es importante destacar que al menos la citronella se retiene por 2 meses. Esta posibilidad, permite no sólo hacer un uso más eficiente de los agentes a utilizar, disminuyendo costos y el impacto ambiental (en el caso de utilizar otro tipo de productos), sino que también garantiza una mayor durabilidad y permanencia de los mismos en las películas. Esto resulta altamente promisorio, teniendo en cuenta que el proceso aún no ha sido optimizado.

Capítulo VIII

Conclusiones y Trabajos Futuros

VIII.1 Conclusiones

El objetivo general de esta tesis es desarrollar un proceso de producción de películas con superficie modificada por inclusión de partículas de talco, basado en el sistema de soplado de películas de polietileno a fin de incorporar propiedades repelentes de alimañas y/o agentes biocidas. La principal aplicación que se visualiza inicialmente es la de contenedores para envasado activo de granos en campo (silo bolsa), dónde el problema de roturas por ataque de alimañas es muy importante.

Este objetivo se cumplió en su totalidad, y del desarrollo llevado a cabo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se dimensionó el mercado actual, nacional y global, de polietileno. Particularmente, para el mercado nacional de esta poliolefina, su uso en la fabricación de silo bolsa demanda aproximadamente el 60% de su producción, siendo el negocio más importante dentro del mercado de envases flexibles.
- El uso de silo bolsa en Argentina es continuo y creciente. En este sistema económico de envasado hermético, se almacena la mitad de la producción granaria actual. Además, la exportación de esta tecnología de envasado crece muy rápidamente significando una importante fuente de divisas para Argentina.
- Se identificó, a partir de encuestas a los productores, que el principal problema de esta tecnología es la rotura de la bolsa, perdiéndose la hermeticidad dentro de la misma. La causa mayoritaria de rotura es la acción de las alimañas.
- Se plantea una solución viable y sostenible al problema: incorporar repelentes a la superficie externa de la bolsa, de forma tal que sean retenidos sin dificultar la manipulación para el trabajador rural. Para ello se propuso modificar la superficie inerte del polietileno para favorecer la retención y liberar controladamente el repelente, el cual se adiciona sobre la superficie del silo bolsa en campo (sistema similar al de fumigación).
- Se propuso el sistema de modificación superficial por inclusión de partículas en la superficie de la película durante el soplado de la misma, en un sistema continuo a escala semi-industrial.

- Se estudió la fluidodinámica del sistema de enfriamiento del proceso de soplado, lo que permitió identificar dos fenómenos que contribuyen a la adhesión de las partículas si las mismas se suspenden en esa corriente de aire de enfriamiento. Estos fenómenos son los denominados Coanda (remolino) y Venturi (adhesión entre la corriente de aire y la película).
- Se probó a escala laboratorio, diseñando un dispositivo para tal fin, que estos fenómenos permiten adherir partículas sólo en la superficie de la película. Claramente se observa que, durante el flujo turbulento análogo al de la corriente de enfriamiento, el remolino (Coanda) genera una suspensión que incrementa el contacto entre las partículas y la película, y que las partículas quedan efectivamente adheridas a ella.
- Se calculó la cantidad mínima de partículas de talco que cubren la totalidad de la superficie de la película (densidad superficial de saturación) y con este valor se dimensionó la dosificación de partículas a incorporar a la corriente de aire de enfriamiento. Se verificó este valor a partir de determinaciones sobre las películas modificadas a escala laboratorio.
- Se analizaron todas las variables involucradas en el proceso de soplado básico para diseñar el dispositivo que permita la modificación “in-situ” y en continuo, con velocidades de producción reales. Se tuvo en cuenta el proceso de soplado en sí mismo (enfriamiento de la película, estabilidad de la burbuja, velocidad de producción, etc.), la modificación deseada (maximización de partículas adheridas conservando las propiedades de la película base), aspectos económicos (costos de equipos y de producción) y la inocuidad del proceso propuesto tanto para el operador como para el ambiente (minimización de partículas respirables).
- Se diseñó el sistema de modificación, se lo modeló fluidodinámicamente y se lo simuló usando ANSYS FLUENT. Los resultados mostraron que los efectos que se veían como promisorios en el sistema convencional, se incrementan en el propuesto, lo que favorecería aún más la adhesión de las partículas a la película.
- Se construyó el sistema propuesto a escala semi-industrial que consta de una cámara de confinamiento de las partículas y un sistema de dosificación y alimentación de las mismas a la corriente de aire de enfriamiento. Este último utiliza el efecto Venturi para la admisión de las partículas en la corriente de aire principal.

- Se montó el sistema real, se lo puso en marcha y se verificaron los resultados de modelado y simulación.
- Se verificó que las películas sin modificar obtenidas con el sistema propuesto conservan la cristalinidad y su biaxialidad, consecuentemente las propiedades mecánicas son análogas a las de las películas sopladas con el sistema convencional. Esto se corroboró experimentalmente a través de una detallada caracterización con cuatro técnicas independientes. Además, se verificó que las películas no sufren degradación.
- El sistema propuesto permite obtener películas modificadas con partículas en su superficie. Se soplaron películas con distintas dosificaciones de talco, en condiciones de operación normales y a dos temperaturas de extrusión. El número de partículas adheridas es proporcional a la dosificación usada, en tanto que en todos los casos su dispersión y distribución superficial es muy buena. La variación de temperatura no parece influir significativamente en la cantidad y calidad del recubrimiento.
- El sistema propuesto es sostenible e inocuo para el operador y el ambiente. Se corroboró que durante el soplado de las películas no se produjeron escapes de partículas al ambiente para ninguna de las dosificaciones usadas.
- Las películas modificadas superficialmente conservan todas sus propiedades mecánicas.
- La presencia de las partículas de talco en la superficie de las películas favorece la absorción de agentes activos tanto de carácter hidrofílico como hidrofóbico. Ambos tipos de agentes activos son retenidos durante más tiempo y con mayor intensidad relativa (olor) que en el caso de las películas sin modificar (detectado por análisis sensorial).

Se consiguió desarrollar un proceso sencillo, económico y sostenible de modificación superficial de películas con partículas sin uso de adhesivos. El proceso propuesto fue ideado y diseñado a partir de otro muy conocido por los procesadores de películas, lo que lo hace fácil de implementar. Por estas razones su viabilidad de aplicación tecnológica es muy alta y generó interés por parte de una empresa multinacional que financió parcialmente el desarrollo. Cabe destacar que, dada su

novedad inventiva, está en vías de patentamiento. Además, se consiguió demostrar que los agentes activos pueden ser incorporados sobre la película modificada incrementando su retención, alcanzándose completamente el objetivo general propuesto.

VIII.2 Trabajos Futuros

Para completar este estudio se vislumbran múltiples trabajos futuros tanto desde el punto de vista académico como tecnológico. El modelado matemático del sistema de enfriamiento considerando la transferencia de calor entre el aire y la película en movimiento representa un real desafío académico, el cual se abordará a la brevedad mediante análisis CFD y utilizando ANSYS FLUENT. A pesar de que las conclusiones de la simulación actual del aire de enfriamiento son completamente extrapolables a la suspensión de partículas, lo cual fue verificado experimentalmente, a futuro sería deseable incorporar la suspensión de partículas al modelo en la corriente de aire de enfriamiento.

Por otra parte, con las películas sopladas y modificadas se llevarán a cabo estudios a campo con roedores reales, para verificar que bajo las adversas condiciones climáticas (intemperie) el repelente y/o agente activo es retenido. Se pretende además, realizar estudios sistemáticos que permitan cuantificar el tiempo de retención y analizar la reimpregnación, tanto en cantidad como en número de aplicaciones. Este último estudio se llevará a cabo también en el laboratorio usando distintos agentes activos, y en este caso mediante análisis sensorial.

Respecto de la retención y liberación de aromas se propone obtener resultados más precisos y cuantificables, trabajando con un panel sensorial más numeroso y con evaluadores entrenados para tal fin. Por otra parte, para profundizar el estudio de la interacción entre la superficie modificada y los agentes activos, se realizarán medidas de ángulo de contacto.

La tecnología desarrollada en este trabajo de tesis abre múltiples líneas de investigación y desarrollo de nuevas aplicaciones, dependiendo de la película base usada y de la partícula, así como también respecto de la capacidad específica a incorporar a la película.

Bibliografía

- Abba, A. (2014) Los armadillos en los agroecosistemas de la pampa bonaerense: Primeros datos acerca de los peludos (*Chaetophractus villosus*) y su impacto sobre los silo bolsas. *Libro de resúmenes del Primer Congreso Internacional de silo bolsa*. Mar del Plata: INTA.
- Adorjan, B., Buchbauer, G. (2010) Biological properties of essential oils: an updated review. *Flavour and Fragrance Journal*, 25, 407-426.
- Agassant, J. -F., Avenas, P., Sergent, J. -P., Carreau, P. J. (1991) Polymer Processing. Principles and Modeling. *Carl Hanser Verlag*.
- Aggarwal, S. L., Tilley, G.P. (1955) Determination of Crystallinity in Polyethylene by X-Ray Diffractometer. *Journal of Polymer Science*, 18, 17-26.
- Agroempresario (2016) Perspectivas del crecimiento para el Mercado de silobolsas. www.agroempresario.com.ar/nota-1577.html (Febrero 2017).
- Akhtar, M. F., Mahmood, I. (1994) Potentiality of phytochemicals in nematode control: A review. *Bioresource Technology*, 48, 189-201.
- Alaie, S. M., Papanastasiou, T. C. (1993) Modeling of non-isothermal film blowing with integral constitutive equations. *International Polymer Processing*, 7, 51-65.
- Alexander, C. E.; Kenkel, P. (2012). Economics of Commodity Storage en *Stored Product Protection*, Manhattan, KS: Kansas State.
- Alonso, Y., Grafia, A., Castillo, L., Barbosa, S. (2016) Lemon essential oil desorption from polypropylene/talc nanocomposite films. *Iranian Polymer Journal*, 25, 999-1008.
- Alonso, Y., Martini, R., Iannoni, A., Terenzi, A., Kenny, J.M., Barbosa, S.E. (2014) Polyethylene/sepiolite fibers. Influence of drawing and nanofiller content on the crystal morphology and mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, 55, 1096-1103.
- Anuario CAIP Actualización 2015 (2015) Anuario estadístico de la industria plástica- Actualización 2015. *Cámara Argentina de la Industria Plástica*.

- Anzaldúa Morales, A. (1994) La evaluación sensorial de los alimentos en la teoría y la práctica. *Acribia Editorial*.
- Ashok, B. K., Campbell, G. A. (1992) Two-phase simulation of tubular film blowing of crystalline polymers. *International Polymer Processing*, 7, 240-247.
- Ast, W. (1976) Extrusion von Schlauchfolien. Theoretische und experimentelle Untersuchungen des Abkühlvorganges. *Tesis Doctoral*, IKT Stuttgart.
- Attokaran, M. (2011) Natural Food Flavors and Colorants. *Blackwell Publishing Ltd. and Institute of Food Technologists*.
- Barbosa, S., Kenny, J. M. (1995) Rheology of Thermoplastic Matrix Short Glass Fiber Composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 1, 269-272.
- Barbosa, S., Kenny, J. M. (1996) Effects of Processing Conditions on the Microstructure of Polypropylene and its Short Fiber Composites. *Society of Polymer Engineers-Technical Papers*, 54, 1227-1233.
- Barbosa, S., Kenny, J. M. (1999^a) Processing of Short Fiber Reinforced Thermoplastics: II Effects of Processing Conditions on the Impact Strength of Polypropylene and its Short Fiber Composites. *Polymer Engineering and Science*, 39, 1880-1890.
- Barbosa, S., Kenny, J. M. (1999^b) Analysis of the Relationship Between Processing Conditions-Fiber Orientation-Final Properties in Short Fiber Reinforced Polypropylene. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 18, 421-436.
- Barbosa, S., Kenny, J. M. (2000^a) Analysis of the Ductility on Short Fiber Reinforced Polypropylene Plates. *Journal of Elastomers and Plastics*, 32, 302-310.
- Barbosa, S., Kenny, J. M. (2000^b) Processing of Short Fiber Reinforced Thermoplastics: I. Influence of Processing Conditions in Extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 40, 11-22.
- Barbosa, S., Kenny, J. M., Capiati, N. J. (2000^a) Ternary Composites: An Innovative Form to Improve Final Properties of Polypropylene. *Society of Polymer Engineers-Technical Papers*, 58, 2221-2225.

- Barbosa, S., Kenny, J. M., Capiati, N. (2000^b) Processability and Mechanical Properties of Ternary Composites PP/EPDM/GF. *Polymer Composites*, 21, 377-386.
- Bertello, F. (2015) Silobolsas: la revolución del agro que obsesiona al Gobierno. www.lanacion.com.ar/1804417-silobolsas-la-revolucion-del-agro-que-obsesiona-al-gobierno - INTA *infroma* (Enero 2017).
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (2006) *Fenomenos de transporte*. 2^o Edición, Limusa Wilwey.
- Boudinne, L., Louaste, B., Achahbar, S., Chami, N., Chami, F., Remmal, A. (2012) Comparative study of the antifungal activity of some essential oils and their major phenolic components against *Aspergillus niger* using three different methods. *African Journal of Biotechnology*, 11, 14083-14087.
- Bourque, C., Newman, B. C. (1960) Reattachment of a two- dimensional incompressible jet to an adjacent flat plate. *The Aeronautical Quarterly*, 11, 201-232.
- Boutrif, E. (1995) FAO programmes for prevention, regulation and control of mycotoxins in food. *Natural toxins*, 3, 322-326.
- Branciforti, M.C. Guerrini, L.M., Machado, Bretas, R. E. S. (2006^b) Correlations between processing parameters, morphology, and properties of blown films of LLDPE/LDPE Blends, Part 2: Crystalline and amorphous biaxial orientation by WAXD pole figures. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2760–2767.
- Branciforti, M.C., Pimentel, R., Bernardi, A., Bretas, R. E. S. (2006^a) Correlations Between Processing Parameters, Morphology, and Properties of Blown Films of Linear Low-Density Polyethylene/Low-Density Polyethylene Blends. Part1. Crystalline Biaxial Orientation by IR and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3161–3167.
- Burfield, D. R., Kashiwa, N. (1985) DSC studies of linear low density polyethylene. Insights into the disrupting effect of different comonomers and the minimum fold chain length of the polyethylene lamallae. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 186, 2657-2662.

- Burt, S. (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. *International Journal of Food Microbiology*, 94, 223-253.
- Butler, T. I., Lai, S., Spuria J. E., and Patel, R. (1994) Blown film frost line-freeze line interactions. *SPE ANTEC Proceedings*, 15-27.
- Cable, M. (2009) An evaluation of turbulence models for the numerical study of forced an natural convective flow in atria. *Tesis de Magister*, Queen's University, Canadá.
- Caín, J. J., Denn, M. M. (1988) Multiplicities and instabilities in film blowing. *Polymer Engineering and Science*, 28, 1527-1541.
- Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQYP) (2014) La Industria Petroquímica Argentina – Su perfil en el año 2025. www.ciqyp.org.ar (Febrero 2017).
- Campbell, G.A., Obot, N.T., Cao, B. (1992) Aerodynamics in the blown film process. *Polymer Engineering and Science*, 32, 751-759.
- Cao, B., Campbell, G. A. (1990) Viscoplastic-elastic modeling of tubular blown film processing. *AIChE Journal*, 36, 420-1990.
- Cao, B., Sweeney, P., Campbell, G. A. (1989) Simultaneous surface and bulk temperature measurement of polyethylene during film blowing. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 6, 117-130.
- Capiati, N. J., Maiza, P. J., Barbosa, S. E., Castillo, L. A. (2010) Procedimiento para la purificación y submicronización de talcos naturales conteniendo alta proporción de minerales asociados y posterior separación y recuperación de los componentes químicos de dichos minerales. *Patente # 20100100943*. CONICET, Argentina.
- Casanova, H., Orrego, J.A., Zapata, J. (2007) Oil absorption of talc minerals and dispersant demand of talc mineral non-aqueous dispersions as a function of talc content: a surface chemistry approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299, 38–44.
- Casini, C. (2012) Bolsas plásticas, una experiencia que se traduce. INTA, Entrevistador (noviembre 2012).

- Casini, c., Bartosik, R.E., Rodriguez, J.C. (2009) Almacenamiento de granos en bolsas plásticas - Resultados de investigación, *Convenio de Vinculación Tecnológica:INTA – Empresas Fabricantes de Bolsas Plásticas*, Proyecto de Eficiencia de Cosecha y Postcosecha e Industrialización de los Granos.
- Castillo, L. (2010) Materiales compuestos con cargas minerales. Relación de las interacciones matriz- carga con las propiedades finales. *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Castillo, L., Barbosa, S., Capiati, N. (2012^a) Improved performance of polypropylene/talc composites. *Society of Polymers Engineers-Plastics Research Online*. DOI: 10.2417/spepro.004405.
- Castillo, L., Barbosa, S., Capiati, N. (2012^b) Influence of talc genesis and particle surface on the crystallization kinetics of polypropylene/talc composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 1763-1772.
- Castillo, L., Barbosa, S., Capiati, N. (2013^a) Mechanical properties of polypropylene/talc composites. Role of the mineral morphology and particle surface modification. In *Polypropylene: Synthesis, Applications and Environmental Concerns*. Nova Science Publishers.
- Castillo, L., Barbosa, S., Capiati, N. (2013^b) Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene. *Journal of Polymer Research*, DOI: 10.1007/s10965-013-0152-2.
- Castillo, L., Barbosa, S., Capiati, N. (2013^c) Surface modified talc particles by acetoxy groups grafting. Effects on mechanical properties of Polypropylene/Talc composites. *Polymer Engineering and Science*, 53, 89-95.
- Cavanagh, H. M. A. (2007) Antifungal activity of the volatile phase of essential oils: a brief review. *Natural Product Communications*, 2, 1297-1302.
- Center for Food Safety and Applied Nutrition. (2006) [http://http://www.fda.gov](http://www.fda.gov) (Febrero 2017)
- Chemical Market Resoucers, www.cmrhoutex.com.

- Chen, F., Shanks, R., Amarasinghe, G. (2001) Miscibility behavior of metallocene polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2227-2236.
- Chiu, F.C., 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.
- Comisión de las Comunidades Europeas 1999. <https://www.ecb.europa.eu> (Febrero 2017)
- Cran, M.J., Bigger, S.W., Scheirs, J. (2005) Characterizing blends of linear low-density and Low-density polyethylene by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 321-327.
- Curró, C., Seró, C. (2008) Embolsado de grano y riesgo de pérdidas por granizo. *Noticias Agroindustria INTA*.
- Da Silva Boavida, C. J. (2001) Caracterización sensorial y fisicoquímica del Queijo Serpa. *Tesis doctoral*, Universidad de Extremadura, España.
- Dandlen, S. A., Lima, A. S., Mendes, M. D., Miguel, M. G., Faleiro, M. L., Sousa, M. J., Pedro, L. G., Barroso, J. G., Figueiredo, A. C. (2010) Antioxidant activity of six Portuguese thyme species essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 25, 150-155.
- Daouk, K. D., Dagher, M. S., Sattout, J. E. (1995) Antifungal activity of the essential oil of *Origanum syriacum* L. *Journal of Food Protection*, 58, 1147-1149.
- Daw, J.D., Nicholson, P.S., Embury, J.D. (1972) Inhomogeneous dehydroxylation of talc. *Journal of the American Ceramic Society*, 55, 149-151.
- De Billerbeck, V. G., Roques, C. G., Bessière, J. M., Fonvieille, J. L., Dargent, R. (2001) Effects of *Cymbopogon nardus* (L.) W. Watson essential oil on the growth and morphogenesis of *Aspergillus niger*. *Canadian Journal of Microbiology*, 47, 9-17.
- De Carli, R., Behr, E., Pasgal, G. (2008). Como cuidar el Silo Bolsa. *Paraná INTA*.
- Deen, W.M. (1998) *Analysis of transport phenomena*. Oxford University Press.

- Dorman, H. J. D., Deans, S. G. (2000) Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, 88, 308-316.
- Drummond, K., Hopewell, J.L., Shanks, R.A. (2000) Crystallization of Low-Density Polyethylene- and Linear Low-Density Polyethylene-Rich Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1009-1016.
- Eder, G. Janeschitz-Kriegl, H., Liedauer, S. (1990) Crystallization processes in quiescent and moving polymer melts under heat transfer conditions. *Progress in Polymer Science*, 15, 629-714.
- Espinosa, K., Castillo, L., Barbosa, S. (2016^a) Blown nanocomposite films from polypropylene and talc. Influence of talc nanoparticles on biaxial properties. *Materials and Design*, 111, 25-35.
- Espinosa, K., Castillo, L., Barbosa, S. (2016^b) Polypropylene/talc nanocomposites films as low cost barrier materials for food packaging. In *Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Volume VII: Food Packaging*. Academic Press.
- Essential Chemical Industry online, www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene.html (Febrero 2017).
- Etcheverry, M., Barbosa, S. (2012) Glass Fiber Reinforced Polypropylene. Mechanical Properties Enhancement by Adhesion Improvement. *Materials*, 5, 1084-1113.
- Etcheverry, M., Ferreira, M. L., Barbosa, S., Capiati, N. (2010) Adhesion Improvement in Thermoplastic Composites Polypropylene-Glass Grafting. In *Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications*. Nova Science Publishers.
- Etcheverry, M., Ferreira, M. L., Capiati, N., Pegoretti, A., Barbosa, S. (2008) Strengthening of polypropylene-glass fiber interface by direct metallocenic polymerization of propylene onto the fibers. *Composites: Part A*, 39, 1915-1923.
- Fang, Y., Carreau, P.J., Lafleur, P.G. (2005) Thermal and rheological properties of mLLDPE/LDPE blends. *Polymer Engineering and Science*, 45, 1254-1264.
- Fenaroli, G. (2002) Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients. *Chemical Rubber Company Press*.

- Feron, B., Wolf, D., Wortberg, J. (1997) Optimized cooling and gauge tolerances in blown film extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 37, 876-881.
- Ferrage, E., Martin, F., Boudet, A., Petit, S., Fourty, G., Jouffret, F., Micoud, P., De Parseval, P., Salvi, S., Bourgerette, C., Ferret, J., Saint-Gerard, Y., Buratto, S., Fortune, J.P. (2002) Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particle addition and interface mineral-matrix modelization. *Journal Materials Science*, 37, 1561-1573.
- Fisher, K., Phillips, C. (2008) Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? *Trends in Food Science & Technology*, 19, 156-164.
- Gao, N., Li, S., Ewing, D. (2005) Investigation of the Cooling Jets Used in the Blown Film Process. *International Polymer Processing*, 20, 68-77.
- Gastón, A.; Abalone, R.; Bartosik, R.E.; Rodríguez, J.C. (2009) Mathematical modeling of heat and moisture transfer of wheat stored in plastic bags (silo-bags). *Biosystems Engineering*. 104, 72-85.
- Grafia, A., Barbosa, S. (2015) Envase activo flexible de liberación controlada de repelente. *Patente # 20150104300*. UNS-CONICET, Argentina.
- Grafia, A.L. (2015) Desarrollo de películas con propiedades predeterminadas por modificación superficial de poliolefinas. *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Guenther, E. (1972) Essential oils. *Krieger Publishing Company*.
- Gupta, R. K. (1980) A non-isothermal rheological constitutive equation and its application to industrial film blowing process. *Tesis Doctoral*, University of Delaware.
- Haghighat, S., Birley, A.W.T. (1990) Blends of Linear Low Density and Low Density Polyethylene. *Plastic Rubber Processing Applied*, 13, 197-200.
- Hamouya M., Mahir, A., Chafik EL Idrissi, M. (2014) Natural ageing of stabilized and unstabilized ldpe films: XRD and SEM analysis. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 3, 210-215.

- Han, C. D., Park, J. Y. (1975) Studies on blown film extrusion. 2. Analysis of the deformation and heat transfer process. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 3277-3290.
- Hauck, J. and Michaeli, W. (1998) Investigation into the cooling characteristics of blown film extrusion lines. *Proceedings SPE ANTEC*, Atlanta, 123-127.
- Haudin, J.M., Andre, J.M., Bellet, G., Monasse, B., Navard, P. (2002) Structure development during polymer processing. Morphological and crystallographic textures in polyethylene blown films. *Revue de Métallurgie*, 29, 1097-1104.
- Helfand, E., Tagami, Y. (1971) Theory of the interface between immiscible polymers. *Journal of polymer Science Part C: Polymer Letters*, 9, 741-746.
- Hussein, I.A., Williams, M.C. (2001) Rheological study of the miscibility of LLDPE/LDPE blends and the influence of Tmix. *Polymer Engineering and Science*, 41, 696-701.
- Ibrahim, M., Franco, M., Pezo, D. A., Camero, A., Araya, J. L. (2001) Promoting intake of *Cratylia argentea* as a dry season supplement for cattle grazing *Hyparrhenia rufa* in the subhumid tropics. *Agroforestry Systems*, 51, 167-175.
- IpesaSilo.com, www.ipesasilo.com.ar/es/producto/caracteristicas (Febrero 2017).
- Kalemba, D., Kunicka, A. (2003) Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Current Medicinal Chemistry*, 10, 813-829.
- Kanai, T., White, J. (1984) Kinematics, dynamics and stability of the tubular film extrusion of various polyethylenes. *Polymer Engineering and Science*, 24, 1184-1200.
- Kanai, T., White, J. L. (1985) Dynamics, heat transfer and structure development in tubular film extrusion of polymer melts: A mathematical model and predictions. *Journal of Polymer Engineering*, 5, 136-157.
- Katz, T., Miller, J., Hebert, A. (2008) Insect repellents: historical perspectives and new developments. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 58, 865-871.

- Knittel, R.R., DeJonghe, J. (1992) Blown film cooling systems, *Film Extrusion Manual*, Capítulo 12, TAPPI Press, Atlanta, GA.
- Koshida, T., Kumagai, M., Hiwasa, S. (2015) *US Patent US20150209248 A1*.
- Kuorwel, K. K., Cran, M. J., Sonnevedl, K., Miltz, J., Bigger, S. W. (2011) Essential oils and their principal constituents as antimicrobial agents for synthetic packaging films. *Journal of Food Science*, 76, R164-R177.
- Kwag, H., Rana, D., Cho, K.R.J., Woo, T., Lee, B., Choe, S. (2000) Binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins: Rheological and morphological properties. *Polymer Engineering and Science*, 40, 1672-1681.
- Kyu, T., Hu, S. R., Stein, R. S. (1987) Characterization and properties of polyethylene blends II. Linear low-density with conventional low-density polyethylene. *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, 25, 89-103.
- La Mantia, F. P., Valenza, A., Acierno, D. (1986) Influence of the structure of linear density polyethylene on the rheological and mechanical properties of blends with low density polyethylene. *European Polymer Journal*, 22, 647-652.
- La Tegola, S., Terenzi, A., Martini, R., Barbosa, S. E., Torre, L., Kenny, J. M. (2011) Processing and Final Properties Improvement of Polyolefin-Sepiolite and Carbon Nanofiber Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, 301, 128-135.
- Lanciotti, R., Gianotti, A., Patrignani, F., Belletti, N., Guerzoni, M. E., Gardini, F. (2004) Use of natural aroma compounds to improve shelf-life and safety of minimally processed fruits. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 201-208.
- Lang, G., Buchbauer, G. (2012) A review on recent research results (2008-2010) on essential oils as antimicrobials and antifungals. A review. *Flavour and Fragrance Journal*, 27, 13-39.
- Leder, H. (1984) Lecture presented at the TU, Berlin.
- Liang, J. Z., Ness, J. N. (1997) Studies on melt flow properties of low density and linear low density polyethylene blends in capillary extrusion. *Polymer Testing*, 16, 173-184.

- Liu, C., Wang, J., He, J. (2002) Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. *Polymer*, 43, 3811-3818.
- Lu, J., Hung-Jue, S. (2002) Morphology and Mechanical Properties of Blown Films of a Low-Density Polyethylene/Linear Low-Density Polyethylene Blend. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 507-518.
- Lu, J., Sue, H. (2002) Morphology and mechanical properties of blown films of a low-density polyethylene/linear low-density polyethylene blend. *Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics*, 40, 507-518.
- Luo, X. L., Tanner, R. I. (1985) A computer study of film blowing. *Polymer Engineering and Science*, 25, 620-629.
- Market Report: Polyethylene (Part 1) - Plastics Industry News. (2015) www.adsalecprj.com (Agosto 2016).
- Martini, R. E., Alonso, Y., Terenzi, A., Kenny, J. M., Barbosa, S. E. (2016) Polyethylene/Sepiolite Nanocomposites: Structure/Properties/Processing Relationship. In *Advances in Materials Science Research*. Nova Science Publishers.
- Martini, R. E., La Tegola, S., Terenzi, A., Kenny, J. M., Barbosa, S. E. (2013^b) Polyethylene-based nanocomposite films. Structure/properties relationship. *Polymer Engineering and Science*,
- Martini, R. E., La Tegola, S., Terenzi, A., Kenny, J. M., Barbosa, S. E. (2014) Polyethylene-based nanocomposite films. Structure/properties relationship. *Polymer Engineering and Science*, 54, 1931-1940.
- Martini, R. E., Terenzi, A., Kenny, J. M., Barbosa, S. E. (2013^a) Breathable Polyethylene/Sepiolite nanocomposite films. *Society of Polymer Engineers-Plastics Research Online*, DOI: 10.2417/spepro.005179.
- Martini, R., Brígnole, E., Barbosa, S. (2007) Mechanical Degradation of PP under Severe Pressure Drops. *Journal of Polymer Science-Polymer Physics*, 45, 455-466.
- McNamara, K., O'Kiely, P., Whelan, J., Forristal, P.D., Lenehan, J.J. (2002) Simulated bird damage to the plastic stretch-film surrounding valed silage and its effects on

- conservation characteristics. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 41, 29-41.
- Micic, P., Bhattacharya, S.N., Field G. (1997) Rheological behaviour of LLDPE/LDPE blends under elongational deformation. *International Polymer Processing*, 12, 110-115.
- Miller, J.D. (1995) Fungi and micotoxins in grain: implications for stored product research. *Journal of Stored Products Research*, 31, 1-16.
- Ministerio de Agroindustria de Argentina. (2016) Gestión de Agroindustria. www.agroindustria.gob.ar/sitio/_pdf/gestion_2016_de_agroindustria.pdf (Febrero 2017).
- Ministerio de Agroindustria de Argentina. (2016) Subsecretaría de mercados internacionales. <http://www.minagri.gob.ar/new/0-0/programas/dma/frutas/frutas.php> (Febrero 2017).
- Ministerio de Economía de Argentina (2014) www.mecon.gov.ar.
- Minutocierre.com (2016) Agroindustria pronostica una producción total de 130M Tn. www.minutodecierre.com/nota/2016-11-10-ciclo-2016-17-EVindustria-pra106tica-una-produccion-1ctal-de-130-m-tn (Febrero 2017).
- Müller, M. T., Dreyße, J., Häußler, L., Pötschke, P. (2013) Influence of talc with different particle sizes in melt-mixed LLDPE/MWCNT composites. *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, 51, 1680-1691.
- Munaro, M., Akcelrud, L. (2007) Correlations between composition and crystallinity of LDPE/HDPE blends. *Journal of Polymer Research*, 15, 83-88.
- Murthy, N. S., Kotliar, A. M., Sibia, J. P., Sacks, W. (1986) Structure and properties of talc-filled polyethylene and nylon 6 films. *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 2569-2582.
- Nagarajan, G., Campbell, G. A. (1995) Experimental Determination of Heat Transfer Coefficient in Blown Film Process. *SPE ANTEC Proceedings*, Boston.

- Nerio, L. S., Olivero-Verbel, J., Stashenko, E. (2010) Repellent activity of essential oils: A review. *Bioresource Technology*, 101, 372-378.
- Nostro, A., Scaffaro, R., D'Arrigo, M., Botta, L., Filocamo, A., Marino, A., Bisignano, G. (2012) Study on carvacrol and cinnamaldehyde polymeric films: mechanical properties, release kinetics and antibacterial and antibiofilm activities. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96, 1029-1038.
- Ntalli, N. G., Ferrari, F., Giannakou, I., Menkissoglu-Spiroudi, U. (2010) Phytochemistry and nematocidal activity of the essential oils from 8 Greek Lamiaceae aromatic plants and 13 terpene components. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58, 7856-7863.
- Papachristos, D. P., Karamanoli, K. I., Stamopoulos, D. C., Menkissoglu-Spiroudi, U. (2004) The relationship between the chemical composition of three essential oils and their insecticidal activity against *Acanthoscelides obtectus* (Say). *Pest Management Science*, 60, 514-520.
- Paster, N., Menasherov, M., Ravid, U., Juven, B. (1995) Antifungal activity of oregano and thyme essential oils applied as fumigants against fungi attacking stored grain. *Journal of Food Protection*, 59, 81-85.
- PEA (2010) Plan Estratégico Agroalimentario y Agroindustrial (PEA) 2020. Ministerios de agricultura, ganadería y pesca. inta.gob.ar/sites/default/files/inta_000001-libro_pea_argentina_lider_agroalimentario.pdf (Febrero 2017).
- Pearson, J. R. A., Petrie, C. J. S. (1970^a) A fluid-mechanical analysis of the film blowing process. *Plastics & Polymers*, 38.
- Pearson, J. R. A., Petrie, C. J. S. (1970^b) The flow of a tubular film. Part 1. Formal mathematical representation. *Journal of Fluid Mechanics*, 40, 1-19.
- Pearson, J. R. A., Petrie, C. J. S. (1970^c) The flow of a tubular film. Part 2. Interpretation of the model and discussion of solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, 42, 609-625.

- Persico, P., Ambrogi, V., Carfagna, C., Cerruti, P., Ferrocino, I., Mauriello, G. (2009) Nanocomposite polymer films containing carvacrol for antimicrobial active packaging. *Polymer Engineering & Science*, 49, 1447-1445.
- Petrie, C. J. S. (1973) Memory effects in a non-uniform flow: a study of the behaviour of a tubular film of viscoelastic fluid, *Rheological Acta*, 12, 92-99.
- Petrie, C. J. S. (1975) A comparison of theoretical predictions with published experimental measurements on the blown film process. *AIChE Journal*, 21, 275-282.
- Picone, J. L. (2014) Beneficios del reciclado industrial de plásticos y sustentabilidad de la industria. Conferencia del Taller de reciclado de silo bolsa. *Primer Congreso Internacional de silo bolsa*. Mar del Plata: INTA.
- Pipeline & Gas Journal: Global demand for polyethylene to reach 99.6 million tons In 2018 (2014), *Pipeline & Gas Journal*, 241,12. pgjonline.com (Febrero 2017).
- Podsedek, A., Sikora, M., Kalembe, D. (2009) The determination of antioxidant activity of essential oils. *Software Journal*, 135, 2-5.
- Prabuseenivasan, S., Jayakumar, M., Ignacimuthu, S. (2006) In vitro antibacterial activity of some plant essential oils. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 6.
- Ree, M., Kyu, T., Stein, R.S. (1987) Quantitative small-angle light-scattering studies of the melting and crystallization of LLDPE/LDPE blends. *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, 25, 105-126.
- Rodriguez, R. (2012) Guarda con el guardado, cómo evitar pérdidas en bolsas plásticas. *INTA informa*.
- Russo, F., Basse, N.T. (2016) Scaling of turbulence intensity for low-speed flow in smooth pipes. *Flow Measurement and Instrumentation*, 52,101-114.
- Rybnika, F. (1981) Interactions in the system polyethylene-solid filler. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 19, 1-11.
- Satkowski, M.M. (1990) The crystallization and morphology of polyethylene and its blends. *Tesis Doctoral*, University of Massachusetts Amherst.

- Shih, T.H., Liou, W.W., Shabbir, A., Yang, Z., and Zhu, J. (1995) A new - eddy-viscosity model for high reynolds number turbulent flows - model development and validation. *Computers Fluids*, 24, 227-238.
- Sidiropoulos, V. (1995) Comparison of experiments with a model of the blown film process. *Tesis de Magister*, McMaster University, Hamilton.
- Sidiropoulos, V. (2000) The effects of air cooling on the film blowing process. *Tesis Doctoral*, McMaster University, Hamilton.
- Sidiropoulos, V., Vlachopoulos, J. (2000^a) An investigation of Venturi and Coanda effects in blown film cooling. *International Polymer Processing*, 15, 40-45.
- Sidiropoulos, V., Vlachopoulos, J. (2000^b) The effects of dual-orifice air-ring design on blown film cooling. *Polymer Engineering & Science*, 7, 1611-1618.
- 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.
- Simpa.com (s.f) Hoja de especificación DOW LDPE203 M. www.simpa.com.ar/Plasticos/POLISUR/203M.pdf (Febrero 2017).
- Sobel, N. (2006) Influence of Smelling Coffe on Olfactory Habituation. *UC Berkeley*.
- Staroscik, J. A., Wilson, A. A. (1982) Quantitative analysis of cold-pressed lemon oil by glass capillary gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30, 507-509.
- Stone, H., Sidel, J. L. (2004) Sensory Evaluation Practices. *Academic Press*.
- Tanner, R. I. (1985) *Engineering Rheology*, 2^o Edición, Oxford: Clarendon Press.
- Tas, P. P. (1994) Film blowing: from polymer to product. *Tesis Doctoral*, Eindhoven University of Technology, Netherlands.
- Tashiro, K., Stein, R. S., Hsu, S. L. (1992) Cocrystallization and phase segregation of polyethylene blends. Thermal and vibrational spectroscopic study by utilizing the deuteration technique. *Macromolecules*, 25, 1801-1808.

- Tather, H.I., Urcola, H., Cardoso, L., Bartosik, R. (2014) Percepción de los productores sobre Beneficios y Problemáticas en el Almacenamiento en Silo bolsa. *Libro de resúmenes del Primer Congreso Internacional de silo bolsa*. Mar del Plata: INTA.
- Tchnavio.com (2016) Global plastic films market 2016-2020. www.technavio.com/report/global-packaging-plastic-films-market (Febrero 2017).
- Terenzi, A., Kenny, J. M., Barbosa, S. (2007) Natural Fiber Suspensions in Thermoplastic Polymers: I. Analysis of Fiber Damage During Processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2501-2506.
- Terenzi, A., Puglia, D., Barbosa, S. E., Kenny, J. M. (2008) Polypropylene-natural fiber composites. Analysis of fiber structure modification during compounding and its influence on the final properties. *Composite Interfaces*, 15, 111-129.
- Tiwari, B. K., Valdramidis, V. P., O'Donnell, C. P. Muthukumarappan, K., Bourke, P., Cullen, P. J. (2009) Application of natural antimicrobials for food preservation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 5987-6000.
- Tolozza, A. C., Zygadlo, J., Cueto, G. M., Biurrún, F., Zerba, E., Picollo, M. I. (2006) Fumigant and repellent properties of essential oils and component compounds against permethrin-resistant *Pediculus humanus capitis* (Anoplura: Pediculidae) from Argentina. *Journal of Medical Entomology*, 43, 889-895.
- Trongtokit, Y., Rongsriyam, Y., Komalamisra, N. Apiwathnasorn, C. (2005) Comparative repellency of 38 essential oils against mosquito bites. *Phytotherapy Research*, 19, 303-309.
- Utracki, L.A, Schlund, B. (1987) Linear low density polyethylenes and their blends: Part 4 shear flow of LLDPE blends with LLDPE and LDPE, *Polymer Engineering and Science*, 27, 1512-1522.
- Van Krevelen, D. W. (1990) Properties of Polymers. *Elsevier*, New York.
- Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., González-Martínez, C. (2009) Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23, 536-547.

- Wagner, M. H. (1976) Ein rheologisch-thermodynamisches prozessmodell des folienblasverfahrens. *Tesis Doctoral*, IKT Stuttgart.
- Ward, I., Sweeney, J. (2012) *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 3ª Edición, Wiley.
- Winkler, G. (1997) Capítulo 4 en Hensen, F. (Ed) *Plastics Extrusion Technology*, Hanser.
- Wolf, D., Feron, B., Wortberg, J. (1997) Numerical analysis of cooling air systems in film blowing. *International Polymer Processing*, 12, 38-44.
- Wong, K. K. Y., Signal, F. A., Campion, S. H., Motion, R. L. (2005) Citronella as an Insect Repellent in Food Packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4633-4636.
- Wright, W. D. (1981) Blown-film cooling joins the march toward more efficient processing. *Plastics Engineering*, 30-33.
- Yamaguchi, M., Abe, S. (1999) LLDPE/LDPE blends. I. Rheological, thermal, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 3153-3159.
- Yuana, Q., Gudavalli, R., Misra R.D.K. (2008) Nanoparticle effects on the crystallization of polyethylene at elevated pressures. *Materials Science and Engineering A*, 492, 434-442.
- Zygadlo, J. A., Juliani, H. R. (2000) Bioactivity of essential oil components. *Current Topics in Phytochemistry-Research Trends*, 3, 203-214.
- Zygadlo, J. A., Juliani, H. R. (2003) Study of essential oil composition of aromatic plants from Argentina. In Recent progress in medicinal plants. *Studium Press*.

Anexo I

Técnicas de Caracterización

Resumen

En el presente Anexo se detallan las técnicas de caracterización utilizadas durante el desarrollo de la tesis, así como también los equipos involucrados.

En el desarrollo de esta tesis se utilizaron diversas técnicas para caracterizar tanto a las películas desarrolladas a escala laboratorio, como las sopladas a escala semi-industrial, considerando la presencia y ausencia de la cámara de contención, las diferentes dosificaciones de talco y dos temperaturas diferentes de extrusión. En general se llevaron a cabo análisis morfológicos y térmicos, así como también determinaciones de propiedades mecánicas (tracción) y coeficientes de fricción.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Aplicación/Determinación: Morfología

Fundamento: es una herramienta analítica ligada al estudio de las características superficiales. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Los diferentes tipos de señal generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra proveen información específica de la superficie (topografía, morfología, composición elemental, etc.). Es requisito que la superficie de la muestra sea conductora, si esto no es así (por ejemplo, en polímeros), se la recubre con una delgada capa de metal noble como oro [Sawyer y Grubb, 1996]

La señal de electrones secundarios es la más utilizada en SEM y brinda una imagen topográfica superficial que permite aumentar una imagen hasta 200000 veces a través de un accesorio que expone una muestra a una columna de electrones en un sistema al vacío. El registro de las interacciones de los electrones con la muestra crea una imagen que permite visualizar rasgos extremadamente pequeños en la superficie. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 \AA (10^{-10} m), en tanto que la de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor 0.5 \AA . El microscopio electrónico tiene un límite de resolución de 2 nm . En tanto que todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón que emite los electrones que impactan contra 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 electrones. Además, 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.

Equipo y condiciones usadas: se utilizó un microscopio electrónico marca LEO Modelo EVO 40xVP, con detección de electrones secundarios y retrodifundidos en vacío, alcanzando para los materiales de esta tesis magnificaciones de hasta 50000x. Las superficies de las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de oro de aproximadamente 300 Å, utilizando una metalizadora por plasma de Argón (sputter coater PELCO 91000).

Difracción de Rayos x (XRD)

Fundamento: esta 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. En el caso del talco, los minerales asociados pueden ser identificados a partir del espaciamiento d para las 10 reflexiones más intensas, las cuales son únicas para el mineral. [Kogel y col., 2006].

Equipo y condiciones utilizadas: Difractómetro Philips PW 1710, ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito. Los valores de 2θ abarcaron de 5° hasta 60° .

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Fundamento: el espectro de infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona del infrarrojo. La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Esta interacción es de diferente naturaleza (excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotacionales moleculares) dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por lo tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda). En particular, una molécula al absorber la radiación infrarroja cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas, sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [Griffiths, 1975]. La radiación incidente sobre la muestra puede absorberse, transmitirse y/o reflejarse. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es menor que la intensidad incidente.

La determinación más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopías basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa. El espectro por transmisión a través de la muestra determina la intensidad transmitida por la sustancia, ya que esta pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia está descrita por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Ec. A1.1}$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra (A) es proporcional a la longitud del camino óptico (ancho de la celda, l), a la concentración de la solución (c) y a una constante proporcional específica de cada muestra (ε), denominada absorptividad molar [Day y Underwood, 1999]. El procesamiento de la señal se hace mediante transformadas de Fourier para minimizar los ruidos, por lo que la técnica se denomina Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Equipo y condiciones usadas: los espectros se registraron en un espectrofotómetro Nicolet 520 FT-IR a partir de muestras sólidas dispersas en pastillas de KBr, en el caso del talco; o sobre películas moldeadas por compresión, en el caso del PP y de los materiales compuestos. Este espectrofotómetro utiliza la transformada de Fourier para el procesamiento de los datos. La resolución empleada fue 4 cm^{-1} , con 10 barridos en el rango $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ y en el modo transmitancia.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Fundamento: esta técnica permite determinar cambios de entalpía y entropía en 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) que deben normalizarse por el peso de la muestra. 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]. La cristalinidad (X%) se evalúa usando como referencia el calor de fusión del material 100% cristalino ($\Delta H_f^{100\%}$). El valor utilizado en el caso del PP fue 207.1 J/g .

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \cdot 100 \quad \text{Ec. A1.2}$$

Generalmente en un análisis calorimétrico de rutina se registran tres 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 producir 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.

Análisis Termogravimétrico (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 atmósfera inerte de N₂ y desde temperatura ambiente a 800 °C.

Propiedades Mecánicas: 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 de ensayos mecánicos universal INSTRON, a temperatura ambiente bajo norma ASTM D882. Se realizaron 10 ensayos por cada muestra; los datos se adquirieron y fueron procesados de forma automática por el programa BlueHill, que registra los valores de tensión-deformación y realiza el cálculo de las propiedades. Las propiedades mecánicas determinadas fueron el Módulo de Young (E), Módulo secante al 2% ($E_{2\%}$), Tensión de fluencia (σ_y), Resistencia mecánica (σ_u), Elongación porcentual a la rotura ($\epsilon\%$).

Medidas de Coeficiente de Fricción (COF)

Fundamento: este método de ensayo involucra la determinación de los coeficientes de fricción estático y dinámico de una película, cuando ésta se desliza sobre sí misma u en otras condiciones de ensayo específicas. El coeficiente de fricción (COF) está relacionado con las propiedades de deslizamiento de las películas. El coeficiente de fricción estático relaciona la fuerza necesaria para que un bloque empiece a deslizarse y la fuerza normal; mientras que el dinámico vincula la fuerza de rozamiento que actúa sobre un bloque que se desliza con la fuerza normal al mismo. El valor del coeficiente de fricción es característico de cada par de materiales en contacto; no es una propiedad intrínseca de un material. Depende además de muchos factores como la temperatura, el acabado de las superficies, la velocidad relativa entre las superficies, etc. La naturaleza de este tipo de fuerza está ligada a las interacciones de las partículas microscópicas de las dos superficies implicadas.

Equipo y condiciones usadas: las medidas de coeficiente de fricción se realizaron según norma ASTM D1894 en una máquina de ensayos mecánicos universal INSTRON,

acoplado un dispositivo específico para tal fin. Se realizaron 10 ensayos por cada muestra y con los datos

REFERENCIAS

Day, R.A., Underwood, A.L. (1999) *Química Analítica Cuantitativa*, Prentice Hall, México.

Griffiths, P. (1975) *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*. John J. Wiley & Sons, New York.

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

Sawyer, L.C., Grubb, D.T. (1996) *Polymer Microscopy*, Chapman & Hall, London.

Kogel, J.E., Triverdi, N.C., Barker, J.M., Krukowski S.T. (2006) *Industrial Minerals and rocks*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc, USA.

Anexo II

Evaluación Sensorial

Resumen

En este Anexo se presenta el instructivo para evaluadores y la grilla entregada a cada miembro del panel para llevar a cabo la evaluación sensorial

Planilla de evaluación

Complete la planilla a medida que va llevando a cabo la cata. Por favor, responda a conciencia en cada casillero. En caso de no poder hacerlo, puede optar por NS/NC (No sabe/No contesta).

Muestra	¿Percibe algún olor? SI/NO	Intensidad Baja/Media/Alta	¿Reconoce el olor?	¿Posee entrenamiento en evaluación sensorial? SI/NO	Observaciones

Sexo:

Edad:

Nota: Para el reconocimiento de aromas, elija entre las siguientes posibilidades.

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Limón - Citronella - Jazmín - Melón - Cera para pisos - Perejil - Repelente - Limpiadores de muebles | <ul style="list-style-type: none"> - Menta - Lavanda - Mostaza - Insecticida - Sandía - Rosas - Orégano |
|---|--|

Instructivo para evaluadores

Para poder llevar a cabo un ensayo representativo y objetivo, es fundamental que usted (Evaluador) respete una serie de instrucciones, las cuales garantizarán el buen desarrollo de la experiencia.

1. No ingerir café u algún alimento/bebida fuerte antes de la evaluación, ya que esto puede influenciar su percepción.
2. No tocar las muestras. Las mismas se encontrarán colocadas de manera arbitraria sobre un panel de forma accesible para que usted pueda llevar a cabo su evaluación.
3. Para poder realizar una evaluación más precisa, es necesario que luego de testear cada muestra, huela café.
4. Complete la planilla de evaluación a conciencia. En caso de que no se sienta en condiciones de responder complete con NS/NC (No sabe/No contesta). Tenga en cuenta que sus respuestas formarán parte de un análisis estadístico a cerca de las muestras en cuestión.
5. No intercambie opiniones con otros evaluadores, ni antes ni después de realizada su evaluación.

