



Efecto de la incorporación de rellenos minerales sobre las propiedades ópticas de films de polietileno

Héctor Alejandro Anzorena^{1,2}, Cecilia Inés Paulo³, Andrés Eduardo Ciolino^{4,5}, María Gabriela Passaretti⁵, Marcelo Armando Villar^{4,5}, Olivia Valeria López^{4,6}, Mario Daniel Ninago^{1,2}

1. Instituto de Ingeniería y Ciencias Aplicadas a la Industria (ICAI-CONICET). Bernardo de Irigoyen 375, 5600, San Rafael -Argentina.
2. Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Bernardo de Irigoyen 375, 5600, San Rafael -Argentina.
3. Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro, CIFICEN (UNCPBA-CONICET), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Av. del Valle 5737, (7400) Olavarría, Buenos Aires, Argentina.
4. Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, Bahía Blanca 8000, Argentina.
5. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Argentina.
6. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Argentina.

*E-mail: mninago@fcai.uncu.edu.ar

PALABRAS CLAVES

Films de polietileno
Rellenos minerales
Propiedades ópticas

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron films de polietileno de alta densidad reforzados con partículas minerales mediante la técnica de mezclado en fundido y posterior termo-compresión. Como rellenos minerales se emplearon arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC). AI es un silicato de la familia de las micas, mientras que el MC es un aluminosilicato activado obtenido por calcinación del caolín. Se realizó la caracterización estructural de partículas de AI y MC mediante Difracción Laser (DL), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y Difracción de Rayos X (XRD). Por DL se observó una distribución de partículas bimodal para AI y unimodal para MC. Se prepararon compuestos con dos concentraciones de relleno (1 y 5 % p/p de MC y AI) en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE). Los materiales obtenidos resultaron homogéneos, translúcidos y fáciles de manipular. Comparados con los valores obtenidos para la matriz de HDPE, la presencia de AI y MC en las películas obtenidas incrementó tanto la capacidad de barrera a la radiación como la opacidad sin comprometer significativamente su transparencia.

Effect of mineral fillers incorporation on optical properties of polyethylene films

KEYWORDS

Polyethylene films
Mineral fillers
Optical properties

ABSTRACT

In this work, high-density polyethylene films reinforced with mineral particles were obtained by using melt-mixing and thermo-compression. Illitic clay (IC) and metakaolin (MK) were used as mineral fillers. (IC) is a silicate of the mica family, whereas MK is an activated aluminosilicate obtained by the calcination of kaolin. A structural characterization of AI and MK particles were performed by Laser Diffraction (LD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transformed Infrared (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD). LD test showed a unimodal particle distribution for MK and bimodal particle distribution for AI. Both fillers were incorporated to a high density polyethylene (HDPE) matrix at two concentrations (1 and 5 % w/w). Obtained composites resulted homogeneous, translucent, and easy to handle. The presence if IC and MK particles acted as physical barrier against both UV and visible radiation, by increasing UV barrier capacity and opacity without compromising their transparency.

1. Introducción

El interés industrial en compuestos de matriz polimérica con cargas minerales ha aumentado considerablemente en las últimas décadas debido a la versatilidad de usos y aplicaciones que presentan este tipo de materiales (Dubois, 2002; Gopakumar, 2002). Actualmente, los materiales más utilizados como carga en los compuestos poliméricos y de mayor interés comercial son los rellenos de tipo mineral. Además, las películas o films de polietileno (PE) son los materiales más comúnmente empleados como mantos protectores de suelos (mulching agrícola). Por otra parte, la obtención de minerales es una de las actividades mineras con mayor desarrollo en la zona centro de la provincia de Buenos Aires, donde cerca de 13 M tn de material es triturado, empleando a más de 2.500 personas (Minería Metalífera y Rocas de Aplicación, 2016). Por lo tanto, el potencial geológico argentino ofrece reservas minerales de bajo costo que pueden ser claves para el desarrollo de nuevos materiales.

El metacaolín (MC) es un aluminosilicato activado y ampliamente utilizado en la formulación de cementos, que se obtiene por calcinación térmica de caolín. Este proceso, produce una transformación de su estructura cristalina, que ayuda a mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad final del hormigón (Sujavanich, 2017; da Silva Andrade, 2018). La arcilla illítica (AI) es un silicato de la familia de las micas, formado por una capa octaédrica de aluminio intercalada entre dos capas de sílice (Zhang, 2016). Se usa comúnmente en la industria cosmética como un aditivo en máscaras faciales, champú y jabones así como también en la formulación de materiales compuestos (Jurgelanea, 2017).

Por otra parte, el poli(etileno), PE, es uno de los polímeros “commodities” más empleado en la fabricación de envases y productos. Su amplia versatilidad proviene de su buena resistencia química, inocuidad, baja permeabilidad al vapor de agua, excelente capacidad como aislante eléctrico y ligereza de peso. Dependiendo de las condiciones de polimerización, se pueden obtener PEs con diferente grado y tipo de ramificaciones, lo que da lugar a materiales de diferente densidad y cristalinidad (Horst, 2012).

Aunque el PE y sus diferentes variedades han sido extensamente estudiadas, la búsqueda de nuevos

usos y aplicaciones es permanente. En las últimas décadas se han empleado distintos métodos de modificación para obtener nanocompuestos de polietileno/montmorillonita y polietileno/bentonita mediante mezclado con materiales inorgánicos (Horst, 2012; Ninago, 2017). Sin embargo, el empleo de AI y de MC como relleno mineral en la formulación de nanocompuestos de PE, es una alternativa escasamente estudiada.

El objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar materiales compuestos a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y partículas minerales de MC y AI. Además, se analizó la influencia de la carga sobre la estructura y las propiedades ópticas de la matriz del HDPE estudiado.

2. Materiales y métodos

Se empleó un polietileno comercial de alta densidad (HDPE, NG7000, Dow-Polipur S.A.) con un índice de fluidez de 11 a 190 °C/21,6 Kg ASTM D1238 y dos tipos de partículas minerales: arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC) provenientes de la ciudad de Olavarría (Buenos Aires, Argentina).

La morfología de las partículas se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios a 10 kV. Las muestras fueron previamente dispersadas, empleando un flujo de aire, sobre una cinta adhesiva conductora de aluminio (3M®), y recubiertas con una capa de oro mediante sputtering. Además, se complementó la caracterización por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro Nicolet 520 FT-IR en el rango 400-4000 cm⁻¹.

La identificación de la estructura cristalina de las partículas fue estudiada por Difracción de Rayos X (XRD). Los difractogramas se obtuvieron usando un difractómetro Philips PW1710, provisto de un tubo y ánodo de cobre, operando a 45 KV, 30 mA y 2θ variando desde 5 hasta 40°.

La distribución de tamaño de partículas se determinó a través de ensayos de Difracción Laser (LD), empleando un equipo Horiba Partica LA-950. Para la preparación de los compuestos se procesaron en fundido mezclas de HPDE con AI y MC (0, 1 y 5 % p/p) empleando una mezcladora Atlas Laboratory a 160 °C y 40 rpm durante 15 min. Los materiales

obtenidos se denominaron HDPE-#AI y HDPE-#MC, donde el símbolo # representa la cantidad de partículas de relleno incorporadas (0, 1 y 5 % p/p). Las películas se obtuvieron mediante termo-compresión en una prensa hidráulica a 160 °C y 180 kg cm⁻² durante 6 minutos. Se registraron 10 medidas del espesor de cada película en localizaciones aleatorias mediante el empleo de un medidor digital de espesores (CM-882), y se calculó su valor promedio.

La distribución de partículas en la matriz de HDPE se estudió mediante SEM, evaluándose además la homogeneidad y apariencia de los materiales obtenidos. Se empleó un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios. Las películas fueron crio-fracturadas y recubiertas con una fina capa de oro mediante la técnica de sputtering.

Se registraron los parámetros de cromaticidad de las películas (L^* , a^* , y b^*) de acuerdo a la escala CieLab empleando un colorímetro Hunterlab UltraScan XE, realizando las mediciones en al menos diez posiciones aleatorias. Los parámetros de color varían desde $L^*=0$ (negro) a $L^*=100$ (blanco), $-a^*$ (verde) a $+a^*$ (rojo), y $-b^*$ (azul) a $+b^*$ (amarillo). A partir de los datos de cromaticidad se calcularon el ángulo de Hue (H^*) y Croma (C^*) usando las ecuaciones (1) y (2):

$$H^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (1)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (2)$$

El valor del ángulo de Hue (H^*) se define como el ángulo formado con el eje a^* , asignando para 0° color rojo/magenta, 90° para amarillo, 180° para verde y 270° para azul o púrpura, ángulos comprendidos entre los valores mencionados darán colores intermedios.

El parámetro Croma (C^*) representa la longitud de la hipotenusa formada entre el origen (0,0) y el punto (a^* , b^*), siendo una medida directa de la intensidad o grado de saturación del color.

La capacidad de barrera a la radiación UV, la opacidad y la transparencia de las películas fue estudiada por Espectroscopia UV-Vis. Se registraron los espectros de transmisión de las películas en el rango UV-Vis, haciendo uso de un

espectrofotómetro DR6000 (Hach, EEUU). Para esto se cortaron probetas rectangulares de 10 mm de ancho por 30 mm de largo, y se analizaron en una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico, registrando el espectro desde los 200 nm hasta los 800nm.

A partir de estos espectros se cuantificó la capacidad de barrera a la radiación mediante el cálculo de los factores: barrera al UV, opacidad, índice τ_{PAR} y transparencia. De dichos factores los últimos tres corresponden al rango de la radiación del espectro visible (400 a 700nm), mientras que para el cálculo de barrera UV, se trabajó en el rango ultravioleta, el cual comprende de 300 a 380nm.

Los valores de índice PAR y barrera UV se calcularon de acuerdo a la norma ISO 9050:2012(E), haciendo uso de las ecuaciones (3 y 4, respectivamente) reportadas en trabajos previos del grupo (Passaretti et al. 2022):

$$\tau_{PAR} = \frac{\sum_{400}^{700} S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda} \cdot \tau(\lambda)}{\sum_{400}^{700} S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}} \quad (3)$$

$$\tau_{UV} = \frac{\sum_{300}^{380} S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda} \cdot \tau(\lambda)}{\sum_{300}^{380} S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}} \quad (4)$$

Donde S_{λ} es la distribución espectral relativa de la radiación en el intervalo objetivo, $\tau(\lambda)$ es el espectro de transmitancia de la película analizada, y, Δ_{λ} son los intervalos de longitud de onda definidos por la norma para la integración.

La opacidad de las películas se calculó a partir del área bajo la curva registrada entre 400 y 700 nm, de acuerdo al método reportado por Piermaría et al. (2011), mientras que la transparencia se evaluó a 600 nm, teniendo en cuenta el espesor de las películas. Las muestras se analizaron por triplicado.

3. Resultados y Discusión

En la figura 1 se observan las micrografías SEM correspondientes a las partículas de AI (a) y MC (b). En las mismas se puede observar que la AI presenta una estructura formada por agregados pseudoesféricos con cavidades, mientras que el MC presentó una estructura de tipo laminar con agregados de menor tamaño.

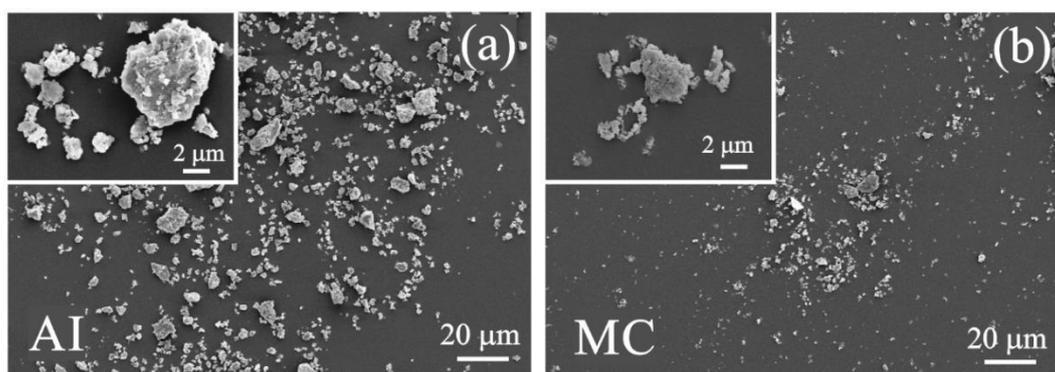


Figura 1. Micrográficas SEM de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).

Los espectros FTIR (figura 2) obtenidos para los rellenos muestran las señales características de estas arcillas. Para AI (línea roja) se observan una señal a 3440 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de los enlaces O-H del agua y de los grupos silanol (Si-OH). A 1000 cm^{-1} se evidencia una amplia banda relacionada con el estiramiento de los enlaces Si-O; y los doblamientos de los enlaces O-Si-O se evidencian por la presencia de picos a 530 y 470 cm^{-1} (Ozdes, et al. 2011).

Respecto al MC, se identificaron las bandas típicas del mineral a 3420 cm^{-1} (deformación -OH), 1612 cm^{-1} (vibración del enlace del agua absorbida en la superficie o atrapada en las cavidades), 1097 cm^{-1} (vibración de los enlaces Si-OSi y Si-O-AI) y 685 cm^{-1} (vibración simétrica del enlace Si-O) (Belmokhtar, 2017, Sore et al., 2016, Ozer y Soyer-Uzun., 2015).

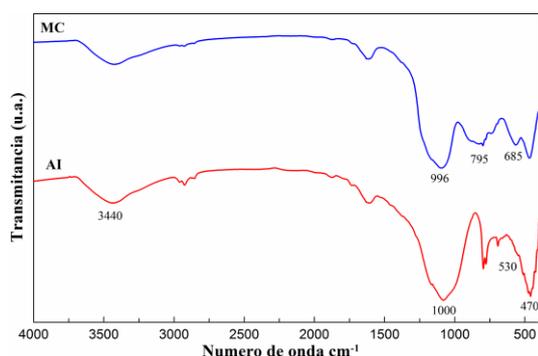


Figura 2. Espectros FTIR de partículas de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).

La distribución de tamaño de las partículas mediante difracción laser se observa en la Figura 3: Para MC, las partículas presentaron una única población de

con un tamaño promedio de $\sim 1,0\text{ }\mu\text{m}$. Como puede observarse, los valores obtenidos por DL resultaron menores a los observados por SEM. Esto podría estar relacionado con la mejor dispersión de las partículas durante el ensayo en flujo de aire en el equipo de difracción. Por otra parte, la AI mostró una distribución bimodal con tamaños promedio de $4\text{ }\mu\text{m}$ y $8,7\text{ }\mu\text{m}$. Cabe destacar que, en esta muestra, la proporción de partículas de menor tamaño representó más del 50 % del total.

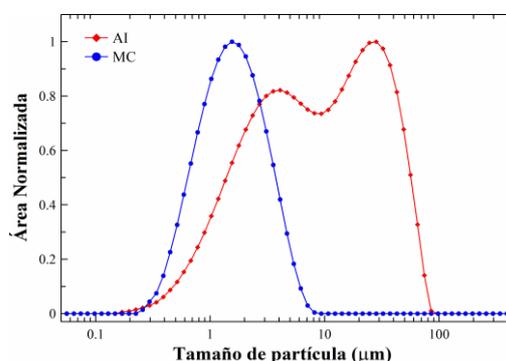


Figura 3. Distribución de tamaño determinada por DL de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).

Para complementar la caracterización estructural de las partículas minerales estudiadas se llevó a cabo un estudio cristalográfico mediante XRD. La Figura 4 presenta los difractogramas correspondientes a AI y MC. En el caso de AI, se pueden apreciar picos característicos ubicados en ángulos $2\theta = 19,7^\circ$ y $34,9^\circ$ que pueden atribuirse a las reflexiones características de la esmectita e illita, respectivamente (Wang, 2017).

Por otra parte, MC presentó señales de difracción en el rango 2θ entre $18,0^\circ$ y $38,0^\circ$, que es característico

de fases amorfas que se encuentran presentes en metacaolines (Kenne Diffo, 2015). Además, a partir del espectro se detectaron impurezas de mica, cuarzo y caolinita.

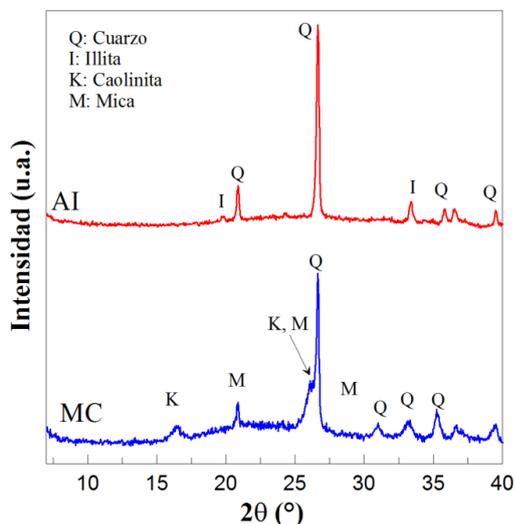


Figura 4. Difractogramas XRD de la arcilla illítica (AI) y del metacaolín (MC).

No sólo el tipo de relleno y porcentaje incorporado definen las propiedades de los materiales reforzados; también es de suma importancia evaluar la dispersión de los rellenos y la adhesión en la interface relleno-matriz. Las películas de los compuestos a base de HDPE con AI y MC resultaron homogéneas, translúcidas, flexibles y de color amarillo-rojizo y gris-azulado, respectivamente.

En la Figura 5 se presentan las micrografías SEM de la superficie de fractura de las películas obtenidas. En ambos compuestos se observó una buena distribución de las partículas en la matriz. En este aspecto, Suhaida et al. (2011) reportaron que la forma irregular de las partículas provee un área superficial suficiente que permite que el relleno se disperse bien y se fije de manera adecuada a la matriz. En los compuestos HDPE-5AI, si bien se evidenció una buena dispersión de las partículas, se detectó la presencia de micro-aglomerados de AI (Figura 5a). La formación de aglomerados podría relacionarse con el carácter hidrofílico de las partículas minerales en contraste con la naturaleza hidrofóbica de la matriz sintética. La ocurrencia de estos aglomerados conduce al desprendimiento de las láminas que conforman la AI, formándose así pequeños poros e intersticios que conducen a una baja interacción entre la matriz y el relleno mineral

(Figura 5b). En este contexto, una débil interacción en la interfase resulta en materiales con menor capacidad de barrera debido a que se crean caminos preferenciales entre el relleno y la matriz, como también un menor esfuerzo de tensión provocado por la pobre capacidad de transferirse las tensiones en la interfase. (Fendler et al., 2007; Kaczmarek et al., 2019).

Por otra parte, los compuestos con 5 % p/p de MC presentaron una superficie de fractura con mayores irregularidades (Figura 5c) y la ausencia de aglomerados. Además, se observó una mejor adhesión entre la interfase partículas-HDPE, (Figura 5d). Esta interfase continua es típica de partículas que se encuentran bien adheridas a una matriz polimérica, donde las fuerzas de adhesión son mayores a las fuerzas de fractura (Castillo, 2013).

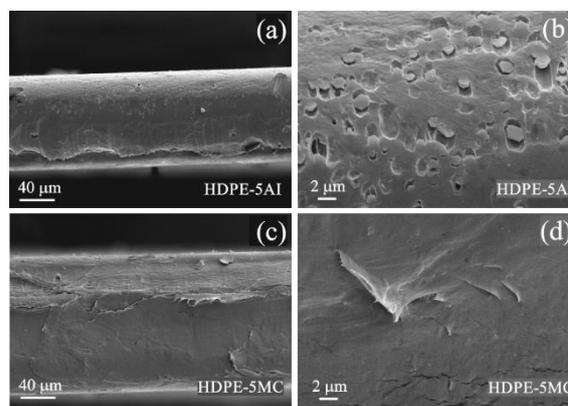


Figura 5. Micrografías SEM de compuestos con 5% de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC).

El efecto de la incorporación de partículas minerales sobre las propiedades ópticas de las películas de HDPE se muestra en la Figura 6. Los valores de luminosidad de la matriz de HDPE se vieron ligeramente reducidos en un 10 y 5 %, para las muestras con 5 % p/p de AI y MC, respectivamente (Figura 6a).

Con respecto a los parámetros de cromaticidad, el efecto más notorio se evidenció en los valores de *b*. En este sentido, las muestras con 1 y 5 % p/p de AI presentaron incrementos en los valores de *b* en 5 y 15 veces, respectivamente. Por su parte, las muestras con 1 y 5 % de MC mostraron un incremento de 2,5 y 5 veces respecto a los valores obtenidos para la matriz de HDPE (Figura 6b). Así, la incorporación de las partículas favoreció el

desarrollo de materiales con una tonalidad hacia la gama del amarillo-rojizo para los compuestos con AI y gris-azulado en los compuestos con MC, siendo

este resultado coherente con la apariencia final de las películas obtenidas por termocompresión.

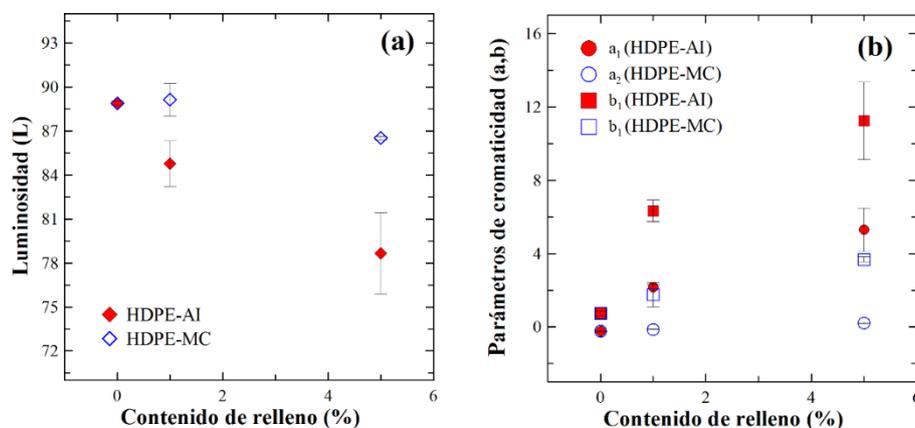


Figura 6. Parámetros de color de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC): (a) Luminosidad, L . (b) Parámetros de cromaticidad, a y b ,

Los índices de color (H^*) e intensidad del color (C^*) se observan en la Tabla 1, en la que se evidencian los cambios producidos por el agregado de los rellenos. Al agregar MC se produce una leve reducción de la luminosidad (cae aproximadamente en un 10%) y la coloración se torna hacia la zona de los amarillos, que se observa por el ángulo de $86,70^\circ$ con una intensidad de color de 3,66. Para el agregado de AI, la luminosidad se reduce hasta en un 20% y la coloración se desplaza más hacia la zona de los rojos, marcada por el ángulo de $64,83^\circ$ con una intensidad de 12,43. El cambio en la intensidad de color (comparado con la película base, con una intensidad de 0,77) resultó mucho más elevado para AI que denotó con una coloración rojiza en las películas.

Tabla 1. Color (H^*) e intensidad de color (C^*) de las películas de HDPE, HDPE-#AI y HDPE-#MC.

Muestra	H^*	C^*
HDPE	$-72,73 \pm 1,16$	$0,77 \pm 0,11$
HDPE-1AI	$71,12 \pm 1,31$	$6,69 \pm 0,59$
HDPE-5AI	$64,83 \pm 0,88$	$12,43 \pm 2,41$
HDPE-1MC	$-87,29 \pm 2,13$	$2,08 \pm 0,33$
HDPE-5MC	$86,70 \pm 0,34$	$3,66 \pm 0,15$

La incorporación de relleno a las películas de HDPE tiene el fin de inducir nuevas propiedades o mejorar las ya existentes en estos materiales, como lo es la capacidad de barrera a la radiación. La espectroscopia de absorción UV-Visible es el método más efectivo para medir la modificación en la capacidad de bloqueo en este rango, ya que el paso

de luz a través de un medio dado modifica la distribución espectral de la radiación pasante (Passaretti et al., 2022). En este sentido, todos los materiales estudiados presentaron dicho pico localizado en esa región, confirmando así su capacidad de absorción de radiación UV (Figura 7). Así, la opacidad y la absorción a la radiación UV se incrementó en los compuestos de manera creciente con la concentración de partículas. Para un 5 % p/p de AI y MC, se observó un incremento en la absorción de 1,4 veces respecto del valor obtenido para la matriz de HDPE. Este efecto puede atribuirse a que la presencia de las partículas obstaculiza el pasaje de la radiación visible y UV a través de la matriz de HDPE. Resultados similares se han reportado en la literatura para compuestos poliméricos reforzados con partículas minerales (Mbey, 2012; Ninago, 2017). Por otra parte, la determinación de la opacidad en materiales compuestos que pueden ser usados como envases o mantos protectores de suelos puede considerarse como un parámetro relevante debido a que esta propiedad influye en la aceptabilidad del producto envasado por parte del consumidor, o en el desempeño final que presenta cuando es aplicado en sobre terrenos a cultivar.

En la Figura 7 se muestran los valores de opacidad para los compuestos procesados con 1 y 5 % p/p de relleno, respecto de los valores obtenidos para la matriz de HDPE. Las películas del material compuesto HDPE-5AI presentaron un incremento en la opacidad de un 38 %, comparado con el valor

obtenido en la matriz de HDPE (Figura 7a); mientras que para el material compuesto HDPE-5MC el

aumento en la opacidad fue de tan sólo 18 % (Figura 7b).

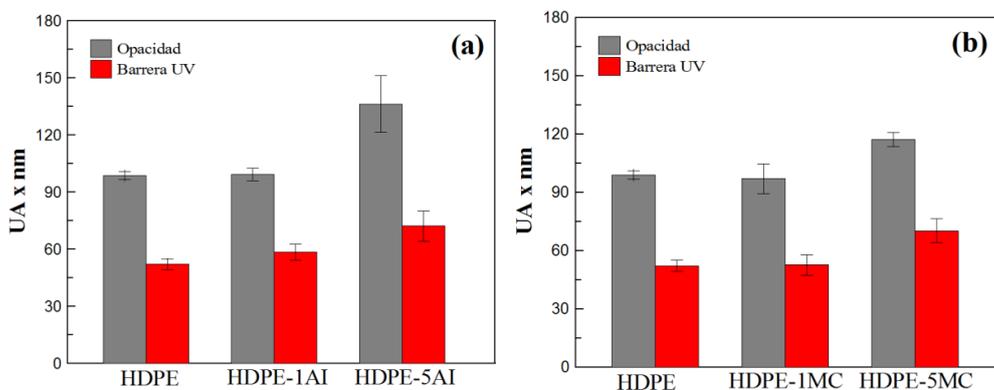


Figura 7. Capacidad de barrera a la radiación UV y opacidad de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) y compuestos de HDPE con 1 y 5 % p/p de arcilla illítica (AI) y metacaolín (MC)

Por otra parte, la incorporación de 5 % p/p de AI dio como resultado una disminución de la transparencia debido a un aumento en la absorción a 600 nm. Sin embargo, para los otros materiales estudiados no se observaron cambios significativos (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades de barrera a la radiación de las distintas películas.

Muestra	T_{PAR} [%]	Transparencia
HDPE	55,0 ± 8,0	1,63 ± 0,04
HDPE-1AI	50,0 ± 7,0	1,65 ± 0,07
HDPE-5AI	42,0 ± 13,0	2,41 ± 0,07
HDPE-1MC	52,0 ± 4,0	1,37 ± 0,16
HDPE-5MC	51,0 ± 0,12	1,76 ± 0,17

Además, el índice T_{PAR} calculado muestra que el agregado de rellenos reduce el paso de la radiación en el rango visible (indicado por un menor valor). En comparación con MC, las películas con AI mostraron menores valores T_{PAR} , lo cual indica que este relleno presenta mayor capacidad para reducir el paso de radiación.

Estos cambios en las propiedades ópticas podrían atribuirse a varios factores: el tamaño del relleno, su disposición espacial, como así también a la distribución y dispersión del mismo dentro de la matriz (Kampeerappun, 2007). De esta manera, partículas más grandes que la longitud de onda de la luz visible podrían obstruir el paso de la misma, otorgándole a las películas a base de polietileno de alta densidad, una funcionalidad adicional.

4. Conclusiones

En este trabajo se demostró la factibilidad de procesar HDPE en presencia de diferentes cargas minerales con AI y MC. Las películas obtenidas por termo-compresión resultaron translúcidas y fáciles de manipular. La incorporación de partículas minerales condujo a un mayor desarrollo de color hacia la tonalidad amarillo-rojizo para los compuestos con AI y gris-azulado para los compuestos con MC. La eficiencia del procesamiento térmico se reflejó en la homogeneidad de las superficies de fractura y en la buena distribución de ambas cargas en la matriz de HDPE.

A partir de los resultados obtenidos se evidenció que la incorporación de partículas de AI y MC incrementa la capacidad de absorción de la radiación UV, otorgándole a las películas de HDPE una funcionalidad adicional, convirtiéndolas en materiales aptos para ser empleados en envases de productos que puedan ser susceptibles a la rancidez oxidativa catalizada por luz UV.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de Cuyo (SIIP 06/L006-T1), a la Universidad Nacional del Sur (PGI 24/ZQ18) y al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (PICT-2020-SERIEA02022) por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.

6. Referencias

- Passaretti, M. G., Ninago, M. D., Villar, M. A., & López, O. V. (2022). Thermoplastic Starch and Mica Clay Composites as Biodegradable Mulching Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(10), 4394-4405.
- Ozdes, D., Duran, C., & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3082-3090.
- Sore, S. O., Messan, A., Prud'homme, E., Escadeillas, G., & Tsobnang, F. (2016). Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso–Metakaolin and rice husk ash. *Construction and Building Materials*, 124, 301-311.
- Ozer, I., & Soyer-Uzun, S. (2015). Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. *Ceramics International*, 41(8), 10192-10198.
- Fendler, A., Villanueva, M. P., Gimenez, E., & Lagarón, J. M. (2007). Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers. *Cellulose*, 14, 427-438.
- Kaczmarek, H., Królikowski, B., Chylińska, M., Klimiec, E., & Bajer, D. (2019). Piezoelectric films based on polyethylene modified by aluminosilicate filler. *Polymers*, 11(8), 1345.
- Belmokhtar N; Ammari M; Brigui J; Ben allal L. (2017). Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. *Construction and Building Materials*. 146, 621–629.
- Castillo LA; Barbosa SE; Capiati NJ. (2013). Surface-Modified Talc Particles by Acetoxy Groups Grafting: Effects on Mechanical Properties of Polypropylene/Talc Composites. *Polymer Engineering and Science*. 53, 89-95.
- da Silva Andrade D; da Silva Rêgo JH; Morais PC; Frías Rojas M. (2018) Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. *Construction and Building Materials*, 159, 18–26.
- Dubois AMP; Garces TSJ; Jerome R. Polyethylenelayered silicate nanocomposites prepared by polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 43, 2123-2132
- Gopakumar TG; Lee JA; Kontopoulou M; Parent JS. (2002). Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43 (20), 5483–5491.
- Horst MF; Quinzani LM; Failla MD. (2012) Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 27 (1), 106-125.
- Jurgelanea I; Sevjakova V; Dzene L. (2017) Influence on illitic clay addition on the stability of sunflower oil in water emulsion. *Colloids and Surfaces A*. 529, 178-184.
- Kampeerapappun PP; Aht-Ong D; Pentrakoon D; Srikulkit K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, 67, 155-163.
- Kenne Dikko BB; Elimbi A; Cyr M; Dika Manga J; Tchakoute Kouamoé M. (2015). Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3, 130-138.
- Mbey JA; Hoppe S; Thomas F. (2012). Cassava starch–kaolin composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate Polymers*, 88 (1). 213-222.
- Ministerio de Hacienda y Finanzas Públicas. Presidencia de la Nación. Minería Metálfera y Rocas de Aplicación. Informes de cadenas de valor. AÑO 1 - N° 2. Mayo 2016
- Ninago MD; López OV; Passaretti MG; Horst MF; Lassalle VL; Carbajal Ramos I; Di Santo R; Ciolino AE; Villar MA. (2017). Mild microwave-assisted synthesis of aluminum-pillared bentonites Thermal behavior and potential applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129 (3), 1517- 1531.
- Piermaría J; Bosch A; Pinotti A; Yantorno O; García MA.; Abraham A. (2011). Kefiran films plasticized with sugars and polyols: water vapor barrier and mechanical properties in relation to their microstructure analyzed by ATR/FT-IR spectroscopy. *Food Hydrocolloids*, 25 (5), 1261- 1269.
- Suhaida SI; Ismail H; Palaniandy S. (2011). Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds. *Polymer Testing*, 30 (2), 251-259.
- Sujavanich S; Suwanvitaya P; Chaysuwan D; Heness G. (2017) Synergistic effect of metakaolin and fly ash on properties of concrete. *Construction and Building Materials*. 155, 830-837.
- Wang W; Tian G; Zong L; Zhou Y; Kang Y; Wang Q; Wang A. (2017) From illite / smectite clay to mesoporous silicate adsorbent for efficient removal of chlortetracycline from water. *Journal of Environmental Sciences*, 51, 31-43.
- Zhang S; Sheng JJ; Qiu Z. (2016) Water adsorption on kaolinite and illite after polyamine adsorption. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 142, 13-20.